《热力学·统计物理》习题选解

缪胜清



安徽大学出版社

《热力学·统计物理》习题选解

缪 胜 清

53.34
LSQ

安徽大学出版社

《热力学·统计物理》习题选解

缪胜清

安徽大学出版社出版发行
（合肥市肥西路3号　邮编　230039）
铁四局印刷厂印刷　新华书店经销

开本 850×1168　1/32　　印张 12.5　　字数 310千
1998年5月第1版　1998年5月第1次印刷
印数 5000册

责任编辑　李虹　　封面设计　孟献辉

ISBN 7-81052-145-4/O·7　　定价 16.80元
如有印装质量问题，请与出版社联系调换

内容简介

本书从我国高等学校物理类各专业的热力学与统计物理学课程的教材和参考书中选编了250道习题，并作了详细解答，其中，对灵活多变、技巧性强的习题，还提供了多种解题思路和方法。本书将有助于提高读者分析问题和解决问题的能力。

本书可作为我国综合大学、高等师范院校以及高等工业院校热力学与统计物理学课程的教学参考书，也可供准备报考硕士研究生的读者参考。

前　言

为配合《热力学与统计物理学》课程的教学，我们编写了《热力学·统计物理》习题选解一书，希望能有助于加强该课程的习题课和课外作业这一教学环节，有助于提高读者分析问题和解决问题的能力。

本书共分十一章，分章顺序及各章的名称与汪志诚教授编著的《热力学·统计物理》(第二版)一书相同，所用物理量的名称、符号及有关规定也与该书相同。

本书的各章体例相同，每章都分“内容提要”、“习题”及“习题解答”三部分。在“内容提要”部分，围绕解题的需要，列出了每章的主要概念、定理、定律和公式，其目的是为解题分析提供正确的思路。为便于读者解题时查阅参考，对于重要的关系式，还以列表的方式给出。

本书所选的习题，主要来自课程的教材和参考书。同时，还从历届硕士研究生入学考试相关课程的大量考题中，精选了一批有代表性的考题，供有志于报考硕士研究生的读者参考。

在本书的编写过程中，始终得到汪志诚教授的热忱鼓励和帮助，并得到安徽大学易佑民教授和金绍维同志的关心和帮助，编者在此表示衷心的感谢。

编者　1998·2　于合肥

目　　次

前言 ……（Ⅰ）
第一章　热力学的基本规律……（1）
第二章　均匀物质的热力学性质 ……（55）
第三章　单元系的相变 ……（107）
第四章　多元系的复相平衡和化学平衡 ……（137）
第五章　不可逆过程热力学简介 ……（165）
第六章　近独立粒子的最概然分布……（170）
第七章　玻耳兹曼统计 ……（192）
第八章　玻色统计和费米统计 ……（239）
第九章　系综理论 ……（290）
第十章　涨落理论 ……（337）
第十一章　非平衡态的统计理论 ……（356）
附录　A,B,C,D,E ……（380）
参考书目 ……（390）

第一章　热力学的基本规律

1.1　物态方程

1.1.1　物态方程

表示状态参量与温度之间的数学关系式叫做系统的物态方程。

(1) 简单系统的物态方程

对于固定质量的化学纯气体、液体和各向同性的固体等均匀系统,在没有外场时,只需两个状态参量来描述系统的平衡态。如以压强 p 和体积 V 作为状态参量,则温度 T 与状态参量 p 和 V 之间的关系式

$$f(p,V,T)=0 \qquad (1-1)$$

是这类系统的物态方程。(1－1)式的具体函数关系对不同系统是不同的。在这类简单系统中,静流体系统(气体或液体)是热力学中最重要的研究对象。

(2) 一般系统的物态方程

通常把能够单值地确定系统状态的变量数目叫做自由度(简单系统的自由度为2)。若一个复杂系统的自由度为 n,相应的独立参量为 $x_1,x_2,\cdots,x_n$,则系统的物态方程可表为

$$f(x_1,x_2,\cdots,x_n,T)=0 \qquad (1-2)$$

显然,这是简单系统物态方程的推广。

物态方程反映了系统本身的特性。必须强调,均匀系统只在平衡态时才有物态方程。非均匀系统平衡时,每一个均匀部分有

一个物态方程,但整个非均匀系统没有统一的物态方程。

在热力学中的一切物理量,只要它是状态参量的单值函数,我们就称它为状态函数。物态方程本身就是一个状态函数。

1.1.2 热力学系数

在热力学中,一切计算都要在给定物态方程之后才能进行,因此物态方程在热力学中是一个很重要的方程。但热力学不能从理论上求得各系统的物态方程,而是要通过实验测量才能得到。与物态方程有关的热力学系数有:

(1) 体胀系数(定压膨胀系数)

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1-3}$$

(2) 压强系数(定容压强系数)

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{1-4}$$

(3) 等温压缩系数

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{1-5}$$

等温压缩系数的倒数叫做体积弹性模量。

对于满足(1-1)式的系统,三个热力学系数 α、β、κ_T 之间满足下述关系式

$$\alpha = \kappa_T \beta p \tag{1-6}$$

如果已知系统的物态方程,可以由(1-3)、(1-4)和(1-5)式求出 α、β、κ_T;反之,通过实验测得的 α 和 κ_T 也可以获得有关物态方程的信息。

1.1.3 物态方程的示例

(1) 气体的物态方程

（a）理想气体物态方程

$$pV = nRT \tag{1-7}$$

式中 n 为气体的摩尔数。

（b）范德瓦尔斯方程(简称范氏方程)

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{1-8}$$

其中 a、b 是常数,对于不同种类的气体有不同的数值,n 是摩尔数。范氏方程在定性上能正确反映非理想气体的性质,但在定量上不正确。在定量上符合较好的是迭特里奇方程。

（c）迭特里奇方程

$$p(V - b) = nRT\mathrm{e}^{-a/nRT^sV} \tag{1-9}$$

其中 n 为摩尔数,a 和 b 为常数,s 的数值可选为 3/2。

（d）昂尼斯物态方程

$$pV = nRT\left[1 + \frac{n}{V}B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \cdots\right] \tag{1-10}$$

其中 n 是摩尔数,$B(T)$,$C(T)$,…等分别称为第二、第三、…位力系数。

(2) 简单固体和液体的物态方程(见习题 1-8)

$$V(T,p) = V_0(T,0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p] \tag{1-11}$$

(3) 顺磁性固体的物态方程

以 m 表示磁化强度,$\mathscr{H}$表示磁场强度,则磁化强度 m、磁场强度 $\mathscr{H}$和温度 T 之间的关系

$$f(m,\mathscr{H},T) = 0$$

就是顺磁性固体的物态方程。在高温弱场下,实验测得的一些磁性物质的物态方程为

$$m = \chi\mathscr{H} = \frac{C}{T}\mathscr{H} \tag{1-12}$$

上式称为居里定律,其中 $\chi = \frac{C}{T}$为磁化率,C 为居里常数。

(4) 理想弹性物质的物态方程

在弹性限度范围内,一弹性棒的热力学状态可以用它的长度 L,张力 F 描述。L、F 与温度 T 之间的关系 $f(L,F,T)=0$ 就是弹性棒的物态方程。

常用的理想弹性物质的物态方程是

$$F = bT\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right) \tag{1-13}$$

式中 L 是长度,L_0 是张力 F 为零时的 L 值,它只是温度 T 的函数,b 是常数。

1.2 准静态过程中外界对系统所作的功

1.2.1 元功的表示式

在准静态过程中,外界对系统所作的元功可表示为

$$đW = Ydy \tag{1-14}$$

其中 y 为外参量(dy 是广义位移),Y 是与外参量 y 相对应的广义力。几个常见的简单系统的元功表示式见表 1-1。

表 1-1

系　　统	广义力	外参量	元功表示式
一般系统	Y	y	$đW=Ydy$
流体系统	$-p$	V	$đW=-pdV$
磁介质	$\mu_0\mathscr{H}$	M	$đW=\mu_0\mathscr{H}dM$
电介质	E	P	$đW=EdP$
液体表面	σ	A	$đW=\sigma dA$
弹性棒	F	L	$đW=FdL$
橡皮带	t	L	$đW=tdL$

1.2.2 元功的一般表示式

如果一个热力学系统有 n 个独立的外参量 $y_1, y_2, \cdots, y_n$。在准静态过程中，当外参量发生 $dy_1, dy_2, \cdots, dy_n$ 的改变时，外界对系统所作的功等于外参量的变化(广义位移)与相应的广义力的乘积之和

$$đW = \sum_{i=1}^{n} Y_i dy_i \qquad (1-14')$$

在研究一个具体的、有限变化的过程时，外界对系统所作的功 W，是把上面的元功表示式对过程进行积分。应注意，功是过程量，与过程的性质有关。

1.2.3 广延量和强度量

热力学量就其性质可以分成广延量和强度量两类。广延量是与系统的大小(质量、摩尔数)成正比的量，例如体积、能量、总磁矩、熵、自由能和吉布斯函数等是广延量。强度量是与系统的大小无关的量，例如压强、温度、化学势是强度量。

广延量除以质量、摩尔数或体积便成为强度量，如摩尔体积 $v=\frac{V}{n}$，密度 $\rho=\frac{m}{V}$，磁化强度 $m=\frac{M}{V}$ 等是强度量。

值得指出，在准静态过程的元功表示式中，某个强度量常与相应的广延量同时成对出现，例如 p 与 V，$\mathscr{H}$ 和 M，σ 与 A，F 与 L 等等，它们的乘积是广延量。

1.3 热力学第一定律

1.3.1 热力学第一定律

热力学第一定律是能量转换和守恒定律在热力学过程中的具

体表现。设在一个热力学过程中，系统从初态 A 变到终态 B，与此同时，系统从外界吸取热量 Q，外界对系统作功 W，则热力学第一定律的数学表达式为

$$U_B - U_A = \Delta U = Q + W \qquad (1-15)$$

式中 U_B 和 U_A 分别是系统在终态和初态的内能，$\Delta U = U_B - U_A$ 是在此过程中系统内能的增量。值得指出，(1－15)式只要求系统的初态和终态是平衡态，对过程中所经历的各态并不要求一定是平衡态。

如果系统的初态和终态无限接近，称这两态中间经历的过程是无限小的元过程。在此元过程中，热力学第一定律的数学表达式为

$$\mathrm{d}U = đQ + đW \qquad (1-16)$$

因为内能 U 是态函数，故式中 $\mathrm{d}U$ 是全微分，但热量和功不是态函数，所以 $đQ$ 和 $đW$ 不是全微分，而只是一个无穷小量。

当系统经历一个循环过程回到初态时，对循环过程积分，由(1－16)式得到

$$0 = \oint đQ + \oint đW$$

或

$$Q = -W$$

上式表明，系统经循环过程后，系统对外界作的功($-W$)，等于从外界吸取的热量 Q。如果外界不供给热量，则系统不能对外界作功。因此，第一类永动机是不可能造成的，这是热力学第一定律的另一种表述方式。

1.3.2 热容量

热容量是与系统能量有关的重要量之一。一个系统在某一过程中温度升高 1K 所吸收的热量，称为该过程中的热容量，其数学表达式为

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \tag{1-17}$$

由于传递的热量与过程的性质有关，所以热容量与过程有关。对于静流体系统，最重要的两个热容量是定容热容量 C_V 和定压热容量 C_p。由热力学第一定律可得

$$C_V = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{1-18}$$

$$C_p = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{1-19}$$

式中 $H = U + pV$ 是系统的焓。(1－18)和(1－19)式建立了热容量 C_V 和 C_p 与态函数 U 和 H 之间的联系。

由于热力学第一定律的普遍性，因此由它导出的热力学关系式也具有一定的普遍性。对于具有单项功的一般系统，由热力学第一定律

$$đQ = dU - Ydy$$

可引入外参量 y 保持不变和广义力 Y 保持不变的热容量

$$C_y = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_y = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_y \tag{1-17′}$$

$$C_Y = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_Y = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_Y \tag{1-18′}$$

式中 $H = U - Yy$ 是系统的焓。(1－17′)和(1－18′)式，可以由(1－17)和(1－18)式作变量代换

$$V \to y, \quad -p \to Y \tag{1-20}$$

直接求得。在后文中，我们常常要用到由(1－20)式表示的变量代换关系。

1.3.3 能量方程式

一般地说，系统的物态方程和热容量可以从实验中测得。如果把内能的全微分式中各自变量前的系数用可测量的量表示，这

样的微分式叫做内能的标准全微分式，或叫能量方程。今以静流体系统为例，状态参量可以从 p, V, T 中任选两个，由此可得(见习题 1－29)

$$\mathrm{d}U(T,V) = C_V \mathrm{d}T + \left[(C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p\right]\mathrm{d}V \tag{1-21}$$

$$\mathrm{d}U(T,p) = \left[C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}T - \left[(C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\mathrm{d}p \tag{1-21′}$$

$$\mathrm{d}U(p,V) = \left[C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p\right]\mathrm{d}V + C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p \tag{1-21″}$$

对于具有单项功的其它系统，可以用变量代换(1－20)式求得相应的能量方程。

从能量方程出发，可以求得系统内能的解析表达式。

1.3.4 循环过程及其热效率

一系统由某一状态出发，中间经过任意的一系列过程，最终回到原来的状态，这样的过程称为循环过程。

正向循环过程是热机的工作循环。正向循环过程的热效率定义为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \tag{1-22}$$

式中 Q_1 和 Q_2 分别是在循环的各个过程中所吸取的热量总和与放出的热量的总和(Q_2 取绝对值)；W 是循环过程中系统对外界作的净功。

卡诺循环是由两个等温过程和两个绝热过程组成的循环过

程。以理想气体为工质的可逆卡诺热机的热效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad (1-22')$$

其中 T_1 和 T_2 分别为高温热源和低温热源的绝对温度。

逆向循环是致冷机的工作循环,致冷机的工作系数 η' 为从低温热源吸取的热量 Q_2 除以外界所作的功

$$\eta' = \frac{Q_2}{W} \qquad (1-23)$$

理想气体在逆卡诺循环中的工作系数等于

$$\eta' = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \qquad (1-23')$$

热泵的工作原理与致冷机相同。但热泵的工作目的是向高温热源供热,其致温系数,即效率"η"是它供给的热量 Q_1 与外界输入功 W 之比,即

$$\text{“}\eta\text{”} = \frac{Q_1}{W} \qquad (1-24)$$

以理想气体为工质的逆卡诺循环(作为热泵的循环过程)的"效率"为(见习题 1-39)

$$\text{“}\eta\text{”} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = 1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \qquad (1-24')$$

1.4 热力学第二定律

热力学第二定律是热力学理论中最重要的规律之一,它有多种等效的表述方式。

1.4.1 两种标准的表述

(1) 克劳修斯表述:不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。

(2) 开尔文表述:不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其它变化。

开氏表述揭示了功热转换的不可逆性;克氏表述揭示了热传递的不可逆性。

开氏表述也可表为:第二类永动机是不可能造成的。

1.4.2 卡诺定理

根据热力学第二定律可以证明卡诺定理:所有工作于两个一定温度之间的热机,以可逆机的效率最高。

卡诺定理的推论是:所有工作于两个一定温度之间的可逆热机,其效率相等。

由卡诺定理可知,在温度为 T_1 和 T_2 两个热源间工作的可逆热机,其效率都是

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1-25}$$

与工作物质的性质无关。

1.4.3 克氏等式与不等式

根据卡诺定理,工作于 T_1 和 T_2 两个一定温度之间的任一热机的效率不能大于工作于这两个温度之间的可逆热机的效率,因此

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leqslant 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1-26}$$

其中等号适用于可逆热机,不等号适用于不可逆热机。

(1-26)式可以写成更对称的形式

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0 \tag{1-27}$$

其中 Q_1 是从热源 T_1 吸取的热量,Q_2 是从热源 T_2 吸取的热量。

(1－27)式称为克氏等式与不等式。

对于一般的循环过程，克氏等式和不等式可推广为

$$\oint \frac{đQ}{T} \leqslant 0 \tag{1-28}$$

积分号上的圆圈表示沿某个循环过程的积分。$đQ$ 是从温度为 T 的热源吸取的热量。(1－28)式中等号适用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程。

1.4.4 态函数熵

根据(1－28)式，克劳修斯证明，系统处于平衡态时存在一个态函数熵。熵的定义是

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{đQ}{T} \tag{1-29}$$

其中 A 和 B 是系统的两个平衡态，积分沿着由 A 态到 B 态的任意可逆路径进行。(1－29)式只给出了 A 态和 B 态两个态的熵差，熵函数中可以含有一个任意的可加常数。

必须强调指出，仅对可逆过程，积分 $\int_A^B \frac{đQ}{T}$ 的值才与路径无关，完全由初态 A 和终态 B 所决定。在可逆过程中，被积函数 $\frac{đQ}{T}$ 应当是状态函数 S 的完整微分，即

$$\mathrm{d}S = \frac{đQ}{T} \tag{1-30}$$

上式表明，虽然 $đQ$ 不是完整微分，但存在一个积分因子 $\frac{1}{T}$，使 $\frac{đQ}{T}$ 是一个态函数的完整微分。$\frac{1}{T}$ 是 $đQ$ 的积分因子这一物理结论，也是热力学第二定律的一种表述方式。

对于不可逆过程，与(1－29)和(1－30)式对应的是不等式

$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{đQ}{T} \qquad (1-29')$$

$$dS > \frac{đQ}{T} \qquad (1-30')$$

1.4.5 热力学第二定律的普遍表示式

将(1－29)与(1－29′)式及(1－30)与(1－30′)式合并写成

$$S_B - S_A \geqslant \int_A^B \frac{đQ}{T} \qquad (1-31)$$

$$dS \geqslant \frac{đQ}{T} \qquad (1-32)$$

其中等号适用于可逆过程,不等号适用于不可逆过程。(1－31)和(1－32)式给出热力学第二定律对过程的限制,这是热力学第二定律的普遍表述。

1.4.6 熵增加原理

将(1－31)式应用到绝热条件下的系统,可得

$$S_B - S_A \geqslant 0 \qquad (1-33)$$

上式指出,经绝热过程后,系统的熵永不减少:在可逆绝热过程后熵不变,经不可逆绝热过程后熵增加。这个结论称为熵增加原理。

把熵增加原理应用到孤立系统,可以得出结论:孤立系统的熵永不减少,孤立系统内部发生的不可逆过程总是朝着熵增加的方向进行。

1.4.7 熵差的计算方法

熵是系统的状态函数,任意两个状态之间的熵差是确定的,与过程无关。熵差的计算可以根据不同情况采用不同的方法。

(1) 如果已知系统熵函数的表达式,则可以直接利用这个表达式计算两个状态间的熵差。

(2) 如果系统由初态 A 变到终态 B 的过程是可逆过程,则系统在初、终态的熵差可按下式计算

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{đQ}{T}$$

其中积分沿可逆路径进行。

(3) 如果系统由状态 A 变到状态 B 的过程是不可逆过程,或未知此过程是否是可逆过程,则可以在状态 A、B 之间任意设想一个可逆过程,然后按此可逆过程的计算公式进行计算。这是因为熵是状态函数,熵差与过程无关。

(4) 由(1-29)式和(1-30)式定义的熵,是一个广延量,具有可加性。当一个系统由若干部分组成时,整个系统的熵等于各个部分的熵之和。整个系统的熵变等于各个部分熵变之和。

(5) 如果一个系统还未达到平衡态,但其中各小部分已分别达到平衡态(这种情况称为局域平衡)。这时各小部分都有自己的熵,这些熵的总和,定义为处在非平衡态的整个系统的熵。

1.5 热力学基本方程

将热力学第一定律 $dU = đQ + đW$ 与热力学第二定律(1-32)式结合起来,我们得到

$$dU \leqslant TdS + đW \qquad (1-34)$$

其中等号适用于可逆过程,不等号适用于不可逆过程。对于可逆过程,系统的温度等于热源的温度,同时,若只有体积膨胀功 $đW = -pdV$,则由(1-34)式得

$$dU = TdS - pdV \qquad (1-35)$$

对于具有单项功的其它系统,$đW = Ydy$,则有

$$dU = TdS + Ydy \qquad (1-36)$$

若在准静态过程中包括多项元功,$đW = \sum_i Y_i dy_i$,则热力学基本方程的一般形式为

$$dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i \qquad (1-37)$$

(1－35)、(1－36)和(1－37)式是研究热力学系统平衡性质的基本微分方程。

第一章　习题

1－1　试求范氏气体的体胀系数 α、压强系数 β 和等温压缩系数 κ_T。

1－2　证明任何一种具有两个独立参量 T, p 的物质，其物态方程可由实验测得的体胀系数 α 及等温压缩系数 κ_T，根据下述积分求得

$$\ln V = \int (\alpha dT - \kappa_T dp)$$

如果 $\alpha = \frac{1}{T}, \kappa_T = \frac{1}{p}$，试求物态方程。

1－3　已知某气体的 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}$，试证明该气体的物态方程就是范氏方程。

1－4　经测量某一气体的体胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 分别为

$$\alpha = \frac{nR}{pV}, \quad \kappa_T = \frac{1}{p} + \frac{a}{V}$$

其中 n、R 和 a 都是常数，证明这一气体的物态方程为

$$pV = nRT - \frac{1}{2}ap^2$$

1－5　利用范氏气体方程，求这种气体的第二、第三位力系数。

1－6　利用迭特里奇第一状态方程

$$p(V-b)=RTe^{-a/RTV}$$

求这种气体的第二、第三位力系数。

1-7 测得某顺磁物质的

$$\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial T}\right)_m=\frac{\mathscr{H}}{T},\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}=-\frac{C\mathscr{H}}{T^2}$$

式中 $\mathscr{H}$ 为磁场强度，m 为磁化强度，C 为常数。试求该顺磁物质的物态方程。

1-8 简单固体和液体的体胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 的数值都很小。在一定温度范围内，可以把 α 和 κ_T 看作常数。试证明简单固体和液体的物态方程可以表为

$$V(T,p)=V_0(T_0,0)[1+\alpha(T-T_0)-\kappa_T p]$$

1-9 在 0℃和 $1p_n$ 下，测得一铜块的体胀系数和等温压缩系数分别为 $\alpha=4.85\times10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$ 和 $\kappa_T=7.8\times10^{-7}p_n^{-1}$。$\alpha$ 和 κ_T 可近似看作常数。今使铜块加热至 10℃。问

(a) 压强要增加多少大气压才能使铜块的体积维持不变?

(b) 若压强增加 $100p_n$，铜块的体积改变多少?

1-10 描述金属丝的几何参量是长度 L，力学参量是张力 F，物态方程是

$$f(F,L,T)=0$$

实验通常在大气压下进行，其体积变化可以忽略。

线胀系数定义为

$$\alpha=\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F$$

等温杨氏模量定义为

$$Y=\frac{L}{A}\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T$$

其中 A 是金属丝的截面积。

(a) 今设金属丝发生一微小的变化，从一平衡态变为另一平

衡态，试证明：

$$\mathrm{d}F = -\alpha AY\mathrm{d}T + \frac{AY}{L}\mathrm{d}L$$

（*b*）一般说来 α 和 Y 仅是 T 的函数，对 F 仅有微弱的依赖关系。如果温度变化范围不大，可以看作常数。假设金属丝两端固定。试证明，当温度由 T_1 降至 T_2 时，其张力的增加为

$$\Delta F = -\alpha AY(T_2 - T_1)$$

1－11 一理想弹性物质的物态方程为

$$F = bT\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right)$$

其中 L 是长度，L_0 是张力 F 为零时的 L 值，它只是温度 T 的函数，b 是常数。试证明

（*a*）等温杨氏模量为

$$Y = \frac{bT}{A}\left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2}\right)$$

在张力为零时，$Y_0 = \dfrac{3bT}{A}$。

（*b*）线胀系数

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{1}{T}\,\frac{L^3/L_0^3 - 1}{L^3/L_0^3 + 2}$$

其中

$$\alpha_0 = \frac{1}{L_0}\,\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}。$$

1－12 实验发现，对一橡皮带有如下关系

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = AT\left[1 + 2\left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right]$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = AL\left[1 - \left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right]$$

式中 F 是张力，L_0 是没有张力时的皮带长度，A 是常数，试求其

物态方程。

1－13 1摩尔范氏气体，在准静态等温过程中体积由 V_1 膨胀到 V_2 时，求气体所作的功。

1－14 承前1－11题，使弹性体在准静态等温过程中长度由 L_0 压缩为 $\frac{1}{2}L_0$，试计算外界所作的功。

1－15 在25℃下，压强在0至 $1000p_n$ 之间，测得水的体积为

$$V = 18.066 - 0.715\times10^{-3}p + 0.046\times10^{-6}p^2 \ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$$

如果保持温度不变，将1mol的水从 $1p_n$ 加压至 $1000p_n$，求外界所作的功。

1－16 某种磁性材料的总磁矩 M 和磁场强度 $\mathscr{H}$ 的关系为

$$\frac{M}{V} = \chi\mathscr{H}$$

其中 V 为材料的体积，χ 为磁化率。在弱磁场中某一温度范围为

$$\chi = \frac{C}{T}$$

其中 C 为常数。今欲通过如下两个过程使 M 增加到 $2M$：

（a）等温准静态地使 $\mathscr{H}$ 增加到 $2\mathscr{H}$；

（b）保持 $\mathscr{H}$ 恒定，使温度由 T 变为 $T/2$。

在上述两过程中均保持体积不变，试在 $\mathscr{H}-M$ 图上画出过程曲线，并求外界对系统所作的功。

1－17 在0℃和 $1p_n$ 下，空气的密度为 $1.29\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。空气的定压比热 $C_p = 0.996\times10^3\mathrm{J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}}$，$\gamma = 1.41$。今有 $27\mathrm{m^3}$ 的空气，试计算：

（a）若维持体积不变，将空气由0℃加热至20℃所需的热量。

（b）若维持压强不变，将空气由0℃加热至20℃所需的热量。

（c）若容器有裂缝，外界压强为 $1p_n$，使空气由0℃缓慢地加热至20℃所需的热量。

1－18 一个具有绝热壁的金属容器内盛有 n_i 摩尔高压氮气，其压强为 p_i。此容器通过一活门与一个很大的气瓶相连，气瓶内压强保持在 p_0，并和大气压非常接近。将活门打开，让氮气缓慢地、绝热地流入气瓶内，直到活门两边的压强相等为止。试证明

$$u_i - \frac{n_f}{n_i}u_f = \left(1 - \frac{n_f}{n_i}\right)h'$$

其中 n_f 为留在金属容器内的氮气的摩尔数。u_i 是金属容器内 1 摩尔氮的初始内能，u_f 是它的最后内能，h'是气瓶内 1 摩尔氮的焓。

1－19 满足 $pV^n =$ 常数的过程称为多方过程，其中常数 n 名为多方指数。试证明，理想气体在多方过程中的热容量为

$$C_n = \frac{n - \gamma}{n - 1}C_V$$

1－20 试证明，理想气体在某一过程中任意温度 T 时的热容量 C_n 与同温度 T 的定容热容量 C_V 之差为一常数，则此过程一定是多方过程。

1－21 试证明，在某一过程中理想气体的热容量 C_n 如果是常数，该过程一定是多方过程，多方指数 $n = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_V}$（设该气体的 C_p 和 C_V 是常数）。

1－22 试求理想气体在下述过程中的热容量

(1) $pV^2 =$ 常数；(2) $p^2V =$ 常数；(3) $\frac{p}{V} =$ 常数。

1－23 大气温度随高度降低的主要原因是在对流层中的低处与高处之间空气不断发生对流。由于气压随高度而降低，空气上升时膨胀，下降时收缩。空气的导热率很小，膨胀和收缩的过程可认为是绝热过程。试计算大气温度随高度的变化率$\frac{dT}{dz}$，并给出数值

结果。

提示：根据流体静力学可导出气压随高度的变化率

$$\frac{\mathrm{d}p(z)}{\mathrm{d}z} = -\rho(z)g$$

再利用理想气体的绝热方程求出

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_s = \frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{T(z)}{p(z)}$$

从而求出$\frac{\mathrm{d}T(z)}{\mathrm{d}z}$。

1－24 图 1－1 所示的循环称为狄塞尔循环。试证明，理想气体在狄塞尔循环中的效率为

$$\eta = 1 - \frac{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} - \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\gamma}}{\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - \left(\frac{V_3}{V_1}\right)}$$

假设 C_p 和 C_V 为常数。

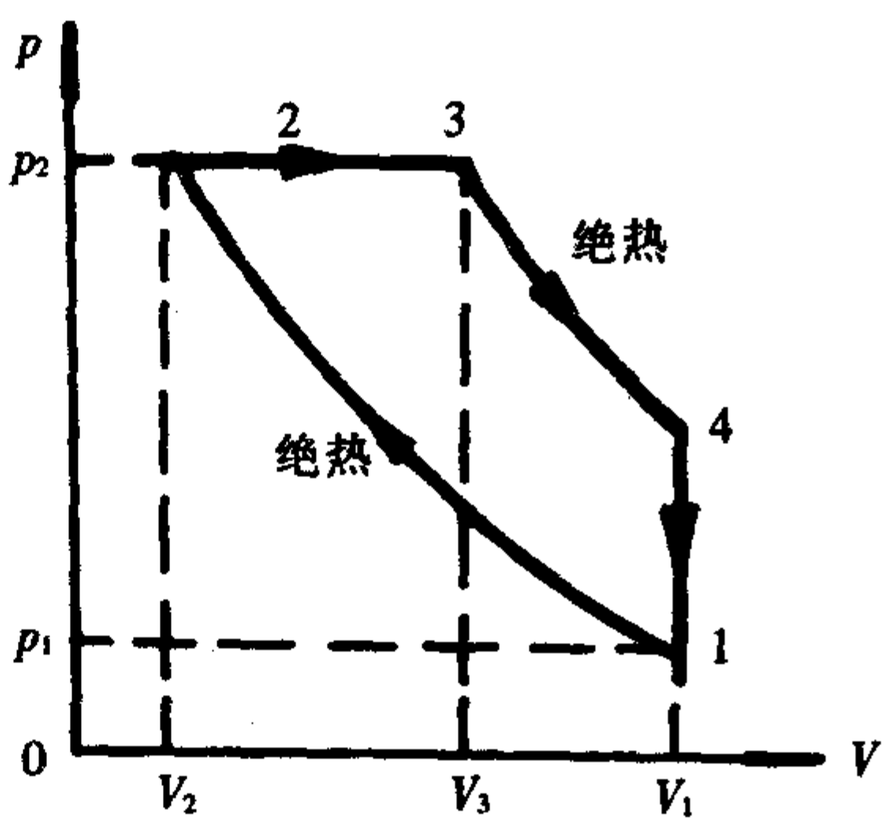

图 1－1

1－25 假设理想气体的 C_p 和 C_V 之比 γ 是温度的函数，试求在准静态绝热过程中 T 和 V 的关系。

该关系式中要用到一个函数 $F(T)$，其表达式为

$$\ln F(T) = \int \frac{\mathrm{d}T}{(\gamma-1)T}$$

1－26 利用上题的结果证明，当 γ 为温度的函数时，理想气体卡诺循环的效率仍为 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$。

1－27 试根据热力学第一定律证明

$$\mathrm{d}Q = C_V\mathrm{d}T + \frac{C_p - C_V}{V\alpha}\mathrm{d}V$$

式中 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 是体胀系数。

1－28 证明：对于任意均匀系统，它的绝热压缩系数与等温压缩系数间的关系是

$$\kappa_s = \frac{1}{\gamma}\kappa_T$$

式中 $\gamma=\frac{C_p}{C_V}$，$\kappa_s=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s$，$\kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

1－29 如果内能的全微分式中各自变量微分前的系数用可测量的量(如物态方程和热容量)表示，这样的微分式叫做内能的标准全微分式。今分别选(T,V),(T,p)和(p,V)为自变量，求内能的标准全微分式。

1－30 理想气体分别经等压过程和等容过程，温度由 T_1 升至 T_2。假设 γ 是常数，试证明前者的熵增为后者的 γ 倍。

1－31 热容量为常数的理想气体由初态(V_1,T_1,p_1)沿以下3条均由两个步骤构成的可逆过程到达终态(V_2,T_2,p_2)：

(1) $(V_1,T_1)\xrightarrow{\text{等温}}(V_2,T_1)\xrightarrow{\text{等容}}(V_2,T_2)$

(2) $(p_1,T_1)\xrightarrow{\text{等温}}(p_2,T_1)\xrightarrow{\text{等压}}(p_2,T_2)$

(3) $(V_1,T_1)\xrightarrow{\text{等容}}(V_1,T_2)\xrightarrow{\text{等温}}(V_2,T_2)$

试分别用三个过程计算熵变 S_2-S_1，并讨论它们是否相等。

1－32 温度为0℃的1kg水与温度为100℃的恒温热源接触后，水温达到100℃。试分别求水和热源的熵变以及整个系统的熵变。欲使整个系统的熵保持不变，应如何使水温从0℃升至100℃？已知水的比热为4.18 $J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$。

1－33 一物质在固态的热容量为 C_S，在液态的热容量为 C_l。假设 C_S 和 C_l 都可看作常数。在某一压力下，该物质的熔点为 T_0，相变潜热为 Q_0。求在温度为 T_1 时($T_1<T_0$)，1摩尔的过冷液体

与同温度下固体的熵差。假设过冷液体的热容量亦为 C_l。

1－34 均匀杆的一端温度为 T_1，另一端为 T_2。试计算达到均匀温度 $\frac{1}{2}(T_1+T_2)$ 后的熵增。

1－35 根据熵增加原理证明第二定律的开氏表述，从单一热源吸取热量使之完全变为有用的功而不引起其它变化是不可能的。

1－36 一物体的初温 T_1 高于一热源的温度 T_2。有一热机在此物体和热源之间工作，直到将物体的温度降低到 T_2 为止。若热机从物体吸取的热量为 Q，试根据熵增加原理证明，此热机所能输出的最大功为

$$W_{\text{最大}} = Q - T_2(S_1 - S_2)$$

其中 $S_1 - S_2$ 是物体的熵的减少量。

1－37 有两个相同的物体，热容量为常数，初始温度同为 T_i。今使一致冷机在此两物体间工作，使其中一个物体的温度降低到 T_2 为止。假设物体维持在定压下，并且不发生相变。试根据熵增加原理证明，此过程所需的最小功为

$$W_{\text{最小}} = C_p\left(\frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i\right)$$

1－38 有一热机工作于初温为 T_1 与 T_2 的两个均匀的物体之间，假设两物体是相同的，且有恒定的热容 C。证明：热机能给出的最大功为

$$W_{\text{最大}} = C[T_1 + T_2 - 2T_f]$$

其中 $T_f = \sqrt{T_1 T_2}$ 为两物体的终了温度。

1－39 简单系统有两个独立参量。如果以 T、S 为独立参量，并以纵坐标表示温度 T，横坐标表示熵 S，构成 $T-S$ 图。图中的一点与系统的一个平衡态对应，一条曲线与一个可逆过程相对应。

（a）试用 $T-S$ 图讨论任意循环的热效率；

（*b*）试在 $T-S$ 图中画出可逆卡诺循环过程的曲线，并利用 $T-S$ 图求卡诺循环的效率。

1-40 热机在循环过程中与多个热源交换热量。在热机从其中吸收热量的热源中，热源的最高温度为 T_1。在热机向其放出热量的热源中，热源的最低温度为 T_2。试证明，这个热机循环的效率不能超过工作于温度为 T_1 和 T_2 两热源之间卡诺循环的效率。

第一章　习题解答

1-1　解　范氏方程可表为

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$$

对范氏方程取导数得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b},\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=\frac{2a}{V^3}-\frac{RT}{(V-b)^2} \tag{1}$$

按循环关系式，我们有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T}=\frac{RV^3(V-b)}{RTV^3-2a(V-b)^2} \tag{2}$$

因此

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{RV^2(V-b)}{RTV^3-2a(V-b)^2} \tag{3}$$

$$\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{p(V-b)}=\frac{RV^2}{RTV^2-a(V-b)} \tag{4}$$

$$\kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-\frac{1}{V}\frac{1}{\frac{2a}{V^3}-\frac{RT}{(V-b)^2}}$$

$$=\frac{V^2(V-b)^2}{V^3RT-2a(V-b)^2} \tag{5}$$

说明 1　在求得 α、β、κ_T 中的任意两个后，根据关系式 $\alpha=\kappa_T\beta p$ 可求出第三个热力学系数。例如由 β、κ_T 值可以求出 α

$$\alpha=\kappa_T\beta p=\frac{V^2(V-b)^2}{V^3RT-2a(V-b)^2}\cdot\frac{R}{V-b}$$

$$=\frac{RV^2(V-b)}{RTV^3-2a(V-b)^2}$$

说明 2　当 $a=b=0$ 时，由(3)、(4)、(5)式得

$$\alpha=\frac{1}{T},\ \kappa_T=\frac{1}{p},\ \beta=\frac{1}{T} \tag{6}$$

另一方面，当 $a=b=0$ 时，范氏方程简化为理想气体方程 $pV=RT$，直接由理想气体方程也得到(6)式的结果。

1－2　**解**　(1) 设物态方程为 $V=V(T,p)$，则

$$\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$$

两边除以 V，并利用 α 和 κ_T 的定义式，得

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p=\alpha\mathrm{d}T-\kappa_T\mathrm{d}p \tag{1}$$

上式积分后得

$$\ln V=\int(\alpha\mathrm{d}T-\kappa_T\mathrm{d}p) \tag{2}$$

(2) 如果 $\alpha=\frac{1}{T}$，$\kappa_T=\frac{1}{p}$，由上式得

$$\ln V=\int\left(\frac{\mathrm{d}T}{T}-\frac{\mathrm{d}p}{p}\right)=\ln T-\ln p+\ln C$$

即

$$pV=CT \tag{3}$$

与理想气体的物态方程 $pV=nRT$ 比较可知，(3)式即为理想气体物态方程。

1-3 证 设该气体的物态方程为 $p=p(V,T)$,因此

$$\mathrm{d}p=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$$

$$=\frac{R}{V-b}\mathrm{d}T+\left[\frac{2a}{V^3}-\frac{RT}{(V-b)^2}\right]\mathrm{d}V$$

$$=\mathrm{d}\left[\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}\right] \tag{1}$$

积分上式得

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}+C \tag{2}$$

其中积分常数可以用极限条件来确定:对于气体,在恒温条件下,当 $V\to\infty$时,$p\to0$,因此 $C=0$。由(2)式得

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \tag{3}$$

上式即为 1 摩尔范氏气体的物态方程。

1-4 证 已知 $\alpha=\frac{nR}{pV}$, $\kappa_T=\frac{1}{p}+\frac{a}{V}$

即

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{nR}{p},\ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{V}{p}+a\right) \tag{1}$$

因此

$$\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$$

$$=\frac{nR}{p}\mathrm{d}T-\left(a+\frac{V}{p}\right)\mathrm{d}p$$

或

$$p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p=nR\mathrm{d}T-ap\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}(pV)=\mathrm{d}\left(nRT-\frac{1}{2}ap^2\right)$$

因此

$$pV=nRT-\frac{1}{2}ap^2+C \tag{2}$$

其中积分常数 C 可由极限条件确定:在温度不变条件下,当 $p\to 0$ 时,气体趋于理想气体,所以 $C=0$。因此该气体的物态方程为

$$pV = nRT - \frac{1}{2}ap^2 \tag{3}$$

1-5 解 1mol 范氏气体方程 $\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$ 可以变换成

$$pV = RT\left(1-\frac{b}{V}\right)^{-1} - \frac{a}{V} \tag{1}$$

利用二项式定理,可得

$$pV = RT\left(1+\frac{b}{V}+\frac{b^2}{V^2}+\frac{b^3}{V^3}+\cdots\right)-\frac{a}{V} \tag{2}$$

或者

$$\frac{pV}{RT} = 1+\frac{b-\frac{a}{RT}}{V}+\frac{b^2}{V^2}+\frac{b^3}{V^3}+\cdots \tag{3}$$

这就是表示成位力形式的范氏方程,其中第二、第三位力系数为

$$B(T) = b-\frac{a}{RT},\ C(T) = b^2 \tag{4}$$

1-6 解 在迭特里奇方程中,令 $x=\frac{a}{RTV}$,当 V 很大时,x 是小量,应用指数函数的展开式

$$e^x = 1+x+\frac{1}{2!}x^2+\frac{1}{3!}x^3+\cdots$$

可得

$$p = \frac{RT}{V-b}e^{-\frac{a}{RTV}}$$

$$= \frac{RT}{V-b}\left[1-\frac{a}{RTV}+\frac{1}{2}\left(\frac{a}{RTV}\right)^2+\cdots\right]$$

$$= \frac{RT}{V}\left[1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \cdots\right]\left[1 - \frac{a}{RTV} + \frac{1}{2}\left(\frac{a}{RTV}\right)^2 + \cdots\right]$$

$$= \frac{RT}{V}\left[1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V} + \left(b^2 + \frac{a^2}{2R^2T^2} - \frac{ab}{RT}\right)\frac{1}{V^2} + \cdots\right]$$

即

$$pV = RT\left[1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V} + \left(b^2 + \frac{a^2}{2R^2T^2} - \frac{ab}{RT}\right)\frac{1}{V^2} + \cdots\right]$$

所以

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}$$

$$C(T) = b^2 + \frac{a^2}{2R^2T^2} - \frac{ab}{RT}$$

1-7 解 设顺磁物质的物态方程为 $m = m(T, \mathscr{H})$

$$\mathrm{d}m = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial m}{\partial \mathscr{H}}\right)_T \mathrm{d}\mathscr{H}$$

$$= \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_m \mathrm{d}\mathscr{H}$$

$$= -\frac{C\mathscr{H}}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{C}{T}\mathrm{d}\mathscr{H} = \mathrm{d}\left(\frac{C\mathscr{H}}{T}\right) \tag{1}$$

积分上式,得

$$m = \frac{C\mathscr{H}}{T} \tag{2}$$

其中我们已选积分常数为零,因为对于顺磁物质,当 $\mathscr{H}=0$ 时,$m=0$。

1-8 证 设物态方程为 $V = V(T, p)$,由习题 1-2 结果知

$$\frac{\mathrm{d}V}{V} = \alpha\mathrm{d}T - \kappa_T\mathrm{d}p \tag{1}$$

按题意知,在一定温度范围内,α 和 κ_T 可看作常数,因此从状

态(T_0, p_0, V_0)准静态地变到状态(T, p, V)时，积分(1)式得

$$\ln \frac{V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)$$

因此

$$V(T, p) = V_0(T_0, p_0)e^{\alpha(T-T_0)-\kappa_T(p-p_0)} \tag{2}$$

由于 α 和 κ_T 的数值都很小，由(2)式可得

$$V(T, p) \approx V_0(T_0, p_0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)] \tag{3}$$

当选 $p_0 = 0$ 时，即为所求。

1－9　解　(*a*) 由上题(1)式知，当体积保持不变时，

$$\mathrm{d}p = \frac{\alpha}{\kappa_T}\mathrm{d}T \tag{1}$$

按题意，α 和 κ_T 可近似看作常数，由上式得

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \frac{\alpha}{\kappa_T}(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{4.85 \times 10^{-5}}{7.8 \times 10^{-7}} \times 10 = 622 p_n \tag{2}$$

由此可见，温度增加时，要保持体积不变，需增加很大的压强才行。

(*b*) 利用上题的结果(3)式，有

$$V(T_2, p_2) = V_1(T_1, p_1)[1 + \alpha(T_2 - T_1) - \kappa_T(p_2 - p_1)]$$

故

$$\frac{\Delta V}{V_1} = \frac{V_2 - V_1}{V_1} = \alpha(T_2 - T_1) - \kappa_T(p_2 - p_1)$$

$$= 4.85 \times 10^{-5} \times 10 - 7.8 \times 10^{-7} \times 100$$

$$= 4.07 \times 10^{-4} \tag{3}$$

体积增加约万分之四。

1－10　证　(*a*) 设 $F = F(T, L)$，则

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L dT + \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T dL \tag{1}$$

由于

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_F \left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T = -1$$

所以

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F \tag{2}$$

将(2)式代人(1)式,并利用线胀系数 α 和等温杨氏模量的定义式,得

$$dF = -\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F dT + \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T dL$$

$$= -\alpha AY dT + \frac{AY}{L} dL \tag{3}$$

(b) 当金属丝两端固定时,$dL = 0$,由(3)式得

$$dF = -\alpha AY dT$$

当温度由 T_1 降至 T_2 时,积分上式得

$$\Delta F = -YA\alpha(T_2 - T_1) \tag{4}$$

1-11 证 (a) 由弹性物质的物态方程,可得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = bT\left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3}\right) \tag{1}$$

将上式代入等温杨氏模量的定义式

$$Y = \frac{L}{A}\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = \frac{L}{A} bT\left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3}\right) = \frac{bT}{A}\left(\frac{L}{L_0} + 2\frac{L_0^2}{L^2}\right) \tag{2}$$

当 $F = 0$ 时,$L = L_0$,由(2)式得

$$Y_0 = \frac{bT}{A}(1 + 2) = \frac{3bT}{A} \tag{3}$$

(b) 在 F 不变下,将物态方程对 T 求导,得

$$\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}\right)+T\left[\frac{L_0\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F-L\left(\frac{\partial L_0}{\partial T}\right)_F}{L_0^2}\right.$$

$$\left.-\frac{2L^2L_0\left(\frac{\partial L_0}{\partial T}\right)_F-2L_0^2L\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F}{L^4}\right]=0$$

由上式解出$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F$,可得

$$\alpha=\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F=\frac{\frac{1}{L_0}\left(\frac{\partial L_0}{\partial T}\right)_F\left(\frac{L}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^2}\right)-\frac{1}{T}\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}\right)}{\left(\frac{L}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^2}\right)}$$

$$=\alpha_0-\frac{1}{T}\frac{\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}}{\frac{L}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^2}}=\alpha_0-\frac{1}{T}\frac{\frac{L^3}{L_0^3}-1}{\frac{L^3}{L_0^3}+2} \tag{4}$$

其中

$$\alpha_0=\frac{1}{L_0}\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}$$

1-12 解 设橡皮带的物态方程为 $F=F(T,L)$,则

$$\mathrm{d}F=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T\mathrm{d}L$$

$$=AL\left[1-\left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right]\mathrm{d}T+AT\left[1+2\left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right]\mathrm{d}L \tag{1}$$

上式使 L 固定,对 T 求积分得

$$F=AL\left[1-\left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right]T+f(L) \tag{2}$$

将上式在 T 不变下对 L 求导,得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T=AT\left[1+2\left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right]+f'(L) \tag{3}$$

将(3)式与已知条件比较,可得

$$f'(L) = 0, \quad \text{即 } f(L) = C \tag{4}$$

将(4)式代入(2)式,得

$$F = AL\left[1 - \left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right]T + C$$

$$= AT\left[L - \frac{L_0^3}{L^2}\right] + C \tag{5}$$

因为当 $F=0$ 时,$L=L_0$,由上式可得 $C=0$,所以橡皮带的物态方程为

$$F = AL_0T\left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right] \tag{6}$$

本题的另一个解法是,由(1)式,得

$$\mathrm{d}F = AL\left[1 - \left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right]\mathrm{d}T + AT\left[1 + 2\left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right]\mathrm{d}L$$

$$= AL\mathrm{d}T + AT\mathrm{d}L - AL_0^3\frac{1}{L^2}\mathrm{d}T + 2AT\left(\frac{L_0}{L}\right)^3\mathrm{d}L$$

$$= \mathrm{d}(ALT) - AL_0^3\mathrm{d}\left(\frac{T}{L^2}\right) \tag{7}$$

完成积分,得

$$F = ALT\left[1 - \left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right] + C \tag{8}$$

当 $F=0$ 时,$L=L_0$,故 $C=0$,由(8)式得(6)式

$$F = AL_0T\left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right]$$

1-13 解 体积膨胀时,系统对外界作元功

$$\mathrm{d}W = p\mathrm{d}V = \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right]\mathrm{d}V \tag{1}$$

当气体在准静态等温过程中体积由 V_1 膨胀到 V_2 时,气体

所作的功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right] \mathrm{d}V$$

$$= RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \tag{2}$$

1－14　解　外界对弹性体作的元功表达式为

$$\mathrm{d}W = F\mathrm{d}L \tag{1}$$

将物态方程代人上式，得

$$\mathrm{d}W = bT\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) \mathrm{d}L \tag{2}$$

注意到在等温过程中 L_0 不变，当弹性体在等温过程中长度由 L_0 压缩为 $\frac{1}{2}L_0$ 时，外界所作的功为

$$W = \int_{L_0}^{L_0/2} bT\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) \mathrm{d}L$$

$$= \frac{bT}{L_0} \frac{1}{2} L^2 \Big|_{L_0}^{L_0/2} + bTL_0^2 \frac{1}{L} \Big|_{L_0}^{L_0/2}$$

$$= -\frac{3}{8} bTL_0 + bTL_0 = \frac{5}{8} bTL_0 \tag{3}$$

1－15　解　将题给的体积与压强的关系写成

$$V = a + bp + cp^2 \tag{1}$$

式中　$a = 18.066$，$b = -0.715 \times 10^{-3}$，$c = 0.046 \times 10^{-6}$

由(1)式得

$$\mathrm{d}V = (b + 2cp)\mathrm{d}p \tag{2}$$

当温度保持不变，将 1 摩尔水从 $1p_n$ 加压至 $1000p_n$ 时，外界所作的功为

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_1^{1000} p(b + 2cp)\mathrm{d}p$$

$$= -\left[\frac{1}{2}bp^2 + \frac{2}{3}cp^3\right]_1^{1000}$$

$$\approx 326.83 p_n \cdot \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1} \approx 33.1\ \mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \qquad (3)$$

说明

$$1 p_n \cdot \mathrm{cm}^3 = 101325 \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2} \times 10^{-6}\mathrm{m}^3 = 0.101325\ \mathrm{N} \cdot \mathrm{m}$$

$$= 0.101325\ \mathrm{J}$$

1－16　解　在 $\mathscr{H}-M$ 图上，使材料的总磁矩由 M 增加到 $2M$ 的两个过程(a)和(b)的过程曲线如图 1－2 所示。

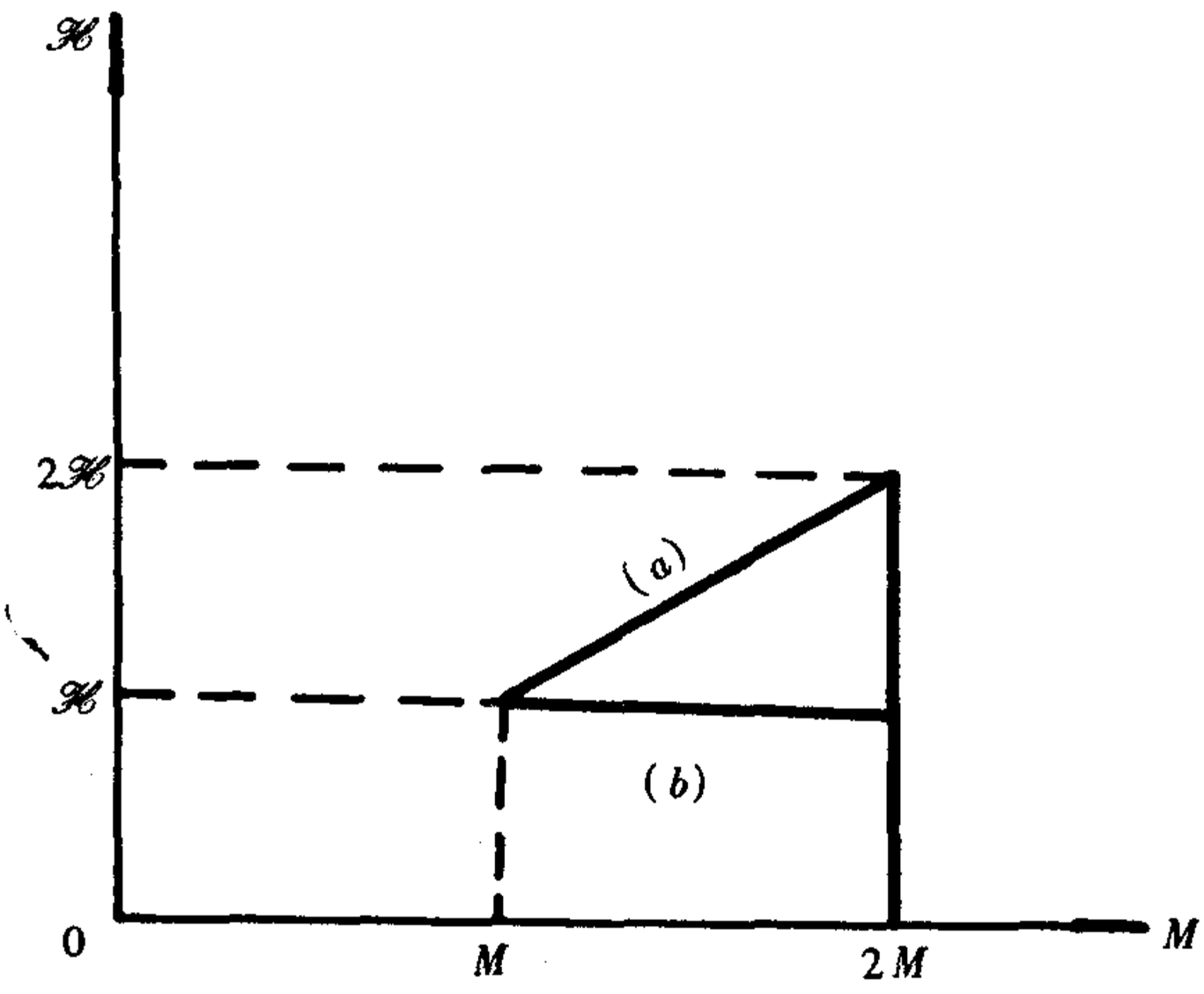

图 1－2

外界对磁介质磁化所作的元功为

$$\mathrm{d}W = \mu_0 \mathscr{H}\mathrm{d}M \qquad (1)$$

(1) 在过程(a)中，外界对系统所作的功为

$$W_a = \int_M^{2M} \mu_0 \mathscr{H} \mathrm{d}M' = \frac{\mu_0 T}{VC} \int_M^{2M} M' \mathrm{d}M'$$

$$= \frac{\mu_0 T}{2VC}[(2M)^2 - M^2] = \frac{3}{2} \frac{\mu_0 TM^2}{CV} = \frac{3}{2} \mu_0 \mathscr{H} M \quad (2)$$

(2) 在过程(b)中,外界对系统所作的功为

$$W_b = \int_M^{2M} \mu_0 \mathscr{H} \mathrm{d}M' = \mu_0 \mathscr{H} \int_M^{2M} \mathrm{d}M' = \mu_0 \mathscr{H} M \quad (3)$$

说明 从 $\mathscr{H}-M$ 图上相应的过程曲线下的面积看,上面的计算结果是显然的。

1-17 解 (a) 这是定容加热过程,定容比热 C_V 可以从定压比热 C_p 算出

$$C_V = C_p/\gamma = 0.996 \times 10^3/1.41 = 0.706 \times 10^3 \mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}}$$

由空气密度可以算出 $27\mathrm{m}^3$ 的空气质量 M 为

$$M = 1.29 \times 27 = 34.83\mathrm{kg}$$

考虑到气体比热为常数,使空气温度由 0℃ 升至 20℃ 所需的热量为

$$Q_a = \int_{T_1}^{T_2} MC_V \mathrm{d}T = MC_V(T_2 - T_1)$$

$$= 34.83 \times 0.706 \times 20 \times 10^3 = 4.920 \times 10^5 \ \mathrm{J} \quad (1)$$

(b) 若维持压强不变,使空气由 0℃ 升温到 20℃ 所需的热量为

$$Q_b = \int_{T_1}^{T_2} MC_p \mathrm{d}T = MC_p(T_2 - T_1)$$

$$= 34.83 \times 0.996 \times 20 \times 10^3 = 6.937 \times 10^5 \ \mathrm{J} \quad (2)$$

(c) 因为加热过程是缓慢的,所以可假定容器内空气的压力保持在 $1p_n$。在本问题中,容器内空气的质量是可变的。在保持压强和容积不变的条件下加热时,在温度为 T 时的空气质量

$M(T)$可由物态方程 $pV=\frac{M}{\mu}RT$ 确定。设温度为 T_1 时，容器内空气的质量为 M_1，则温度为 T 时，空气的质量为

$$M(T)=M_1\frac{T_1}{T}$$

所以

$$Q_c=\int_{T_1}^{T_2}M(T)C_p\mathrm{d}T=M_1T_1C_p\int_{T_1}^{T_2}\frac{\mathrm{d}T}{T}=MT_1C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$=34.83\times10^3\times273\times0.996\times\ln\frac{293}{273}$$

$$=6.695\times10^5\ \mathrm{J} \tag{3}$$

1－18　解　这是一个非静态过程，外界压强保持相等。选 n_i 摩尔高压氦气为系统，则系统初态的内能为 $U_i=n_iu_i$。当打开活门后，氦气缓慢绝热地流入气瓶内，直到活门两边的压强相等为止，进入气瓶的氦气的摩尔数为 n_i-n_f，故系统的末态内能为

$$U_f=n_fu_f+(n_i-n_f)u_0 \tag{1}$$

式中 u_0 为进入气瓶的氦气的摩尔内能。

在氦气等压地进入气瓶的过程中，系统对外界作功为

$$W=(n_i-n_f)p_0v_0 \tag{2}$$

式中 v_0 为气瓶内气体的摩尔体积。由于过程是绝热的，按热力学第一定律，有

$$n_iu_i-[n_fu_f+(n_i-n_f)u_0]=(n_i-n_f)p_0v_0$$

即

$$n_iu_i-n_fu_f=(n_i-n_f)(u_0+p_0v_0)=(n_i-n_f)h' \tag{3}$$

或

$$u_i-\frac{n_f}{n_i}u_f=\left(1-\frac{n_f}{n_i}\right)h' \tag{4}$$

式中　$h' = u_0 + p_0 v_0$ 是气瓶内 1 摩尔氮气的焓。

1－19　证　设多方过程中的热容量为 C_n，当系统温度变化 $\mathrm{d}T$ 时，从外界吸取热量 $đQ = C_n \mathrm{d}T$，按热力学第一定律，有

$$C_n \mathrm{d}T = C_V \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V \tag{1}$$

利用理想气体状态方程 $pV = RT$，可将多方过程方程 $pV^n = C$ 变为

$$TV^{n-1} = C_1 \tag{2}$$

将上式微分，得

$$\mathrm{d}V = -\frac{V\mathrm{d}T}{(n-1)T} = -\frac{R\mathrm{d}T}{(n-1)p} \tag{3}$$

将(3)式代(1)式，得

$$C_n = C_V - \frac{R}{n-1} = C_V\left[1 - \frac{\gamma - 1}{n-1}\right] = \frac{n-\gamma}{n-1}C_V \tag{4}$$

式中　$R = C_p - C_V$，$\gamma = C_p / C_V$。

1－20　证　若任意温度时理想气体的热容量为 C_n，则 $đQ = C_n \mathrm{d}T$。由热力学第一定律得

$$C_n \mathrm{d}T = C_V \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V$$

$$\therefore \quad (C_n - C_V)\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V = 0 \tag{1}$$

将理想气体状态方程 $pV = RT$ 微分，有

$$p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = R\mathrm{d}T \tag{2}$$

由(1)式和(2)消去 $\mathrm{d}T$，得

$$(C_n - C_V)V\mathrm{d}p + (C_n - C_p)p\mathrm{d}V = 0$$

或

$$n\frac{\mathrm{d}V}{V} + \frac{\mathrm{d}p}{p} = 0 \tag{3}$$

式中

$$n = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_V} = 1 - \frac{R}{C_n - C_V} \tag{4}$$

所以不论 C_n 与 C_V 如何随 T 改变,只要在任何温度 T 下,其差值为常数,则(3)式积分对 n 可视为常数。积分(3)式得

$$pV^n = \text{恒量} \tag{5}$$

此即多方过程方程。

1-21 证 本题是上题的特例,若 C_n, C_p, C_V 均为常数,由上题(4)式知 n 为常数,由(3)式即得多方过程方程(5)式。

1-22 解 根据热力学第一定律

$$đQ = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\mathrm{d}V \tag{1}$$

由此得

$$C_x = \left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x \tag{2}$$

对于理想气体,$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$,所以在多方过程中

$$C_x = C_V + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x \tag{3}$$

在各种 x = 常数的过程中,理想气体的摩尔热容量为:

(1) 在 $x = pV^2$ = 常数时

$$pV = RT, pV^2 = RTV, V = \frac{x}{RT}, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x = -\frac{x}{RT^2} = -\frac{V}{T}$$

所以

$$C_x = C_V - \frac{pV}{T} = C_V - R; \tag{4}$$

(2) 在 $x = p^2 V$ = 常数时

$$pV = RT,\ p^2 V \times V = (RT)^2,\ V = \frac{(RT)^2}{x},$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x = \frac{2R^2T}{x} = \frac{2V}{T}$$

所以

$$C_x = C_V + \frac{2pV}{T} = C_V + 2R; \tag{5}$$

(3) 在 $x = \frac{p}{V}$ = 常数时

$$pV = RT, xV^2 = RT, V = \sqrt{\frac{RT}{x}}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{R}{xT}} = \frac{V}{2T}$$

所以

$$C_x = C_V + \frac{pV}{2T} = C_V + \frac{1}{2}R. \tag{6}$$

本题也可以用另一方法求解。上述所有过程都是多方过程(pV^n = 常数),只是多方指数 n 与相应的热容量 C_n 不同。在习题 1－19 中,已知理想气体在多方过程中的热容量 C_n 为

$$C_n = \frac{n-\gamma}{n-1}C_V = \frac{n-C_p/C_V}{n-1}C_V = C_V - \frac{R}{n-1}$$

(1) 在 $x = pV^2$ = 常数的过程中,$n = 2$,所以

$$C_x = C_V - \frac{R}{2-1} = C_V - R;$$

(2) 在 $x = p^2V$ = 常数的过程中,$n = \frac{1}{2}$,所以

$$C_x = C_V - \frac{R}{\frac{1}{2}-1} = C_V - 2R;$$

(3) 在 $x = p/V$ = 常数的过程中,$n = -1$,所以

$$C_x = C_V - \frac{R}{-1-1} = C_V + \frac{1}{2}R.$$

1－23 （1） 首先考察热平衡时大气压强如何随高度 z 变化，这是由热动平衡条件，包括力的平衡这一事实所决定的。我们研究高度在 z 到 $z+\mathrm{d}z$ 之间，截面积为 A 的气柱。作用在气柱上平面和下平面上的力分别为

$$-p(z+\mathrm{d}z)A \text{ 和 } p(z)A$$

作用在气柱内空气的重力为 $-\rho(z)Ag\mathrm{d}z$，其中 $\rho(z)$ 为空气密度，g 为重力加速度。从这三个力的平衡

$$-p(z+\mathrm{d}z)A+p(z)A-\rho(z)Ag\mathrm{d}z=0$$

我们得到

$$\frac{\mathrm{d}p(z)}{\mathrm{d}z}=-\rho(z)g \tag{1}$$

（2） 如果空气的平均分子量为 m，则 $\frac{m}{\rho(z)}$ 给出 1 摩尔空气的体积。于是理想气体状态方程可表为 $\frac{p(z)m}{\rho(z)}=RT(z)$，将 $\rho(z)$ 用 $p(z)$ 表示，我们由(1)式得到

$$\frac{\mathrm{d}p(z)}{\mathrm{d}z}=-\frac{mgp(z)}{RT(z)} \tag{2}$$

（3） 现在考虑理想气体的准静态绝热过程，求出

$$\left(\frac{\mathrm{d}T(z)}{\mathrm{d}z}\right)_s=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s\left(\frac{\mathrm{d}p(z)}{\mathrm{d}z}\right)_s \tag{3}$$

下面的任务是求 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$ 的表示式。根据理想气体的绝热方程 $p^{\gamma-1}/T^{\gamma}=$恒量，可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s=\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{T}{p} \tag{4}$$

将(2)式和(4)式代入(3)式得

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_s=-\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{mg}{R} \tag{5}$$

（4） 空气的主要成份是氮和氧，它们都是双原子分子，$\gamma=$

1.41,空气的平均分子量为

$$m = 29 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}},\ g = 9.80\ \mathrm{m \cdot s^{-2}},$$

$$\frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{mg}{R} \approx 10.0\ \mathrm{K \cdot km^{-1}}$$

因此

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = -10.0\ \mathrm{K \cdot km^{-1}} \tag{6}$$

即高度每增高 1 千米,温度约降低 10K。

1－24　证　狄塞尔循环为等压加热循环,见图 1－1。在等压过程 2→3 中,工质吸收热量

$$Q_1 = C_p(T_3 - T_2)$$

在等容过程 4→1 中,工质放出热量

$$Q_2 = C_V(T_4 - T_1)$$

所以循环的热效率为

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma(T_3 - T_2)} \tag{1}$$

因为过程 2→3 为等压过程,所以

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} \tag{2}$$

过程 1→2,3→4 为绝热过程,所以

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1},\ T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1} \quad (\text{其中 } V_1 = V_4)$$

由上两式得到

$$T_4 - T_1 = T_3\left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\gamma-1} - T_2\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \tag{3}$$

将(3)式代入(1)式,并考虑到(2)式,简化后得

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} - \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\gamma}}{\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - \left(\frac{V_3}{V_1}\right)} \tag{4}$$

1－25　解　在理想气体的准静态绝热过程中，$dQ=0$，由热力学第一定律得

$$C_V\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V = 0 \tag{1}$$

利用理想气体状态方程，$pV=RT$，代入上式得

$$C_V\mathrm{d}T + RT\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0$$

或

$$\frac{C_V}{R}\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{1}{\gamma-1}\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\mathrm{d}V}{V} = 0 \tag{2}$$

上式积分后得

$$\int\frac{\mathrm{d}T}{(\gamma-1)T} + \ln V = \ln C \tag{3}$$

即

$$\ln F(T) + \ln V = \ln C \quad 或 \quad F(T)V = C \tag{4}$$

式中

$$\ln F(T) = \int\frac{\mathrm{d}T}{(\gamma-1)T} \tag{5}$$

讨论　若 γ 与温度无关，则由(2)式得

$$TV^{\gamma-1} = 恒量 \quad 或 \quad pV^{\gamma} = 恒量 \tag{6}$$

1－26　证　卡诺循环过程如图 1－3 所示。在等温过程 Ⅰ→Ⅱ中，工质吸热

$$Q_1 = RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$$

在等温过程 Ⅲ→Ⅳ 中，工质放热

$$Q_2 = RT_2\ln\frac{V_3}{V_4}$$

在整个循环过程中，工质对外作功为

$$W = Q_1 - Q_2$$

$$= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \tag{1}$$

由于状态Ⅱ和Ⅲ在同一条绝热线上,由上题的结果(4)式知

$$F(T_1)V_2 = F(T_2)V_3 \tag{2}$$

同样,状态Ⅰ和Ⅳ在同一条绝热线上,所以

$$F(T_1)V_1 = F(T_2)V_4 \tag{3}$$

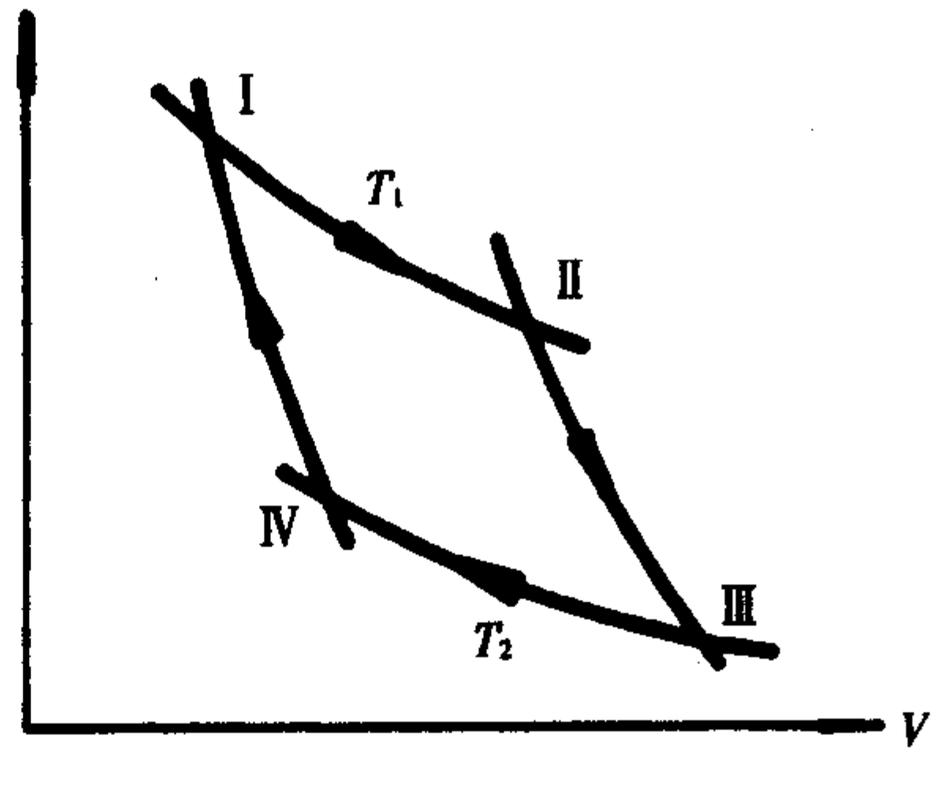

图 1-3

由(2)式和(3)式,得$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$,所以效率可表为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2)\ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{4}$$

1-27 证 由热力学第一定律

$$\begin{aligned} đQ &= dU + pdV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV \\ &= C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV \end{aligned} \tag{1}$$

由上式可得定压热容量 C_p 为

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2}$$

所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = (C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \tag{3}$$

将(3)式代入(1)式,得

$$đQ = C_V dT + (C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \tag{4'}$$

$$= C_V dT + \frac{C_p - C_V}{\alpha V} dV \tag{4}$$

式中 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 是体胀系数。

1-28 证 设 $T = T(p, V)$,则

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \tag{1}$$

将上式代入上题(4′)式,得

$$đQ = C_V dT + (C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

$$= C_V\left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp\right] + (C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

$$= C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp \tag{2}$$

令上式 $đQ = 0$,得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = -C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \Big/ C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{3}$$

即

$$\kappa_S = \frac{1}{\gamma}\kappa_T \tag{4}$$

说明 证明本题结果的方法很多,可参见第二章。

1-29 解 (1) 求 $dU(T, V)$

$$\mathrm{d}U(T,V)=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V=C_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V \tag{1}$$

其中$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$已在第1－27题中(3)式求得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=(C_p-C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式,得

$$\mathrm{d}U(T,V)=C_V\mathrm{d}T+\left[(C_p-C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p\right]\mathrm{d}V \tag{3}$$

(2) 求$\mathrm{d}U(T,p)$

将$\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$ 代入(3)式,经整理后得

$$\mathrm{d}U(T,p)=\left[C_p-p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}T$$

$$-\left[(C_p-C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V+p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\mathrm{d}p \tag{4}$$

(3) 求$\mathrm{d}U(p,V)$

将$\mathrm{d}T=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\mathrm{d}V+\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p$ 代入(3)式,经整理后得

$$\mathrm{d}U(p,V)=\left[C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p\right]\mathrm{d}V+C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p \tag{5}$$

1－30 证 根据热力学第一定律,理想气体在准静态过程中,有

$$\mathrm{d}Q=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V=C_V\mathrm{d}T+p\mathrm{d}V \tag{1}$$

利用理想气体状态方程$pV=RT$,有

$$p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p=R\mathrm{d}T$$

将上式代入(1)式,有

$$đQ = C_p dT - V dp \tag{2}$$

在等容过程中,由(1)式得熵增为

$$(\Delta S)_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{3}$$

在等压过程中,由(2)式得熵增为

$$(\Delta S)_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{4}$$

所以

$$\frac{(\Delta S)_p}{(\Delta S)_V} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma \tag{5}$$

本题证明的另一方法是:对于理想气体,已知熵函数的表达式为

$$S(T, V) = C_V \ln T + R \ln V + S_0$$

$$S(T, p) = C_p \ln T - R \ln p + S'_0$$

将上两式分别用于等压过程和等容过程,得

$$\frac{(\Delta S)_p}{(\Delta S)_V} = \frac{C_p \ln \frac{T_2}{T_1}}{C_V \ln \frac{T_2}{T_1}} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma \tag{5}$$

1-31 **解** 对于理想气体,$pV = RT$,按热力学第一定律

$$đQ = C_V dT + p dV \tag{1}$$

$$= C_p dT - V dp \tag{1'}$$

(1) 在过程(1)中,熵变

$$\Delta S_1 = S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p dV}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

$$= R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{2}$$

(2) 在过程(2)中,熵变

$$\Delta S_2 = S_2 - S_1 = -\int_{p_1}^{p_2} \frac{V\mathrm{d}p}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p\mathrm{d}T}{T}$$

$$= -R\int_{p_1}^{p_2} \frac{\mathrm{d}p}{p} + C_p\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p\mathrm{d}T}{T} = -R\ln\frac{p_2}{p_1} + C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$= R\ln\frac{V_2}{V_1} + C_V\ln\frac{T_2}{T_1} \tag{3}$$

在运算的最后一步,利用了理想气体状态方程

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} \quad \text{及关系式} \quad C_p - C_V = R$$

(3) 在过程(3)中,熵变

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V\mathrm{d}T}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{p\mathrm{d}T}{T} = C_V\int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{T} + R\int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$= C_V\ln\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{4}$$

由以上三个过程计算得到的熵变 ΔS 是相同的,因为熵是态函数,只要初、终态相同,熵变就相同,与从初态到终态所经历的过程无关。

说明 直接利用理想气体熵函数的表示式

$$S(T,V) = C_V\ln T + R\ln V + S_0$$

$$S(T,p) = C_p\ln T - R\ln p + S'_0$$

$$S(p,V) = C_p\ln V + C_V\ln p + S''_0$$

计算上述三个过程的熵变,也得到同样的结果。

1-32 解 (1) 温度为0℃的1kg水与100℃的恒温热源接触后,水温从0℃升高到100℃,这一热传导过程是不可逆过程。要计算此不可逆过程中水与热源的熵变,必须设想一个初态和终态与题设过程相同的可逆过程来计算。

要计算水从0℃吸热升温至100℃的熵变，我们设想一个可逆的等压过程，使水从0℃升温到100℃，其熵变为

$$\Delta S_{水} = \int_{273}^{373} \frac{mc\,\mathrm{d}T}{T} = mc\ln\frac{373}{273}$$

$$= 1000 \times 4.18 \times 0.312 = 1304.6\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

对于热源的放热过程，可以设想一个可逆的等温过程。1kg水从0℃升温至100℃所吸收的热量，即热源在此过程所放出的热量为

$$Q = 1000 \times 4.18 \times 100 = 4.18 \times 10^5\ \mathrm{J}$$

因此，热源的熵变为

$$\Delta S_{热源} = -\frac{Q}{T} = -\frac{4.18 \times 10^5}{373} = -1120.6\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

整个系统的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_{水} + \Delta S_{热源} = 184\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

(2) 设想在0℃和100℃之间有彼此温度差为无限小的无限多个热源，令水依次与这些温度递增的无限多个热源接触，由0℃吸热升温至100℃，这是一个可逆过程，整个系统的熵变为零。

1-33 解 设经图1-4所示的准静态过程，1摩尔物质从T_1的固态A变化到温度为T_1的过冷液态B：

T_1的固态$\xrightarrow{a}$$T_0$的固态$\xrightarrow{b}$$T_0$的液态$\xrightarrow{c}$$T_1$的过冷液态

在过程(a)中，1摩尔固态物质吸热升温，其熵变为

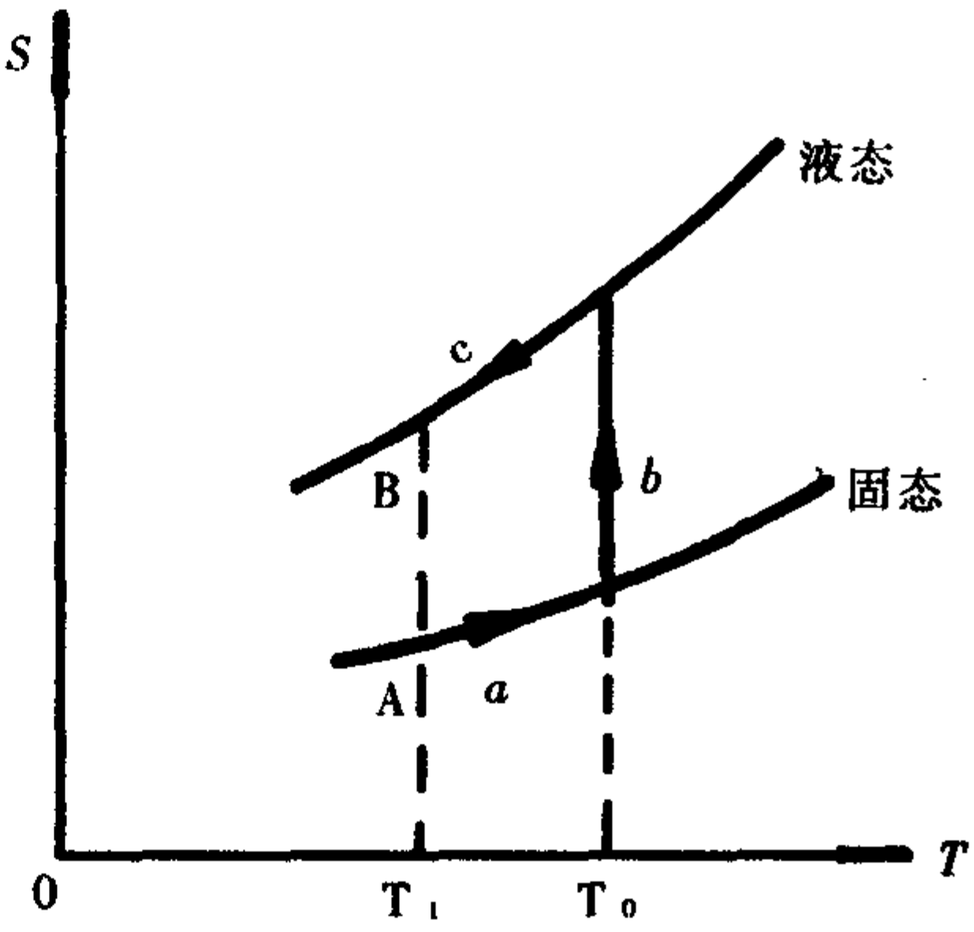

图 1-4

$$\Delta S_a = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C_S \mathrm{d}T}{T} = C_S \ln \frac{T_0}{T_1} \tag{1}$$

在过程(b)中,1 摩尔固态物质吸收相变潜热 Q_0 变化为液态物质,其熵变为

$$\Delta S_b = \frac{Q_0}{T_0} \tag{2}$$

在过程(c)中,1 摩尔液态物质从温度 T_0 放热降温至 T_1,成为过冷液体,其熵变为

$$\Delta S_c = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_l \mathrm{d}T}{T}$$

$$= C_l \ln \frac{T_1}{T_0} = - C_l \ln \frac{T_0}{T_1} \tag{3}$$

所以,T_1 的过冷液态的熵比 T_1 的固态熵为大,其差值为

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c$$

$$= \frac{Q_0}{T} + (C_S - C_l) \ln \frac{T_0}{T_1} \tag{4}$$

1－34　解　在本题中,杆的初态是非平衡态,杆上各处的温度不同。杆是从初态经热传导的不可逆过程而变到终态(终态是平衡态),整个杆的终态温度为 $T_f = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$。为计算这一过程的熵变,我们将杆分成厚度为 $\mathrm{d}x$ 的无数小段。各小段的初态温度不同,但终态温度相同,均为 T_f。我们设想所有的小段间互相热绝缘,使其在压强不变的条件下,各小段分别跟一系列的热源接触,使每一小段由初态经可逆等压过程变到终态。

根据熵的可加性,整个杆的熵变等于每一小段熵变之和。现计算如下。

设杆长为 L,并设 $T_1 > T_2$。如图1－5所示,在离 T_1 端 x 处

取一小段 $\mathrm{d}x$,其初始温度为 $T(x)$

$$T(x) = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{L}x = T_1 - \lambda x, \left(\lambda = \frac{T_1 - T_2}{L}\right) \quad (1)$$

位于 x 处小段 $\mathrm{d}x$ 的质量为

$$\mathrm{d}m = \rho A \mathrm{d}x$$

其中 ρ 为杆的密度,A 为杆的截面积。设杆的比热为 C'_p,则该小段的热容量为

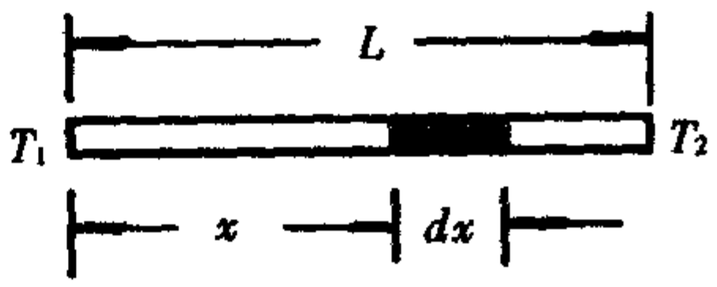

图 1-5

$$C'_p \mathrm{d}m = C'_p \rho A \mathrm{d}x$$

该小段从初态到终态的熵变为

$$\Delta S(x) = C'_p \rho A \mathrm{d}x \int_{T(x)}^{T_f} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$= C'_p \rho A \mathrm{d}x [\ln T_f - \ln T(x)] \quad (2)$$

整个杆的总熵变为(2)式沿整个杆的积分

$$\Delta S = C'_p \rho A \int_0^L [\ln T_f - \ln T(x)] \mathrm{d}x$$

$$= C'_p \rho A \left[L \ln T_f - \int_0^L \ln(T_1 - \lambda x) \mathrm{d}x \right] \quad (3)$$

利用积分公式

$$\int \ln(a + bx) \mathrm{d}x = \frac{1}{b}(a + bx)[\ln(a + bx) - 1]$$

将(3)式的积分求出,并化简后得

$$\Delta S = C_p \left[1 + \ln T_f + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln T_2 - \frac{T_1}{T_1 - T_2} \ln T_1 \right]$$

$$= C_p \left[\ln \frac{T_1 + T_2}{2} - \frac{T_1 \ln T_1 - T_2 \ln T_2}{T_1 - T_2} + 1 \right] \quad (4)$$

式中 C_p 是整个杆的热容量。

1-35 证 假设有一个温度为 T 的热源,一热机在循环过

程中从这个热源吸收热量 Q，并把此热量 Q 全部转化为机械功输出。显然，热源和热机合起来成为一个绝热系统，在上述循环过程中，热源的熵减少了 $\frac{Q}{T}$，而热机的工作物质的熵不变。这样一来，整个绝热系统的熵减少了，这违反了熵增加原理。因此，热机从单一热源吸热并全部转化为功的过程是不可能的。这个例子表明，热力学第二定律的开氏说法也包括在熵增加原理这一更普遍的表述中。

1－36　证　设物体、热源和热机构成一复合系统，如图 1－6所示。热机工作若干循环后，从物体吸收热量 Q，对外作功 W，并放出热量 $Q_2 = Q - W$ 到温度为 T_2 的热源。使物体温度从 T_1 降到 T_2。现求复合系统(热源、热机和物体)的熵变。

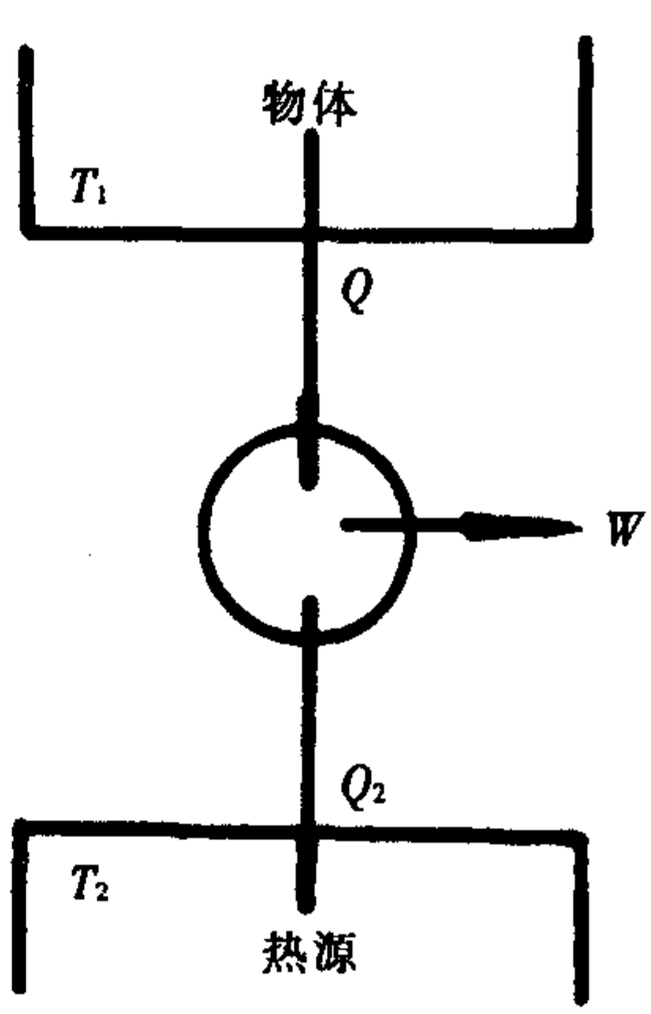

图 1－6

(1) 物体的熵增加量为 $S_2 - S_1$；

(2) 热机工作物质的熵变为零，因为经若干循环后，工作物质恢复到原来的状态；

(3) 热源的熵变为 $\frac{Q - W}{T_2}$

因为复合系统是一个绝热系统，按熵增加原理有

$$\Delta S_{复合} = S_2 - S_1 + \frac{Q - W}{T_2} \geqslant 0$$

即
$$T_2(S_2 - S_1) + Q \geqslant W$$

对于可逆过程，上式取等号，热机输出最大功 $W_{最大}$，所以

$$W_{最大} = Q - T_2(S_1 - S_2)$$

其中 $S_1 - S_2$ 是物体熵的减少量。

1－37　证　(1) 按题意，致冷机的工作循环如图 1－7 所示。致冷机从物体 2 吸收热量 Q_2，使其温度从 T_i 降到 T_2。同时，致冷机把热量 $Q_1 = Q_2 + W$ 传给物体 1，使其温度从 T_i 升至 T_1，式中 W 是外界对致冷机所作的功。

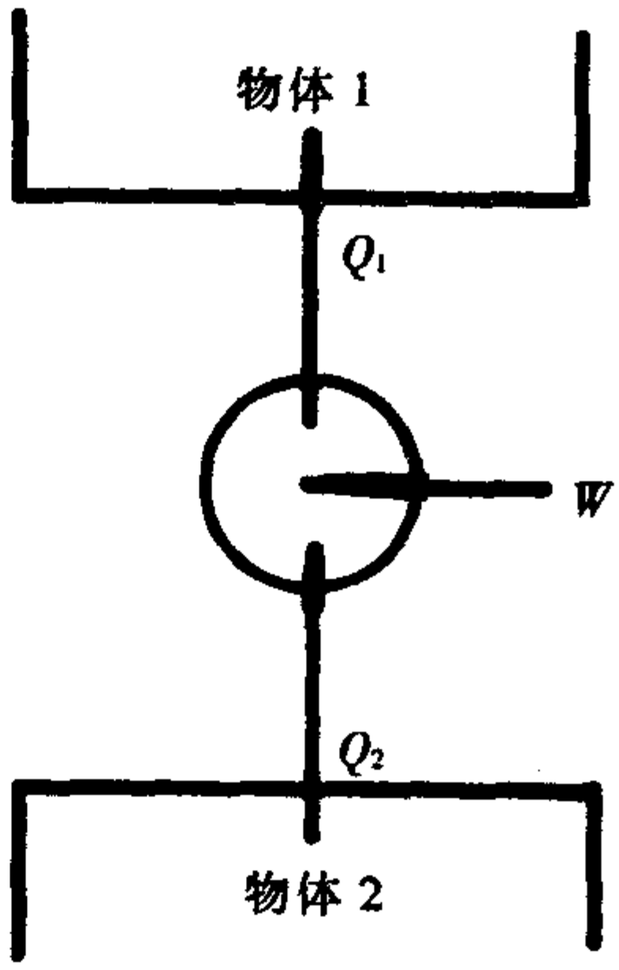

图 1－7

由于不发生相变，且为等压过程，所以

$$Q_1 = C_p(T_1 - T_i),$$

$$Q_2 = C_p(T_i - T_2)$$

因此

$$W = Q_1 - Q_2 = C_p(T_1 + T_2 - 2T_i) \tag{1}$$

(2) 当致冷机作可逆循环时，所需作的功 W 为最小；

(3) 把物体 1、物体 2 及致冷机三者看作为一绝热系统，按熵增加原理，在此过程中的熵变

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{\text{致冷机}} = C_p \ln \frac{T_1}{T_i} + C_p \ln \frac{T_2}{T_i} + 0$$

$$= C_p \ln \frac{T_1 T_2}{T_i^2} \geqslant 0 \tag{2}$$

即　$\dfrac{T_1 T_2}{T_i^2} \geqslant 1$　或　$T_1 \geqslant \dfrac{T_i^2}{T_2}$　(3)

其中，当致冷机作可逆循环时，$\Delta S = 0$，(2)式和(3)式取等号，即 $T_1 = \dfrac{T_i^2}{T_2}$，将此结果代入(1)式，得此过程所需的最小功为

$$W_{\text{最小}} = C_p\left(\frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i\right) \tag{4}$$

1－38　证　(1) 设 Q_1 和 Q_2 分别为热机循环过程中从温度为 T_1 的物体吸收的热量和向温度为 T_2 的物体放出的热量。热机对外作功为 W，按热力学第一定律

$$W = Q_1 - Q_2 \tag{1}$$

其中　　$Q_1 = C(T_1 - T_f)$，$Q_2 = C(T_f - T_2)$

代入(1)式，得

$$W = C(T_1 + T_2 - 2T_f) \tag{2}$$

(2) 将两物体和热机看成一绝热系统，按熵增加原理有

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{热机}$$

$$= C\ln\frac{T_f}{T_1} + C\ln\frac{T_f}{T_2} + 0 = C\ln\frac{T_f^2}{T_1 T_2} \geqslant 0 \tag{3}$$

所以　　$T_f \geqslant \sqrt{T_1 T_2}$ (4)

当热机作可逆循环时，$\Delta S = 0$，$T_f = \sqrt{T_1 T_2}$，此时热机作出最大功，由(2)式得

$$W_{最大} = C(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}) \tag{5}$$

1－39　解　(a) 假设系统经某一过程从 A 态变到 B 态，此过程在 $T-S$ 图上为曲线 ACB 所表示(见图 1－8)。系统在此过程中所吸收的热量可以用曲线 ACB 下面的面积表示。

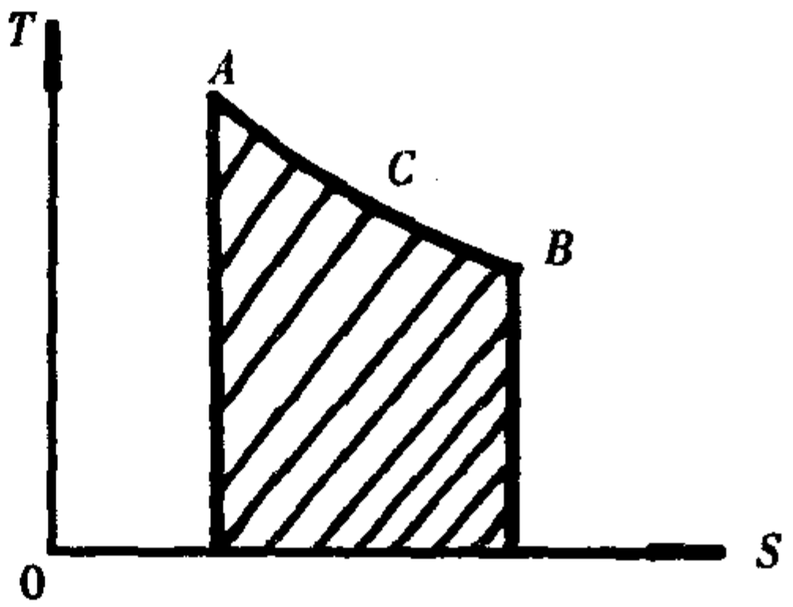

图 1－8

在计算热机循环的效率时，应用 $T-S$ 图非常方便。图 1－9 中闭合曲线 $ABCDA$ 表示任一循环过程。从最左边的 A 点和最右边的 C 点各作一平行于 OT 轴的直线 AG 和 CH，则不难知道，ABC 段是吸收热量的过程，CDA 段是放热的过程。因此在整个循环过程中，系

统吸收的热量可以由面积 *ABCHG* 表示，放出的热量由面积 *CDAGH* 表示。所作的功则由闭合曲线 *ABCDA* 表示。因此，循环的效率就是面积 *ABCDA* 与面积 *ABCHG* 之比。由此可见，应用 $T-S$ 图，在任何循环过程中系统所吸收的热量和所作的功，都可用一个面积表示出来。但应用 $p-V$ 图时，只能用一个面积表示系统所作的功，而不能用一个面积表示系统吸收的热量，所以 $T-S$ 图比 $p-V$ 图的功用更大，这就是热工计算中广泛使用 $T-S$ 图的原因。

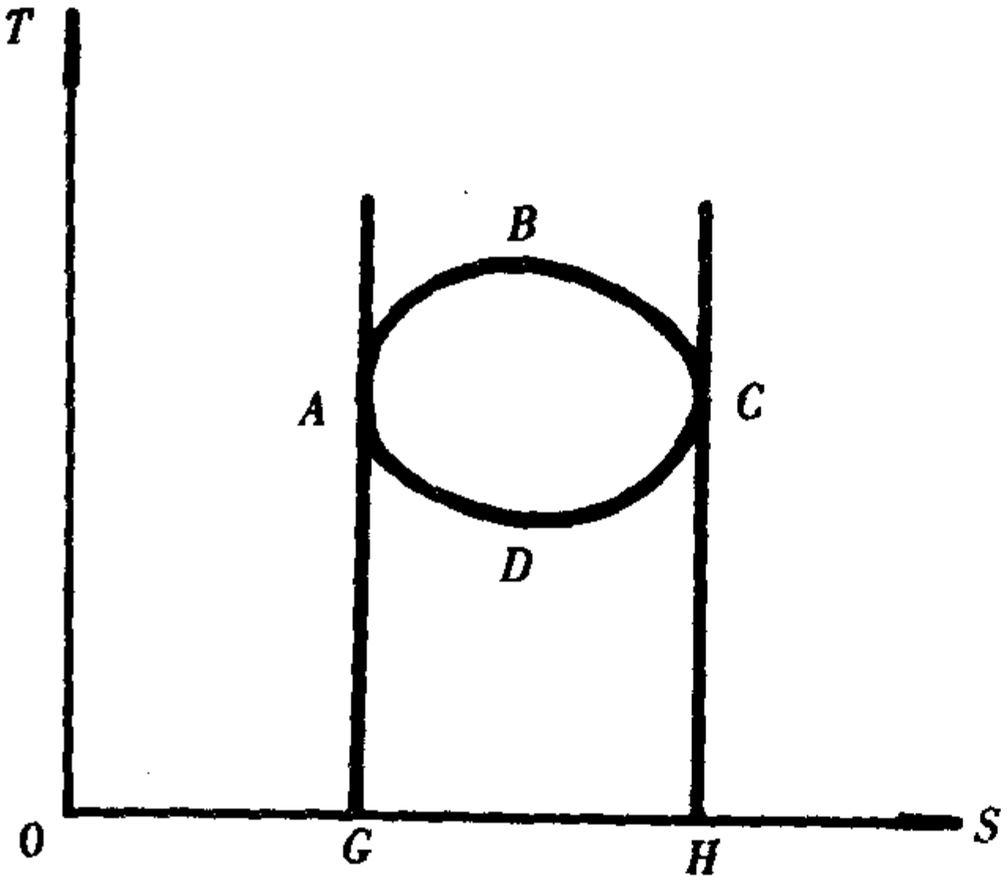

图 1-9

（*b*）在 $T-S$ 图上，可逆等温线是平行于横轴的直线。由于可逆绝热过程是等熵过程，所以绝热线是等熵线，是平行于纵轴的直线。

由两条等温线和两条绝热线构成的卡诺循环 1→2→3→4→1，在 $T-S$ 图上就由图 1-10 所示。其中 1→2 是等温过程（温度为 T_1），由于在此过程中工质吸热，所以熵是增加的。3→4 是等温过程（温度为 T_2），由于在此过程中工质放热，所以熵减少。过程 2→3 和 4→1 是绝热的等熵过程。

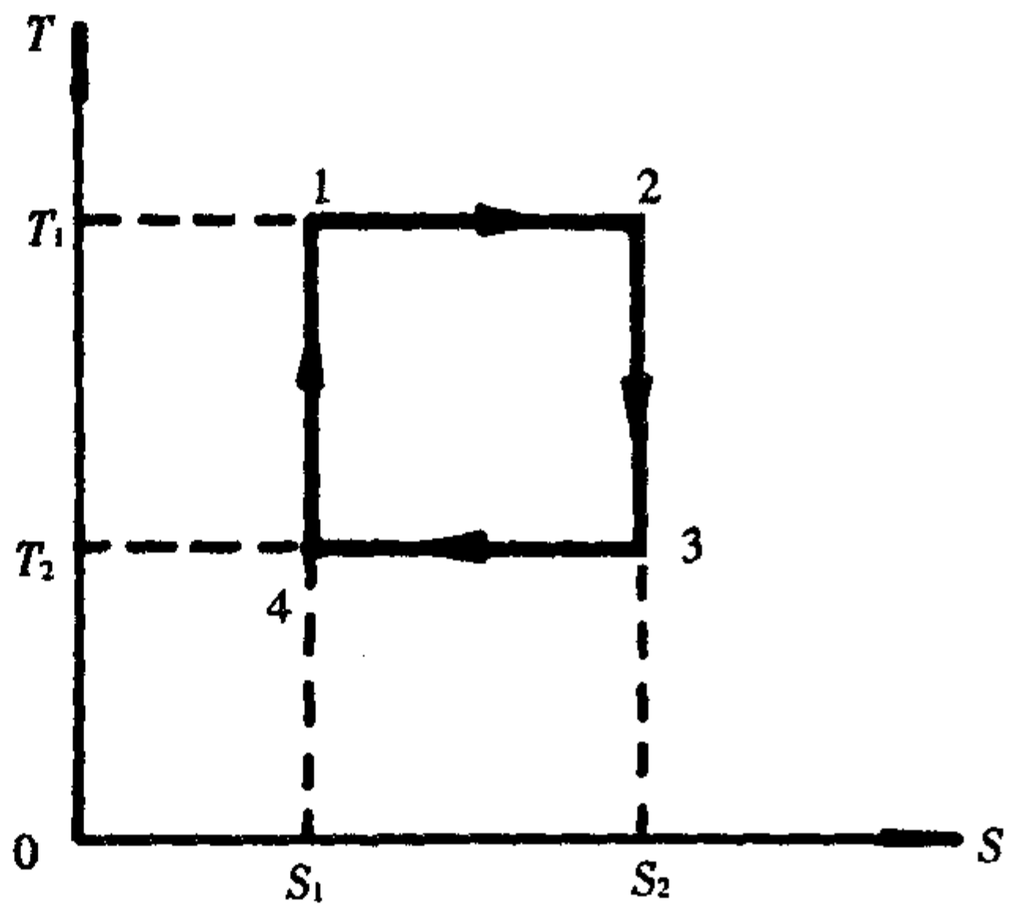

图 1-10

在等温过程 1→2 中，工质吸收热量 Q_1 为

$$Q_1 = \int_1^2 T_1 \mathrm{d}S = T_1(S_2 - S_1) \tag{1}$$

在等温过程 3→4 中，工质放出热量 Q_2

$$Q_2 = \int_4^3 T_2 \mathrm{d}S = T_2(S_3 - S_4) = T_2(S_2 - S_1) \tag{2}$$

所以卡诺循环的效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{3}$$

说明 在 $T-S$ 图上，同样很容易求出以逆卡诺循环为循环过程的热泵的“热效率”和致冷机的工作系数。

逆向卡诺循环是致冷机的工作循环。在逆向循环中，工质把它从低温热源处吸收的热量 Q_2 送到高温热源的同时，把外界所作的功 W 也转化为热量送到高温热源处去了。

今知 $Q_2 = T_2(S_2 - S_1), W = (S_2 - S_1)(T_1 - T_2)$

$$Q_1 = W + Q_2 = T_1(S_2 - S_1)$$

所以致冷机的工作系数为

$$\eta' = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \tag{4}$$

热泵的工作原理与致冷机相同，但其目的是向高温热源供热，其“热效率”，即致温系数是它所供给的热量 Q_1 和输入的功之比：

$$\text{“}\eta\text{”} = \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = 1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \tag{5}$$

1－40 证 由于工作于温度为 T_1 和 T_2 两热源之间的任一卡诺循环的效率为

$$\eta_A = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

所以为了比较一个任意循环 $ABCD$(见图 1－11)和一卡诺循环的效率,我们可以使卡诺循环在 $T-S$ 图上的两条绝热线和 $ABCD$ 相切,如图 1－11 所示。由图可知,卡诺循环吸收的热量 Q_1 和放出的热量 Q_2 分别等于面积 $FGNM$ 和 $EHNM$,循环 $ABCD$ 所吸收的热量 Q'_1 和放出的热量 Q'_2 分别等于面积 $ABCNM$ 和 $ADCNM$。显然

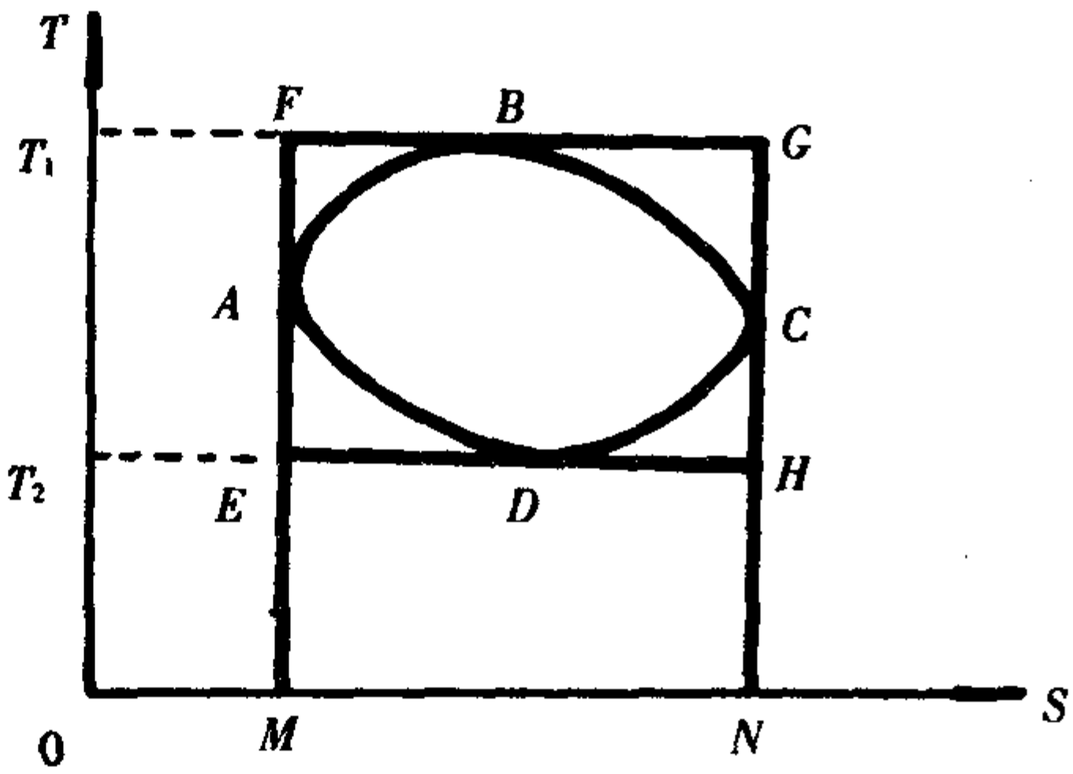

图 1－11

$$Q_1 > Q'_1, \quad Q_2 < Q'_2$$

$$\therefore \quad \frac{Q_2}{Q_1} < \frac{Q'_2}{Q'_1}$$

而卡诺循环的效率 η_A 和任意循环 $ABCD$ 的效率 η_B 分别为

$$\eta_A = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \ \eta_B = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1}$$

$$\therefore \quad \eta_A > \eta_B$$

第二章　均匀物质的热力学性质

2.1　静流体系统的热力学关系式

在具有两个独立参量的系统中，静流体系统是最重要的研究对象，只要熟练掌握求这类系统各种热力学量的方法，对自由度为2的任意其它均匀系统，皆可用类似的方法求得各种热力学量。

对具有体积膨胀功 $\mathrm{d}W=-p\mathrm{d}V$ 的系统，从热力学基本方程 $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$ 出发，通过独立变量的勒让德变换，可以引入热力学函数：

焓：　$H=U+pV$

自由能：　$F=U-TS$

吉布斯函数：　$G=U-TS+pV=F+pV=H-TS$

进而根据 $\mathrm{d}U,\mathrm{d}H,\mathrm{d}F,\mathrm{d}G$ 的全微分性质，可求得静流体系统的各种平衡性质的相互关系。主要结果列于表2－1。

表2－1

热力学函数	自然变量	热力学基本方程	偏微商公式
内能 U	S,V	$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$	$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V,p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$　(2－1)
焓 $H=U+pV$	S,p	$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p$	$T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p,V=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$　(2－2)
自由能 $F=U-TS$	T,V	$\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V$	$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$　(2－3)
吉布斯函数 $G=U-TS+pV$	T,p	$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p$	$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$　(2－4)
说　明	1. 全微分式 $\mathrm{d}U,\mathrm{d}H,\mathrm{d}F,\mathrm{d}G$ 是四个等价的热力学基本方程。 2. 态变量 S,p,T,V 由热力学函数的偏微商给出。 3. 麦氏关系是 $\mathrm{d}U,\mathrm{d}H,\mathrm{d}F,\mathrm{d}G$ 全微分性质的直接结果。		

2.1.1 热力学特性函数

在所有的热力学函数中，物态方程、内能和熵是三个基本热力学函数，一切其它热力学函数都可以由这三个基本热力学函数导出。因此，只要知道这三个基本热力学函数，均匀系统的平衡性质就完全确定了。

在独立变量的适当选择之下，只需要一个热力学函数(特性函数)就可以把一个均匀系统的平衡性质完全确定。所谓完全确定系统的平衡性质，就是由该特性函数与自变量的函数关系式，通过简单的偏导数运算可求得其它热力学函数，当然只需求得均匀系统的三个基本热力学函数就行了。

在独立变量的适应选择之下，表 2－1 中的 $U(S,V)$，$H(S,p)$，$F(T,V)$和 $G(T,p)$都是特性函数。

今以 $F(T,V)$和 $G(T,p)$为例。

由关系式 $F=U-TS$ 及 $\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V$，可得

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,U=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{2-5}$$

所以若已知 $F(T,V)$关系式，由(2－5)式可求得系统的三个基本热力学函数，因此 $F(T,V)$是特性函数。

由关系式 $G=U-TS+pV$ 及 $\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p$，可得

$$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T,U=G-T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p-p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{2-6}$$

所以 $G(T,p)$是系统的特性函数。

2.1.2 麦克斯韦关系式(简称麦氏关系)

由于热力学函数 U,H,F,G 是态函数，$\mathrm{d}U,\mathrm{d}H,\mathrm{d}F$ 和 $\mathrm{d}G$

是全微分，由完整微分条件给出四个麦氏关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{2-7}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{2-8}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2-9}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2-10}$$

麦氏关系给出四个变量 S, p, T, V 的偏导数之间的关系。在四个麦氏关系式中，微分的交叉乘积具有能量的量纲，且各式中在一侧分母中的独立变量，在另一侧则为恒量。

麦氏关系式在热力学理论和方法的应用中很重要，它把一些不能从实验上直接测定的量用可以测量的量（如物态方程和热容量）表示出来。例如，(2－9)与(2－10)式把不可测量的量—熵的偏导数与物态方程的偏导数联系起来。

由于在热力学方法的应用中常常要用到麦氏关系，所以必须牢记。在不少热力学教材或参考书中，介绍了麦氏关系的各种记忆方法。这里也介绍一种简便的记忆方法。

(1) 把变量 S, p, T, V 依次排成如图示的位置，其中下行变量是自变量（在本图中是 V, T），按图中变量的位置关系，可直接写出一个麦氏关系式。注意，式中一侧分母中的独立变量在另一侧为恒量。

$$\begin{array}{|cc|}\hline S & p \\ V & T \\ \hline\end{array} \longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2-9}$$

(2) 将(1)图中的变量 S、T 的位置对角交叉置换一次（以 V，S 为自变量），并冠以一个负号，按变量位置关系写出一个麦氏关系式

$$-\begin{vmatrix} T & p \\ V & S \end{vmatrix} \longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \qquad (2-7)$$

(3) 将(1)图中的变量 p, V 的位置对角交叉置换一次(以 p, T 为自变量),并冠以一个负号,按变量位置关系写出一个麦氏关系

$$-\begin{vmatrix} S & V \\ p & T \end{vmatrix} \longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (2-10)$$

(4) 将(1)图中的变量 S, T 和 p, V 的位置同时对角交叉置换(以 S, p 为自变量),按变量位置关系写出一个麦氏关系

$$\begin{vmatrix} T & V \\ p & S \end{vmatrix} \longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \qquad (2-8)$$

在这种记忆方法中,只要记住四个变量 S, p, T, V 的第一个排列次序及交叉转换规则,就可写出四个麦氏关系。

2.1.3 TdS方程

熵是不能直接测量的量,把熵的全微分式中各自变量前的系数用可以测量的量表示的式子,叫做熵的标准全微分式。由熵的标准全微分式,可以分别得到以(T, V),(T, p)和(p, V)为自变量的三个 TdS 方程,它们分别称为 TdS 第一、第二和第三方程(见习题2-8):

$$T\mathrm{d}S(T, V) = C_V\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \qquad (2-11)$$

$$T\mathrm{d}S(T, p) = C_p\mathrm{d}T - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \qquad (2-12)$$

$$T\mathrm{d}S(p, V) = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V \qquad (2-13)$$

TdS 方程在热力学计算中很重要，由它可以求得熵的解析表达式，求得各种过程（特别是等温过程）中系统的熵变及吸取的热量，求得绝热过程的过程方程，且根据熵的全微分性质，可以求得一些重要的热力学关系式。

把 TdS 方程和热力学基本方程结合起来，容易求得内能和焓的全微分式。例如

$$dU(T,V) = TdS - pdV = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV \tag{2-14}$$

$$dH(T,p) = TdS + Vdp = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp \tag{2-15}$$

并由此可求得能态方程和焓态方程

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{2-16}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2-17}$$

2.1.4 热容量 C_p 和 C_V 之差 $C_p - C_V$ 及之比 C_p/C_V 的表示式

由 TdS 方程容易求得热容量 $C_p - C_V$ 的表示式

$$C_p - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]$$

$$= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2-18}$$

两热容量 C_p 和 C_V 之比为

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \tag{2-19}$$

式中 κ_T 和 κ_S 分别是等温压缩系数和绝热压缩系数。

2.2 具有单项功的一般系统的热力学关系式

以上我们讨论了具有单项功的静流体系统的热力学关系式，在这一套推证方法中，除了元功的特定形式为 $\mathrm{d}W = -p\mathrm{d}V$ 外，其它都为一般法则，与具体系统无关，所以这一套方法对所有单项功的简单系统都适用。

对于单项功为 $\mathrm{d}W = Y\mathrm{d}y$ 的一般系统，从基本方程 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + Y\mathrm{d}y$ 出发，通过变量置换引入系统的特性函数：

焓： $H = U - Yy$

自由能： $F = U - TS$

吉布斯函数： $G = U - TS - Yy = F - Yy$

再利用态函数的全微分性质，可导出相应的麦氏关系式和其它一些热力学关系式，这些结果列于表 2－2 中。表 2－2 中列出的结果，也可以利用变量对应关系

$$V \longrightarrow y, \qquad -p \longrightarrow Y \tag{1-20}$$

从表 2－1 的结果直接得到。

表 2－2

热力学函数	自然变量	热力学基本方程	偏微商公式
内能 U	S, y	$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + Y\mathrm{d}y$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_y, Y = \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_S$ (2－20)
焓 $H = U - Yy$	S, Y	$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - y\mathrm{d}Y$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_Y, y = -\left(\frac{\partial H}{\partial Y}\right)_S$ (2－21)
自由能 $F = U - TS$	T, y	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + Y\mathrm{d}y$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_y, Y = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_T$ (2－22)
吉布斯函数 $G = U - TS - Yy$	T, Y	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T - y\mathrm{d}Y$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_Y, y = -\left(\frac{\partial G}{\partial Y}\right)_T$ (2－23)

2.2.1 麦氏关系式

由于 dU, dH, dF, dG 是全微分，由完整微分条件可得麦氏关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_S = \left(\frac{\partial Y}{\partial S}\right)_y \qquad (2-20')$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_S = -\left(\frac{\partial y}{\partial S}\right)_Y \qquad (2-21')$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T = -\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y \qquad (2-22')$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T = \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y \qquad (2-23')$$

2.2.2 $T\mathrm{d}S$ 方程

分别以(T, y)、(T, Y)和(Y, y)为自变量的 $T\mathrm{d}S$ 第一、第二和第三方程为(见习题 2－14)

$$T\mathrm{d}S(T, y) = C_y \mathrm{d}T - T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y \mathrm{d}y \qquad (2-24)$$

$$T\mathrm{d}S(T, Y) = C_Y \mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y \mathrm{d}Y \qquad (2-25)$$

$$T\mathrm{d}S(Y, y) = C_y\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_y \mathrm{d}Y + C_Y\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_Y \mathrm{d}y \qquad (2-26)$$

以上三个方程，可以由(2－11)、(2－12)和(2－13)式经变量代换(1－20)式得到。

2.2.3 热容量 C_Y 和 C_y 之差的表示式

$$C_Y - C_y = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y\right]$$

$$= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y\right] = -T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y$$

同样，热容量之比 C_Y/C_y 的关系为

$$\frac{C_Y}{C_y}=\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y}=\frac{\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T}{\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T}=\frac{\left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right)_T}{\left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right)_S}$$

2.3 多变量闭合系统的热力学关系式

以上讨论了具有单项功的闭合系统的热力学平衡性质，对具有多种形式功的闭合系统，可将上面的讨论方法加以推广。若元功的表示式为 $dW=\sum_i Y_i dy_i$，则热力学基本方程为

$$dU=TdS+\sum_i Y_i dy_i \qquad (2-27)$$

通过变量置换，可以引入系统的特性函数，再利用态函数的全微分性质，可导出相应的麦氏关系和其它一些热力学关系式。

今以状态由温度 T 和两个外参量 y_1, y_2 以及对应的广义力 Y_1, Y_2 所描述的闭合系统为例，其元功表示式为 $dW=Y_1dy_1+Y_2dy_2$，热力学基本方程为

$$dU=TdS+Y_1dy_1+Y_2dy_2 \qquad (2-28)$$

引入吉布斯函数

$$G=U-TS-Y_1y_1-Y_2y_2 \qquad (2-29)$$

利用(2－28)式，可得吉布斯函数的全微分式为

$$dG=-SdT-y_1dY_1-y_2dY_2 \qquad (2-30)$$

由 dG 的全微分性质，可得

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial Y_2}\right)_{T,Y_1}=\left(\frac{\partial y_2}{\partial Y_1}\right)_{T,Y_2} \qquad (2-31)$$

讨论

(1) 对于具有体积膨胀功和极化功的电介质，$Y_1=-p, y_1=V, Y_2=E, y_2=P$，则有

$$dG = -SdT + Vdp - PdE \tag{2-32}$$

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{T,E} \tag{2-33}$$

(2) 对于具有体积膨胀功和磁化功的顺磁介质，$Y_1 = -p$，$y_1 = V$，$Y_2 = \mu_0\mathscr{H}$，$y_2 = M$，则有

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_0 Md\mathscr{H} \tag{2-34}$$

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \mathscr{H}}\right)_{T,p} = -\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,\mathscr{H}} \tag{2-35}$$

(3) 对于具有拉力功和磁化功的磁性棒，$Y_1 = F$，$y_1 = L$，$Y_2 = \mu_0\mathscr{H}$，$y_2 = M$，则有

$$dG = -SdT - LdF - \mu_0 Md\mathscr{H} \tag{2-36}$$

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial L}{\partial \mathscr{H}}\right)_{T,F} = \mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial F}\right)_{T,\mathscr{H}} \tag{2-37}$$

2.4 平衡辐射的热力学性质

考虑一个封闭的空腔，腔壁保持一定的温度 T。由于腔壁不断发射与吸收电磁波，经过一段时间后，空腔内的电磁辐射将与腔壁达到平衡，称为平衡辐射，具有共同的温度 T。

空腔内的辐射可以看作黑体辐射。空腔内辐射场的能量密度 u 和能量密度按频率的分布只取决于温度，与空腔的其它性质无关。

(1) 辐射场的能量密度 $u = aT^4$，其中 a 为常数。

(2) 辐射场压强 p 与能量密度 u 的关系是

$$p = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3}aT^4 \tag{2-38}$$

由上式可见，辐射场的压强只是温度的函数，与体积无关。

(3) 辐射场的内能

$$U = u \cdot V = aT^4 V \tag{2-39}$$

(4) 辐射场的熵

$$S = \frac{4}{3} aT^3 V \tag{2-40}$$

在可逆绝热过程中,辐射场的熵不变,因此,辐射场的绝热方程为

$$VT^3 = \text{常数}, \text{或 } pV^{4/3} = \text{常数} \tag{2-41}$$

(5) 辐射场的吉布斯函数 $G = U - TS + pV = 0$,辐射场的化学势 $\mu = 0$,这与光子气体中光子总数不守恒相联系。

(6) 辐射通量密度 J_u 是单位时间内通过单位面积向一侧辐射的总能量,它与辐射能量密度 u 的关系为

$$J_u = \frac{1}{4} cu = \frac{1}{4} caT^4 = \sigma T^4 \tag{2-42}$$

上式称为斯特藩 - 玻耳兹曼定律,$\sigma = \frac{1}{4} ac$ 是斯特藩常数。

2.5 热力学量导数间的变换

在热力学中往往用一个偏导数来描述一个物理效应。不同物理效应之间的关联,表现为不同偏导数之间的联系。这些偏导数或偏导数之间的关系,可以直接从热力学基本方程、热力学函数的偏微商、麦氏关系或 TdS 方程中求得。有时往往需要先利用数学上偏导数的一些运算关系(如倒置关系,链式关系,循环关系及复合导数的偏导数公式等)对热力学量的偏导数进行适当的变换,再利用热力学基本方程或 TdS 方程等去推求,也可以利用雅可比行列式进行导数变换运算。

在热力学理论及应用中常常要用到的一些偏导数关系有:

(1) 若 $x = x(y, z)$,则

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1} \quad \text{(倒置关系)} \tag{2-43}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad \text{(循环关系)} \tag{2-44}$$

(2) 若 $f(x,y)=f(z(x,y),y)$,则

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{(链式关系)} \tag{2-45}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad \text{(复合函数偏导数公式)} \tag{2-46}$$

建议读者熟记这些关系式。以上各式的详细推证及雅可比行列式的性质,可参阅[1],附录 A,第 429 页。

第二章　习题

2-1　证明$\dfrac{\partial(T,S)}{\partial(x,y)}=\dfrac{\partial(p,V)}{\partial(x,y)}$,其中 x,y 是任意两个独立变量,并由此导出四个麦克斯韦关系。

2-2　温度维持为 25℃,在 0 至 $1000p_n$ 之间,测得水的实验数据如下

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = (4.5\times10^{-3} + 1.4\times10^{-6}p)\quad \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

若在 25℃ 的恒温下将水从 $1p_n$ 加压至 $1000p_n$,求水的熵增和从外界吸收的热量。

2-3　试证明一个均匀物体在准静态等压过程中熵随体积的增减取决于等压下温度随体积的增减。

2-4　已知在体积保持不变时,一气体的压强正比于其绝对温度。试证明在温度保持不变时,该气体的熵随体积而增加。

2-5　试证明在相同的压强降落下,气体在准静态绝热膨胀过程中的温度降落大于在节流过程中的温度降落。

提示：证明$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S-\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H>0$

2-6 求证$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H<0,\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U>0$

2-7 利用自由能F和吉布斯函数G的定义式，证明下列方程：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T-V=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

2-8 (1) 对于具有单项功的静流体系统，证明TdS方程为

$$TdS(T,V)=C_V\mathrm{d}T+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}V$$

$$TdS(T,p)=C_p\mathrm{d}T-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}p$$

$$TdS(p,V)=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p+C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\mathrm{d}V$$

(2) 求内能和焓的全微分式：$\mathrm{d}U(T,V),\mathrm{d}H(T,p)$

(3) 求能态方程和焓态方程。

2-9 证明三个TdS方程可以写成如下形式

(1) $TdS=C_V\mathrm{d}T+\frac{\alpha T}{\kappa_T}\mathrm{d}V$

(2) $TdS=C_p\mathrm{d}T-V\alpha T\mathrm{d}p$

(3) $TdS=\frac{C_V\kappa_T}{\alpha}\mathrm{d}p+\frac{C_p}{\alpha V}\mathrm{d}V$

式中α是体胀系数，κ_T是等温压缩系数。

2-10 以α_S表示绝热膨胀系数，α表示定压膨胀系数，β_S表示绝热压强系数，β表示定容压强系数，即

$$\alpha_S=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S,\ \alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\beta_S = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S,\ \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

证明　$\frac{\alpha}{\alpha_S} = 1 - \gamma$，　$\frac{\beta}{\beta_S} = 1 - \frac{1}{\gamma}$

式中　$\gamma = C_p / C_V$

2－11　求证

(1) $\mathrm{d}U = C_V\left(\frac{\kappa_T}{\alpha}\right)\mathrm{d}p + \left(\frac{C_p}{\alpha} - pV\right)\frac{\mathrm{d}V}{V}$

(2) $\mathrm{d}H = \left(C_V\frac{\kappa_T}{\alpha} + V\right)\mathrm{d}p + \frac{C_p}{\alpha}\frac{\mathrm{d}V}{V}$

2－12　计算 1 摩尔范德瓦尔斯气体，当体积从 V_1 等温膨胀到 V_2 的过程中，内能的变化，熵的变化，自由能的变化，所吸收的热量和所作的功。

2－13　一气体的物态方程为

$$pV = nRT - \frac{1}{2}ap^2$$

其中 n、R 和 a 是常数。此气体经一等温过程，压强从 p_1 降至 p_2。试求气体吸收的热量。

2－14　(1) 对于只有单项功的一般系统($\mathrm{d}W = Y\mathrm{d}y$)，证明 TdS 方程为

$$TdS(T,y) = C_y\mathrm{d}T - T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y\mathrm{d}y$$

$$TdS(T,Y) = C_Y\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y\mathrm{d}Y$$

$$TdS(Y,y) = C_y\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_y\mathrm{d}Y + C_Y\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_Y\mathrm{d}y$$

(2) 求系统的能态方程和焓态方程。

2－15　已知 y 为广义坐标，Y 为对应的广义力，C_y 为广义坐标 y 保持恒定时系统的热容量，C_Y 为广义力 Y 保持恒定时的热容量。

(1) 试证 $C_Y - C_y = -T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y$

(2) 分别写出气体,电介质,磁介质和受拉力作用的均匀杆的上述表示式。

2-16 设 C_M 表示磁性材料在磁矩保持不变时的热容量,$C_{\mathscr{H}}$ 表示磁场强度不变时的热容量。证明在等温磁化率 χ_T 和绝热磁化率 χ_S 之间存在下列关系

$$\chi_S = \frac{C_M}{C_{\mathscr{H}}}\chi_T$$

设材料的体积变化可以忽略不计。

2-17 证明

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

并由此导出

$$C_V = C_V^0 + T\int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V$$

$$C_p = C_p^0 - T\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \mathrm{d}p$$

根据以上两式证明,理想气体定容热容量和定压热容量只是温度 T 的函数。

2-18 假设一气体的物态方程为

$$p = g(V)T + h(V),(g,h \text{ 为 } V \text{ 的任意函数})$$

证明该气体的定容热容量只是温度 T 的函数。

2-19 如果某种物质的体积与温度呈线性关系

$$V = a + bT$$

证明它的定压热容量 C_p 与压强无关。

2-20 试证明,范氏气体的定压热容量 C_p 不仅仅是温度的函数。

2－21 范氏气体的物态方程为

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

证明范氏气体的下列性质

(1) $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=0$

(2) $C_p-C_V=R\left[1-\frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}\right]^{-1}$

(3) 如果 C_V 是常数，证明范氏气体的绝热方程为

$$T(V-b)^{R/C_V}=\text{常数}$$

或

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{1+\frac{R}{C_V}}=\text{常数}$$

2－22 求范氏气体的焦－汤系数 $\mu=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$。

2－23 证明理想气体的摩尔自由能可以表示为

$$f=\int C_V\mathrm{d}T+u_0-T\int\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T-R\ln v-Ts_0$$

$$=-T\int\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int C_V\mathrm{d}T+u_0-Ts_0-R\ln v$$

2－24 求范氏气体的特性函数 f，并导出其它热力学函数。

2－25 一弹簧在恒温下的恢复力 X 与其伸长 x 成正比，即 $X=-Ax$。如果忽略弹簧的热膨胀，试证明弹簧的自由能 F、熵 S 和内能 U 的表达式分别为

$$F(T,x)=F(T,0)+\frac{1}{2}Ax^2$$

$$S(T,x)=S(T,0)-\frac{1}{2}x^2\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}$$

$$U(T,x)=U(T,0)+\frac{1}{2}\left(A-T\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}\right)x^2$$

2－26　承前习题 1－11 和 1－14。试求将理想弹性体等温可逆地由 L_0 拉长至 $2L_0$ 时所吸收的热量和内能的变化。

2－27　承 2－26 题。试求该弹性体在可逆绝热过程中温度随长度的变化。

2－28　X 射线衍射实验发现，橡皮带未被拉紧时具有无定型结构，当受张力而被拉伸时，具有晶形结构。这一事实表明橡皮带具有大的分子链。

（a）讨论橡皮带在等温过程中被拉伸时它的熵是增加还是减少；

（b）试证明它的线胀系数 $\alpha=\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F$ 是负的。

2－29　假设太阳是黑体，根据下列数据求太阳表面的温度。

单位时间内投射到地球大气层外单位面积上的太阳辐射能量为 $1.35\times10^3\mathrm{J\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}}$（该值称为太阳常数），太阳的半径为 $6.955\times10^8\mathrm{m}$，太阳与地球的平均距离为 $1.495\times10^{11}\mathrm{m}$。

2－30　试讨论以平衡辐射为工作物质的卡诺循环，计算其热效率。

2－31　试求单位体积内平衡辐射的 C_V，C_p 和 C_p-C_V。

2－32　已知超导体的磁感应强度 $B=\mu_0(\mathscr{H}+m)=0$，求证：

（1）C_m 与 m 无关，只是 T 的函数，其中 C_m 是在磁化强度 m 保持不变时的热容量。

（2）$U=\int C_m\mathrm{d}T-\frac{1}{2}\mu_0 m^2+U_0$

（3）$S=\int\frac{C_m}{T}\mathrm{d}T+S_0$

2－33　已知顺磁物质的磁化强度 m 为

$$m=\frac{C}{T}\mathscr{H}\quad\text{（居里定律）}$$

(1) 若维持物质的温度不变,使磁场由 0 增加至 $\mathscr{H}$,求磁化热;

(2) 证明该顺磁物质的热容量 C_m 及内能仅是温度 T 的函数。

2-34 试求遵从居里-外斯定律 $\chi=\frac{C}{T-T_c}$(T_c 是顺磁质的居里点)的物质的磁热效应 $\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S$

2-35 实验测得顺磁介质的磁化率 $\chi(T)$。如果忽略其体积变化,试求特性函数 $f(T,m)$,并导出内能和熵。

2-36 (1) 对电介质建立热力学基本方程,并证明

$$\left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{T,E}=-\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,p}$$

其中 P 为电矩,p 为压强,E 为电场强度,V 为介质体积,并说明等式的意义。

(2) 对电介质还可以证明如下公式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S=-\frac{T}{C_E}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$$

其中 C_E 为恒定电场下的热容量,S 为熵。

2-37 沿磁场 $\mathscr{H}$ 放置长度为 L 的棒,受到外面的拉力 F,对于等温可逆的磁化,将引起棒长的改变。由实验得知,当拉力足够大,场强足够弱时,磁矩可表为 $M=CL\mathscr{H}F$,式中 C 为常数。完成以下几个问题:

(1) 写出热力学基本方程,即内能的全微分式;

(2) 定义 $G=U-TS-FL-\mu_0 M\mathscr{H}$,证明

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \mathscr{H}}\right)_{T,F}=\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial F}\right)_{T,\mathscr{H}}$$

(3) 若磁场由 0 增至 $\mathscr{H}$,棒长之相对变化为

$$\frac{\Delta L}{L}=\frac{\mu_0 C}{2F^2}\mathscr{H}^2(\alpha F-1)$$

式中 $\alpha=\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_{T,\mathscr{H}}$ 是弹性系数,可认为与 $\mathscr{H}$ 无关。

2-38 实验表明,液体表面膜的表面张力系数 σ 只是温度 T 的函数 $\sigma=\sigma(T)$,σ 随着温度的降低而增大,试求:

(1) 当表面膜表面积由 A_i 可逆等温膨胀到 A_f 时,熵的变化;在此过程,表面膜是吸热还是放热?

(2) 表面膜在可逆绝热膨胀过程中温度随表面积的变化关系;温度是升高还是降低? 设定表面积热容量为 C_A。

习题答案

2-1 证 因为 x,y 是任意两个独立变量,我们可令 U,S,V 都为 x,y 的函数。由热力学基本方程

$$\mathrm{d}U(x,y)=T\mathrm{d}S(x,y)-p\mathrm{d}V(x,y)$$

$$=\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y-p\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y\right]\mathrm{d}x+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x-p\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x\right]\mathrm{d}y$$

由此得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y=\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y-p\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y\right] \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x=\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x-p\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x\right] \tag{2}$$

根据 $\mathrm{d}U(x,y)$ 是全微分的条件

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x\partial y}=\frac{\partial^2 U}{\partial y\partial x} \tag{3}$$

由(1)式和(2)式得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x-\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y$$

$$=\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x-\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y \tag{4}$$

即

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(x,y)}=\frac{\partial(p,V)}{\partial(x,y)} \tag{5}$$

令 $x=S,y=V$,代入(5)式得$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$;

令 $x=p,y=S$,代入(5)式得$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$;

令 $x=T,y=V$,代入(5)式得$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$;

令 $x=T,y=p$,代入(5)式得$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$。

说明 证明(5)式还可以有多种方法。例如,我们可把题给的$\frac{\partial(T,S)}{\partial(x,y)}=\frac{\partial(p,V)}{\partial(x,y)}$等价地写作

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)}=1\text{ 或}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V=1 \tag{6}$$

现在我们来证明(6)式成立。

在(6)式中的独立变量是 p,V,故 $U=U(p,V)$,$S=S(p,V)$。由热力学基本方程

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$$

$$=T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p-p\right]\mathrm{d}V \tag{7}$$

由于 $\mathrm{d}U$ 是全微分,利用 $\mathrm{d}U$ 的全微分条件,并注意到$\frac{\partial^2 S}{\partial p\partial V}=\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial p}$,则有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - 1$$

或

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = 1 \tag{6}$$

即

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = 1$$

2-2 解 (1)把题给的$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$写成

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = a + bp \tag{1}$$

式中 $a = 4.5\times10^{-3}$, $b = 1.4\times10^{-6}$

由麦氏关系式 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$,所以

$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = -\int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \tag{2}$$

$$= -\int_{p_1}^{p_2}(a + bp)\mathrm{d}p = a(p_2 - p_1) + \frac{b}{2}(p_2^2 - p_1^2) \tag{2'}$$

将 $p_1 = 1p_n$, $p_2 = 1000p_n$ 代入上式,可得

$$\Delta S = -0.527\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1} \tag{3}$$

(2)从外界吸收的热量

$$Q = T\Delta S = 298\times(-0.527) = -157\ \mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

说明 (2)式也可以从 $T\mathrm{d}S$ 第二方程得到

$$T\mathrm{d}S = C_p\mathrm{d}T - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}p$$

在等温过程中, $\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}p$ 。

2-3 解 等压过程中熵随体积的增减可以用偏导数$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$表示。等压下温度随体积的增减可以用偏导数$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$表

示。今研究两偏导数$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$和$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$的关系。

利用偏导数的链式关系，得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{T} C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

因为 $T>0, C_p>0$，所以$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$的符号与$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$的符号一致，即在准静态等压过程中熵 S 随体积 V 的增减取决于等压下温度随体积的增减。

2-4 证 已知$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = C(V)$，其中 $C(V)>0$，今要求证明 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T>0$。

由麦氏关系，知两偏导数$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$和$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$关系为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \text{由于} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V > 0,$$

所以$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T>0$，即在温度保持不变时，气体的熵随体积而增加。

2-5 证 气体在准静态绝热膨胀过程中的温度降落可用偏导数$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$表示；气体的节流过程是等焓过程，气体在节流过程中的温度降落由偏导数$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$表示。按提示，今要求证明

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0 \qquad (1)$$

若 $T=T(p,H), S=S(p,H)$，则

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H + \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

所以

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \tag{2}$$

由于 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$，且由热力学基本方程

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

可得 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$，所以由(2)式得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} > 0 \tag{3}$$

由于 $V>0, C_p>0$。

本题的结果表明，为了冷却气体，用准静态绝热膨胀的方法比节流过程为好，理由有两条：(1)每种气体都可用绝热膨胀的方法使它冷却下来；(2)温度降落较大。

2-6 证 本题涉及两个偏导数 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$，显然从热力学基本方程讨论比较方便。

由 $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$，令 $\mathrm{d}H=0$，得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0(\text{因为 } V>0, T>0)$$

由 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$，令 $\mathrm{d}U=0$，得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0(\text{因为 } p>0, T>0)$$

2-7 证 (a) 根据 $F=U-TS$ 及公式 $S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$，得

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

将上式在 T 不变下对 V 求导，并利用关系式 $p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T - T\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

上式即为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

（b）同样，根据 $G = U - TS + pV = H - TS$，及关系式 $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$，得

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

将上式在 T 不变下对 p 求导，并注意到 $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

即

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

说明 本题要证明的两个关系式即能态方程和焓态方程。证明能态方程和焓态方程的方法较多，从自由能 F 和吉布斯函数 G 的定义式证明比较简便。

2-8 证 （1）$T\mathrm{d}S$ 第一方程（以 T, V 为自变量）

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$\therefore \quad T\mathrm{d}S = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$= C_V \mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \qquad (1)$$

式中已利用了麦氏关系式：$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

$T\mathrm{d}S$ 第二方程（以 T, p 为自变量）

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

$$\therefore \qquad TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dP$$

$$= C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \qquad (2)$$

式中利用了麦氏关系式：$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

TdS 第三方程(以 p, V 为自变量)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV$$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

$$\therefore \qquad TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dP + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

$$= C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \qquad (3)$$

(2) 由热力学基本方程及 TdS 第一方程

$$dU(T,V) = TdS(T,V) - pdV$$

$$= C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV \qquad (4)$$

由热力学基本方程及 TdS 第二方程

$$dH(T,p) = TdS(T,p) + Vdp$$

$$= C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp \qquad (5)$$

(3) 由(4)式可得能态方程

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (6)$$

由(5)式可得焓态方程

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (7)$$

说明 同样，由热力学基本方程和 TdS 方程，可得

$$dU(T,p)=\left[C_p-p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dT-\left[p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T+T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp$$

$$dU(p,V)=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp+\left[C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p\right]dV$$

请注意与习题 1－29 结果的联系。

2－9 证 (1)TdS 第一方程为

$$TdS=C_V dT+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \tag{1}$$

利用循环关系式$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-1$,可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=-\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}=\frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}=\frac{\alpha}{\kappa_T} \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式,得

$$TdS=C_V dT+\frac{\alpha T}{\kappa_T}dV \tag{3}$$

(2)TdS 第二方程为

$$TdS=C_p dT-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$=C_p dT-TV\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp=C_p dT-TV\alpha dp \tag{4}$$

(3)TdS 第三方程为

$$TdS=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp+C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \tag{5}$$

由(2)式得$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=\frac{\kappa_T}{\alpha}$,且$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=\frac{1}{V\alpha}$

所以

$$TdS=\frac{C_V\kappa_T}{\alpha}dp+\frac{C_p}{V\alpha}dV \tag{5'}$$

2-10 证 由 $T\mathrm{d}S$ 第一方程,可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -C_V \Big/ T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{1}$$

由 $T\mathrm{d}S$ 第二方程,可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = C_p \Big/ T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2}$$

另外,由热容量之差方程(见(2-18)式)

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3}$$

$$\therefore \quad \frac{\alpha}{\alpha_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S} = -\frac{1}{C_V} T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$= -\frac{C_p - C_V}{C_V} = 1 - \gamma \tag{4}$$

在式中我们利用了(1)式和(3)式。

$$\text{又} \quad \frac{\beta}{\beta_S} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S} = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= \frac{C_p - C_V}{C_p} = 1 - \frac{1}{\gamma} \tag{5}$$

在式中我们利用了(2)式和(3)式。

2-11 证 由 $T\mathrm{d}S$ 第三方程

$$T\mathrm{d}S(p, V) = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V \tag{1}$$

将上式代入热力学基本方程,可得

$$\mathrm{d}U(p, V) = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

$$= C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \left[C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p\right]\mathrm{d}V \qquad (2)$$

$$\mathrm{d}H(p,V) = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

$$= C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V + \left[C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + V\right]\mathrm{d}p \qquad (3)$$

(1) 利用关系式$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1$,可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\kappa_T}{\alpha} \qquad (4)$$

将(4)式代入(2)式,并利用 α 和 κ_T 的定义式,得

$$\mathrm{d}U = C_V\left(\frac{\kappa_T}{\alpha}\right)\mathrm{d}p + \left(\frac{C_p}{\alpha} - pV\right)\frac{\mathrm{d}V}{V} \qquad (5)$$

(2) 将(4)式代入(3)式,得

$$\mathrm{d}H = \frac{C_p}{\alpha}\frac{\mathrm{d}V}{V} + \left(C_V\frac{\kappa_T}{\alpha} + V\right)\mathrm{d}p \qquad (6)$$

2-12 解 范氏方程可表为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \qquad (1)$$

所以

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \text{ 及 } T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V^2} \qquad (2)$$

(1) 由内能的全微分式

$$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T + \frac{a}{V^2}\mathrm{d}V \qquad (3)$$

当体积从 V_1 等温地膨胀到 V_2 时,内能的变化为

$$(\Delta U)_T = \int_{V_1}^{V_2}\frac{a}{V^2}\mathrm{d}V = \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \qquad (4)$$

(2) 由 $T\mathrm{d}S$ 第一方程

$$T\mathrm{d}S = C_V\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T + \frac{RT}{V-b}\mathrm{d}V$$

在体积从 V_1 等温地膨胀到 V_2 的过程中，熵的变化为

$$(\Delta S)_T = R\int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V-b} = R\ln\frac{V_2-b}{V_1-b} \tag{5}$$

(3) 由热力学基本方程 $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$，在体积从 V_1 等温地膨胀到 V_2 的过程中，自由能改变为

$$(\Delta F)_T = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V-b}\right)\mathrm{d}V$$

$$= \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} - RT\ln\frac{V_2-b}{V_1-b} \tag{6}$$

(6)式也可以从 $F = U - TS$ 求得，在等温过程中 $(\Delta F)_T = (\Delta U)_T - T(\Delta S)_T$，将(4)式和(5)式代入得(6)式。

(4) 在等温过程中吸收的热量 $\Delta Q = T\Delta S$，由(5)式得

$$Q = T(\Delta S)_T = RT\ln\frac{V_2-b}{V_1-b} \tag{7}$$

(5) 在等温膨胀过程中，气体所作的功为

$$-W = Q - \Delta U$$

$$= RT\ln\frac{V_2-b}{V_1-b} - \frac{a}{V_1} + \frac{a}{V_2} \tag{8}$$

或根据最大功原理，在可逆等温过程中系统所作的功等于自由能的减少，所以

$$-W = -(\Delta F)_T = RT\ln\frac{V_2-b}{V_1-b} - \frac{a}{V_1} + \frac{a}{V_2} \tag{8}$$

或者直接从 $-W = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$ 计算，也可以求出(8)式。

2-13 解 在可逆等温过程中气体吸收的热量为

$$Q = T(S_2 - S_1)$$

由 $T\mathrm{d}S$ 第二方程 $T\mathrm{d}S = C_p\mathrm{d}T - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$，可得在等温

过程中,系统吸收的热量为

$$Q = T(S_2 - S_1) = -T\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$$

$$= -nRT\int_{p_1}^{p_2}\frac{\mathrm{d}p}{p} = -nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

2-14 证 (1) 设 $S=S(T,y)$,则

$$T\mathrm{d}S(T,y) = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T\right]\mathrm{d}y$$

$$= C_y\mathrm{d}T - T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y \mathrm{d}y \qquad (1)$$

式中 $C_y = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y$,并利用了麦氏关系$\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T = -\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y$。

设 $S=S(T,Y)$,则

$$T\mathrm{d}S = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T \mathrm{d}Y\right]$$

$$= C_Y\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y \mathrm{d}Y \qquad (2)$$

式中 $C_Y = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y$,并利用麦氏关系$\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T = \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y$。

设 $S=S(y,Y)$,则

$$T\mathrm{d}S(y,Y) = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_Y \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_y \mathrm{d}Y\right]$$

$$= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_Y \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_y \mathrm{d}Y\right]$$

$$= C_Y\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_Y \mathrm{d}y + C_y\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_y \mathrm{d}Y \qquad (3)$$

(2) 由热力学基本方程 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + Y\mathrm{d}y$,得

$$\mathrm{d}U(T,y) = C_y\mathrm{d}T + \left[Y - T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y\right]\mathrm{d}y \qquad (4)$$

所以能态方程为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_T = Y - T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y \tag{5}$$

由热力学基本方程 $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - y\mathrm{d}Y$,得

$$\begin{aligned}\mathrm{d}H(T,Y) &= T\mathrm{d}S(T,Y) - y\mathrm{d}Y \\ &= C_Y\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y - y\right]\mathrm{d}Y \end{aligned} \tag{6}$$

所以焓态方程为

$$\left(\frac{\partial H}{\partial Y}\right)_T = T\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y - y \tag{7}$$

说明 以上证明的关系式,可以从静流体系统的相应公式作变量代换 $-p \to Y, V \to y$ 得到。

2-15 证 (1) 由元功表达式 $\mathrm{d}W = Y\mathrm{d}y$,及热力学基本方程 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + Y\mathrm{d}y$ 可得

$$\begin{aligned}T\mathrm{d}S &= \mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_y\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_T - Y\right]\mathrm{d}y \end{aligned} \tag{1}$$

因此

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y = C_y + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_T - Y\right]\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y$$

即

$$C_Y - C_y = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_T - Y\right]\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y \tag{2}$$

为求 $\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_T$,由(1)式得

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_y\mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_T - Y\right]\mathrm{d}y \tag{3}$$

由 dS 的全微分条件

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_y\right]_T = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_T - Y\right]\right\}_y$$

可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_T - Y = -T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y \tag{4}$$

将(4)式代入(2)式,得

$$C_Y - C_y = -T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y \tag{5}$$

(5)式也可以这样证:

$$C_Y - C_y = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y\right] \tag{6}$$

根据复合导数的偏导数公式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y$$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y - \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y \tag{7}$$

式中已利用麦氏关系$\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T = -\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y$,将(7)式代入(6)式即得(5)式。

(2) 对于气体,$\mathrm{d}W = -p\mathrm{d}V$,即 $Y = -p, y = V$,所以

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{8}$$

对于电介质,$\mathrm{d}W = E\mathrm{d}P$,即 $Y = E, y = P$,所以

$$C_E - C_P = -T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \tag{9}$$

对于顺磁介质,$\mathrm{d}W = \mu_0\mathscr{H}\mathrm{d}M$,即 $Y = \mu_0\mathscr{H}, y = M$,所以

$$C_{\mathscr{H}} - C_M = -T\mu_0\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \tag{10}$$

对于受拉力的均匀杆,$\mathrm{d}W = F\mathrm{d}L$,即 $Y = F, y = L$,所以

$$C_F - C_L = -T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F \tag{11}$$

说明 (4)式还可以从上题的(5)式直接得到。

2－16 证 本题可用多种方法求解。今用雅可比行列式求证。按定义

$$\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_S, \chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T$$

$$C_M = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M, \ C_{\mathscr{H}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}$$

所以

$$\frac{\chi_S}{\chi_T} = \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_S}{\left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T} = \frac{\frac{\partial(M,S)}{\partial(\mathscr{H},S)}}{\frac{\partial(M,T)}{\partial(\mathscr{H},T)}} = \frac{\frac{\partial(M,S)}{\partial(M,T)}}{\frac{\partial(\mathscr{H},S)}{\partial(\mathscr{H},T)}}$$

$$= \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}} = \frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}} = \frac{C_M}{C_{\mathscr{H}}}$$

本题亦可用磁介质系统的 $T\mathrm{d}S$ 第三方程求证：

$$T\mathrm{d}S = C_M\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_M \mathrm{d}\mathscr{H} + C_{\mathscr{H}}\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_{\mathscr{H}} \mathrm{d}M$$

由 $\mathrm{d}S=0$，得

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_S = -\frac{C_M\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_M}{C_{\mathscr{H}}\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_{\mathscr{H}}} = \frac{C_M}{C_{\mathscr{H}}}\left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T$$

即

$$\chi_S = \frac{C_M}{C_{\mathscr{H}}}\chi_T$$

2－17 证 (1) 由于 $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$，所以

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

$$= T\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]_V = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \qquad (1)$$

(1)式也可以从 $T\mathrm{d}S$ 第一方程证明：

$$T\mathrm{d}S = C_V\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$$

由于 dS 是全微分，所以

$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]_V = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$，即 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$

从 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 及能态方程 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$，也可证明(1)式成立。请读者自己证明。

(2) 由 $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$，得

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = T\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]_p$$

$$= -T\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \qquad (2)$$

(2)式也可以从 $T\mathrm{d}S$ 第二方程证明：

$$T\mathrm{d}S = C_p\mathrm{d}T - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$$

由 dS 的全微分条件，得

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_p = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_V$$

从 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 及焓态方程 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 也可证明(2)式，请读者自己证明。

(3) 在恒定温度下积分(1)式，得

$$C_V = C_V^0 + T\int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V \tag{3}$$

其中 C_V^0 是体积为 V_0 时的定容热容量。(3)式表明,只要测得在某一体积 V_0 下的定容热容量 C_V^0,则在任何体积下的定容热容量就可根据物态方程所给的 $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$ 而计算出来。

(4) 在恒定温度下积分(2)式,得

$$C_p = C_p^0 - T\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \mathrm{d}p \tag{4}$$

其中 C_p^0 是当压强为 p_0 时的定压热容量。(4)式表明,只要测得在某一压强 p_0 下的定压热容量 C_p^0,则在任何压强下的定压热容量都可根据物态方程所给的 $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$ 而计算出来。

(5) 将理想气体物态方程 $pV = RT$ 代入(1)式和(2)式,得 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0$,所以理想气体定容热量 C_V 和定压热容量 C_p 只是温度 T 的函数。

2-18 证 本题要求证明 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$。由于 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$,由物态方程 $p = g(V)T + h(V)$ 知 $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$,所以 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$,即 C_V 与 V 无关,只是 T 的函数。

说明 理想气体方程 $pV = RT$ 和范氏气体方程 $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$,都属于 $p = g(V)T + h(V)$ 类型,所以它们的 C_V 只是温度的函数:$C_V = C_V(T)$。

2－19　解　由 2－17 题知，$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$。若 $V=a+bT$，则 $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p=0$，所以

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0$$

因此该物质的定压热容量 C_p 与压强无关。

2－20　解　对于范氏气体，由范氏方程可得

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

$$= R^2 T\left[\frac{2av^{-3}-6abv^{-4}}{(p-av^{-2}+2abv^{-3})^3}\right]$$

所以范氏气体的定压热容量 C_p 不仅仅是温度 T 的函数，还与压强有关。

2－21　证　(1) 范氏方程 $\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$ 可以写成

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2} \tag{1}$$

由上式知 $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V=0$，所以

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0 \tag{2}$$

(2) 已知 $C_p-C_V=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

由范氏方程可得(可参阅习题 1－1)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{R}{V-b}\left[\frac{RT}{(V-b)^2}-\frac{2a}{V^3}\right]^{-1} \tag{3}$$

$$\therefore \qquad C_p - C_V = R\Big/\left[1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}\right] \tag{4}$$

(3) 由 $$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$= C_V dT + \frac{RT}{V-b} dV$$

当 C_V 为常数时,由上式积分得

$$S = C_V \ln T + R\ln(V-b) + S_0 \tag{5}$$

可逆绝热过程为等熵过程,由 $S=$常数得

$$T(V-b)^{R/C_V} = \text{常数} \tag{6}$$

另外,由范氏方程知 $T=\frac{1}{R}\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)$,代入上式得

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{\frac{R+C_V}{C_V}} = \text{常数} \tag{6'}$$

2-22 解 已知焦-汤系数

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \tag{1}$$

在 p 不变下对范氏方程求导,可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R(V-b)}{RT - \frac{2a}{V}\left(1-\frac{b}{V}\right)^2} \tag{2}$$

将上式代入(1)式,得

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left[\frac{RT(V-b)}{RT - \frac{2a}{V}\left(1-\frac{b}{V}\right)^2} - V\right] \tag{3}$$

对于 $p\to 0$ 的稀薄气体,(3)式中 a 和 b 的二次方项可以略去。于是

$$\mu \approx \frac{1}{C_p}\left[\frac{RT(V-b)}{RT - \frac{2a}{V}} - V\right]$$

$$= \frac{1}{C_p}\left[\frac{V-b}{1-\frac{2a}{VRT}} - V\right] \approx \frac{1}{C_p}\left[(V-b)\left(1+\frac{2a}{VRT}\right) - V\right]$$

$$\approx \frac{1}{C_p}\left[\frac{2a}{RT} - b\right] \tag{4}$$

显然，当 $a=0, b=0$ 时，$\mu=0$，这是理想气体的的预期结果。

2－23　证　气体的摩尔自由能为

$$f = u - Ts \tag{1}$$

式中 u 和 s 是理想气体的摩尔内能和摩尔熵。已知理想气体的摩尔内能和摩尔熵为

$$u = \int c_V \mathrm{d}T + u_0 \tag{2}$$

$$s = \int \frac{c_V \mathrm{d}T}{T} + R\ln v + s_0 \tag{3}$$

$$\therefore \qquad f = \int c_V \mathrm{d}T - T\int \frac{c_V \mathrm{d}T}{T} - RT\ln v + u_0 - Ts_0 \tag{4}$$

上式右边的前两项可以合并写成一项。在右边第二个积分中，令

$$x = \frac{1}{T},\ y = \int c_V \mathrm{d}T$$

并完成分部积分，得

$$\int \frac{c_V \mathrm{d}T}{T} = \int x\mathrm{d}y = xy - \int y\mathrm{d}x$$

$$= \frac{1}{T}\int c_V \mathrm{d}T + \int \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int c_V \mathrm{d}T$$

所以(4)式可表示成

$$f = -T\int \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int c_V \mathrm{d}T - R\ln v + u_0 - Ts_0 \tag{5}$$

2-24 解 由范氏气体方程

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

及公式 $p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$，可得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} \tag{1}$$

在 T 不变的情况下积分上式，得

$$f = -RT\ln(v-b) - \frac{a}{v} + \varphi(T) \tag{2}$$

其中 $\varphi(T)$是 T 的函数，可用如下的办法确定：当 $v\to\infty$时，范氏气体趋于理想气体。理想气体的自由能由上题(4)式给出

$$f_{理想} = \int c_V \mathrm{d}T - T\int \frac{c_V \mathrm{d}T}{T} - RT\ln v + u_0 - Ts_0 \tag{3}$$

在 $v\to\infty$时，由(2)式得

$$f = -RT\ln v + \varphi(T) \tag{2'}$$

比较(2′)与(3)式，可得

$$\varphi(T) = \int c_V \mathrm{d}T - T\int \frac{c_V \mathrm{d}T}{T} + u_0 - Ts_0 \tag{4}$$

将上式代入(2)式得

$$f = \int c_V \mathrm{d}T - T\int \frac{c_V}{T} dT - RT\ln(v-b) - \frac{a}{v} + u_0 - Ts_0 \tag{5}$$

或将前两项合并写成一项，得

$$f(T,v) = -T\int \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int c_V \mathrm{d}T - RT\ln(v-b) - \frac{a}{v} + u_0 - Ts_0 \tag{6}$$

范氏气体的摩尔熵和摩尔内能可从(5)式求得：

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = \int \frac{c_V \mathrm{d}T}{T} + R\ln(v-b) + s_0 \tag{7}$$

$$u = f + Ts = \int c_V \mathrm{d}T - \frac{a}{v} + u_0 \tag{8}$$

说明 本题的求解方法很多，这里给出的是其中之一。

2－25 证 在略去弹簧热膨胀的情况下，本题是具有单项功的简单系统。设作用在弹簧上的外力为 X_e，在准静态过程中，外力 X_e 是恢复力 X 的平衡力。因此外力作功为

$$\mathrm{d}W = X_e \mathrm{d}x = -X\mathrm{d}x \tag{1}$$

热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - X\mathrm{d}x \tag{2}$$

经勒让德变换后可得

$$\begin{aligned} \mathrm{d}F(T,x) &= -S\mathrm{d}T - X\mathrm{d}x \\ &= -S\mathrm{d}T + Ax\mathrm{d}x \end{aligned} \tag{3}$$

上式在固定温度下对 x 积分，得

$$F(T,x) = \frac{1}{2}Ax^2 + \varphi(T)$$

因此 $\varphi(T) = F(T,0)$，所以

$$F(T,x) = F(T,0) + \frac{1}{2}Ax^2 \tag{4}$$

以 T,x 为自变量的自由能 $F(T,x)$ 是特性函数，由它可以求出系统的内能和熵。

$$\begin{aligned} S(T,x) &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x = -\left(\frac{\partial F(T,0)}{\partial T}\right)_x - \frac{1}{2}x^2\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T} \\ &= S(T,0) - \frac{1}{2}x^2\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T} \end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned} U(T,x) &= F(T,x) + TS(T,x) \\ &= F(T,0) + \frac{1}{2}Ax^2 + TS(T,0) - \frac{1}{2}x^2 T\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T} \\ &= U(T,0) + \frac{1}{2}\left(A - T\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}\right)x^2 \end{aligned} \tag{6}$$

式中 $$U(T,0) = F(T,0) + TS(T,0)$$

2－26 解 已知弹性体的物态方程为

$$F = bT\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right) \tag{1}$$

当弹性体等温可逆地由 L_0 拉长至 $2L_0$ 时外界所作的功为

$$W = \int_{L_0}^{2L_0} F\mathrm{d}L = bT\int_{L_0}^{2L_0}\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right)\mathrm{d}L = bTL_0 \tag{2}$$

（a）为求弹性体等温可逆地由 L_0 拉长至 $2L_0$ 时所吸收的热量，我们利用 $T\mathrm{d}S$ 第二方程(见习题 2－14(2)式)

$$T\mathrm{d}S = C_F\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F\mathrm{d}F \tag{3}$$

在等温过程中吸收的热量是

$$Q = T\Delta S = \int T\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F\mathrm{d}F \tag{4}$$

把状态方程在 F 不变下对 T 求导，得

$$bT\left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3}\right)\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F = b\left(\frac{L_0^2}{L^2} - \frac{L}{L_0}\right) + bT\alpha_0\left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2}\right) \tag{5}$$

式中 $\alpha_0 = \frac{1}{L_0}\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}$，由(5)式可以求出 $\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F$。

另外，在 T 不变的情况下，由(1)式可求出

$$\mathrm{d}F = bT\left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3}\right)\mathrm{d}L \tag{6}$$

将(6)式及(5)式中的 $\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F$ 代入(4)式，得

$$Q = T\int_{L_0}^{2L_0}\left\{b\left(\frac{L_0^2}{L^2} - \frac{L}{L_0}\right) + bT\alpha_0\left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2}\right)\right\}\mathrm{d}L$$

$$= bT\int_{L_0}^{2L_0}\left\{[\alpha_0 T-1]\frac{L}{L_0}+[1+2\alpha_0 T]\frac{L_0^2}{L^2}\right\}\mathrm{d}L$$

$$= bTL_0\left[\frac{5}{2}\alpha_0 T-1\right] \tag{7}$$

(*b*) 按热力学第一定律,在此过程中系统内能的改变为

$$\Delta U = Q + W = \frac{5}{2}bT^2 L_0\alpha_0 \tag{8}$$

2－27　解　已知理想弹性体的物态方程为

$$F = bT\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}\right) \tag{1}$$

本题要求弹性体在可逆绝热过程中温度随长度的变化,即求$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_S$。

利用弹性体的 $T\mathrm{d}S$ 第一方程(见习题 2－14(1)式)

$$T\mathrm{d}S = C_L\mathrm{d}T - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L\mathrm{d}L \tag{2}$$

在可逆绝热过程中,有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \frac{T}{C_L}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \tag{3}$$

由物态方程(1)式,可得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = b\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}\right)+bT\left(-\frac{L}{L_0^2}-\frac{2L_0}{L^2}\right)\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}$$

$$= b\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}\right)-bT\alpha_0\left(\frac{L}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^2}\right) \tag{4}$$

将(4)式代入(3)式,得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \frac{bT}{C_L}\left[\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}\right)-\alpha_0 T\left(\frac{L}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^2}\right)\right] \tag{5}$$

说明　利用循环关系式$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S\left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L = -1$,及麦氏

关系$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L$，也可得到(3)式。

2-28 解 考虑在可逆弹性范围内的一长度为 L 的橡皮带。当两端受张力拉伸时，其长度将增加，横截面将减少。实验表明，在此过程中其体积基本上保持不变，可略去体积功。因此，外界对橡皮带所作的元功为

$$đW = F\mathrm{d}L \tag{1}$$

由热力学基本方程得

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + F\mathrm{d}L \tag{2}$$

(a) 根据熵的统计意义，熵是系统内部混乱度的量度。今知在等温地增大张力使橡皮带伸长的过程中，橡皮带从非晶型结构转变为晶型结构，即从混乱分布转到较规则的分布，混乱度减少，因而熵减少。用数学偏导数表示，即

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T<0 \tag{3}$$

(b) 对基本方程(2)进行变量代换，得

$$\mathrm{d}G(T,F)=-S\mathrm{d}T-L\mathrm{d}F \tag{4}$$

因此

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F=\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T \tag{5}$$

利用(3)式，可知$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F<0$。因此，橡皮带的线胀系数

$$\alpha=\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F<0 \tag{6}$$

2-29 解 按斯特藩－玻耳兹曼定律，辐射通量密度为

$$J_u=\sigma T^4 \tag{1}$$

其中 $\sigma=5.669\times10^{-8}\mathrm{W\cdot m^{-2}\cdot K^{-4}}$。

如果把太阳辐射看作黑体辐射，则单位时间内由太阳表面辐射出去的总能量为

$$J_u \times 4\pi R_{日}^2 = \sigma T^4 \times 4\pi R_{日}^2 \tag{2}$$

其中 $R_{日}$ 是太阳的半径。

另一方面，在以太阳与地球的平均距离 $R_{日地}$ 为半径的球面上，单位时间内接收到的总能量为

$$1.35 \times 10^3 \times 4\pi R_{日地}^2 \tag{3}$$

令(2)式与(3)式相等，得太阳表面的温度为

$$T = \left[\frac{1.35 \times 10^3 \times R_{日地}^2}{\sigma R_{日}^2}\right]^{1/4} \tag{4}$$

将 σ，$R_{日}$，$R_{日地}$ 值代入(4)式，可得 $T \approx 5760\text{K}$。

2－30　解　已知平衡辐射的熵为

$$S = \frac{4}{3} a T^3 V$$

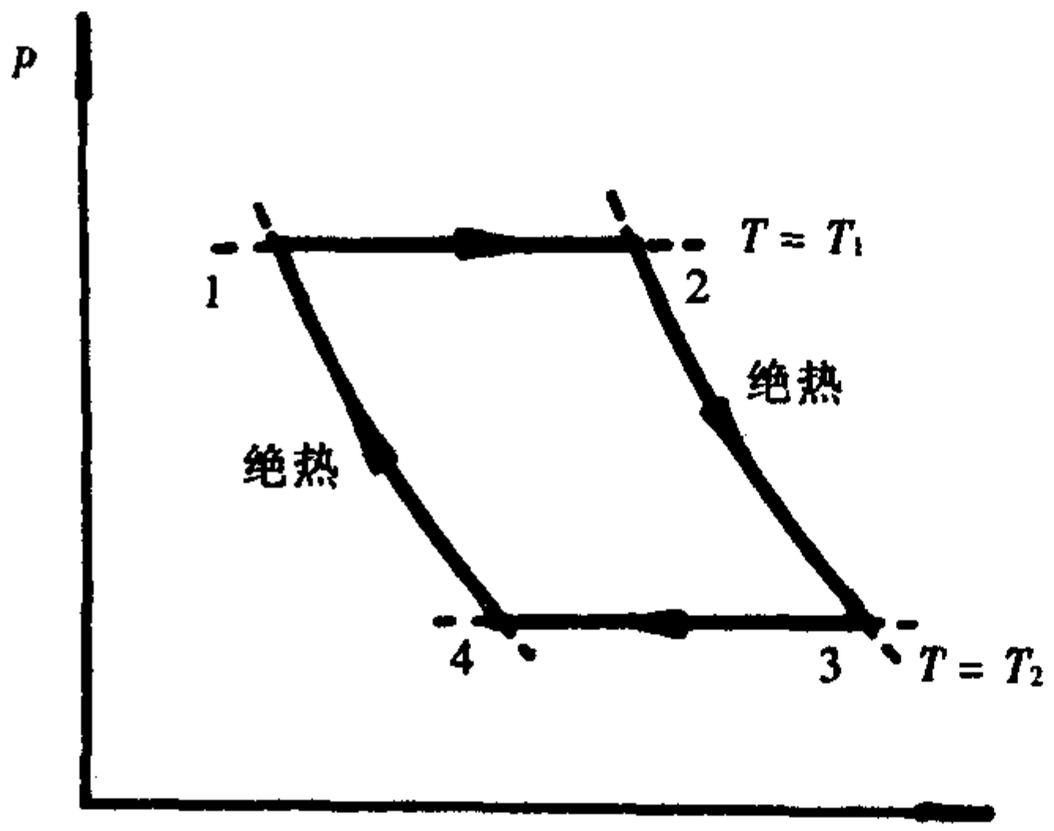

图 2－1

在可逆绝热过程中辐射场的熵不变，因此

$$T^3 V = \text{常数} \tag{1}$$

或

$$pV^{4/3} = \text{常数} \tag{1'}$$

由 $p = \frac{1}{3}u$ 及 $u = aT^4$ 得

$$p = \frac{1}{3} a T^4 \tag{2}$$

上式说明平衡辐射的压强与体积无关，可逆等温过程就是等压过程。

由两条等温线和两条绝热线组成的卡诺循环，如图 2－1 所示。图中 1→2，3→4 是等温线

(也是等压线),2→3,4→1 是绝热线。在等温过程 1→2 中,系统吸热 Q_1

$$Q_1 = T_1\Delta S_1 = \frac{4}{3}aT_1^4(V_2 - V_1)$$

在等温过程 3→4 中,系统放出热量 Q_2

$$Q_2 = T_2 \mid \Delta S_2 \mid = \frac{4}{3}aT_2^4(V_3 - V_4)$$

所以卡诺循环的效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2^4(V_3 - V_4)}{T_1^4(V_2 - V_1)} \tag{3}$$

因为状态 2 和 3 在同一条绝热线上,状态 4 和 1 在同一条绝热线上,所以

$$T_1^3 V_2 = T_2^3 V_3,\ T_1^3 V_1 = T_2^3 V_4 \tag{4}$$

将(4)式代入(3)式,得

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{5}$$

2-31 解 已知平衡辐射的内能密度为 $u = aT^4$,辐射场的内能和压强为

$$U = uV = aT^4 V \tag{1}$$

$$p = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3}aT^4 \tag{2}$$

所以单位体积平衡辐射的定容热容量为

$$C_V = 4aT^3 \tag{3}$$

对于平衡辐射,由(2)式可知,等压过程就是等温过程,所以 $C_p = C_T = \infty$,因为等温过程的热容量为无穷大。所以对于平衡辐射

$$C_p - C_V = \infty \tag{4}$$

2－32　解　已知超导体内的磁感应强度

$$B = \mu_0(\mathscr{H} + m) = 0$$

所以

$$\mathscr{H} = -m \tag{1}$$

由此可知，当超导体处于超导态时，磁场被排出，并且超导体具有理想的逆磁体性质(磁化率 $\chi = -1$)。

考虑单位体积的超导体，热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \mu_0\mathscr{H}\mathrm{d}m \tag{2}$$

由此可得($F = U - TS$)

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \mu_0\mathscr{H}\mathrm{d}m \tag{3}$$

由 $\mathrm{d}F$ 的全微分性质，可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T = -\left(\frac{\partial(\mu_0\mathscr{H})}{\partial T}\right)_m \tag{4}$$

由(1)式可知，$\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_m = 0$，所以

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T = 0 \tag{5}$$

(1) 证明 $\left(\frac{\partial C_m}{\partial m}\right)_T = 0$

因为 $C_m = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_m$，所以

$$\left(\frac{\partial C_m}{\partial m}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial m \partial T} = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T\right]_m = 0 \tag{6}$$

因此，C_m 与 m 无关，只是温度 T 的函数。

(2) 选 T, m 为独立参量，并考虑到 $\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T = 0$，由(2)式和(1)式

$$\begin{aligned}\mathrm{d}U &= T\mathrm{d}S + \mu_0\mathscr{H}\mathrm{d}m = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_m \mathrm{d}T - \mu_0 m\mathrm{d}m \\ &= C_m\mathrm{d}T - \mu_0 m\mathrm{d}m\end{aligned} \tag{7}$$

所以

$$U = \int C_m \mathrm{d}T - \frac{1}{2}\mu_0 m^2 + U_0 \tag{8}$$

(3) 同理

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_m \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T \mathrm{d}m = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_m \mathrm{d}T = \frac{1}{T}C_m \mathrm{d}T,$$

所以

$$S = \int \frac{C_m}{T}\mathrm{d}T + S_0 \tag{9}$$

2-33 解 (1) 磁介质的 $T\mathrm{d}S$ 第二方程为(习题 2-14(2)式)

$$T\mathrm{d}S = C_{\mathscr{H}}\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial(mV)}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}\mu_0 \mathrm{d}\mathscr{H}$$

$$= C_{\mathscr{H}}\mathrm{d}T - \frac{CV}{T}\mu_0 \mathscr{H}\mathrm{d}\mathscr{H} \tag{1}$$

若温度不变,使磁场由 0 增至 $\mathscr{H}$ 时,系统吸收的热量为

$$Q = T\Delta S = -\frac{CV}{T}\mu_0 \int_0^{\mathscr{H}} \mathscr{H}\mathrm{d}\mathscr{H} = -\frac{CV}{T}\frac{\mu_0 \mathscr{H}^2}{2} \tag{2}$$

(2) 本题讨论的磁介质是只有两个独立变量的简单系统。若选 T, m 为独立变量,则只需证明 $\left(\frac{\partial C_m}{\partial m}\right)_T = 0$ 及 $\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T = 0$。

磁介质的热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \mu_0 V\mathscr{H}\mathrm{d}m \tag{3}$$

或

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \mu_0 V\mathscr{H}\mathrm{d}m \tag{4}$$

由于 $\mathrm{d}F$ 是全微分,可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T = -\mu_0 V\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_m = -\mu_0 V\frac{m}{C} \tag{5}$$

在式中已用了磁介质的状态方程。

由于 $C_m = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_m$，所以

$$\left(\frac{\partial C_m}{\partial m}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial m \partial T} = T\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T\right]_m$$

将(5)式代入上式，得

$$\left(\frac{\partial C_m}{\partial m}\right)_T = 0 \tag{6}$$

另外，从(3)式我们得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T + \mu_0 V\mathscr{H}$$

$$= -T\mu_0 V\frac{m}{C} + T\mu_0 V\frac{m}{C} = 0 \tag{7}$$

其中我们利用了(5)式及居里定律。

因此该顺磁物质的热容量 C_m 及内能仅是温度 T 的函数。

思考 若顺磁物质的磁化强度遵从居里－外斯定律 $m = \frac{C}{T - T_C}\mathscr{H}$，请重复上面的计算。

2－34 解 磁热效应(绝热条件下磁场变化引起的温度变化)可以用偏导数 $\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S$ 表示。

如果忽略磁介质的体积变化，则 $\mathrm{d}W = \mu_0\mathscr{H}\mathrm{d}M$，磁介质的热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \mu_0\mathscr{H}\mathrm{d}M \tag{1}$$

引入吉布斯函数 $G = U - TS - \mu_0\mathscr{H}M$，则 G 的全微分为

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T - \mu_0 M\mathrm{d}\mathscr{H} \tag{2}$$

由 $\mathrm{d}G$ 的完整微分条件得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = \mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \tag{3}$$

所以

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\mathscr{H}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T \cdot \frac{T}{C_{\mathscr{H}}}$$

$$= -\frac{\mu_0 T}{C_{\mathscr{H}}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \tag{4}$$

由居里－外斯定律，可得

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} = -\frac{C\mathscr{H}}{(T - T_C)^2} \tag{5}$$

所以

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S = \frac{\mu_0 T}{C_{\mathscr{H}}} \frac{C\mathscr{H}}{(T - T_C)^2} \tag{6}$$

由于上式右方为正，所以它表明绝热去磁可以产生降温效应。又由(6)式可见，磁热效应在接近居里点时是很大的，这在实验中也观察到了。

说明 表示磁热效应的(4)式也可以这样求得。引入磁介质的焓 $H = U - \mu_0 \mathscr{H} M$，则焓的全微分为

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - \mu_0 M \mathrm{d}\mathscr{H} \tag{7}$$

由焓的完整微分条件可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S = -\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{\mathscr{H}} \tag{8}$$

但

$$\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{\mathscr{H}} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\mathscr{H}} = \frac{T}{C_{\mathscr{H}}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \tag{9}$$

将(9)式代入(8)式，即得(4)式。

(4)式也可以由 $T\mathrm{d}S$ 第二方程求得，见习题 2－14。

2－35 解 当忽略体积变化时，单位体积的磁化功为

$$\mathrm{d}W = \mu_0 \mathscr{H} \mathrm{d}m = \mu_0 \frac{m}{\chi} \mathrm{d}m, (\because m = \chi \mathscr{H})。$$

顺磁介质的热力学基本方程为

$$\mathrm{d}f(T,m) = -S\mathrm{d}T + \frac{\mu_0}{\chi}m\mathrm{d}m \tag{1}$$

在固定温度下上式对 m 求积分,得

$$f(T,m) = \frac{1}{2}\mu_0\frac{m^2}{\chi} + C(T)$$

$$= \frac{1}{2\chi}\mu_0 m^2 + f(T,0) \tag{2}$$

由于 $f(T,m)$是磁介质的特性函数,所以

$$s(T,m) = -\left(\frac{\partial f(T,m)}{\partial T}\right)_m = -\left(\frac{\partial f(T,0)}{\partial T}\right)_m + \frac{\mu_0 m^2}{2}\frac{1}{\chi^2}\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}T}$$

$$= s(T,0) + \frac{\mu_0 m^2}{2\chi^2}\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}T} \tag{3}$$

$$u(T,m) = f(T,m) + Ts(T,m)$$

$$u(T,m) = \frac{\mu_0 m^2}{2\chi} + \frac{\mu_0 m^2}{2\chi^2}T\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}T} + u(T,0) \tag{4}$$

式中 $u(T,0) = f(T,0) + Ts(T,0)$

2-36 解 (1) 设电介质处在强度为 E 的电场中,当计及极化功和介质体积变化时外界所作的功,则

$$\mathrm{d}W = E\mathrm{d}P - p\mathrm{d}V \tag{1}$$

式中 P 为电矩。系统的热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + E\mathrm{d}P - p\mathrm{d}V \tag{2}$$

因为要证明的公式中自变量为 p,T,E,故对(2)式进行变量代换,为此引入吉布斯函数

$$G = U - TS + pV - EP \tag{3}$$

由(3)式和(2)式得 G 的全微分式为

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p - P\mathrm{d}E \tag{4}$$

由于 $\mathrm{d}G$ 是全微分,由上式得

$$\left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{T,E} = -\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,p} \tag{5}$$

上式左方表示压电效应,右方表示电致伸缩现象,上式表示这两种现象间的联系。

(2) 当忽略电介质的体积变化时,电介质是只有极化功($\mathrm{d}W = E\mathrm{d}P$)的简单系统,热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + E\mathrm{d}P \tag{6}$$

引入系统的焓 $H = U - EP$,则焓的全微分为

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}E \tag{7}$$

由 $\mathrm{d}H$ 的全微分条件,得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_E = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_E$$

即

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S = -\frac{T}{C_E}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \tag{8}$$

式中 $C_E = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E$ 是 E 不变时的热容量。

(8)式还可以这样证明。利用电介质系统的 $T\mathrm{d}S$ 第二方程(习题 2-14(2)式)

$$T\mathrm{d}S = C_E\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \mathrm{d}E \tag{9}$$

由上式可得(令 $\mathrm{d}S=0$)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S = -\frac{T}{C_E}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \tag{8}$$

2-37 解 当磁介质在磁场中被磁化又受力外力 F 的拉伸时,外界对系统所作的元功为

$$\mathrm{d}W = \mu_0 \mathscr{H}\mathrm{d}M + F\mathrm{d}L \tag{1}$$

(1) 热力学基本方程为

$$dU = TdS + \mu_0 \mathscr{H} dM + FdL \tag{2}$$

(2) 对上式进行独立变量的置换,为此引入吉布斯函数

$$G = U - TS - FL - \mu_0 \mathscr{H} dM \tag{3}$$

利用(3)式和(2)式,可得 G 的全微分式

$$dG = -SdT - LdF - \mu_0 M d\mathscr{H} \tag{4}$$

由 dG 的全微分条件,得

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \mathscr{H}}\right)_{T,F} = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial F}\right)_{T,\mathscr{H}} \tag{5}$$

(3) 由于 $M = CL\mathscr{H}/F$,所以

$$\left(\frac{\partial M}{\partial F}\right)_{T,\mathscr{H}} = C\mathscr{H}\left[\frac{1}{F}\left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_{T,\mathscr{H}} - L\frac{1}{F^2}\right] = C\mathscr{H}L\left[\frac{\alpha}{F} - \frac{1}{F^2}\right] \tag{6}$$

由(5)式和(6)式,可得当磁场由 0 增至 $\mathscr{H}$ 时棒之相对伸长量。由于(6)式中的弹性系数 α 可看作与 $\mathscr{H}$ 无关,所以

$$\frac{dL}{L} = \mu_0 C\mathscr{H}\left[\frac{\alpha}{F} - \frac{1}{F^2}\right] d\mathscr{H} \tag{7}$$

积分上式(在恒温和恒定拉力下求积分)

$$\int_L^{L+\Delta L} \frac{dL}{L} = \int_0^{\mathscr{H}} \mu_0 C\mathscr{H}\left[\frac{\alpha}{F} - \frac{1}{F^2}\right] d\mathscr{H}$$

得

$$\ln\left(\frac{L+\Delta L}{L}\right) = \frac{1}{2}\mu_0 C\mathscr{H}^2\left(\frac{\alpha}{F} - \frac{1}{F^2}\right) \tag{8}$$

因为 $L \gg \Delta L$,$\ln\left(\frac{L+\Delta L}{L}\right) \approx \frac{\Delta L}{L}$,由(8)式得

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\mu_0 C\mathscr{H}^2}{2F^2}(\alpha F - 1) \tag{9}$$

2-38 解 (1) 表面系统的元功为 $dW = \sigma dA$,所以

$$dF = -SdT + \sigma dA \tag{1}$$

由于 dF 是全微分,得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A = -\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} \tag{2}$$

将(2)式在 T 不变下对 A 积分,得

$$(\Delta S)_T = -\int_{A_i}^{A_f} \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}A = -\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}\int_{A_i}^{A_f} \mathrm{d}A$$

$$= -\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}(A_f - A_i) \tag{3}$$

由题意知 $A_f - A_i > 0, \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} < 0$,所以 $(\Delta S)_T > 0$;从而

$$Q = T(\Delta S)_T > 0 \tag{4}$$

即表面在等温膨胀过程中要吸热。

(2) 由热力学基本方程

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \sigma\mathrm{d}A$$

得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_A = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_A$$

$$= \frac{T}{C_A}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} \tag{5}$$

因为 $T > 0, C_A > 0$ 及 $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} < 0$,所以 $\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S < 0$ (6)

即在可逆绝热膨胀过程中温度要降低。

第三章　单元系的相变

3.1　热动平衡判据

3.1.1　熵判据

一个系统在内能和体积不变的情形下，对各种可能的变动，平衡态的熵最大。

3.1.2　自由能判据

一个系统在温度和体积不变的情形下，对各种可能的变动，平衡态的自由能最小。

3.1.3　吉布斯函数判据

一个系统在温度和压强不变的情形下，对各种可能的变动，平衡态的吉布斯函数最小。

除了上述三个基本的平衡判据外，还有内能判据，焓判据等等。常用平衡判据的性质见表 3－1。

表 3－1

特性函数	独立变量	平衡判据	适用条件
熵 S	U,V	$\delta S=0,\delta^2 S<0$	$\Delta U=0,\Delta V=0$
自由能 F	T,V	$\delta F=0,\delta^2 F>0$	$\Delta T=0,\Delta V=0$
吉布斯函数 G	T,p	$\delta G=0,\delta^2 G>0$	$\Delta T=0,\Delta p=0$
内能 U	S,V	$\delta U=0,\delta^2 U>0$	$\Delta S=0,\Delta V=0$
焓 H	S,p	$\delta H=0,\delta^2 H>0$	$\Delta S=0,\Delta p=0$

说明：在平衡判据中，特性函数的一级微变等于零给出平衡条件，二级微变大于（或小于）零给出平衡的稳定性条件。

3.1.4 平衡条件和平衡的稳定性条件

假设一个闭合的均匀系统与具有恒定温度 T_0 和恒定压强 p_0 的热源接触，两者可以通过功与热量的方式交换能量。系统与热源合起来构成一个孤立系统。其平衡态与总熵的极大值相对应。利用熵判据，由 $\delta S_{总}=0$，可以求出系统与热源的平衡条件为

$$T = T_0, p = p_0 \tag{3-1}$$

此式表明，系统与热源达平衡的条件是具有相同的温度与压强。

由 $\delta^2 S_{总}<0$，可以求出系统平衡的稳定性条件

$$C_V > 0 \text{ 及} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \tag{3-2}$$

其中 $C_V>0$ 是热稳定性条件，$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$（或 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0$）是力学稳定性条件。

如果平衡的稳定性条件(3-2)式不满足，则均匀系不能保持在稳定的平衡态。

说明 在一个孤立的均匀系统内部任意选出一个小部分作为研究的子系统，其余部分作为与子系统互作用的“热源”，则子系统与“热源”的平衡条件及平衡的稳定性条件由(3-1)式和(3-2)式给出。

3.2 单元开系的热力学基本方程

开系(单元)的热力学基本方程见表 3-2。

表 3-2

特性函数	自然变量	热力学基本方程
内能 U	S, V, n	$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n$ (3-3)
焓 $H = U + pV$	S, p, n	$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n$ (3-4)
自由能 $F = U - TS$	T, V, n	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n$ (3-5)
吉布斯函数 $G = U - TS + pV$	T, p, n	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n$ (3-6)
巨热力学势 $J = F - G = -pV$	T, μ, n	$\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - n\mathrm{d}\mu$ (3-7)
熵 S	U, V, n	$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}n$ (3-8)

说明 1 变量 S, p, T, V, μ 及 n 等由热力学函数的一级偏微商给出。由(3-3)式—(3-8)式可分别得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{n,V} = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p, \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \mu \quad (3-3')$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} = T, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} = V, \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} = \mu \quad (3-4')$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} = -S, \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} = -p, \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \mu \quad (3-5')$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V, \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu \quad (3-6')$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S, \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p, \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -n \quad (3-7')$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} = \frac{p}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (3-8')$$

说明 2 由于 U, H, F, G, J, S 等都是态函数，根据 $\mathrm{d}U$，

dH, dF, dG, dJ, dS 的全微分性质，可以求出相应的麦氏关系，例如由(3－5)和(3－6)式可以分别求得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}, \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V},$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{T,V} \tag{3-9}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}, \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p},$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} \tag{3-9'}$$

说明 3 可以将热力学基本方程(3－3)式一般地表示为下列形式

$$dU = \sum_i Y_i dy_i \tag{3-10}$$

其中 y_i 是热力学广义坐标(例如 S, V, n, M 等)，Y_i 是其相应的广义力(例如 $T, -p, \mu, \mu_0\mathscr{H}$ 等)。

3.3 单元系的复相平衡条件和平衡的稳定性条件

考虑一个单元两相系，用 α 和 β 表示两个相。若该系统是孤立系，则可以由熵判据求出单元复相系达到平衡所要满足的平衡条件及平衡的稳定性条件。

3.3.1 单元复相系的平衡条件

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta \quad \text{(热平衡条件)} \\ p^\alpha &= p^\beta \quad \text{(力平衡条件)} \\ \mu^\alpha &= \mu^\beta \quad \text{(相平衡条件)} \end{aligned} \tag{3-11}$$

上式表示，整个系统要达到平衡时，两相的温度、压强和化学势必须分别相等。

说明 若两相的分界面为曲面，且设表面是曲面的液体为 α 相，包围这液体的另一相为 β 相，则当曲面是半径为 r 的球面时，两相的力学平衡条件为

$$p^{\alpha} - p^{\beta} = \frac{2\sigma}{r} \tag{3-12}$$

式中 σ 为液体的表面张力。

3.3.2 单元复相系平衡的稳定性条件

$$C_V > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0, \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,p} > 0 \tag{3-13}$$

式中 $C_V > 0$ 是热平衡的稳定性条件；$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0$ 是力学平衡的稳定性条件；$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,p} > 0$ 是相平衡的稳定性条件。

两相平衡时每一相都要满足(3－13)式。

3.4 单元复相系的平衡性质

3.4.1 一级相变的基本方程——克拉贝龙方程

设 1 摩尔物质由 α 相转变到 β 相，两相平衡曲线的斜率由下式给出

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{(s^{\beta} - s^{\alpha})}{(v^{\beta} - v^{\alpha})} = \frac{L}{T(v^{\beta} - v^{\alpha})} \tag{3-14}$$

上式称为克拉贝龙方程，式中 v^{α}、v^{β} 分别是物质在 α 相和 β 相的摩尔体积；s^{α} 和 s^{β} 分别是物质在 α 相和 β 相的摩尔熵。$L = T(s^{\beta} - s^{\alpha})$ 是一摩尔物质从 α 相转变到 β 相所吸收的相变潜热。

3.4.2 相变潜热

1 摩尔物质从 α 相转变到 β 相，在等温等压下所吸收的热量

称为相变潜热。潜热只出现在一级相变中，相变潜热可表示为

$$L = T(s^{\beta} - s^{\alpha}) = h^{\beta} - h^{\alpha} \qquad (3-15)$$

其中 h^{β} 和 h^{α} 是 1 摩尔物质在 α 相和 β 相的焓。

物质在三相点有 3 种潜热，就是汽化热 $L_{\beta\alpha}$，熔解热 $L_{\alpha\gamma}$ 和升华热 $L_{\beta\gamma}$，它们间的关系是

$$L_{\beta\gamma} = L_{\beta\alpha} + L_{\alpha\gamma} \qquad (3-16)$$

一般说来，潜热是温度的函数。潜热随温度的变化关系为(见习题 3－11)。

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} = C_p^{\beta} - C_p^{\alpha} + \frac{L}{T} - \left[\left(\frac{\partial v^{\beta}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T}\right)_p\right]\frac{L}{v^{\beta} - v^{\alpha}} \qquad (3-17)$$

3.4.3 两相平衡摩尔热容量

在维持 β 相与 α 相两相平衡的条件下，1 摩尔 β 相物质温度升高 1K 所吸收的热量，称为 β 相的两相平衡摩尔热容量，用 C_{α}^{β} 表示。

两相平衡摩尔热容量与定压摩尔热容量之间的关系是(习题 3－10)

$$C_{\alpha}^{\beta} = C_p^{\beta} - \frac{1}{v^{\beta} - v^{\alpha}}\left(\frac{\partial v^{\beta}}{\partial T}\right)_p \qquad (3-18)$$

3.4.4 饱和蒸汽压

物质的气相和它的液相或固相平衡时的蒸汽压称为饱和蒸汽压。饱和蒸汽压与温度的依赖关系 $p = p(T)$，称为蒸汽压方程。

大多数物质的气、液两相平衡的蒸汽压方程具有下列形式

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C\ln T \qquad (3-19)$$

上式称为基尔霍夫方程。

3.4.5 二级相变

一般说来,物质第 n 级相变的特点是,相变时两相的化学势及其一级直至$(n-1)$级的偏导数连续,但化学势的 n 级偏导数存在突变。

其中,一级相变的特征是,化学势连续,但化学势的一级偏导数不连续,即体积和熵存在突变,吸收相变潜热。

二级相变的特点是,相变时两相的化学势及其一级偏导数连续,但化学势的二级偏导数有突变(定压热容量,等温压缩系数及体胀系数有突变)。

二级相变中,在相变点压强随温度变化的斜率公式为(习题3-19)

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}&=\frac{\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)}-\kappa_T^{(1)}}\\ \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}&=\frac{C_p^{(2)}-C_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)})}\end{aligned}\tag{3-20}$$

上式称为爱伦费斯特方程。

3.4.6 临界态

人们把二级以上的相变统称为连续相变。连续相变的相变点称为临界点,其温度用 T_c 表示。连续相变在相变点两相的化学势和化学势的一级偏导数相等。因此,不但 T,p,μ,s 和 v 在相变点连续,而且 u,h 和 f 也是连续的。

对于气、液相变,在临界态两相的比容相等,两相的其它差别也不再存在,物质处在液、气不分的状态。在临界点,温度(T_c)和压强(p_C)满足方程

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c}=0,\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c}=0\tag{3-21}$$

第三章　习题

3－1　试由熵判据推证热动平衡的稳定性条件：

$$C_V > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$

3－2　试由内能判据推证热动平衡的稳定性条件。

3－3　试由 $C_V>0$ 及 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$ 证明 $C_p>0$ 及 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S<0$。

3－4　试用吉布斯函数判据讨论均匀系统平衡的稳定性条件。

3－5　试用上题求得的均匀系平衡的稳定性表达式

$$\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V > 0$$

求均匀系在各种条件下稳定性的具体条件。

3－6　试讨论平衡辐射的稳定性问题。①

3－7　求证(1) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{V,T}$

(2) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p}$

3－8　试由 TdS 第一方程求一级相变的克拉贝龙方程，已知 TdS 第一方程为

$$T\mathrm{dS}(T,V) = C_V\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$$

3－9　两相共存时，两相系统的定压热容量 $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$，体胀

---

① 参阅[9]，225—226 页。

系数 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，和等温压缩系数 $\kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 均趋于无穷。试加以证明。

3－10 以 C_a^β 表示在维持 β 相与 α 相两相平衡的条件下 1 摩尔 β 相物质温度升高 1K 所吸收的热量，称为 β 相的两相平衡摩尔热容量。试证明

$$C_a^\beta=C_p^\beta-\frac{L}{v^\beta-v^a}\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p$$

如果 β 相是蒸汽，可看作理想气体，α 相是凝聚相，上式可简化为

$$C_a^\beta=C_p^\beta-\frac{L}{T}$$

并说明为什么饱和蒸汽的热容量有可能是负的。

3－11 试证明，相变潜热随温度的变化率为

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}=C_p^\beta-C_p^a+\frac{L}{T}-\left[\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial v^a}{\partial T}\right)_p\right]\frac{L}{v^\beta-v^a}$$

如果 β 相是气相，α 相是凝聚相，试证明上式可简化为

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}=C_p^\beta-C_p^a$$

3－12 试根据关系式 $\frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{RT^2}$，利用上题的结果计及潜热 L 是温度的函数，但假设温度的变化范围不大，定压热容量可以看作常数，证明蒸汽压方程可以表为

$$\ln p=A-\frac{B}{T}+C\ln T$$

3－13 蒸汽与液相达到平衡。以 $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}$ 表示在维持两相平衡的条件下，蒸汽体积随温度的变化率。试证明蒸汽的两相平衡膨胀系数为

$$\frac{1}{v}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{T}\left(1-\frac{L}{RT}\right)$$

3－14 均匀物质处在 A 相时与处在 B 相时的自由能 F_A 与 F_B 为 T, V 的函数，如图 3－1 所示。说明为什么能处于相平衡的两个状态在 F_A 与 F_B（给定温度）曲线的公切线上。

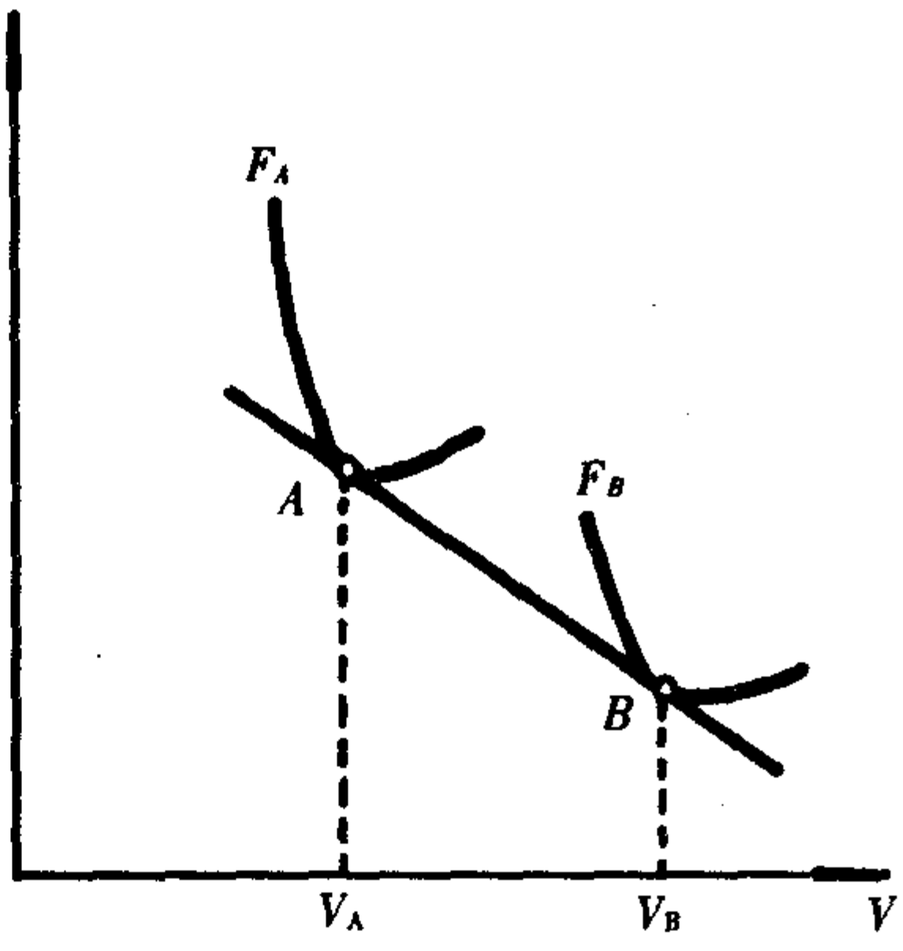

图 3－1

3－15 已知 $p-V$ 图上的等温线如图 3－2 所示。

试证明，C 点液态和 G 点气态分别比 D 点、E 点气－液两相共存态的稳定性要差，并由此说明图上曲线的物理意义。

3－16 将范氏气体在不同温度下的等温线的极大点 N 与极小点 J 联起来，可以得一条曲线 NCJ，如图 3－3 所示。试证明这条曲线的方程为

$$pv^3 = a(v - 2b)$$

并说明这条曲线划分出来的三个区域Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ的含义。

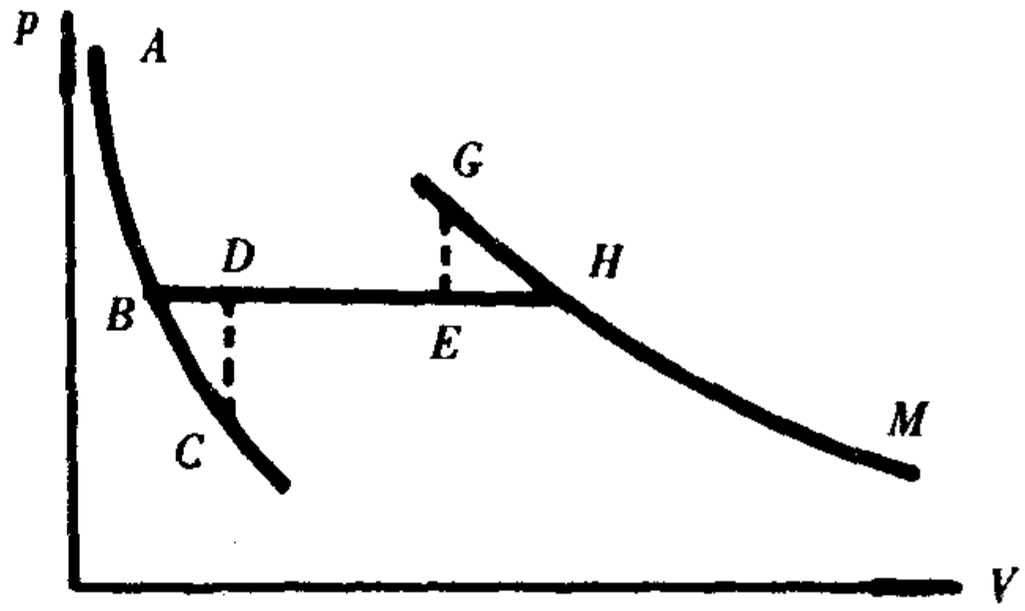

图 3－2

3－17 在低温范围内，在定量上符合较好的气态方程是迭特里奇第一方程

$$p(v - b) = RTe^{-a/RTv}$$

试求迭特里奇方程的临界温度 T_c，临界压强 p_c 和临界体积 v_c，并求出临界系数 $\delta = \dfrac{RT_c}{p_c v_c}$ 值。

3－18　证明半径为 r 的肥皂泡的内压与外压之差为 $\frac{4\sigma}{r}$。

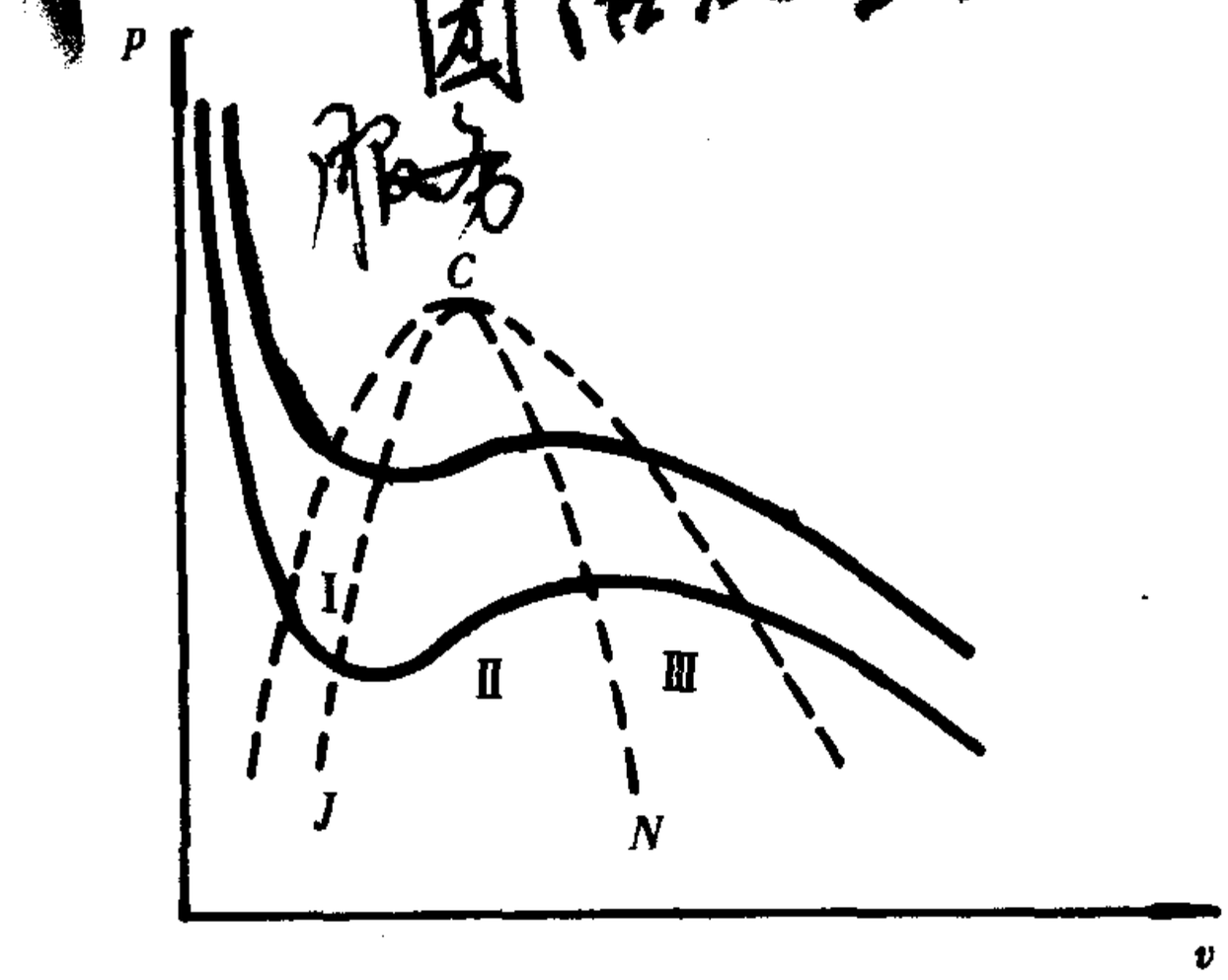

图 3－3

3－19　证明爱伦费斯特公式

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)}-\kappa_T^{(1)}}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{C_p^{(2)}-C_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)})}$$

3－20　试证明，在临界点汽化热为零。

3－21　试证明，在处于临界态的介质中声速为零。

第三章　习题解答

3－1　解　熵判据为 $\delta S=0,\delta^2 S<0$。其中，由 $\delta S=0$ 给出平衡条件，由 $\delta^2 S<0$ 给出平衡的稳定性条件。

今已知(见[1](3.1.12)式，第 110 页)

$$\delta^2 S = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V (\delta U)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)\delta U \delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U (\delta V)^2\right] < 0 \tag{1}$$

由热力学基本方程 $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$,可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T},\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} \tag{2}$$

$$\therefore \quad \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V (\delta U)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)\delta U \delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U (\delta V)^2\right]$$

$$= \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \delta U + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)\delta V\right]\delta U$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U \delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)\delta U\right]\delta V$$

$$= \left\{\left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V\right]_V \delta U + \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V\right]_U \delta V\right\}\delta U$$

$$+ \left\{\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U\right]_U \delta V + \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U\right]_V \delta U\right\}\delta V$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{1}{T}\right)\delta U + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right)\delta V\right]\delta U$$

$$+ \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{p}{T}\right)\delta V + \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{p}{T}\right)\delta U\right]\delta V$$

$$= \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\delta U + \Delta\left(\frac{p}{T}\right)\delta V \tag{3}$$

所以(1)式可以表为

$$\delta^2 S = \frac{1}{2}\left\{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\delta U + \Delta\left(\frac{p}{T}\right)\delta V\right\} < 0 \tag{4}$$

今选 T, V 为独立变量,则

$$\delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \delta V = C_V \delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \delta V \tag{5}$$

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right)_V\delta T+\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right)_T\delta V=-\frac{1}{T^2}\delta T \tag{6}$$

$$\begin{aligned}\Delta\left(\frac{p}{T}\right)&=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)_V\delta T+\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{p}{T}\right)_T\delta V\\&=\frac{1}{T^2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\delta T+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\delta V\\&=\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\delta T+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\delta V\end{aligned} \tag{7}$$

其中已利用了能态方程$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$。

将(5)、(6)和(7)式代入(4)式,经化简后得

$$\delta^2S=-\frac{C_V}{2T^2}(\delta T)^2+\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T(\delta V)^2<0 \tag{8}$$

由于$(\delta T)^2>0,(\delta V)^2>0$,且 δT 和 δV 是相互独立的虚变动,所以由(8)式得

$$C_V>0,\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0 \tag{9}$$

说明 由(1)式推证(9)式的另一方法是根据二次型的性质来证。由于(1)式中 $\delta^2S<0$,即 δ^2S 是半负定的二次型。按线性代数可知,此二次型的系数应满足如下的条件

$$\left(\frac{\partial^2S}{\partial U^2}\right)_V<0 \tag{10}$$

$$\left(\frac{\partial^2S}{\partial U\partial V}\right)^2-\left(\frac{\partial^2S}{\partial U^2}\right)_V\left(\frac{\partial^2S}{\partial V^2}\right)_U<0 \tag{11}$$

因

$$\left(\frac{\partial^2S}{\partial U^2}\right)_V=\left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_V=-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V=-\frac{1}{T^2C_V}$$

故(10)式即为

$$C_V>0 \tag{12}$$

不等式(11)可以写成

$$\frac{\partial\left(\frac{\partial S}{\partial U}\frac{\partial S}{\partial V}\right)}{\partial(V,U)}=\frac{\partial\left(\frac{1}{T},\frac{p}{T}\right)}{\partial(V,U)}=\frac{\partial\left(\frac{1}{T},\frac{p}{T}\right)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,U)}$$

$$=-\frac{\partial\left(\frac{1}{T},\frac{p}{T}\right)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,U)}=\frac{1}{C_V T^3}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$$

即

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0 \tag{13}$$

3-2 解 假定系统粒子数不变,以 S 和 V 为独立变量,则 $U=U(S,V)$。按内能判据,由 $\delta U=0$ 给出平衡条件;由 $\delta^2 U>0$ 给出平衡的稳定性条件,即

$$\delta^2 U=\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V(\delta S)^2+2\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\delta S\delta V\right.$$

$$\left.\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S(\delta V)^2\right]>0 \tag{1}$$

由热力学基本方程,得$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=T,\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=-p$。

所以

$$\delta T=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\delta S+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\delta V$$

$$=\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V\delta S+\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)\delta V$$

$$(\delta T)^2=\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V^2(\delta S)^2+2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V\delta V\delta S$$

$$+\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)^2(\delta V)^2 \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式,得

$$\delta^2 U = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}(\delta T)^2 + \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \frac{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}\right](\delta V)^2\right\} > 0 \tag{3}$$

由于 δT 和 δV 是独立的虚变动，且$(\delta T)^2 > 0, (\delta V)^2 > 0$，因此由(3)式得

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V > 0 \tag{4}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \frac{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} > 0 \tag{5}$$

注意到$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$，所以(4)式要求

$$\frac{T}{C_V} > 0, \text{即 } C_V > 0 \tag{6}$$

利用雅可比行列式的运算规则，并注意到(4)式，不等式(5)可以表为

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = \frac{\partial\left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right]}{\partial(S, V)}$$

$$= -\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} = -\frac{\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$$

$$= -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \tag{7}$$

由于 $C_V > 0$，所以(7)式要求

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \text{ 或 } \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0 \tag{8}$$

条件(6)式和(8)式是平衡的稳定条件。

说明 1　按二次式正定性要求，由(1)式 $\delta^2 U>0$，直接可得出(4)式和(5)式。

说明 2　在粒子数 N 可变的情况下，以 (V,S,N) 为独立变量，(1)式成为

$$\delta^2 U=\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N}(\delta S)^2+\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N}(\delta V)^2\right.$$
$$+\left(\frac{\partial^2 U}{\partial N^2}\right)_{V,S}(\delta N)^2+2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)\delta S\delta V+2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial N}\right)\delta S\delta N$$
$$\left.+2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial N}\right)\delta V\delta N\right]>0 \tag{9}$$

可用推导(3)式的同样方法，将(9)式的二次型化为平方和，可得

$$\delta^2 U=\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N}}(\delta T)^2-\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}}(\delta p)^2\right.$$
$$\left.+\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,p}(\delta N)^2\right\}>0 \tag{10}$$

由于 $\delta T,\delta p$ 和 δN 都是独立的变动，且 $(\delta T)^2,(\delta p)^2$ 和 $(\delta N)^2$ 都大于零，所以由(10)式得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N}=\frac{T}{C_V}>0,\text{即 } C_V>0 \tag{11}$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}=\frac{1}{V\kappa_T}>0,\text{即}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}<0\text{ 或 }\kappa_T>0 \tag{12}$$

及

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,p}>0 \tag{13}$$

3－3　证　(1) 已知

$$C_p-C_V=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{VT\alpha^2}{\kappa_T} \tag{1}$$

式中 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$。

由稳定性条件 $C_V>0$ 及 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T<0$ $(\kappa_T>0)$，从(1)式可知 $C_p - C_V>0$，所以

$$C_p > C_V > 0 \tag{2}$$

(2) 由 $T\mathrm{d}S$ 第三方程

$$T\mathrm{d}S = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V$$

可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{3}$$

由于 $C_p>C_V>0$ 及 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$，由(3)式可知

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0 \tag{4}$$

(3)式亦可从循环关系证明：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$$

$$= -\frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

3－4 解 现在研究在恒定压强下处于温度为 T 的热源中的封闭系统。这种系统平衡稳定性的普遍条件是它的吉布斯函数 $G = U - TS + pV$ 为最小，即在 p 和 T 给定时，如果系统的状态参量 S 和 V(广义坐标)发生不大的自发改变时，系统的吉布斯函数增加，即 $\Delta G = G_1 - G>0$，或

$$U_1 - U - T(S_1 - S) + p(V_1 - V) > 0 \tag{1}$$

则该系统的状态是稳定的。式中 U 是该系统初始平衡态的内能，U_1 是非平衡态的内能，它等于状态参量为 V_1，S_1，维持系统平衡

态的其它广义力为 p_1，T_1 时平衡态的内能值。

同样，在 p_1 和 T_1 给定时，状态参量为 V_1，S_1 的系统平衡态是稳定的，如果当这些状态参量发生不大的自发改变时，下述条件(类似于(1)式)成立

$$U - U_1 - T_1(S - S_1) + p_1(V - V_1) > 0 \tag{2}$$

将不等式(1)和(2)相加，得到均匀系两个接近的稳定态各参量之差的下述关系式

$$\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V > 0 \tag{3}$$

式中 $\Delta T = T_1 - T$，$\Delta S = S_1 - S$，$\Delta p = p_1 - p$，$\Delta V = V_1 - V$。

由(3)式可以得到单相系在各种条件下稳定性的具体条件。先在 T(广义坐标 S 的共轭力)固定时用 $(\Delta V)^2$ 除(3)式，再在 p(广义坐标 V 的共轭力)固定时用 $(\Delta S)^2$ 除(3)式，即可得

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta V}\right)_T < 0, \left(\frac{\Delta T}{\Delta S}\right)_p > 0 \tag{4}$$

这就是说，对于均匀系的稳定平衡态，在和其它广义坐标共轭的热力学力不变时，发生任何小的改变，满足下述热力学不等式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \text{ 和} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0 \tag{5}$$

因而，在稳定平衡态 $C_p > 0$。

现在，先在广义坐标 S 固定时用 $(\Delta V)^2$ 除不等式(3)，然后在广义坐标 V 固定时用 $(\Delta S)^2$ 除(3)式，可得

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta V}\right)_S < 0, \left(\frac{\Delta T}{\Delta S}\right)_V > 0 \tag{6}$$

这意味着，对于均匀系的稳定平衡态，每一广义坐标在其它坐标不变时发生的任何小的改变，下述不等式成立

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0 \text{ 和} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \tag{7}$$

因此，在稳定平衡态 $C_V > 0$。

当满足稳定性条件(5)式和(7)式时,均匀系处在稳定平衡态。

说明 本题的分析讨论请参阅参考书目[9],第 126－128 页。

3－5 解 上题已从表达式

$$\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V > 0 \tag{1}$$

求出了稳定性条件。本题再从另一途径求出均匀系在各种条件下稳定性的具体条件。

(1) 以 T,V 为独立变量,则

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{1}{T}C_V\Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V$$

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

将上两式代入(1)式,得

$$\frac{1}{T}C_V(\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 > 0 \tag{2}$$

由于 ΔT 和 ΔV 是独立微变,且$(\Delta T)^2>0,(\Delta V)^2>0$,故

$$C_V > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \tag{3}$$

(2) 以 S,p 为独立变量,则

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p = \frac{T}{C_p}\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p$$

将上两式代入(1)式,得

$$\frac{T}{C_p}(\Delta S)^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 > 0 \tag{4}$$

由于 ΔS 和 Δp 是独立微变,故由上式得

$$\frac{T}{C_p} > 0 \text{ 即 } C_p > 0 \text{ 及} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S < 0 \tag{5}$$

(3)以 T,p 为独立变量,则

$$\Delta S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\Delta T+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\Delta p=\frac{C_p}{T}\Delta T-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\Delta p$$

$$\Delta V=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\Delta T+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\Delta p$$

将上两式代入(1)式,得

$$\frac{C_p}{T}(\Delta T)^2-2\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\Delta T\Delta p-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T(\Delta p)^2>0 \qquad (6)$$

由二次式正定性要求,可得

$$\frac{C_p}{T}>0 \text{ 即 } C_p>0 \text{ 及}\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2<0 \qquad (7)$$

(3)式、(5)式和(7)式分别给出三组平衡稳定性条件。

3-6 解 对于平衡辐射,已知辐射压强为

$$p=\frac{1}{3}aT^4 \qquad (1)$$

辐射的绝热过程方程为

$$pV^{4/3}=\text{恒量或 } VT^3=\text{恒量} \qquad (2)$$

由(1)式可知,辐射压强 p 只是温度 T 的函数,与体积 V 无关。因此变量 p 和 T 不是独立的。由(1)式可知$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=0$ 及 $C_p=\infty,\frac{T}{C_p}=0$。但这并不意味着,对于辐射,稳定性条件

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0 \text{ 和}\frac{T}{C_p}>0 \qquad (3)$$

被破坏。因为$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T,\frac{T}{C_p}$不能表征辐射的稳定性。这是因为稳定性条件(3)式是在均匀封闭系统上得到的,这种系统不和周围介质交换粒子,而平衡辐射是粒子数可变的系统,类似于和液体处于平

衡的蒸汽。正是由于这个原因，也象液－汽二相系统一样，辐射的参量 T 和 p 是不独立的，因此 $C_p=\infty$，且$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=0$。因而稳定性条件(3)式不能用于平衡辐射。对于平衡辐射也不能直接用稳定性条件$\frac{T}{C_v}>0$，因为在体积不变时，传给辐射的热量与腔壁发射光子相联系。

因为在辐射绝热膨胀时，辐射和它的周围的白壁不交换粒子[①②]，所以平衡辐射的稳定性可用绝热系数$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s$ 描述，即由

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s<0 \tag{4}$$

来描述。由辐射的绝热过程方程(2)式，容易证实辐射的这个稳定性条件是满足的。因为由(2)式可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s=-\frac{4}{3}\frac{p}{V}=-\frac{4aT^4}{9V}<0 \tag{5}$$

3－7　证　(1) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}=-\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}$

由上式中两个偏导数可知，其独立变量为(T,V,n)，所以我们可以由独立变量为(T,V,n)的热力学基本方程(3－5)式

$$\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V+\mu\mathrm{d}n \tag{1}$$

出发来证明。由于 $\mathrm{d}F$ 是全微分，按完整微分条件，由(1)式得

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}=-\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} \tag{2}$$

(2) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n}=\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p}$

---

① 如果物体反射投射到它上面的所有辐射，我们称这种物体为白体或镜体。

② 参阅习题 8－5。

我们由独立变量为(T,p,n)的热力学基本方程(3-6)式

$$\mathrm{d}G = -\mathrm{S}\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n \tag{3}$$

来证明,由 $\mathrm{d}G$ 的全微分条件,得

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} \tag{4}$$

3-8 解 当1摩尔物质可逆等温和等压地从 α 相转变为 β 相时,各个不同的 p 和 T 遵循的关系是:p 只是 T 的函数,与 V 无关,因此,$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$。这样,由 $T\mathrm{d}S$ 第一方程积分可得出

$$T(s^\beta - s^\alpha) = T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}(v^\beta - v^\alpha) \tag{1}$$

由于 $T(s^\beta - s^\alpha) = L$ (相变潜热),所以

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} = \frac{L}{T(v^\beta - v^\alpha)} \tag{2}$$

上式就是克拉贝龙方程,它适用于任何在恒定 T 和 p 下发生的一级相变。

3-9 证 当一级相变两相共存时(二级相变不会有两相共存),转变出现在恒定的 T 和 p。这时,当 p 为常数时,则 $\mathrm{d}T=0$;当 T 为常数时,则 $\mathrm{d}p=0$。因此,相变期间两相混合物的 C_p,α,κ_T 均趋于无限大,即

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \to \infty$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \to \infty$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \to \infty$$

3-10 证 (1) C_α^β 是保持与 α 相平衡的情况下 β 相的摩尔热容量,即在保持两相平衡不受破坏、温度升高 1K 时平衡相变所

需的热量。在这种情形下,压力和体积必须随温度变化。由于

$$C_a^\beta = T\frac{\mathrm{d}s^\beta}{\mathrm{d}T} \tag{1}$$

其中

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{C_p}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式,并利用克拉贝龙方程,得

$$C_a^\beta = C_p^\beta - T\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = C_p^\beta - \left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p \frac{L}{v^\beta - v^\alpha} \tag{3}$$

(2) 若 β 相是蒸汽,并可看作理想气体,α 相是凝聚相,则(3)式可以简化。因为 $v^\beta \gg v^\alpha$,且 $pv^\beta = RT$,所以(3)式可表为

$$C_a^\beta \approx C_p^\beta - \left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p \frac{L}{v^\beta} \approx C_p^\beta - \frac{L}{T} \tag{4}$$

(3) 为什么饱和蒸汽的热容量可以是负的,分析饱和蒸汽的性质就不难理解这一点。饱和蒸汽的密度随温度增加,因此,若 1 摩尔物质在温度为 T 时的饱和状态具有体积 v,当温度升高为 $T+\Delta T$ 时,体积在定压下增加 Δv,如果吸收热量 ΔQ,则 $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$ 为定压热容量。因 $(T+\Delta T, v+\Delta v)$ 态与 (T, v) 态具有相同的压强,所以 $(T+\Delta T, v+\Delta v)$ 态不是饱和的。若要成为饱和态,应等温地压缩气体,使其压力达到与 $T+\Delta T$ 相对应的饱和蒸汽压。此时外界必须对饱和蒸汽作功,在温度不变的条件下,饱和蒸汽必须将一定的热量 $\Delta Q'$ 传给外界,于是饱和蒸汽的平衡热容量为 $\frac{\Delta Q - \Delta Q'}{\Delta T}$,如果 $\Delta Q' > \Delta Q$,则饱和蒸汽的平衡热容量为负。

3-11 证 (1) 相变潜热

$$L = T(s^\beta - s^\alpha) = h^\beta - h^\alpha$$

$$\therefore \quad \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}h^\beta}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}h^\alpha}{\mathrm{d}T} \tag{1}$$

由于

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}T}\right)_p+\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \tag{2}$$

及 $$\left(\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}T}\right)_p=C_p,\left(\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}p}\right)_T=v-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \text{(焓态方程)} \tag{3}$$

将(2)式和(3)式代入(1)式,并利用克拉贝龙方程,得

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}&=C_p^\beta-C_p^\alpha+\left[\left(\frac{\partial h^\beta}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial h^\alpha}{\partial p}\right)_T\right]\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\\&=C_p^\beta-C_p^\alpha+\left[v^\beta-T\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p-v^\alpha+T\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\frac{L}{T(v^\beta-v^\alpha)}\\&=C_p^\beta-C_p^\alpha+\frac{L}{T}-\left[\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\frac{L}{v^\beta-v^\alpha}\end{aligned} \tag{4}$$

(2) 若 β 相为蒸汽,α 相为凝聚相,则 $v^\beta\gg v^\alpha$,$pv^\beta=RT$,$\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p=\frac{R}{p}$,所以

$$\left[\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\frac{L}{v^\beta-v^\alpha}\approx\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p\cdot\frac{L}{v^\beta}=\frac{L}{T}$$

$$\therefore\quad \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}\approx C_p^\beta-C_p^\alpha \tag{5}$$

3-12 证 由上题结果知$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}=C_p^\beta-C_p^\alpha$,若温度变化范围不大,定压热容量可以看作为常数,则由上式可得

$$L=L_0+(C_p^\beta-C_p^\alpha)T \tag{1}$$

另一方面,克拉贝龙方程为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{T(v^\beta-v^\alpha)} \tag{2}$$

若 α 相为凝聚相,β 相为蒸汽,且可看作为理想气体,则 $v^\beta\gg v^\alpha$,且 $pv^\beta=RT$,由(2)式可得

$$\frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{RT^2} \tag{3}$$

将(1)式代入(3)式,得

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}=\frac{L}{RT^2}\mathrm{d}T=\frac{L_0+(C_p^\beta-C_p^\alpha)T}{RT^2}\mathrm{d}T$$

$$=\frac{L_0}{R}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}+\frac{C_p^\beta-C_p^\alpha}{R}\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$\therefore\qquad \ln p=\left(\frac{C_p^\beta-C_p^\alpha}{R}\right)\ln T-\frac{L_0}{R}\frac{1}{T}+A \tag{4}$$

上式可以写成

$$\ln p=A-\frac{B}{T}+C\ln T \tag{5}$$

3－13　证　本题要求在蒸汽和液体保持平衡的情况下，确定饱和蒸汽的体积随温度的变化，即求 $v=v(p,T)$ 沿着相平衡曲线 $p=p(T)$ 随温度的变化率 $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}\right)_{p(T)}$。因为

$$\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}\right)_{p(T)}=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{p(T)} \tag{1}$$

把蒸汽看作理想气体，$pv=RT$，所以

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p=\frac{R}{p},\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T=-\frac{RT}{p^2}=-\frac{v}{p} \tag{2}$$

又按克拉贝龙方程

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{p(T)}=\frac{L}{T(v^\beta-v^\alpha)}\approx\frac{L}{Tv} \tag{3}$$

将(2)式和(3)式代入(1)式，可得蒸汽的两相平衡膨胀系数为

$$\frac{1}{v}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{T}\left(1-\frac{L}{RT}\right) \tag{4}$$

3－14　证　当 A、B 所代表的两相能处于两相平衡，则两相有相同的温度 T 和压强 p。因为 $p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$（就是给定 T 下曲线 $F(V)$ 的负斜率），所以必有

$$p=-\frac{\partial F_A}{\partial V}=-\frac{\partial F_B}{\partial V} \tag{1}$$

因而处于相平衡的两个态必定在 $F-V$ 图上有相同的斜率。又因为两相处于平衡时，有 $G_A = G_B$（每摩尔的量），所以有

$$F_A + pV_A = F_B + pV_B$$

$$\therefore \quad p = -\frac{F_A - F_B}{V_A - V_B} \tag{2}$$

(1)式和(2)式表明，能处于两相平衡的两个态 A 与 B 在 F_A 与 F_B 曲线的公切线上，如图 3－1 所示。

3－15 解 C、D、E、G 都在等温线上，温度为 T，且 D 和 C 的体积相同，G 和 E 的体积相同。状态 C、D、E、G 都满足平衡的稳定性条件，故都为稳定平衡态。但可以证明 $F_D < F_C$，$F_E < F_G$，所以 C 点的液态和 G 点的气态分别比 D 点和 E 点气－液两相共存态的稳定性差。

今证明如下。

根据最大功原理，可逆等温过程系统所作的功等于自由能的减少：

$$F_B - F_D = \int_B^D p\mathrm{d}V, \text{即 } F_D = F_B - \int_B^D p\mathrm{d}V \tag{1}$$

$$F_B - F_C = \int_B^C p\mathrm{d}V, \text{即 } F_C = F_B - \int_B^C p\mathrm{d}V \tag{2}$$

由图中可以看出，$\int_B^D p\mathrm{d}V > \int_B^C p\mathrm{d}V$，所以

$$F_D < F_C$$

同理，

$$F_E - F_H = \int_E^H p\mathrm{d}V \tag{3}$$

$$F_G - F_H = \int_G^H p\mathrm{d}V \tag{4}$$

由于 $\int_G^H p\mathrm{d}V > \int_E^H p\mathrm{d}V$，所以 $F_G > F_E$

可见在 BC 线上及 GH 线上各点为亚稳态，而 BH 线上各点为稳定平衡态。曲线 BC 和 GH 分别相应于过热液体和过饱和蒸汽。

3－16　证　(1) 由范氏方程 $\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$，得

$$p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2} \tag{1}$$

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T=-\frac{RT}{(v-b)^2}+\frac{2a}{v^3} \tag{2}$$

因为等温线上的极大点和极小点应满足 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T=0$ 的条件，所以由(2)式得

$$\frac{RT}{(v-b)^2}=\frac{2a}{v^3} \quad 或 \quad \frac{RT}{v-b}=\frac{2a}{v^3}(v-b) \tag{3}$$

将(3)式代入物态方程(1)式，得

$$p=\frac{2a}{v^3}(v-b)-\frac{a}{v^2}$$

或

$$pv^3=a(v-2b) \tag{4}$$

(2) 在图中所示的区域Ⅰ是过热液体区；Ⅲ是过冷蒸汽区；Ⅱ是不能实现的状态，因为在此区域内，$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T>0$，不满足平衡的稳定性条件。

3－17　解　迭特里奇方程为

$$p(v-b)=RTe^{-a/RTv} \tag{1}$$

$$\therefore \quad \ln p=\ln\left(\frac{RT}{v-b}\right)-\frac{a}{RTv}$$

临界点的温度 T_c 和压强 p_c 满足方程 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T=0$，$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T=0$，或

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial v}\right)_T=-\frac{1}{v-b}+\frac{a}{RTv^2}=0 \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{1}{(v-b)^2} - \frac{2a}{RTv^3} = 0 \tag{3}$$

由(2)式除(3)式可得 $v_c - b = \frac{v_c}{2}$，即

$$v_c = 2b \tag{4}$$

把(4)代入(2)式得

$$T_c = \frac{a}{4Rb} \tag{5}$$

把(4)式、(5)式代入(1)式，得

$$p_c = \frac{a}{4b^2 e^2} \tag{6}$$

由(4)、(5)和(6)式得临界系数

$$\delta = \frac{RT_c}{p_c v_c} = \frac{1}{2}e^2 = 3.695 \tag{7}$$

3－18　证　设肥皂泡外气体的压强为 p^β；两层液膜间的肥皂液压强为 p^α，肥皂泡内气体的压强为 $p^{\beta'}$。

由于两液膜之间的肥皂液很薄，可以认为内、外层的半径都是 r。

根据力学平衡条件有

$$p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r} \tag{1}$$

及

$$p^{\beta'} = p^\alpha + \frac{2\sigma}{r} \tag{2}$$

由(1)式和(2)式可得半径为 r 的肥皂泡的内压与外压之差为

$$p^{\beta'} - p^\beta = \frac{4\sigma}{r} \tag{3}$$

3－19　解　今求二级相变中相平衡曲线的斜率公式。

解法 1　在二级相变中既无相变潜热，又无体积突变。设

(T,p)和$(T+\mathrm{d}T,p+\mathrm{d}p)$为平衡曲线上的邻近两点。在这两点上,两相的摩尔体积相等,即沿平衡曲线由(T,p)变到$(T+\mathrm{d}T,p+\mathrm{d}p)$时,两相摩尔体积的变化是相同的:

$$\mathrm{d}v^{(2)}=\mathrm{d}v^{(1)} \tag{1}$$

但
$$\mathrm{d}v=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p=\alpha v\mathrm{d}T-\kappa_T v\mathrm{d}p$$

所以有

$$\alpha^{(2)}v\mathrm{d}T-\kappa_T^{(2)}v\mathrm{d}p=\alpha^{(1)}v\mathrm{d}T-\kappa_T^{(1)}v\mathrm{d}p$$

即

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)}-\kappa_T^{(1)}}=\frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa_T} \tag{2}$$

同理,沿相平衡曲线由(T,p)变到$(T+\mathrm{d}T,p+\mathrm{d}p)$时,两相摩尔熵的改变是相同的:

$$\mathrm{d}s^{(2)}=\mathrm{d}s^{(1)} \tag{3}$$

但

$$\mathrm{d}s=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p=\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}p$$

$$=\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T-\alpha v\mathrm{d}p$$

所以有

$$\frac{C_p^{(2)}}{T}\mathrm{d}T-v\alpha^{(2)}\mathrm{d}p=\frac{C_p^{(1)}}{T}\mathrm{d}T-v\alpha^{(1)}\mathrm{d}p$$

即

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{C_p^{(2)}-C_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)})}=\frac{\Delta C_p}{Tv\Delta\alpha} \tag{4}$$

(3)式和(4)式即为爱伦菲斯特方程。

解法2　由于在二级相变中$s^{(2)}=s^{(1)}$,$v^{(2)}=v^{(1)}$,所以一级相变的克拉贝龙方程$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{s^{(2)}-s^{(1)}}{v^{(2)}-v^{(1)}}$,是$\frac{0}{0}$型不定式,需要用洛毕达法则确定之。将克拉贝龙方程分别对p和T求导,得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\frac{\partial}{\partial p}(s^{(2)}-s^{(1)})}{\frac{\partial}{\partial p}(v^{(2)}-v^{(1)})}=\frac{\frac{\partial s^{(2)}}{\partial p}-\frac{\partial s^{(1)}}{\partial p}}{\frac{\partial v^{(2)}}{\partial p}-\frac{\partial v^{(1)}}{\partial p}}$$

$$=-\frac{\frac{\partial v^{(2)}}{\partial T}-\frac{\partial v^{(1)}}{\partial T}}{\frac{\partial v^{(2)}}{\partial p}-\frac{\partial v^{(1)}}{\partial p}}=\frac{\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)}-\kappa_T^{(1)}}=\frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa_T} \tag{2}$$

及

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\frac{\partial s^{(2)}}{\partial T}-\frac{\partial s^{(1)}}{\partial T}}{\frac{\partial v^{(2)}}{\partial T}-\frac{\partial v^{(1)}}{\partial T}}=\frac{1}{Tv}\frac{C_p^{(2)}-C_p^{(1)}}{\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)}}=\frac{\Delta C_p}{Tv\Delta\alpha} \tag{4}$$

3－20　证　我们把二级以上的相变通称为连续相变。连续相变的相变点称为临界点。连续相变在相变点的化学势和化学势的一级偏导数都连续。因此，在临界点不但 T,p,μ,s,v 连续，而且 u,h,f 也是连续的。所以在临界点的汽化热

$$L=T(s^{\beta}-s^{\alpha})=0 \text{ 或 } L=h^{\beta}-h^{\alpha}=0$$

3－21　证　在低频范围内的声速

$$u_0=\sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S}=V\sqrt{-\frac{1}{M}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}$$

式中 M 是摩尔质量。

根据测量结果知，在 $T\to T_c$ 时，$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\to 0$，所以在处于临界态的介质中声速为零。

第四章　多元系的复相平衡和化学平衡

4.1　齐次函数和欧勒齐次函数定理

4.1.1　齐次函数

在数学上一个函数 $f(x_1,\cdots,x_k)$合于下列关系的

$$f(\lambda x_1,\cdots,\lambda x_k) = \lambda^m f(x_1,\cdots,x_k) \qquad (4-1)$$

叫做 $x_1,\cdots,x_k$ 的 m 次齐次函数。

假定函数 f 对各变量 $x_1,\cdots,x_k$ 都有连续的偏微商，则一个 m 次齐次函数必适合下列偏微分方程

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf \qquad (4-2)$$

上式叫做齐次函数的欧勒定理。要证明(4－2)式，只需在(4－1)式中对 λ 求导数，得

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_i)} = m\lambda^{m-1} f$$

上式对所有的 λ 值都成立。如果令 $\lambda=1$，即得(4－2)式。

应当指出，假如一个函数中除含有广延变量外还有强度变量，则只能把强度变量作为参量看待，不能和齐次函数中的广延变量一起考虑。

4.1.2　广延量和强度量

热力学中的广延量是广延变量的一次齐次函数($m=1$)；强度量是广延变量的零次齐次函数($m=0$)。

4.1.3 例题

下面举例说明欧勒齐次函数定理的应用。

例1 吉布斯函数 $G=G(T,p,n)$,其中 T,p 是强度变量,n 是广延量。所以 G 是广延量 n 的一次齐次函数,按欧勒齐次函数定理,有

$$G = n\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = n\mu \tag{1}$$

其中已利用了(3-6′)式,即 $\mu=\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$。(1)式是一个熟知的结果。

例2 自由能 $F=F(T,V,n)$,其中 T 是强度量,V 和 n 是广延量,所以 F 是广延量 V,n 的一次齐次函数,按(4-2)式

$$F = V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} + n\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V}$$

$$= -pV + n\mu \tag{2}$$

其中我们已利用了(3-5′)式。上式是一个熟悉的热力学关系式:$G=F+pV$。

例3 内能 $U=U(S,V,n)$,S,n,V 都是广延量。U 是广延量 S,V,n 的一次齐次函数,按(4-2)式,有

$$U = S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{n,V} + V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} + n\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$$

$$= TS - pV + n\mu \tag{3}$$

其中我们利用了(3-3′)式。(3)式是一个重要的热力学关系式,即吉布斯函数 G 的定义式

$$G = U - TS + pV$$

例4 熵 $S=S(U,V,n)$,S 是广延变量 U,V,n 的一次齐次函数,按(4-2)式,有

$$S = U\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} + V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} + n\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V}$$

$$= \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{n\mu}{T} \tag{4}$$

其中我们利用了(3－8′)式。(4)式就是熟知的热力学关系式 $G = n\mu = U - TS + pV$。

4.2 多元系的热力学函数和热力学基本方程

先考虑一均匀系，这指整个系统是单相的，或指复相系中的一个相。设均匀系含有 k 个组元，各组元的摩尔数分别为 $n_1, n_2, \cdots, n_k$。

4.2.1 多元系的热力学函数

选 $T, p, n_1, \cdots, n_k$ 为状态参量，则三个基本热力学函数：体积、内能和熵为

$$V = V(T, p, n_1, \cdots, n_k) \tag{4-3}$$

$$U = U(T, p, n_1, \cdots, n_k) \tag{4-4}$$

$$S = S(T, p, n_1, \cdots, n_k) \tag{4-5}$$

系统的吉布斯函数为

$$G = G(T, p, n_1, \cdots, n_k) \tag{4-6}$$

由于 V, U, S, G 都是广延量，是广延变量的一次齐次函数，由欧勒定理(4－2)式

$$V = \sum_i n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i v_i \tag{4-3′}$$①

$$U = \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i u_i \tag{4-4′}$$

---

① 式中偏导数的下标 n_j 指除 i 组元外的其它全部组元，以下规定与此相同。

$$S = \sum_i n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i s_i \qquad (4-5')$$

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i \mu_i \qquad (4-6')$$

式中

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}, \quad u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$
$$s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \qquad (4-7)$$

分别是 i 组元的偏摩尔体积、偏摩尔内能、偏摩尔熵和偏摩尔吉布斯函数,它们都是强度量。

4.2.2 多元系统的热力学基本方程

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \qquad (4-8)$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \qquad (4-9)$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \qquad (4-10)$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \qquad (4-11)$$

由于 $\mathrm{d}U, \mathrm{d}H, \mathrm{d}F, \mathrm{d}G$ 都是全微分,可以由(4-8)—(4-11)式中热力学函数的一级偏微商求出热力学量 T, V, S, p, μ_i 等。例如

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \qquad (4-12)$$

4.2.3 吉布斯关系式

由于 $G = \sum_i n_i \mu_i$,所以

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (4-11')$$

由(4－11)式和(4－11′)式可以求出

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \qquad (4-13)$$

上式称为吉布斯关系，它指出 $k+2$ 个强度量 $T, p, \mu_1, \cdots, \mu_k$ 间存在一个函数关系，只有 $k+1$ 个是独立的。在等温等压条件下，(4－13)式变成

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \qquad (4-13')$$

4.3 多元系的复相平衡条件

4.3.1 设 α 相和 β 相都有 k 个组元，这些组元之间不发生化学反应。则 α 相和 β 相的热平衡、力学平衡和相平衡条件为

$$T^\alpha = T^\beta$$

$$p^\alpha = p^\beta$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1,2,\cdots,k) \qquad (4-14)$$

4.3.2 膜平衡

设 α 相和 β 相有一半透膜分开，半透膜只让 i 组元通过，而不让其它任何组元通过。则达平衡时两相的温度必须相等，第 i 组元在两相中的化学势必须相等

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \qquad (4-15)$$

平衡对两相压强不必相等，其它组元在两相中的化学势也不必相等。这种平衡称为膜平衡。

4.4 吉布斯相律

设多元复相系共有 φ 个相，每个相有 k 个组元，它们之间不发生化学变化。热平衡、力学平衡和相平衡条件是

$$T^1 = T^2 = \cdots = T^\varphi$$
$$p^1 = p^2 = \cdots = p^\varphi \qquad (4-16)$$
$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \cdots = \mu_i^\varphi \quad (i = 1,2,\cdots,k)$$

多元复相系可以独立改变的强度量数目为

$$f = k + 2 - \varphi \qquad (4-17)$$

上式称为吉布斯相律。f 称为多元复相系的自由度数。自由度数不能为负，即 $f \geqslant 0$。由(4－17)式可知，$\varphi \leqslant k+2$，即多元系平衡共存的相数，最多不能超过其组元数加 2。例如单元系的 $\varphi \leqslant 3$，即单元系平衡共存的相数最多不能超过 3 个。

4.5 混合理想气体的性质

设混合理想气体含有 k 个组元，各组元的摩尔数分别为 n_1，$\cdots, n_k$，混合气体的温度为 T，体积为 V。

4.5.1 道尔顿分压定律

混合理想气体的压强等于各组元的分压之和

$$p = \sum_i p_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} \qquad (4-18)$$

混合理想气体的物态方程是

$$pV = (n_1 + n_2 + \cdots n_k)RT \qquad (4-19)$$

分压 p_i 与总压强 p 的关系为

$$p_i = x_i p \qquad (4-20)$$

式中 $x_i = \dfrac{n_i}{\sum_i n_i} = \dfrac{n_i}{n}$ 是组元 i 的摩尔分数。

4.5.2 混合理想气体的化学势和吉布斯函数

i 组元在混合理想气体中的化学势为

$$\mu_i = RT(\varphi_i + \ln p_i) = RT[\varphi_i + \ln(x_i p)] \qquad (4-21)$$

其中

$$\varphi_i = \frac{h_{io}}{RT} - \int \frac{\mathrm{d}T}{RT^2} \int C_{pi} \mathrm{d}T - \frac{s_{io}}{R} \qquad (4-22)$$

混合理想气体的吉布斯函数为

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i RT[\varphi_i + \ln(x_i p)] \qquad (4-23)$$

4.5.3 混合理想气体的熵

$$S = \sum_i n_i \left[\int C_{pi} \frac{\mathrm{d}T}{T} - R\ln(x_i p) + s_{io} \right] \qquad (4-24)$$

上式表明,混合理想气体的熵等于各组元的分熵之和。i 组元的分熵是 n_i 摩尔的 i 组元单独存在且与混合理想气体有相同温度和体积时的熵。

4.6 化学平衡条件

单相化学反应的一般形式为

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \qquad (4-25)$$

式中 A_i 是组元 i 的分子式,ν_i 是在反应方程中 i 组元的系数。单相化学反应的平衡条件为

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \qquad (4-26)$$

理想气体的化学平衡条件可表示为

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) \qquad (4-27)$$

式中 $K_p(T)$ 是化学反应的定压平衡常量,p_i 是各组元的分压。(4-27)式给出气体反应达平衡时各组元分压之间的关系,称为质量作用律。

由于 $p_i = x_i p$,(4-27)式可表为

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K \qquad (4-28)$$

式中

$$K = p^{-\nu}K_p(T) \quad (\nu = \sum_i \nu_i) \tag{4-29}$$

$K=K(T,p)$也称为平衡恒量。(4－28)式是质量作用律的另一表达式,它给出达到平衡时各组元的摩尔分数 x_i 之间的关系。对于 $\nu=\sum_i \nu_i=0$ 的气体反应,$K=K_p$。

4.7 热力学第三定律

4.7.1 热力学第三定律的两种表述方式

(1) 能斯特定理

凝聚系的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零,即

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T = 0 \tag{4-30}$$

其中$(\Delta S)_T$ 指在等温过程中熵的改变。

(2) 绝对零度不能达到原理

不可能使一个物体冷却到绝对温度的零度。

4.7.2 绝对熵

由于当 $T\to 0$ 时熵的数值 $S_0=S(0,y)$与状态参量 y 的数值无关,S_0 是一个绝对常数,可选这个常数为零,这样确定的熵称为绝对熵

$$S = \int_0^T \frac{C_y \mathrm{d}T}{T} \tag{4-31}$$

在绝对零度附近,熵的计算公式为

$$S = \int_0^T \frac{C_p \mathrm{d}T}{T} \tag{4-32}$$

上式只适用于固体,不适用于液体或气体。

4.7.3 物体在低温下的极限性质

由能斯特定理可以推得物质在 $T\to 0$ 时的热力学性质。

（1）当温度趋于绝对零度时，任意过程的热容量趋于零，即

$$\lim_{T\to 0} C_y = 0,\ \lim_{T\to 0} C_Y = 0 \qquad (4-33)$$

例如，

$$\lim_{T\to 0} C_V = 0,\ \lim_{T\to 0} C_p = 0 \qquad (4-34)$$

由量子统计理论，可以推得有关固体的热容量 C_V 在低温下的性质是

金属固体：$C_V = AT + BT^3$

非金属固体：$C_V = BT^3$

显然它们满足(4－34)式的要求。

（2）对于具有单项功的简单系统，由能斯特定理知

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T = 0,\ \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T = 0 \qquad (4-35)$$

利用麦氏关系(2－22′)和(2－23′)，可以推得

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y = 0,\ \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_Y = 0 \qquad (4-36)$$

若 $y = V, Y = -p$，则有

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0,\ \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \qquad (4-37)$$

即物质的压强系数 β 和体胀系数 α 在 $T\to 0$ 时趋于零。

对于简单介磁介质系统，由(4－36)式可以推得

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} = 0 \text{ 或 } \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} = 0 \qquad (4-38)$$

对于表面系统，按(4－36)式则有

$$\lim_{T\to 0}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} = 0 \qquad (4-39)$$

第四章　习题

4－1　若将 U 看作独立变量 $T, V, n_1, \cdots, n_k$ 的函数，试证明

(1) $U = \sum_i n_i \frac{\partial U}{\partial n_i} + V \frac{\partial U}{\partial V}$

(2) $u_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} + v_i \frac{\partial U}{\partial V}$

4－2　证明

$$\sum_j n_j \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = 0$$

从而证明 μ_i 是 $n_1, \cdots, n_k$ 的零次齐次函数。

4－3　理想溶液具有下列形式的化学势：

$$\mu_1 = g_1(T, p) + RT\ln x_1$$

$$\mu_2 = g_2(T, p) + RT\ln x_2$$

其中 $g_i(T, p)$ 是纯 i 组元的化学势，x_i 是溶液中 i 组元的摩尔分数。

当摩尔数分别为 n_i, n_2 的两种纯液体在等压等温下合成理想溶液时，试证明混合前后

(1) 吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = RT(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2)$$

(2) 体积不变　$\Delta V = 0$

(3) 熵变　$\Delta S = -R(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2)$

(4) 焓变　$\Delta H = 0$，因而没有混合热。

(5) 内能变化如何？

4－4　溶液有两种组元，其摩尔分数分别为 x_1 和 x_2。已知一组

元的化学势为

$$\mu_1 = g_1(T,p) + RT\ln x_1$$

试根据吉布斯关系证明,另一组元的化学势必可表为

$$\mu_2 = g_2(T,p) + RT\ln x_2$$

其中 g_1 和 g_2 是两组元在化学纯时的摩尔吉布斯函数。

4-5 理想溶液中各组元的化学势为

$$\mu_i = g_i(T,p) + RT\ln x_i$$

(1) 假设溶质是非挥发性的。试证明,当溶液与溶剂的蒸汽达到平衡时,相平衡条件为

$$g'_1 = g_1 + RT\ln(1-x)$$

其中 g'_1 是蒸汽的摩尔吉布斯函数,g_1 是纯溶剂的摩尔吉布斯函数,x 是溶质在溶液中的摩尔分数。

(2) 求证:在一定温度下,溶剂的饱和蒸汽压随溶液浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{p}{1-x}$$

(3) 将上式积分,得

$$p_x = p_0(1-x)$$

其中 p_0 是该温度下纯溶剂的饱和蒸汽压,p_x 是溶质浓度为 x 时的饱和蒸汽压。该公式称为拉乌定律。

4-6 承上题。(1) 试证明,在一定压强下,溶剂沸点随溶质在溶液中的浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT^2}{L(1-x)}$$

其中 L 为溶剂的汽化热。

(2) 假设 $x \ll 1$。试证明,溶液沸点升高与溶质在溶液中的浓度关系为

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L}x$$

4-7 如图 4-1 所示。开口玻璃管底端有半透膜将管中糖的水溶液与容器内的水分开。半透膜只让水透过,不让糖透过。实验发现,糖水溶液的液面比容器内水的液面上升一个高度 h,表明在同样温度下,糖水溶液的压强 p 与水的压强 p_0 之差为 $p - p_0 = \rho gh$。这一压强差称为渗透压。当达到平衡时,水在两边的化学势应相等,即

$$g_1(T,p) + RT\ln(1-x) = g_1(T,p_0)$$

其中 g_1 为纯水的摩尔吉布斯函数,x 是糖的摩尔分数,$x = \frac{n_2}{n_1+n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \ll 1$。试据此证明

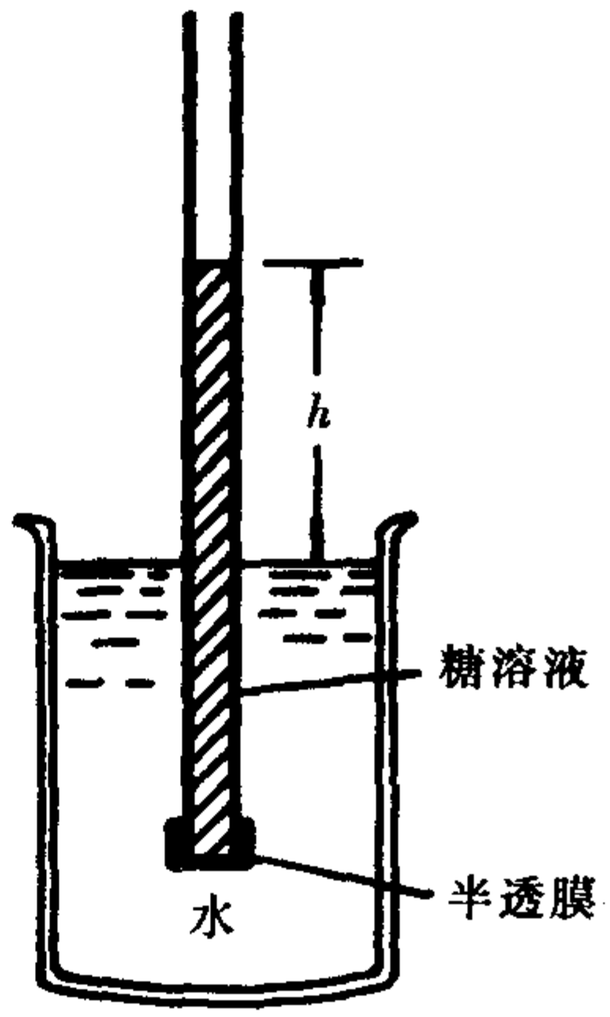

图 4-1

$$p - p_0 = \frac{n_2 RT}{V}$$

其中 $V = n_1 v_1$,v_1 是水的摩尔体积。

4-8 求化学反应 $H_2 + I_2 - 2HI = 0$ 的分解度和平衡恒量之间的关系。

4-9 试证明,在 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 的反应中

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 - NH_3 = 0$$

平衡常量可表为

$$K_p = \frac{\sqrt{27}}{4} \times \frac{\epsilon^2}{1-\epsilon^2}p$$

如果将反应方程写作

$$N_2 + 3H_2 - 2NH_3 = 0$$

平衡常量为何?

4-10 $n_0\nu_1$ 摩尔的气体 A_1 和 $n_0\nu_2$ 摩尔的气体 A_2 的混合物在温度 T 和压强 p 下所占体积为 V_0,当发生化学变化

$$\nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 - \nu_1 A_1 - \nu_2 A_2 = 0$$

并在同样温度和压强下达平衡时,其体积为 V_e。试证明反应度 ϵ 为

$$\epsilon = \frac{V_e - V_0}{V_0} \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}$$

4-11 在形成水蒸汽的反应中

$$H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

当 $T = 1259K$ 时达到平衡。已知平衡时的分子组成为:CO_2 为 0.7mol; CO 为 9.46mol; H_2O 为 9.46mol; H_2 为 80.38mol,试求平衡常数 K_p。

4-12 试根据第三定律证明,在 $T\to 0$ 时,表面张力系数与温度无关,即 $\frac{d\sigma}{dT}\to 0$。

4-13 试根据第三定律证明,在 $T\to 0$ 时,一级相变两相平衡曲线的斜率 $\frac{dp}{dT}$ 为零。

4-14 (1) 试证明,根据热力学第三定律,顺磁体的居里定律($m = \chi\mathscr{H}, \chi = \frac{C}{T}$),在足够低的温度下就不正确了。

(2) 试根据热力学第三定律证明,顺磁性固体遵从的居里-外斯定律

$$m = \frac{C}{T - T_c}\mathscr{H}$$

当 $T\to 0$ 时就不适用了。

4-15 设在压强 p 下,物质的熔点为 T_0,相变潜热为 L,固相的

定压热容量为 C_p，液相的定压热容量为 C'_p。

试求液体的绝对熵的表达式。

4－16 （1）在低温时，金属中电子气体的熵与热力学温度成正比。试求在这种温度时电子的热容量之差 $C_p - C_V$ 与温度的关系。

（2）根据德拜定律，低温时晶体的热容量 C_V 和热力学温度的三次方成正比：$C_V = BT^3$。试证明晶体的热容量之差 $C_p - C_V$ 在 $T \to 0K$ 时和温度的 7 次方成正比。

4－17 如果某种物质的热容量 C 可表达为 $C = AT^q (q > 0)$，则可证明当 $T \to 0K$ 时，$S \to 0$。

第四章　习题解答

4－1　解　（1）若 $U = U(T, V, n_1, \cdots, n_k)$，由于 T 是强度量，$V, n_1, \cdots, n_k$ 是广延量，所以按欧勒齐次函数定理，有

$$U = V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} + \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \tag{1}$$

其中偏导数的下标 n_i 指全部 k 个组元，n_j 指除 i 组元外的其它全部组元。(1)式的另一个写法是

$$U = V\frac{\partial U}{\partial V} + \sum_i n_i \frac{\partial U}{\partial n_i} \tag{1'}$$

（2）若 $U = U(T, p, n_1, \cdots, n_k)$，$V = V(T, p, n_1, \cdots, n_k)$。由于 T, p 是强度量，$n_1, \cdots, n_k$ 是广延量，按欧勒齐次函数定理，可得

$$U = \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i u_i \tag{2}$$

$$V = \sum_i n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i v_i \tag{3}$$

式中 $u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$，$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$ 分别是 i 组元的偏摩尔内能和偏摩尔体积。

将(2)式和(3)式代入(1)式，得

$$\sum_i n_i u_i = \sum_i n_i v_i \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} + \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \tag{4}$$

比较等式两边得

$$u_i = v_i \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \tag{5}$$

上式即为要求证明的结果。证明(5)式的另一方法是，若 $U = U(T, V, n_1, \cdots, n_k)$，则

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} \mathrm{d}V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \mathrm{d}n_i \tag{6}$$

由上式可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \tag{7}$$

由于 $u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$，$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$，所以(7)式即为(5)式。

4－2　解　已知

$$G(T, p, n_1, \cdots, n_k) = \sum_i n_i \mu_i \tag{1}$$

其中

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \tag{2}$$

是 i 组元的化学势。

由于 G 是广延量，是广延变量 $n_1, n_2, \cdots, n_k$ 的一次齐次函

数,即

$$G(T,p,\lambda n_1,\cdots,\lambda n_k) = \lambda G(T,p,n_1,\cdots,n_k) \qquad (3)$$

上式对 n_i 求偏导数,等式左方得

$$\frac{\partial G(T,p,\lambda n_1,\cdots,\lambda n_k)}{\partial(\lambda n_i)} \frac{\partial(\lambda n_i)}{\partial n_i} = \lambda\mu_i(T,p,\lambda n_1,\cdots,\lambda n_k)$$

等式右方得

$$\lambda \frac{\partial G(T,p,n_1,\cdots,n_k)}{\partial n_i} = \lambda\mu_i(T,p,n_1,\cdots,n_k)$$

令上两式相等,得

$$\mu_i(T,p,\lambda n_1,\cdots,\lambda n_k) = \mu_i(T,p,n_1,\cdots,n_k) \qquad (4)$$

上式表明 μ_i 是 $n_1,\cdots,n_k$ 的零次齐次函数。

或将(4)式对 λ 求导,并令 $\lambda=1$,得

$$\sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial(\lambda n_j)} \frac{\partial(\lambda n_j)}{\partial \lambda} = \sum_j n_j \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = 0 \qquad (5)$$

按照欧勒齐次函数定理

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf$$

可知,(5)式表示 μ_i 是 $n_1,n_2,\cdots,n_k$ 的零次齐次函数($m=0$),即 μ_i 是强度量。

4-3 解 (1) 混合前两种纯溶液的吉布斯函数为

$$G^{(0)} = n_1 g_1 + n_2 g_2 \qquad (1)$$

式中 n_1,n_2 分别为组元 1 和组元 2 的摩尔数。

按理想溶液的化学势公式,混合后理想溶液的吉布斯函数为

$$\begin{aligned} G &= n_1\mu_1 + n_2\mu_2 \\ &= n_1 g_1 + n_1 RT\ln x_1 + n_2 g_2 + n_2 RT\ln x_2 \end{aligned} \qquad (2)$$

式中 $x_1=\frac{n_1}{n_1+n_2}$,$x_2=\frac{n_2}{n_1+n_2}$是组元 1 和组元 2 的摩尔分数。

两种纯溶液在等温等压下合成理想溶液时，由(1)式和(2)式得混合前后吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = G - G^{(0)} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \tag{3}$$

(2) 混合前，由(1)式得两种纯液体的体积为

$$V^{(0)} = \left(\frac{\partial G^{(0)}}{\partial p}\right)_{T,n} = n_1 v_1^{(0)} + n_2 v_2^{(0)} \tag{4}$$

由(2)式得混合后理想溶液的体积为

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = n_1 v_1^{(0)} + n_2 v_2^{(0)} \tag{5}$$

所以混合前后的体积不变，$\Delta V = 0$。

(3) 混合前两纯液体的熵为

$$S^{(0)} = -\left(\frac{\partial G^{(0)}}{\partial T}\right)_{p,n} = n_1 s_1^{(0)} + n_2 s_2^{(0)} \tag{6}$$

混合后理想溶液的熵为

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = n_1 s_1^{(0)} - n_1 R \ln x_1 + n_2 s_2^{(0)} - n_2 R \ln x_2 \tag{7}$$

所以混合前熵的变化为

$$\Delta S = S - S^{(0)} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \tag{8}$$

(4) 焓 $H = G + TS$

混合前两纯溶液的焓为

$$H^{(0)} = G^{(0)} + TS^{(0)} = n_1(g_1 + Ts_1^{(0)}) + n_2(g_2 + Ts_2^{(0)}) \tag{9}$$

利用(2)式和(7)式，可得混合后理想溶液的焓为

$$H = G + TS = n_1(g + Ts_1^{(0)}) + n_2(g_2 + Ts_2^{(0)}) = H^{(0)} \tag{10}$$

因而混合前后焓没有变化，$\Delta H = 0$，没有混合热。

(5) 因为没有混合热，又没有作功，故内能没有变化。事实上，$U = H - pV$，混合前后

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 0 \tag{11}$$

4-4 解 吉布斯关系为

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + \sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \tag{1}$$

当 T, p 保持不变时,有

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \tag{2}$$

将上式用于本题,得

$$x_1 \mathrm{d}\mu_1 + x_2 \mathrm{d}\mu_2 = 0 \tag{3}$$

其中 $x_1 = \dfrac{n_1}{n_1 + n_2}, x_2 = \dfrac{n_2}{n_1 + n_2}$,且 $x_1 + x_2 = 1$。

今已知 $\mu_1 = g_1(T, p) + RT\ln x_1$,当 T, p 保持不变时,求导数得

$$\mathrm{d}\mu_1 = RT\frac{\mathrm{d}x_1}{x_1} = -RT\frac{\mathrm{d}x_2}{x_1} \tag{4}$$

将上式代入(3)式,得

$$\mathrm{d}\mu_2 = RT\frac{\mathrm{d}x_2}{x_2}$$

积分上式,得 $\mu_2 = RT\ln x_2 + C$

由于当 $x_2 = 1$ 时,$\mu_2 = g_2(T, p) = C$,所以

$$\mu_2 = RT\ln x_2 + g_2(T, p) \tag{5}$$

4-5 解 (1) 该溶液只有一种溶质,溶质在溶液中的摩尔分数为 x,溶剂的摩尔分数为$(1-x)$。

按题设,该溶液的溶质是非挥发性的,故溶剂蒸汽的摩尔吉布斯函数,即化学势 μ'_1 为

$$\mu'_1 = g'_1 \tag{1}$$

又按题设,溶剂在溶液中的摩尔吉布斯函数,即化学势 μ_1 为

$$\mu_1 = g_1(T, p) + RT\ln(1 - x) \tag{2}$$

按二元二相系的相平衡条件，$\mu'_1 = \mu_1$，故

$$g'_1 = g_1(T,p) + RT\ln(1-x) \tag{3}$$

(2) 在保持 T 不变的条件下，将(3)式对 x 求偏导数，得

$$\left(\frac{\partial g'_1}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T - \frac{RT}{1-x}$$

即

$$(v'_1 - v_1)\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{RT}{1-x} \tag{4}$$

式中 $v'_1 = \left(\frac{\partial g'_1}{\partial p}\right)_T$，$v_1 = \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T$，分别是溶剂蒸汽和纯溶剂的摩尔体积，显然有 $v'_1 \gg v_1$，所以(4)式可表为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T \approx -\frac{RT}{v'_1(1-x)} \tag{5}$$

因为蒸汽可看作理想气体，即 $pv'_1 = RT$，故

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{p}{1-x} \tag{6}$$

由上式可见，在 T 不变时，随着 x 的增大，p 将降低，因为 $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T < 0$。

(3) 在保持 T 不变下，(6)式对 x 积分，由于

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{\mathrm{d}x'}{1-x'}$$

所以

$$\ln p\Big|_{p_0}^{p_x} = \ln(1-x')\Big|_{x'=0}^{x'=x}$$

因此

$$p_x = p_0(1-x) \tag{7}$$

式中 p_0 是该温度下纯溶剂($x=0$)的饱和蒸汽压，p_x 是溶质浓度为 x 时的饱和蒸汽压。(7)式称为拉乌定律。它表明，在定温下，

在稀溶液中,溶剂的饱和蒸汽压等于纯溶剂的饱和蒸汽压乘以溶液中溶剂的摩尔分数。

4-6 解 (1) 由上题知,当溶液与溶剂蒸汽达平衡时,相平衡条件为

$$g'_1 = g_1(T,p) + RT\ln(1-x) \tag{1}$$

其中 g'_1 是蒸汽的摩尔吉布斯函数,g_1 是纯溶剂的摩尔吉布斯函数,x 是溶质在溶液中的摩尔分数,对于稀溶液,$x \ll 1$。

将(1)式在固定压强 p 下对 T 求偏导数,得

$$\left(\frac{\partial g'_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p + R\ln(1-x) - RT\frac{1}{1-x}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p \tag{2}$$

由于 $\left(\frac{\partial g'_1}{\partial T}\right)_p = -s'_1$, $\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p = -s_1$, 且 $x \ll 1$, $\ln(1-x) \approx 0$, 由(2)式可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT}{(1-x)(s'_1 - s_1)} = \frac{RT^2}{L(1-x)} \tag{3}$$

式中 $L = T(s'_1 - s_1)$ 是溶剂的汽化热。

(2) 设溶液的沸点为 T,纯溶剂的沸点为 T_0,考虑到 $x \ll 1$,及 $\Delta T = T - T_0 \ll T$,在固定压强下积分(3)式,得

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{RT^2}{L}x \tag{4}$$

由于 $L > 0$,由上式可见,溶液的沸点必然高于纯溶剂在同压强下的沸点,而高出的数值与溶液的浓度 x 成正比。

4-7 解 这是二元二相系的平衡问题。由于半透膜只让水(溶剂)透过,不让糖(溶质)透过,所以这是一个膜平衡问题。

我们以上角标 α 表示纯水,β 表示溶液,下角标 1 表示水,2 表示糖。

n_1^β 表示溶液中水的摩尔数,n_2^β 表示溶液中糖的摩尔数。对

于稀溶液$\frac{n_2^\beta}{n_1^\beta}\ll 1$,所以溶液中溶质(糖)的摩尔分数

$$x = \frac{n_2^\beta}{n_1^\beta + n_2^\beta} \approx \frac{n_2^\beta}{n_1^\beta} \ll 1 \tag{1}$$

设溶液(β 相)的压强为 p,纯水(α 相)的压强为 p_0,$\pi = p - p_0$ 表示渗透压。

两相平衡时,温度必须相等。同时,根据膜平衡条件,水在两相中的化学势必须相等,即

$$\mu_1^\alpha(T, p_0) = \mu_1^\beta(T, p) \tag{2}$$

其中

$$\mu_1^\alpha(T, p_0) = g_1^\alpha(T, p_0) \tag{3}$$

$$\mu_1^\beta(T, p) = g_1^\beta(T, p) + RT\ln(1 - x) \tag{4}$$

$g_1(T, p)$是纯水的摩尔吉布斯函数。所以相平衡条件为

$$g_1^\beta(T, p) + RT\ln(1 - x) = g_1^\alpha(T, p_0) \tag{5}$$

由于 g_1^α 和 g_1^β 同为纯水的摩尔吉布斯函数,它们的差别只能在于 p 和 p_0 的数值不一样,而无函数形式的不同。由于 p 和 p_0 的差别很小(稀溶液),我们可令

$$g_1^\beta(T, p) - g_1^\alpha(T, p_0) = \frac{\partial g_1^\beta}{\partial p}(p - p_0) = v_1^\beta \pi \tag{6}$$

其中 v_1^β 是水的摩尔体积。

将(6)式代入(5)式,并利用 $x \ll 1$ 的条件,得

$$p - p_0 = \pi = -\frac{RT}{v_1^\beta}\ln(1 - x)$$

$$\approx \frac{RT}{v_1^\beta}x = n_2^\beta \frac{RT}{n_1^\beta v_1^\beta} = n_2^\beta \frac{RT}{V} \tag{7}$$

式中 $V = n_1^\beta v_1^\beta$ 是水的体积,n_2^β 是溶质在溶液中的摩尔数。

由(7)式可见,稀溶液的渗透压遵从理想气体的态式,只要以溶液的体积代替理想气体的体积,以溶质的摩尔数代替理想气体

的摩尔数。(7)式称为范托夫方程。

说明 以上讨论的方法也适用于讨论其它稀溶液的渗透压问题。

4-8 解 令 A_1, A_2, A_3 分别代表 H_2, I_2, HI,则 $\nu_1 = 1, \nu_2 = 1, \nu_3 = -2$,及 $\sum_i \nu_i = 0$,已知反应前

$$n_{10} = 0,\ n_{20} = 0,\ n_{30} = n_0$$

设反应达平衡时,HI 分解的摩尔数为 Δn_3,分解度的定义为 $\epsilon = \dfrac{\Delta n_3}{n_0}$,所以 $\Delta n_3 = n_0 \epsilon$。

反应达平衡后各组元的摩尔分数分别为

$$x_1 = \frac{\epsilon}{2},\ x_2 = \frac{\epsilon}{2},\ x_3 = 1 - \epsilon$$

将上式代入质量作用定律(4-28)式,得

$$\frac{x_1 x_2}{x_3^2} = \frac{\epsilon^2}{4(1-\epsilon)^2} = K = K_p$$

上式即为分解度和平衡恒量之间的关系。

4-9 解 已知平衡常量为

$$K_p = p^{\sum_i \nu_i} \prod_i x_i^{\nu_i} \tag{1}$$

在 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 的反应中

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 - NH_3 = 0$$

$$\nu_1 = \frac{1}{2}, \nu_2 = \frac{3}{2}, \nu_3 = -1, \therefore \sum_i \nu_i = 1 \tag{2}$$

其中下角标 1,2,3 分别代表 N_2, H_2 和 NH_3。

设在初态有 n_0 摩尔的 NH_3,分解度为 ϵ。达平衡后已分解的 NH_3 的摩尔数为 $n_0\epsilon$,没有分解的 NH_3 的摩尔数为 $n_0(1-\epsilon)$。

所以达平衡后

$$n_1 = \frac{1}{2}n_0\epsilon, n_2 = \frac{3}{2}n_0\epsilon, n_3 = n_0(1-\epsilon)$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 = n_0(1+\epsilon)$$

N_2, H_3 和 NH_3 三者的摩尔分数分别为

$$x_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{\epsilon}{2(1+\epsilon)}, \; x_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{3\epsilon}{2(1+\epsilon)}, x_3 = \frac{n_3}{n} = \frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \tag{3}$$

将(2)、(3)式代入(1)式,得

$$K_p = p\left[\frac{\epsilon}{2(1+\epsilon)}\right]^{1/2}\left[\frac{3\epsilon}{2(1+\epsilon)}\right]^{3/2}\left(\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}\right)^{-1}$$

$$= \frac{\sqrt{27}}{4}\frac{\epsilon^2}{1-\epsilon^2}p \tag{4}$$

讨论 如果将反应方程写作

$$N_2 + 3H_2 - 2NH_3 = 0$$

则

$$\nu_1 = 1, \nu_2 = 3, \nu_3 = -2, \sum_i \nu_i = 2 \tag{5}$$

设在初态有 n_0 摩尔的 NH_3,分解度为 ϵ。达平衡后,N_2, H_3 和 NH_3 三者的摩尔分数仍由(3)式给出。将(3)式和(5)式代入(1)式(用 K'_p 表示)

$$K'_p = p^{\sum_i \nu_i}\prod_i x_i^{\nu_i} = p^2\left[\frac{\epsilon}{2(1+\epsilon)}\right]\left[\frac{3\epsilon}{2(1+\epsilon)}\right]^3\left[\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}\right]^{-2}$$

$$= \left\{p\left[\frac{\epsilon}{2(1+\epsilon)}\right]^{1/2}\left[\frac{3\epsilon}{2(1+\epsilon)}\right]^{3/2}\left[\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}\right]^{-1}\right\}^2 = (K_p)^2 \tag{6}$$

式中 K_p 由(4)式给出。

4-10 解 已知 $n_0\nu_1$ 摩尔的气体 A_1 和 $n_0\nu_2$ 的气体 A_2 的混合物在温度 T 和压强 p 下所占据的体积为 V_0,由混合理想气

体的物态方程知

$$pV_0 = (n_0\nu_1 + n_0\nu_2)RT \tag{1}$$

当发生化学反应

$$\nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 - \nu_1 A_1 - \nu_2 A_2 = 0 \tag{2}$$

并在同样的温度和压强下达到平衡时,其体积为 V_e。

设在化学反应式(2)中,反应度为 ε,则在平衡时,组元 A_1 和 A_2 没有分解的摩尔数分别为$(1-\varepsilon)\nu_1 n_0$ 和$(1-\varepsilon)\nu_2 n_0$,而组元 A_3 和 A_4 所产生的摩尔数分别为 $\nu_3\varepsilon n_0$ 和 $\nu_4\varepsilon n_0$,按混合理想气体的物态方程有

$$pV_e = n_0[(1-\varepsilon)\nu_1 + (1-\varepsilon)\nu_2 + \nu_3\varepsilon + \nu_4\varepsilon]RT \tag{3}$$

由(1)式和(3)式得

$$\frac{V_0}{V_e} = \frac{\nu_1 + \nu_2}{(\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2)\varepsilon + (\nu_1 + \nu_2)}$$

解之得

$$\varepsilon = \frac{V_e - V_0}{V_0}\,\frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2} \tag{4}$$

4-11 解 令 $A_1 = CO, A_2 = H_2O, A_3 = CO_2, A_4 = H_2$,则 $\nu_1 = 1, \nu_2 = 1, \nu_3 = -1, \nu_4 = -1$,且 $\nu = \sum_i \nu_i = 0$。

平衡条件是

$$K_p = p^{\nu}K = \prod_i x_i^{\nu_i} \quad (\nu = \sum_i \nu_i = 0)$$

今 $n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 100$ mol

所以 $x_1 = \frac{n_1}{n} = 0.0946$, $x_2 = \frac{n_2}{n} = 0.0946$

$x_3 = \frac{n_3}{n} = 0.007$, $x_4 = \frac{n_4}{n} = 0.8038$

所以

$$K_p = \frac{x_1 x_2}{x_3 x_4} = \frac{0.0946 \times 0.0946}{0.007 \times 0.8038} = 1.59$$

4－12　证　根据热力学第三定律，当绝对温度趋于零时，物质的熵趋于一个与外参量 y 无关的绝对常数，即

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T = 0 \tag{1}$$

对于一般系统，$\mathrm{d}W = Y\mathrm{d}y$，由热力学基本方程 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + Y\mathrm{d}y$，经变量置换，可得

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + Y\mathrm{d}y \tag{2}$$

由(2)式得麦氏关系

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y = -\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T \tag{3}$$

考虑到(1)式，当 $T\to 0\mathrm{K}$ 时，可知

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y = 0 \tag{4}$$

对于表面系统，$\mathrm{d}W = \sigma\mathrm{d}A$，$Y = \sigma$，$y = A$，所以

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A = 0 \text{ 或} \lim_{T\to 0}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} = 0 \tag{5}$$

即 $T\to 0\mathrm{K}$ 时，表面张力系数与温度无关。

4－13　解　对于从 α 相转变到 β 相的一级相变，两相平衡曲线的斜率(克拉贝龙方程)为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} \tag{1}$$

按照热力学第三定律，有

$$\lim_{T\to 0}(s^\beta - s^\alpha) = 0 \tag{2}$$

当把克拉贝龙方程(1)式与低温下发生的相变联系起来，因为在一级相变中 $v^\beta - v^\alpha \neq 0$，所以(2)式就意味着

$$\lim_{T\to 0}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=0 \tag{3}$$

(3)式表示,当 $T\to 0\mathrm{K}$ 时,在 $T-p$ 图上的相平衡曲线应当是水平的。

在氦(He^4)的固液相变中,当温度趋于绝对零度时,熔解曲线的斜率变成零,相当于液体和固体之间的熵差等于零。请参阅参考书目[1],第 346 页,图 9.7。

4-14 解 根据热力学第三定律,当绝对温度趋于零时,物质的熵趋于一个与广义力 Y 无关的绝对常数,即热力学第三定律要求

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T=0 \tag{1}$$

对于简单的顺磁系统,第三定律要求

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T=0 \tag{2}$$

对于简单的顺磁系统,由热力学基本方程 $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S+\mu_0 V\mathscr{H}\mathrm{d}m$,经变量置换可得

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T-\mu_0 Vm\mathrm{d}\mathscr{H} \tag{3}$$

由上式得麦氏关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T=\mu_0 V\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \tag{4}$$

(1) 由居里定律 $m=\chi\mathscr{H}=\frac{C}{T}\mathscr{H}$,得 $\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}=-\frac{C\mathscr{H}}{T^2}$,代入(4)式,得 $\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T=-\mu_0 VC\frac{\mathscr{H}}{T^2}$,由此可知 $T\to 0$ 时,$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T\to-\infty$,这和热力学第三定律的要求(2)式相矛盾。这个矛盾表明,居里定律在足够低的温度下无效。从实验中可以发现的确如此。

(2) 对于满足居里-外斯定律的顺磁介质

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = \mu_0 V\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} = -\mu_0 V \frac{C\mathscr{H}}{(T - T_c)^2}$$

由上式可知，当 $T \to 0\mathrm{K}$ 时

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = -\mu_0 V \frac{C\mathscr{H}}{T_c^2} \tag{5}$$

这和第三定律的要求(2)式相矛盾。这矛盾表明，居里－外斯定律只适用到一定的有限温度。当 $T \to 0\mathrm{K}$ 时，该定律必然发生偏离。

4－15　解　绝对熵的公式是

$$S = \int_0^T \frac{C_y}{T}\mathrm{d}T \quad (\text{其中已选熵常数为零}) \tag{1}$$

其中一个特殊情况是

$$S = \int_0^T \frac{C_p \mathrm{d}T}{T} \tag{2}$$

这个式子适用于固态物质，而不适用一般的液态或气态物质。这是因为液态或气态，一般只能存在于较高的温度范围，而不能接近绝对零度。

为了求出液态物质的绝对熵，可将(2)式得出的固态物质的绝对熵加上固态物质转变为液态时熵的增加值。

因此，温度为 $T(T > T_0)$ 时，液态物质的熵等于 T_0 时固态物质的绝对熵 S_1，加上 T_0 时由固态转变成液态(相变)时熵的增加值 ΔS_2，再加上液态由 T_0 升温至 T 时熵的增加值 ΔS_3，所以

$$S = S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_0^{T_0} \frac{C_p \mathrm{d}T}{T} + \frac{L}{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{C'_p \mathrm{d}T}{T} \tag{3}$$

4－16　解　已知

$$C_p - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right] = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= -T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{1}$$

其中我们利用了关系式$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$及麦氏关系$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$。

(1) 按已知条件，$C_V=AT$，所以

$$S=\int_0^T\frac{C_V\mathrm{d}T}{T}=AT \tag{2}$$

因此 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\propto T,\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\propto T$，因而，由(1)式得

$$C_p-C_V\propto T^3 \tag{3}$$

(2) 按已知条件 $C_V=BT^3$，所以

$$S=\int_0^T\frac{C_V\mathrm{d}T}{T}=\frac{1}{3}BT^3 \tag{4}$$

因此 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\propto T^3,\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\propto T^3$，因而由(1)式得

$$C_p-C_V\propto T^7 \tag{5}$$

讨论：若 $T\to 0$ 时，$S\propto T^n$，则 $C_p-C_V\propto T^{2n+1}$。

4-17 证 若 $C=AT^q$，且 $q>0$，则

$$S(T)=\lim_{T_0\to 0}\int_{T_0}^T\frac{AT^q\mathrm{d}T}{T}=A\lim_{T_0\to 0}\int_{T_0}^T T^{q-1}\mathrm{d}T$$

$$=\frac{A}{q}\lim_{T_0\to 0}T^q\Big|_{T_0}^T=\frac{A}{q}\lim_{T_0\to 0}(T^q-T_0^q)$$

$$=\frac{A}{q}T^q$$

由上式可见，当 $T\to 0$ 时，$S(T)\to 0$。

第五章　不可逆过程热力学简介

5.1　动理方程

许多不可逆过程都是由于物体内部某种性质不均匀而引起的输运过程。例如，物体中温度不均匀引起的能量输运，称为热传导过程；混合物中某组元浓度不均匀引起物质的输运，称为扩散过程；流体流动时速度不均匀引起动量的输运，称为粘滞现象；导体中的电势差引起电荷的输运，称为导电过程，等等。对于一系列的输运过程都已建立了经验规律。当物体中某种性质的不均匀性较小，即偏离平衡不远时，这些经验规律都是线性的。

我们把单位时间内通过单位截面所输运的物理量（能量、质量、动量和电荷量等）都统称为流量，以 J 表示；把引起物理量输运的物体中某种性质的梯度（温度梯度、浓度梯度、速度梯度和电势梯度等）统称为动力，以 X 表示，则各种输运过程的经验规律（唯象定律）都可表示为，流量与动力成正比（线性不可逆过程），即

$$J = LX \tag{5-1}$$

对于一般系统的不可逆过程，往往几种动力和几种流量同时存在，这时将出现不同过程的交叉现象。例如，当温度梯度和浓度梯度同时存在，温度梯度和浓度梯度都会引起热流，也都会引起物质流。所以更为普遍的经验规律可以表述为

$$J_k = \sum_l L_{kl} X_l \tag{5-2}$$

上式称为动理方程，系数 L_{kl} 称为动理（唯象）系数。L_{kl} 等于一个单位的第 l 种动力所引起的第 k 种流量。（5－2）式表明，对于任

何一种流(固定某个 J_k)的产生,所有的力都有贡献。(5-2)式也可以写成矩阵形式(设存在 n 种力和 n 种流):

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12}\cdots L_{1n} \\ L_{21} & L_{22}\cdots L_{2n} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ L_{n1} & L_{n2}\cdots L_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{bmatrix} \tag{5-3}$$

5.2 昂萨格关系

在(5-3)式中,唯象系数矩阵中的对角元素 $L_{11}, L_{22}, \cdots, L_{nn}$ 称为自唯象系数,例如热传导系数,电导率等;非对角元素称为互唯象系数,表示交叉效应,反映不可逆效应之间相互干扰的特点。例如,取 $J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2$,和 $J_2 = J_{21}X_1 + J_{22}X_2$,$J_1$ 为扩散流,而 J_2 为能量流,则 L_{11} 为扩散系数,L_{22} 为热传导系数;L_{12} 为热扩散系数,它表明温度差引起了扩散;L_{21} 称为杜伏效应系数,它表明浓度差引起了热传导。

可以证明,只要对流 J_k 和力 X_k 作适当选择,唯象系数矩阵是对称的,即

$$\begin{bmatrix} L_{11} & L_{12}\cdots L_{1n} \\ L_{21} & L_{22}\cdots L_{2n} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ L_{n1} & L_{n2}\cdots L_{nn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12}\cdots L_{1n} \\ L_{21} & L_{22}\cdots L_{2n} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ L_{n1} & L_{n2}\cdots L_{nn} \end{bmatrix}^* \tag{5-4}$$

式中右边是转置矩阵,其矩阵元满足

$$L_{kl} = L_{lk} \quad (k,l = 1,2,\cdots,n) \tag{5-5}$$

上式称为昂萨格倒易关系,它表明动理系数具有对称性。(5-5)式能使表示复杂的交叉效应的互唯象系数(未知数)的个数减少一半。(5-2)式和(5-5)式是线性不可逆过程热力学的基本关系式。

(5-5)式只适用于不存在外磁场的情形。当存在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 时,(5-5)式应改为

$$L_{kl}(\boldsymbol{B}) = L_{lk}(-\boldsymbol{B}) \qquad (5-5')$$

上式的意义是,在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中测得的 L_{kl} 值等于在方向相反的外磁场 $-\boldsymbol{B}$ 中测得的 L_{lk} 值。(5-5′)也称为昂萨格关系式。

第五章　习题

5-1　设 J_k 是 $X_1, X_2, \cdots, X_n$ 的函数,试证明在不可逆过程线性范围内有唯象关系:

$$J_k = \sum_{l=1}^{n} L_{kl} X_l \quad (k, l = 1, 2, \cdots, n)$$

其中 L_{kl} 是唯象系数。

5-2　考虑两个不可逆过程相耦合($k, l = 1, 2$)的情形。应用熵产生率 $\sigma = \frac{1}{T}\sum_n J_k X_k > 0$ 的正定性要求,证明唯象系数满足下列关系

$$L_{11} > 0, L_{22} > 0, (L_{12} + L_{21})^2 < 4 L_{11} L_{22}$$

5-3　非各向同性晶体中热传导过程的经验规律为

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{xx} & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{yx} & k_{yy} & k_{yz} \\ k_{zx} & k_{zy} & k_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dfrac{\partial T}{\partial x} \\ \dfrac{\partial T}{\partial y} \\ \dfrac{\partial T}{\partial z} \end{bmatrix}$$

其中 J_x, J_y, J_z 是热流密度,$\frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z}$ 是温度梯度的三个分量。

热传导系数 k 是一个张量。如果根据晶体的对称性知热传导系数具有如下形式：

$$k = \begin{bmatrix} k_{xx} & k_{xy} & 0 \\ -k_{yx} & k_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & k_{zz} \end{bmatrix}$$

问根据昂萨克关系能得到什么结论？

第五章　习题解答

5-1　解　依题意有

$$J_k = J_k(X_1, X_2, \cdots, X_n) = J_k(\{X_l\}) \tag{1}$$

把(1)式在$\{X_l\}$的零点展成泰勒级数，得

$$J_k = J_k\{0\} + \sum_l \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l}\right)_0 X_l + \frac{1}{2}\sum_l \sum_{l'} \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_l \partial X_{l'}}\right)_0 X_l X_{l'} + \cdots \tag{2}$$

上式右边第一项表示在 n 种动力 $X_l(l=1,2,\cdots,n)$都等于零的情形的流量，这对应于平衡态，显然所有的 J_k 都不存在，故这一项为零。在线性范围内，(2)式右边第三项及其以后各项均可忽略。因此(2)式就成为

$$J_k = \sum_l \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l}\right)_0 X_l = \sum_l L_{kl} X_l \tag{3}$$

其中 L_{kl}是唯象系数，其具体表示式是

$$L_{11} = \left(\frac{\partial J_1}{\partial X_1}\right)_0, L_{12} = \left(\frac{\partial J_1}{\partial X_2}\right)_0, \cdots, L_{1n} = \left(\frac{\partial J_1}{\partial X_n}\right)_0$$

$$L_{21} = \left(\frac{\partial J_2}{\partial X_1}\right)_0, L_{22} = \left(\frac{\partial J_2}{\partial X_2}\right)_0, \cdots, L_{2n} = \left(\frac{\partial J_2}{\partial X_n}\right)_0$$

.....

$$L_{n1}=\left(\frac{\partial J_n}{\partial X_1}\right)_0, L_{n2}=\left(\frac{\partial J_n}{\partial X_2}\right)_0, \cdots, L_{nn}=\left(\frac{\partial J_n}{\partial X_n}\right)_0$$

5-2 解 由题给条件得知

$$T\sigma=\sum_k J_k X_k>0 \tag{1}$$

把上题的唯象关系式 $J_k=\sum_l L_{kl}X_l$ 代入上式，得：

$$T\sigma=\sum_k\sum_l L_{kl}X_kX_l>0 \tag{2}$$

式(2)是一个正定的二次型。如果把(2)式应用于两个不可逆过程相耦合的情形，则可写成

$$T\sigma=L_{11}X_1^2+(L_{12}+L_{21})X_1X_2+L_{22}X_2^2>0 \tag{3}$$

正定性的代数条件要求(3)式满足

$$L_{11}>0, L_{22}>0 \tag{4}$$

及

$$L_{12}L_{21}<L_{11}L_{22} \tag{5}$$

考虑到 $L_{12}=L_{21}$，(5)式可以表为

$$(L_{12}+L_{21})^2<4L_{11}L_{22} \tag{6}$$

(4)式表明自唯象系数 L_{ll} 恒为正量，例如热传导系数和电导率等。但互唯象系数 L_{kl} 则可正可负，它只要满足(6)式就行了。

5-3 解 根据昂萨格倒易关系，有关系式

$$k_{xy}=k_{yx} \tag{1}$$

但今在所给的热传导系数中有 $k_{yx}=-k_{xy}$，将此关系式代入(1)式，得

$$2k_{xy}=0$$

即

$$k_{xy}=k_{yx}=0 \tag{2}$$

第六章　近独立粒子的最概然分布

6.1　粒子运动状态的经典描述和量子描述

6.1.1　经典描述

粒子的运动状态是指它的力学运动状态。

设粒子的自由度为 r，粒子在任一时刻的力学运动状态由粒子的 r 个广义坐标 $q_1, q_2, \cdots, q_r$ 和 r 个广义动量 $p_1, p_2, \cdots, p_r$ 在该时刻的数值确定。利用由 $q_1, q_2, \cdots, q_r$ 和 $p_1, p_2, \cdots, p_r$ 为直角坐标构成的 $2r$ 维相空间（μ 空间），粒子在某一时刻的力学运动状态可以用 μ 空间中一点（代表点）来表示。

6.1.2　量子描述

在量子力学中微观粒子的运动状态称为量子态，量子态由一组量子数表征。这组量子数的数目等于粒子的自由度数。

6.2　系统微观状态的经典描述和量子描述

我们讨论由 N 个近独立的全同粒子组成的系统。系统的微观运动状态就是指它的力学运动状态。

（1）对于经典系统，粒子可以分辨，确定系统在某一时刻的运动状态，要求确定该时刻每一粒子的运动状态。利用 μ 空间，一个粒子在某一时刻的运动状态用 μ 空间中一个点表示，由 N 个粒子组成的系统在某一时刻的运动状态，用 μ 空间中 N 个代表点表示。

(2) 对于由不可分辨的全同粒子组成的量子系统。确定系统的微观状态归结为确定每一个单粒子态中的粒子数。

6.3 玻耳兹曼统计(经典统计)、玻色统计和费米统计

6.3.1 玻耳兹曼统计

认为同种类粒子是可以分辨的,整个系统的微观状态由给定每一个粒子的状态来确定,当不同单粒子态中的一对粒子互换时,导致系统新的微观状态。处在各单粒子态中的粒子数没有限制。

6.3.2 玻色统计

自旋量子数为整数(包括零)的粒子,称为玻色子,服从玻色统计学。对于玻色系统,全同粒子是不可分辨的(全同性原理),整个系统的微观状态由给定每一个单粒子态中的粒子数来确定。每一量子态中的粒子数不受限制。

6.6.3 费米统计

自旋量子数为半奇整数的粒子,称为费米子,服从费米统计学。对于费米系统,全同粒子是不可分辨的(全同性原理),整个系统的微观状态由给定每一单粒子态中的粒子数来确定。由于泡利原理的限制,每一量子态中的粒子数不能超过 1。

6.4 分布和微观态数

设有大量近独立的全同粒子组成的系统,具有确定的粒子数 N,能量 E 和体积 V(孤立系统)。我们用 $\epsilon_l(l=1,2,\cdots)$表示粒子的能级,ω_l 表示能级 ϵ_l 的简并度。用$\{a_l\}$表示粒子按能级的一个分布:$a_1,a_2,\cdots,a_l,\cdots$。显然,对于给定 N、V 和 E 的系统,分

布$\{a_l\}$必须满足下列条件

$$\sum_l a_l = N \tag{6-1}$$

$$\sum_l a_l \varepsilon_l = E \tag{6-2}$$

对于经典系统，与分布$\{a_l\}$对应的微观态数为

$$\Omega_{\text{M-B}} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} \tag{6-3}$$

对于玻色系统，与分布$\{a_l\}$对应的微观态数为

$$\Omega_{\text{B-E}} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} \tag{6-4}$$

对于费米系统，与分布$\{a_l\}$对应的微观态数为

$$\Omega_{\text{F-D}} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} \tag{6-5}$$

在玻色系统和费米系统中，若任一能级ε_l上的粒子数a_l远小于该能级的量子态数ω_l，即

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \quad (\text{对所有的能级 } \varepsilon_l) \tag{6-6}$$

则与分布$\{a_l\}$相对应的微观态数(6－4)与(6－5)式可近似为

$$\Omega_{\text{B-E}} \approx \Omega_{\text{F-D}} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{\text{M-B}}}{N!} \tag{6-7}$$

条件(6－6)式称为经典极限或非简并性条件，由(6－7)式可知，在非简并性条件下，玻色系统和费米系统过渡为共同的经典极限，其分布$\{a_l\}$对应的微观态数相当于对$\Omega_{\text{M-B}}$作吉布斯修正($\Omega_{\text{M-B}}$除以$N!$)。

6.5 粒子的最概然分布和分布函数

6.5.1 粒子的最概然分布

我们按照玻耳兹曼等概率原理来讨论粒子的最概然分布。玻耳兹曼等概率原理说:对于处在平衡态的孤立系统,系统各个可能的微观态出现的概率是相等的。

在给定的宏观条件下(限制条件是(6－1)和(6－2)式),可以有各种各样的分布,设所有可能分布的微观态总数为

$$\Omega_{总} = \sum_{\{a_l\}}{}' \Omega\{a_l\}$$

其中$\sum_{\{a_l\}}{}'$表示对满足限制条件(6－1)和(6－2)式的所有可能的分布求和。按玻氏等概率原理,某一分布$\{a_l\}$实现的概率为

$$P\{a_l\} = \frac{\Omega\{a_l\}}{\Omega_{总}} \propto \Omega\{a_l\} \tag{6-8}$$

由此可知,在给定的宏观条件下,在所有可能的分布中,包含微观态数最多的分布,宏观上实现的概率为最大,我们称之为最概然分布。

在限制条件(6－1)和(6－2)下,利用拉氏未定乘子法①,由(6－3)式求出经典系统的最概然分布为

$$\overset{*}{a}_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}, \quad l = 1,2,3,\cdots \tag{6-9}$$

上式称为经典玻耳兹曼分布,它适用于定域系统。

同样,在限制条件式(6－1)和(6－2)下,由(6－4)、(6－5)和(6－7)式,求得粒子的最概然分布为

$$\overset{*}{a}_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} + a}, \quad l = 1,2,3,\cdots \tag{6-10}$$

---

① 参阅附录 A。

其中 $a=0$,对应于玻耳兹曼气体;$a=-1$,对应于玻色气体;$a=+1$,对应于费米气体(本书以下的规定与此相同)。

6.5.2 粒子的分布函数

(6-10)式给出由 N 个近独立的全同粒子组成的系统,在最概然分布下处在能级 ε_l 上的粒子数。在能级 ε_l 上有 ω_l 个量子态,处在其中任一量子态上的平均粒子数是相同的。处在能量为 ε_s 的量子态 s 上的平均粒子数为

$$f_s=\frac{1}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_s}+a},\quad a=\begin{cases}0, & \mathrm{M-B}\text{分布}\\ -1, & \mathrm{B-E}\text{分布}\\ +1, & \mathrm{F-D}\text{分布}\end{cases}\tag{6-11}$$

由(6-11)式可知,当

$$\mathrm{e}^{\alpha}\gg 1,\quad \text{或}\quad f_s\ll 1\tag{6-12}$$

时,玻色分布和费米分布趋于共同的经典极限,即玻耳兹曼分布

$$\left.\begin{matrix}f_{\mathrm{B-C}}\\ f_{\mathrm{F-D}}\end{matrix}\right\}\longrightarrow \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}=f_{\mathrm{M-B}}\tag{6-13}$$

条件(6-6)式或(6-12)式,是经典极限或非简并性条件的等价表示式。因此,在非简并性条件下,玻色系统和费米系统的粒子遵从玻耳兹曼分布,我们称之为半经典分布。它适用于经典理想气体。

由(6-9)式和(6-13)式可知,经典玻耳兹曼分布和半经典分布形式上相同,但定域系统和经典理想气体(非定域系统)粒子按能级分布的微观态数是不同的,前者为 $\Omega_{\mathrm{M-B}}\{a_l\}$,后者为 $\Omega_{\mathrm{M-B}}\{a_l\}/N!$。

6.5.3 粒子按能级的平均分布

由分布 $\{a_l\}$ 实现的概率(6-8)式,可以求出能级 ε_l 上的平均

粒子数

$$\bar{a}_l = \sum_{\{a_l\}}{}' a_l P\{a_l\} = \frac{\sum_{\{a_l\}}{}' a_l \Omega\{a_l\}}{\sum_{\{a_l\}}{}' \Omega\{a_l\}}$$

可以证明①,对于宏观系统有 $\bar{a}_l = a_l^*$,即粒子按能级的平均分布与最概然分布相同。

6.6 量子态密度

对于自由粒子,其质心平移运动的能量是准连续的,可以引入量子态密度(简称态密度)概念。量子态密度和粒子运动空间的维度性有关,与粒子的能谱有关,还与粒子的自旋有关。

在系统热力学函数的统计计算中,量子态数的计算占有重要地位,读者必须熟练地掌握计算量子态数的一般方法和步骤。

量子态数可以用量子力学方法计算,也可以方便地用半经典近似进行计算,所得结果是相同的。

6.6.1 用量子力学方法计算量子态密度

今以非相对论性的三维气体为例。设粒子在边长为 L 的立方形容器($V = L^3$)中运动。如果采用周期性边界条件求解自由粒子的薛定谔方程,则粒子动量的 3 个分量的可能值为

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x = \frac{h}{L} n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

$$p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y = \frac{h}{L} n_y, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \quad (6-14)$$

$$p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z = \frac{h}{L} n_z, \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

---

① 王竹溪,统计物理学导论(第二版),§70,人民教育出版社,1965。

其中 n_x, n_y, n_z 是表征三维自由粒子量子态的 3 个量子数。三维自由粒子能量的可能值为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad (6-15)$$

今以 n_x, n_y, n_z 为直角坐标轴构成三维量子数数空间(简称数空间)。在数空间中,以 $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$ 分割空间交成的每一"点",数组(n_x, n_y, n_z)具确定的数值。(n_x, n_y, n_z)每一组整数值代表粒子的一个许可状态,即粒子的一个许可态对应于数空间中一个"点"。在此数空间中边长为 1 的小立方体(单位体积)数目与"点"数是相等的,平均地讲,每单位体积包含一个整数点(见图 6-1)。因此数空间中一单位体积对应于粒子的一个许可态。为了求出能量曲面 ε 内的量子态数,只要求出数空间中能量曲面 ε 内的体积就行了。由(6-15)式可知,数空间中能量为 ε 的等能面是半径为

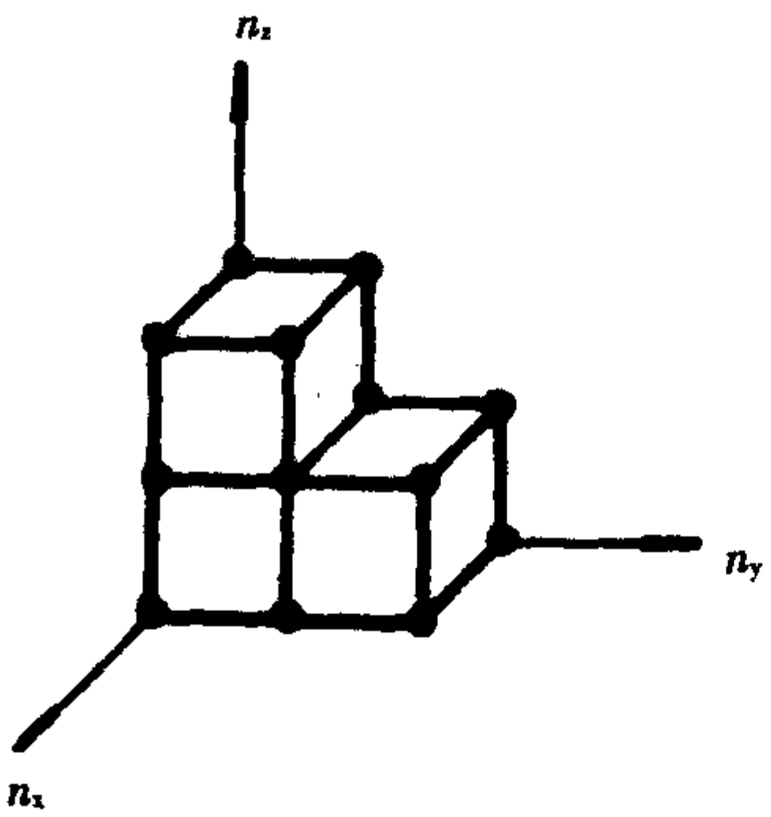

图 6-1

$$R = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} = \left(\frac{2mL^2\varepsilon}{h^2}\right)^{1/2}$$

的一个球面,所以能量曲面 ε 内的量子态数为

$$\Sigma(\varepsilon) = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{2mL^2\varepsilon}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$= \frac{4\pi V}{3h^3}(2m\varepsilon)^{3/2} \qquad (6-16)$$

由上式可以求出能量在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 范围内的量子态数

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \Sigma(\varepsilon + d\varepsilon) - \Sigma(\varepsilon) = \frac{\partial\Sigma(\varepsilon)}{\partial\varepsilon}d\varepsilon$$

$$= \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon \qquad (6-17)$$

式中 $D(\varepsilon)=\frac{\partial\Sigma(\varepsilon)}{\partial\varepsilon}=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}$ 是态密度。

6.6.2 用半经典近似计算量子态密度

半经典近似指出:对于自由度为 r 的一个粒子,每一个可能的状态对应于 μ 空间中大小为 h^r 的一个相体积元(相格),如果我们要求粒子能量在 ε 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 范围内的量子态数,按半经典近似,只要求出 μ 空间中能量为 ε 和 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 两个等能面间的相体积再除以 h^r 就行了。

对于能谱关系为 $\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$ 的三维自由粒子,等能面 ε 内的量子态数为

$$\Sigma(\varepsilon)=\frac{1}{h^3}\int\cdots\int_{(p_x^2+p_y^2+p_z^2\leqslant 2m\varepsilon)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

$$=\frac{4\pi V}{h^3}\int_0^{\sqrt{2m\varepsilon}}p^2\mathrm{d}p=\frac{4\pi V}{3h^3}(2m\varepsilon)^{3/2} \qquad (6-16)$$

由此求得态密度仍为(6-17)式。

利用半经典近似计算态密度的另一简便方法是:在 μ 空间体积元 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$ 内的态数为

$$\frac{\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{h^3}$$

在体积 V 内,动量分量在 p_x 到 $p_x+\mathrm{d}p_x$,p_y 到 $p_y+\mathrm{d}p_y$,p_z 到 $p_z+\mathrm{d}p_z$ 内的量子态数为

$$\frac{V}{h^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \qquad (6-18)$$

在体积 V 内,动量大小在 p 到 $p+\mathrm{d}p$ 范围内的量子态数为

$$\frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p \tag{6-19}$$

将粒子的动量能量关系 $\epsilon=\frac{1}{2m}p^2$ 代入上式，即得态密度公式(6-17)。

第六章　习题

6-1　自由粒子在边长为 L 的立方形容器中运动。若德布罗意波在器壁的边界条件采用周期性边界条件，则粒子动量分量的可能值为

$$p_x=\frac{2\pi\hbar}{L}n_x,\quad n_x=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

$$p_y=\frac{2\pi\hbar}{L}n_y,\quad n_y=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

$$p_z=\frac{2\pi\hbar}{L}n_z,\quad n_z=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

三维自由粒子能量的可能值为

$$\epsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)=\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

试证明，在体积 V 内，在 ϵ 到 $\epsilon+\mathrm{d}\epsilon$ 的能量范围内，三维自由粒子的状态数为

$$D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}\mathrm{d}\epsilon$$

6-2　设自由粒子在边长为 L 的立方形容器中运动，若德布罗意波在器壁的边界条件采用驻波条件，则粒子动量三个分量 p_x，p_y，p_z 的可能值为

$$p_x = \frac{\pi\hbar}{L}n_x, \quad n_x = 1,2,3,\cdots$$

$$p_y = \frac{\pi\hbar}{L}n_y, \quad n_y = 1,2,3,\cdots$$

$$p_z = \frac{\pi\hbar}{L}n_z, \quad n_z = 1,2,3,\cdots$$

粒子能量的可能值为

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

试证明,在体积 V 内,在 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 能量范围内,三维自由粒子的量子态数为

$$D(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}d\epsilon$$

6-3 试证明,对于一维自由粒子,在长度 L 内,在 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 的能量范围内,量子态数为

$$D(\epsilon)d\epsilon = \frac{2L}{h}\left(\frac{m}{2\epsilon}\right)^{1/2}d\epsilon$$

6-4 试证明,对于二维自由粒子,在面积 L^2 内,在 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 的能量范围内,量子态数为

$$D(\epsilon)d\epsilon = \frac{2L^2\pi}{h^2}m d\epsilon$$

6-5 在极端相对论情形下,粒子的动量能量关系为 $\epsilon = cp$。试求在体积 V 内,在 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 的能量范围内三维自由粒子的量子态数。

6-6 考虑一 n 维气体,粒子的能量动量关系为 $\epsilon = \alpha p^s$(α 为一常数,s 为一正整数),试证明:粒子的量子态密度

$$D(\epsilon) \propto \epsilon^{\frac{n}{s}-1}$$

6-7 一维谐振子的能量为

$$\epsilon = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}Ax^2 = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

其中 m,x 与 p 分别是振子的质量,坐标和动量,A 为弹性系数,ω 为振动的圆频率,计算能量为 ε 时的态密度。

6-8 已知二维谐振子的能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}A(x^2 + y^2)$$

证明振子的态密度与 ε 成正比。

6-9 系统含有两种粒子,其粒子数分别为 N 和 N'。粒子间的相互作用很弱,可以看作是近独立的。假设粒子可以分辨,处在一个个体量子态的粒子数不受限制。试证明,在平衡状态下,两种粒子的最概然分布分别为

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

$$a_l' = \omega_l' e^{-\alpha'-\beta\varepsilon_l'}$$

其中 ε_l 和 ε_l' 是两种粒子的能级,ω_l 和 ω_l' 是能级的简并度。

提示:系统的微观态数等于第一种粒子的微观态数 Ω 与第二种粒子的微观态数 Ω' 的乘积 $\Omega \cdot \Omega'$。

6-10 假定某种类型分子(设粒子可以分辨)的许可能级为 $0,\omega,2\omega,3\omega,\cdots$,而且都是非简并的,如果系统含有 6 个分子,问与总能量 3ω 相联系的是什么样的分布? 并请根据公式

$$\Omega\{a_l\} = \frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l \omega^{a_l}$$

计算每种分布的微观态数 Ω,并由此确定各种分布的概率(设各微观态出现的概率相等)。

第六章　习题解答

6-1 证　由题给的动量分量可能值,可得

$$\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z = \frac{V}{h^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \qquad (1)$$

上式左方 $\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z$ 表示量子数空间中的一个体积元，也就是在此体积元中的量子态数，所以(1)式表示在体积 V 中，动量分量在 p_x 到 $p_x+\mathrm{d}p_x$，p_y 到 $p_y+\mathrm{d}p_y$，p_z 到 $p_z+\mathrm{d}p_z$ 范围内的量子态数。

由(1)式可得在体积 V 内，动量大小在 p 到 $p+\mathrm{d}p$ 范围内的量子态数

$$\frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p \qquad (2)$$

由自由粒子的动量能量关系 $\epsilon=\frac{1}{2m}p^2$，可得

$$p=\sqrt{2m\epsilon},\ p\mathrm{d}p = m\mathrm{d}\epsilon \qquad (3)$$

将(3)式代入(2)式，得三维自由粒子的量子态数为

$$D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}\mathrm{d}\epsilon \qquad (4)$$

6－2　证　由于量子数 n_x, n_y, n_z 的取值都大于零，所以粒子的许可态只能位于数空间的第一卦限内。由题给的能量可能值知，在数空间中，等能面 ϵ 是半径为

$$R = (n_x^2+n_y^2+n_z^2)^{1/2} = \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)\sqrt{2m\epsilon} \qquad (1)$$

的球面。所以，在等能面 ϵ 内的量子态数为数空间中相应球体体积的$\frac{1}{8}$，即

$$\Sigma(\epsilon) = \frac{1}{8}\times\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}\epsilon^{3/2} \qquad (2)$$

因此，能量在 ϵ 到 $\epsilon+\mathrm{d}\epsilon$ 范围内的量子态数为

$$D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon = \frac{\partial\Sigma(\epsilon)}{\partial\epsilon}\mathrm{d}\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}\mathrm{d}\epsilon \qquad (3)$$

本题的另一解法是，从题给的动量分量可能值，可得

$$\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z = \left(\frac{2L}{h}\right)^3 \mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z = \frac{8V}{h^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{4}$$

由于 $n_x, n_y, n_z > 0$，粒子的许可态只能位于第一卦限中，所以，在体积 V 内，动量大小在 p 到 $p+\mathrm{d}p$ 范围内的量子态数为

$$\frac{1}{8} \times \frac{8V}{h^3} 4\pi p^2 \mathrm{d}p = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 \mathrm{d}p \tag{5}$$

将粒子的动量能量关系 $\epsilon = \frac{1}{2m}p^2$ 代入(5)式，即得(3)式。

说明 为了确定粒子的可能状态，需要知道德布罗意波在容器壁上的边界条件，通常采用驻波条件或周期性边界条件，上题和本题的计算结果表明，采用这两种边界条件给出的态密度公式相同。因此，在统计物理研究的问题中，边界条件的具体形式实际上是无关紧要的。

6－3 证 本题用半经典近似求解。

在一维情况下，$r=1$，在 μ 空间"体积元" $\mathrm{d}x\mathrm{d}p_x$ 内的量子态数为 $\frac{\mathrm{d}x\mathrm{d}p_x}{h}$，在长度 L 内，动量在 p_x 到 $p_x+\mathrm{d}p_x$ 范围的态数为

$$\frac{L\mathrm{d}p_x}{h} \tag{1}$$

动量大小在 p 到 $p+\mathrm{d}p$ 范围内(动量方向任意)的状态数为

$$2 \times \frac{L}{h}\mathrm{d}p \tag{2}$$

将粒子的能谱关系 $\epsilon = \frac{1}{2m}p^2$ 代入上式，得

$$D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon = \frac{2L}{h}\left(\frac{m}{2\epsilon}\right)^{1/2}\mathrm{d}\epsilon \tag{3}$$

说明 如果用量子力学方法计算态密度，则对于一维自由粒子，动量的可能值为

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L}n_x = \frac{h}{L}n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{4}$$

由上式可得在长度 L 内，动量在 p_x 到 $p_x+\mathrm{d}p_x$ 内的量子态数为

$$\mathrm{d}n_x = \frac{L}{h}\mathrm{d}p_x$$

上式即为(1)，所以态密度仍得(3)式。

6-4 证 按半经典近似，对于二维自由粒子，在 μ 空间"体积元"$\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y$ 内的量子态数为

$$\frac{1}{h^2}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y \tag{1}$$

所以在面积 $L^2=A$ 内，动量大小在 p 到 $p+\mathrm{d}p$ 范围内(动量方向任意)的量子态数为

$$\frac{1}{h^2}2\pi A p\mathrm{d}p \tag{2}$$

将粒子能谱 $\epsilon=\frac{1}{2m}p^2$ 代入上式，得

$$D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon = \frac{2\pi mA}{h^2}\mathrm{d}\epsilon \tag{3}$$

式中 $A=L^2$ 是气体所占的面积。注意，$D(\epsilon)$与 ϵ 无关。

本题求解的另一方法是，对于二维自由粒子，$\epsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2)$，在等能面 ϵ 内的量子态数为

$$\Sigma(\epsilon)=\frac{1}{h^2}\int\cdots\int_{(p_x^2+p_y^2\leqslant 2m\epsilon)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y$$

$$=\frac{A}{h^2}2\pi\int_0^{\sqrt{2m\epsilon}}p\mathrm{d}p=\frac{2\pi mA}{h^2}\epsilon \tag{4}$$

在面积 A 内，能量在 ϵ 到 $\epsilon+\mathrm{d}\epsilon$ 范围内的态数为

$$D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon=\frac{\partial\Sigma(\epsilon)}{\partial\epsilon}\mathrm{d}\epsilon=\frac{2\pi mA}{h^2}\mathrm{d}\epsilon \tag{5}$$

6-5 证 对于动量能量关系为 $\epsilon=cp$ 的三维自由粒子，在能量曲面 ϵ 内的量子态数为

$$\Sigma(\varepsilon)=\frac{1}{h^3}\int_{(cp\leqslant\varepsilon)}\cdots\int \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

$$=\frac{V}{h^3}\iiint_{\left(p\leqslant\frac{\varepsilon}{c}\right)}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z=\frac{4\pi V}{3h^3}\left(\frac{\varepsilon}{c}\right)^3 \tag{1}$$

由上式可得体积 V 内，能量在 ε 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 范围内的量子态数为

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{4\pi V}{(ch)^3}\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon \tag{2}$$

推证(2)式的另一方法是，由习题 6－1 已知，在体积 V 内，动量大小在 p 到 $p+\mathrm{d}p$ 范围内，三维自由粒子的可能状态数为

$$\frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p \tag{3}$$

将粒子的动量能量关系 $\varepsilon=cp$ 代入上式，即得(2)式。

讨论 对于光子气体，光子的能谱关系为 $\varepsilon=cp$，其中 c 为光速。考虑到光子自旋在动量方向的投影可取 $\pm h$ 两个可能值，由(2)式得体积 V 内，能量在 ε 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 范围内的量子态数为

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{8\pi V}{(ch)^3}\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon \tag{4}$$

考虑到光子能量 $\varepsilon=\hbar\omega$，可得在体积 V 内，频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内的量子态数为

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega \tag{5}$$

6－6 证 对于 n 维自由粒子

$p^2=p_1^2+p_2^2+\cdots+p_n^2$，即 $p=(p_1^2+p_2^2+\cdots+p_n^2)^{1/2}$

所以

$$\varepsilon=\alpha p^s=\alpha(p_1^2+p_2^2+\cdots+p_n^2)^{s/2} \tag{1}$$

在能量曲面 ε 内所包含的量子态数为①

---

① n 维空间球体体积的计算见附录 B 之 4。

$$\Sigma(\varepsilon)=\frac{1}{h^n}\int\cdots\int_{\left(\sum_{i=1}^{n}p_i^2\leqslant\left(\frac{\varepsilon}{\alpha}\right)^{2/s}\right)}\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_n\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_n$$

$$=\frac{1}{h^n}V(n)\int\cdots\int_{\left(\sum_{i=1}^{n}p_i^2\leqslant\left(\frac{\varepsilon}{\alpha}\right)^{2/s}\right)}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_n$$

$$=\frac{1}{h^n}V(n)C_n\left(\frac{\varepsilon}{\alpha}\right)^{n/s}\tag{2}$$

式中 $V(n)=\int\cdots\int\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_n$ 是 n 维气体的“体积”，$C_n=\pi^{n/2}\Big/\left(\frac{n}{2}\right)!$ 是 n 维空间中半径为 1 的单位球体的“体积”，其中 $C_1=2, C_2=\pi, C_3=\frac{4\pi}{3}$.

由(2)式可得在 ε 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 能量范围内的量子态数

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{\partial\Sigma(\varepsilon)}{\partial\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon=\frac{1}{h^n}V(n)C_n\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{n/s}\frac{n}{s}\varepsilon^{\frac{n}{s}-1}\mathrm{d}\varepsilon$$

$$=BV(n)\varepsilon^{\frac{n}{s}-1}\mathrm{d}\varepsilon\tag{3}$$

式中

$$B=\frac{1}{h^n}C_n\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{n/s}\frac{n}{s}\tag{4}$$

所以粒子的态密度

$$D(\varepsilon)\propto\varepsilon^{\frac{n}{s}-1}\tag{5}$$

讨论 (1) 对于三维非相对论性气体，$\varepsilon=\frac{1}{2m}p^2$，$n=3$，$s=2$，$\alpha=\frac{1}{2m}$，$V(3)=L^3=V$，$C_3=\frac{4\pi}{3}$，由(3)式得

$$D(\varepsilon)=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}$$

(2) 对于二维非相对论性气体，$n=2$，$s=2$，$\alpha=\frac{1}{2m}$，$V(2)=$

$L^2 = A$，$C_2 = \pi$，由(3)式得

$$D(\epsilon) = \frac{2\pi A m}{h^2}$$

(3) 对于一维非相对论性气体，$n = 1$，$s = 2$，$\alpha = \frac{1}{2m}$，$V(1) = L$，$C_1 = 2$，由(3)式得

$$D(\epsilon) = \frac{2L}{h}\sqrt{\frac{m}{2\epsilon}}$$

(4)对于三维极端相对论性气体，$n = 3$，$s = 1$，$\alpha = c$，$V(3) = L^3 = V$，$C_3 = \frac{4\pi}{3}$，由(3)式得

$$D(\epsilon) = \frac{4\pi V}{(ch)^3}\epsilon^2$$

(5)对于二维极端相对论性气体，$n = 2$，$s = 1$，$\alpha = c$，$V(2) = L^2 = A$，$C_2 = \pi$，由(3)式得

$$D(\epsilon) = \frac{2\pi A}{(ch)^2}\epsilon$$

(6)对于一维极端相对论性气体，$n = 1$，$s = 1$，$\alpha = c$，$V(1) = L$，$C_1 = 2$，由(3)式得

$$D(\epsilon) = \frac{2L}{ch}$$

为便于以后解题参考，今把自由粒子态密度 $D(\epsilon)$ 与能谱 s 和维度 n 的关系，列于表 6－1。

表 6－1

s / n	1　$(\varepsilon = cp)$	2　$\left(\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2\right)$
1	$D(\varepsilon) = g\frac{2L}{ch}$	$D(\varepsilon) = g\frac{2L}{h}\left(\frac{m}{2\varepsilon}\right)^{1/2}$
2	$D(\varepsilon) = g\frac{2\pi A}{(ch)^2}\varepsilon$	$D(\varepsilon) = g\frac{2\pi Am}{h^2}$
3	$D(\varepsilon) = g\frac{4\pi V}{(ch)^3}\varepsilon^2$	$D(\varepsilon) = g\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}$
n	$D(\varepsilon) = B_1 V(n)\varepsilon^{n-1}$	$D(\varepsilon) = B_2 V(n)\varepsilon^{\frac{n}{2}-1}$
说明	(1)g 是与粒子自旋有关的简并因子； (2)$B_1 = g\frac{1}{h^n}C_n\left(\frac{1}{c}\right)^n n$； (3)$B_2 = g\frac{1}{h^n}C_n(2m)^{n/2}\frac{n}{2}$.	

6－7　解　等能面 ε 内所包含的量子态数为

$$\Sigma(\varepsilon) = \frac{1}{h}\iint_{\left(\frac{1}{2m}p^2+\frac{1}{2}Ax^2\leqslant\varepsilon\right)} \mathrm{d}x\mathrm{d}p \tag{1}$$

令 $p=\sqrt{2m\varepsilon}\zeta_1$，$x=\sqrt{\frac{2\varepsilon}{A}}\zeta_2$，则(1)式变成

$$\Sigma(\varepsilon) = \frac{1}{h}\sqrt{2m\varepsilon}\sqrt{\frac{2\varepsilon}{A}}\iint_{(\zeta_1^2+\zeta_2^2\leqslant 1)} \mathrm{d}\zeta_1\mathrm{d}\zeta_2$$

$$= \frac{2\pi}{h}\sqrt{\frac{m}{A}}\varepsilon \tag{2}$$

由(2)式可得能量为 ε 时的态密度为

$$D(\varepsilon) = \frac{\partial\Sigma(\varepsilon)}{\partial\varepsilon} = \frac{2\pi}{h}\sqrt{\frac{m}{A}} = \frac{1}{\hbar\omega} \tag{3}$$

6－8　令　　$p_x=\sqrt{2m\varepsilon}\zeta_1$，　　$p_y=\sqrt{2m\varepsilon}\zeta_2$，

$$x=\sqrt{\frac{2\epsilon}{A}}\zeta_3, \qquad y=\sqrt{\frac{2\epsilon}{A}}\zeta_4,$$

则等能面 ϵ 内包含的量子态数为

$$\Sigma(\epsilon)=\frac{1}{h^2}\iiiint\limits_{\left(\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2)+\frac{1}{2}A(x^2+y^2)\leqslant\epsilon\right)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y$$

$$=\frac{1}{h^2}(2m\epsilon)\left(\frac{2\epsilon}{A}\right)\iiiint\limits_{\left(\sum\limits_{i=1}^{4}\zeta_i^2\leqslant 1\right)}\mathrm{d}\zeta_1\mathrm{d}\zeta_2\mathrm{d}\zeta_3\mathrm{d}\zeta_4$$

$$=\frac{1}{h^2}\frac{4m}{A}C_4\epsilon^2=\frac{4C_4}{h^2\omega^2}\epsilon^2 \tag{1}$$

式中 $\omega=\sqrt{A/m}$ 是振动的圆频率，$C_4=\frac{\pi^2}{2}$，所以

$$D(\omega)=\frac{\partial\Sigma(\epsilon)}{\partial\epsilon}=\frac{4\pi^2}{h^2\omega^2}\epsilon=\frac{1}{(\hbar\omega)^2}\epsilon \tag{2}$$

6-9 解 设第一种粒子的能级、简并度和分布数分别为

$$\begin{gathered}\epsilon_1,\epsilon_2,\cdots,\epsilon_l,\cdots\\ \omega_1,\omega_2,\cdots,\omega_l,\cdots \qquad (1)\\ a_1,a_2,\cdots,a_l,\cdots\end{gathered}$$

第二种粒子的能级、简并度和分布数为

$$\begin{gathered}\epsilon_1',\epsilon_2',\cdots,\epsilon_l',\cdots\\ \omega_1',\omega_2',\cdots,\omega_l',\cdots \qquad (2)\\ a_1',a_2',\cdots,a_l',\cdots\end{gathered}$$

其中分布 $\{a_1\}$ 和 $\{a_1'\}$ 要满足下面的条件：

$$\sum a_l=N \tag{3}$$

$$\sum a_l'=N' \tag{4}$$

$$\sum_l\epsilon_l a_l+\sum_l\epsilon_l' a_l'=E \tag{5}$$

式中 E 为系统的总能量。第一种粒子分布$\{a_l\}$的微观态数为

$$\Omega\{a_l\} = \frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l \omega_l^{a_l} \tag{6}$$

第二种粒子分布$\{a_l'\}$的微观态数为

$$\Omega'\{a_l'\} = \frac{N'!}{\prod_l a_l'!}\prod_l \omega_l^{a_l'} \tag{7}$$

对应于上述分布,系统的微观态数为

$$\Omega_{系统} = \Omega\{a_l\}\cdot\Omega'\{a_l'\} \tag{8}$$

在平衡态下两种粒子的最概然分布是对应于在限制条件(3)、(4)和(5)下使 $\Omega_{系统}$ 或 $\ln\Omega_{系统}$ 为极大值的分布。利用斯特林公式,由(8)式得

$$\begin{aligned}\ln\Omega_{系统} &= \ln(\Omega\cdot\Omega') = N\ln N - \sum_l a_l\ln a_l + \sum_l a_l\ln\omega_l \\ &+ N'\ln N' - \sum_l a_l'\ln a_l' + \sum_l a_l'\ln\omega_l'\end{aligned} \tag{9}$$

引入拉氏未定乘子 α、α'和β 分别乘(3)、(4)和(5)式,并对下列函数求变分(对 a_l 和a_l'),并令之为零,得

$$\begin{aligned}&\delta[\ln\{\Omega\cdot\Omega'\} - \alpha N - \alpha' N' - \beta E] \\ &= -\sum_l\left(\ln\frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta\epsilon_l\right)\delta a_l - \sum_l\left(\ln\frac{a_l'}{\omega_l} + \alpha' + \beta\epsilon_l'\right)\delta a_l' \\ &= 0\end{aligned} \tag{10}$$

根据拉格朗日未定乘子法原理,每个 δa_l 和 $\delta a_l'$的系数等于零,所以得

$$\begin{aligned}\ln\frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta\epsilon_l &= 0 \\ \ln\frac{a_l'}{\omega_l} + \alpha' + \beta\epsilon_l' &= 0\end{aligned} \tag{11}$$

由(11)式得到在平衡态两种粒子的最概然分布分别为

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}$$
$$a_l' = \omega_l' e^{-\alpha'-\beta\epsilon_l'} \tag{12}$$

讨论 如果把每一种粒子看成是一个子系统,则系统由两个子系统组成。在热平衡时,两子系的温度相等。从(12)式可见,在达平衡时,两子系统的 β 值是相同的(由于两子系统的总能量要满足(5)式的要求),由此可见,参数 β 是一个与温度有关的量。

6-10 解 粒子按能级的分布情况是

能级	ϵ_1,	ϵ_2,	ϵ_3,	ϵ_4,	…
能量值	0,	ω,	2ω,	3ω,	…
简并度	1,	1,	1,	1,	…
分布数	a_1,	a_2,	a_3,	a_4,	…

分布$\{a_l\}$要满足的条件为

$$\sum_l a_l = N = 6 \tag{1}$$

$$\sum_l \epsilon_l a_l = E = 3\omega \tag{2}$$

满足上述限制条件的分布可以有:

$$D_1:\{a_l\} = \{5,0,0,1,0,\cdots\}$$
$$D_2:\{a_l\} = \{4,1,1,0,0,\cdots\} \tag{3}$$
$$D_3:\{a_l\} = \{3,3,0,0,0,\cdots\}$$

各分布所对应的微观态数为

$$\Omega_{D_1} = \frac{6!}{5!1!} \times 1 = 6$$

$$\Omega_{D_2} = \frac{6!}{4!1!1!} \times 1 = 30$$

$$\Omega_{D_3} = \frac{6!}{3!3!} \times 1 = 20$$

所有分布的微观态总数为

$$\Omega_{总} = \Omega_{D_1} + \Omega_{D_2} + \Omega_{D_3} = 6 + 30 + 20 = 56$$

各分布相应的概率为

$$P_{D_1} = \Omega_{D_1}/\Omega_{总} = \frac{5}{56} = 0.107$$

$$P_{D_2} = \Omega_{D_2}/\Omega_{总} = \frac{30}{56} = 0.536 \tag{4}$$

$$P_{D_3} = \Omega_{D_3}/\Omega_{总} = \frac{20}{56} = 0.357$$

第七章　玻耳兹曼统计

7.1　粒子的分布函数

由 N 个近独立的的粒子组成的经典系统，处于温度为 T 的平衡态，粒子的分布函数(能量为 ϵ_s 的一个量子态中的平均粒子数)为

$$f_s = e^{-(\alpha+\beta\epsilon_s)} = e^{-\beta(\epsilon_s-\mu)} \tag{7-1}$$

式中 $\beta=1/kT$，$\alpha=-\mu/kT$，μ 为化学势。

7.2　粒子的配分函数

7.2.1　粒子的配分函数

系统热力学量的计算都归结为计算粒子的配分函数(或称状态和)：

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta\epsilon_l} = \sum_s e^{-\beta\epsilon_s} \tag{7-2}$$

式中 $\sum_l \omega_l \cdots\cdots$ 是按粒子的能级 l 求和，$\sum_s \cdots$ 是按粒子的量子态 s 求和。当粒子的状态变化准连续时，引入粒子的态密度 $D(\epsilon)$，配分函数(7－2)式也可以按下式计算

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-\beta\epsilon} D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon \tag{7-3}$$

当温度很高且能级间隔 $\Delta\epsilon_l$ 很小时 $\left(\frac{\Delta\epsilon_l}{kT}\ll 1\right)$，用半经典近似，粒子的配分函数可以表示成

$$Z_1 = \frac{1}{h^r}\int\cdots\int e^{-\beta\varepsilon(\varepsilon,p)}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_r\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_r \qquad (7-4)$$

式中 r 是粒子的自由度，$\varepsilon(q,p)$是粒子的能量函数。

7.2.2 配分函数的析因子性质

当粒子的各种运动形态(平动，转动，振动，电子的绕核运动)是准独立的情形下，粒子的能量可以近似表示成各种运动形态的能量之和，则粒子的配分函数是各种运动形态相应的配分函数的乘积。例如，对于双原子分子，当忽略粒子转动、振动和电子运动的相互耦合时，粒子的能量可以表示成平动能 ε^t，转动能 ε^r，振动能 ε^v 和电子运动能量 ε^e 之和：$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^r + \varepsilon^v + \varepsilon^e$，双原子分子的配分函数为

$$Z_1 = Z_1^t \cdot Z_1^r \cdot Z_1^v \cdot Z_1^e \qquad (7-5)$$

式中 Z_1^t, Z_1^r, Z_1^v 和 Z_1^e 分别是平动、转动、振动和电子运动的配分函数。在这种近似下，可以分别研究各种运动形态的配分函数及其对热力学量的贡献。例如，对系统的内能和热容量有

$$U = U^t + U^r + U^v + U^e \qquad (7-6)$$

和

$$C_V = C_V^t + C_V^r + C_V^v + C_V^e \qquad (7-7)$$

7.2.3 特征温度

对于平动、转动、振动和电子运动，根据相应的能级间隔，可以引入特征温度，用它表示能量量子化间距的接近程度。

(1) 平动特征温度 $\theta_t = \dfrac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2k}$，其中 m 是粒子质量，L 是容量的线度。对于宏观容器中的原子气体，在一般温度下总有 $\theta_t/T \ll 1$。例如，对于在容积 $V = L^3 = 1\mathrm{cm}^3$ 中的一个氢原子，$\theta_t \approx 10^{-14}\mathrm{K}$。所以对于粒子的平动能量总是准连续的。

(2) 转动特征温度 $\theta_r=\frac{\hbar^2}{2Ik}$，式中 I 是分子的转动惯量。对于双原子分子气体，θ_r 的数量级为几 K 到几十 K。所以，在常温下（$T=300\mathrm{K}$），$\frac{\theta_r}{T}\ll 1$，分子的转动能量是准连续的。

(3) 振动的特征温度 $\theta_v=\frac{\hbar\omega}{k}$，式中 ω 为振动的频率。双原子分子的振动特征温度为 $10^3\mathrm{K}$ 量级，在常温下有 $\frac{\theta_v}{T}\gg 1$，能级的分立特性显著。

(4) 电子运动的特征温度 $\theta_e=\frac{\Delta\varepsilon^e}{k}$，由于原子内部电子的激发态与基态的能量差大体是 1～10eV，相应的特征温度是 10^4～$10^5\mathrm{K}$。在一般温度下，热运动难以使电子取得足够的能量而跃迁到激发态，因此电子冻结在基态。

7.3 统计热力学公式

定域系统和满足经典极限条件的玻色或费米系统虽然都遵从同样的分布（玻耳兹曼分布），但前者认为同种粒子是可以分辨的，而后者认为全同粒子是不可分辨的，因此它们的微观态数是不同的，前者是 $\Omega_{\mathrm{M-B}}$，后者是 $\Omega_{\mathrm{M-B}}/N!$。对于那些直接由分布函数导出的热力学量（如内能）两者有相同的统计表达式，而对于熵和自由能等与微观态数有关的热力学量，两者的统计表达式有差异。

对于由近独立粒子组成的定域系统，其基本热力学函数，即内能、物态方程和熵为

$$\bar{E}=U=-N\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}=NkT^2\frac{\partial\ln Z_1}{\partial T} \tag{7-8}$$

$$Y=-\frac{N}{\beta}\frac{\partial\ln Z_1}{\partial y} \tag{7-9}$$

$$S = Nk\left[\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right] \tag{7-10}$$

由此可进一步求得系统其它热力学量的统计表达式，例如，系统的自由能 F 为

$$F = U - TS = -NkT\ln Z_1 \tag{7-11}$$

对于满足经典极限条件的玻色或费米系统(半经典分布)，相应的统计热力学公式为

$$\bar{E} = U = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = NkT^2\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \tag{7-8}$$

$$Y = -\frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}, \text{或} \quad p = NkT\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \tag{7-12}$$

$$S = Nk\left[\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right] - k\ln N!$$

$$= Nk\left[\ln\frac{Z_1 e}{N} - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right] \tag{7-13}$$

由此可进一步求得系统其它热力学量的统计表达式，例如，系统的自由能为

$$F = U - TS = -NkT\ln\frac{eZ_1}{N} \tag{7-14}$$

由上式可求得化学势 μ 的统计表达式

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT\ln\frac{Z_1}{N} \tag{7-15}$$

7.4 德布罗意平均热波长和非简并性条件

已知非简并性条件为 $e^{\alpha} \gg 1$，或

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \ll 1 \tag{7-16}$$

引入粒子的德布罗意平均热波长

$$\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \tag{7-17}$$

它代表质量为 m 的粒子，具有热运动平均能量 kT 时所对应的德布罗意波长，也就是温度为 T 时粒子波函数在空间扩展程度的量度。

另一方面，引入粒子间的平均距离 l，则粒子的比容 $v=\frac{V}{N}=l^3$，数密度 $n=\frac{N}{V}=\frac{1}{v}=\frac{1}{l^3}$，非简并性条件(7－16)式可以表示为

$$e^{-\alpha}=n\lambda^3=\left(\frac{\lambda}{l}\right)^3\ll 1$$

即

$$\lambda\ll l \tag{7-18}$$

所以经典极限条件为系统中粒子的德布罗意平均热波长远小于粒子间的平均间距。如果条件(7－18)式成立，粒子的波动性质就不重要了。粒子间的距离太大，以致使不同粒子的德布罗意波之间的波动力学干涉效应变得不重要了，我们可以把粒子当作遵守牛顿力学的粒子来处理，这就是非简并性条件的物理实质。当 λ 与 l 相当时，干涉效应是重要的。

7.5 粒子的碰壁数公式

对于处在平衡态的气体，单位时间内碰在单位面积器壁上(设其法线方向沿 x 轴)、速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 内的粒子数为

$$d\Gamma=fv_x dv_x dv_y dv_z \tag{7-19}$$

式中 f 是粒子的分布函数。由(7－19)式可以求得单位时间内碰到单位面积器壁上的粒子数为(见习题 7－15)

$$\Gamma=\frac{1}{4}n\bar{v} \tag{7-20}$$

式中 n 为粒子数密度，$\bar{v}$ 为粒子的平均速率。

值得指出，(7－20)式对 M－B，B－E，F－D 分布都是成立的。(7－20)式也可以用来讨论气体分子的泻流，以及气液界面上粒子的蒸发数和凝结数。

7.6 能量均定分理和广义能量均分定理

7.6.1 能量均分定理

对于处在温度为 T 的平衡态的经典系统,粒子能量中每一独立平方项的平均值等于$\frac{1}{2}kT$。

应用能量均分定理可以很方便地计算系统的内能和热容量。在应用时,必须注意该定理成立的条件。

7.6.2 广义能量均分定理

如果 ζ 是粒子能量函数$\varepsilon(q,p)$中的任一广义坐标或广义动量,而当 $\zeta\to\pm\infty$(或在积分上下限)时,$\varepsilon\to\infty$,则广义能量均分定理可以表示为(见习题 7-20)

$$\zeta\frac{\partial\varepsilon}{\partial\zeta}=kT \tag{7-21}$$

若分子能量 ε 中含有独立的$A\zeta^n$ 项,则由(7-21)得

$$\overline{A\zeta^n}=\frac{1}{n}kT \tag{7-22}$$

当 $n=2$ 时,得 $\overline{A\zeta^2}=\frac{1}{2}kT$。所以能量均分定理是广义能量均分定理的一个特殊情况。

7.7 理想气体压强和内能间的普遍关系式

对于三维非相对论性理想气体

$$pV=\frac{2}{3}U \tag{7-23}$$

对于三维极端相对论性理想气体

$$pV=\frac{1}{3}U \tag{7-24}$$

一般地,对于能谱关系为 $\varepsilon = \alpha p^s$ 的 n 维理想气体,则有(见习题 7-2)

$$pV(n) = \frac{s}{n}U \tag{7-25}$$

式中 $V(n)$是 n 维气体的"体积"。值得指出,上述关系式对 M-B、B-E 和 F-D 分布都是成立的。

第七章　习题

7-1　试根据公式 $p = -\sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}$ 证明,对于非相对论粒子

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2 = \frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2),$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2\cdots$$

有　　$$pV = \frac{2}{3}U$$

上述结论对于玻耳兹曼分布、玻色分布和费米分布都成立。

7-2　对于能谱关系为 $\varepsilon = \alpha p^s (s = 1,2)$的粒子组成的 n 维理想气体,试根据公式 $p = -\sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}$证明,气体的内能和压强间存在关系式

$$pV(n) = \frac{s}{n}U$$

式中 $V(n) = L^n$ 是 n 维气体的"体积"。上述结论对于玻耳兹曼分布、玻色分布和费米分布都成立。

7-3　当选择不同的能量零点时,粒子第 l 个能级的能量可以取为 ε_l 或 ε_l^*。以 Δ 表示两者之差 $\Delta = \varepsilon^* - \varepsilon$。试证明相应的配分

函数存在以下的关系 $Z_1^* = e^{-\beta\Delta}Z_1$，并讨论由配分函数 Z_1 和 Z_1^* 求得的热力学函数有何差别。

7－4 试证明，对于遵从玻耳兹曼分布的系统，熵函数可以表为

$$S = -Nk\sum_s P_s \ln P_s + S_o$$

式中 P_s 是粒子处在量子态 s 的概率，$P_s = \frac{1}{Z_1}e^{-\beta\varepsilon_s}$，$\sum_s$ 对粒子的所有量子态求和，S_o 为熵常数，请同时确定之。

7－5 固体含有 A、B 两种原子。试证明由于原子在晶体格点的随机分布引起的混合熵为

$$S = k\ln\frac{N!}{[Nx]![N(1-x)]!}$$
$$= -Nk[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

其中 N 是总原子数，x 是 A 原子的百分比，$(1-x)$ 是 B 原子的百分比。注意 $x<1$，上式给出的熵为正值。

7－6 晶体含有 N 个原子。原子在晶体中的正常位置如图 7－1 的○所表示。当原子离开正常位置而占据图中的×位置时，晶体中就出现缺位和填隙原子。晶体的这种缺陷称为弗伦克尔缺陷。

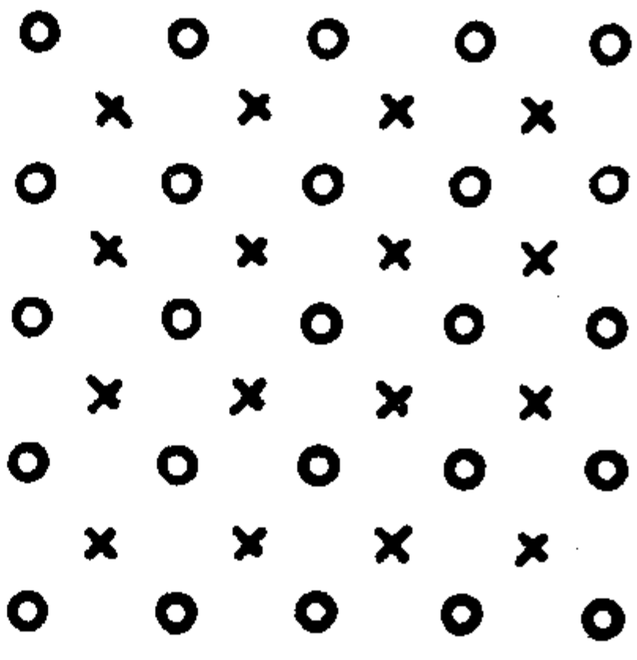

图 7－1

(1) 假设正常位置和填隙位置的数目都是 N，试证明由于在晶体中形成 n 个缺位和填隙原子而具有的熵等于

$$S = 2k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

(2) 设原子在填隙位置和正常位置的能量差为 u，试由自由能 $F = nu - TS$ 为极小证明，温度为 T 时，缺位和填隙原子数为

$$n \approx Ne^{-\frac{u}{2kT}} \qquad (\text{设 } n \ll N)$$

7-7 如果原子脱离晶体内部的正常位置而占据表面上的正常位置，构成新的一层，晶体将出现缺陷，见图 7-2。晶体的这种缺陷称为肖脱基缺位。以 N 表示晶体中的原子数，n 表示晶体中的缺位数。如果忽略晶体体积的变化，试由自由能为极小的条件证明，温度为 T 时

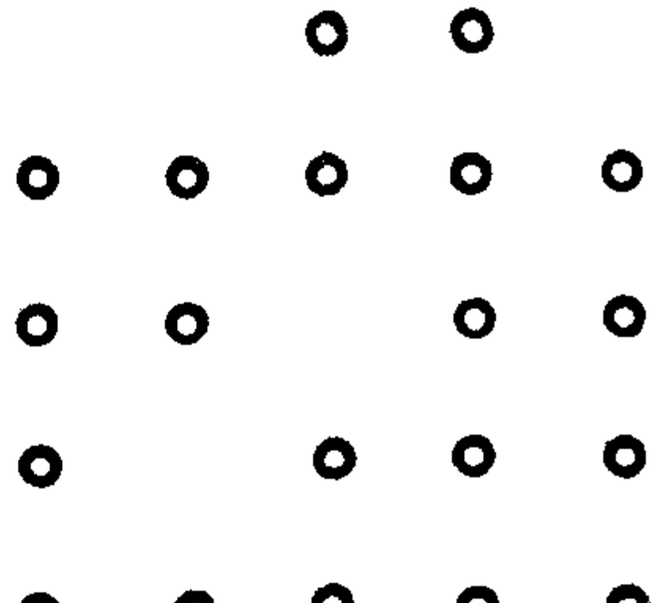

图 7-2

$$n \approx Ne^{-\frac{W}{kT}} \quad (\text{设 } n \ll N)$$

其中 W 为原子在表面位置与正常位置的能量差。

7-8 (1) 对于三维非相对论性理想气体，粒子能量的可能值为

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_y^2)$$

$$= \frac{2\pi\hbar^2}{mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_y^2)$$

其中量子数 $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$

试由粒子的量子能级出发，求单原子分子的平动配分函数。

(2) 由于粒子的平动能量总是准连续的，试从粒子的态密度出发，求单原子分子的平动配分函数。

7-9 考虑一极端相对论性理想气体。粒子的静止质量可以忽略。粒子的能量动量关系为 $\epsilon = cp$，其中 c 光速，p 为粒子的动量，粒子的内部运动已忽略。试求：

(1) 粒子的配分函数；

(2) 气体的物态方程、内能和熵；

(3) 可逆绝热过程的过程方程。

7-10 考虑由能谱关系为 $\epsilon = \alpha p^s$（α 为一常数，$s = 1, 2$）的粒子组成的 n 维经典理想气体。

(1) 试求粒子的配分函数；

(2) 试求气体的内能和物态方程；

(3) 试证明气体的内能和压强间有关系式

$$pV(n) = \frac{s}{n}U$$

式中 $V(n)$是 n 维气体的"体积"。

7-11 (1) 试由麦氏速率分布律计算分子速率 n 次方的平均值，并求分子速率的涨落值。

(2) 试由麦氏速率分布律求分子平动能的分布律，并求分子平动能量 n 次方 ϵ^n 的平均值和分子平动能量的涨落。

7-12 表面活性物质的分子在液面上作二维自由运动，可以看作二维理想气体。试写出在二维理想气体中分子的速度分布和速率分布。并求平均速率 $\bar{v}$ 和方均根速率 v_s。

7-13 试根据麦氏速度分布律导出两分子的相对速度 $\boldsymbol{v}_r = \boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1$ 和相对速率的 $v_r = |\boldsymbol{v}_r|$ 概率分布，并求相对速率的平均值。

7-14 气体以恒定的速度沿 z 方向作整体运动。试证明，在平衡状态下分子动量的最概然分布为

$$\exp\left\{-\alpha - \frac{1}{2m}\beta[p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0)^2]\right\}\frac{V\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{h^3}$$

提示：由于气体在 z 方向的动量为恒定，在求 Ω 的极大时，除了由于粒子数恒定和能量恒定而引入的拉氏乘子 α 和 β 外，还要引入第三个拉氏乘子。

7-15 设容器内盛有理想气体，证明单位时间内碰在单位面积器壁上的分子数为

$$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v}$$

式中 n 是单位体积中的分子数，$\bar{v}$ 是容器内部气体分子的平均速率。

上述关系式对经典气体、玻色气体和费米气体都是成立的。

7-16 分子从器壁的小孔射出，求在射出的分子束中，分子的平

均速率和方均根速率。

7-17 体积为 V 的容器保持在恒定温度下，气体分子通过面积为 A 的小孔缓慢地从容器漏入周围的真空中，求容器中的气体压强降到初始值的 1/e 所需的时间。

7-18 一容器体积为 V，原抽成真空，后开一面积为 A 的小孔与大气相通，大气压强为 p_0，设大气的温度始终保持不变，容器与大气相通后，经 τ 时间，其中压强增至 $p_0/2$，试证：

$$\tau = \frac{4V\ln 2}{A\bar{v}}$$

7-19 已知粒子遵从经典玻耳兹曼分布，其能量表达为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + ax^2 + bx$$

其中 a、b 是常数，求粒子的平均能量。

7-20 服从玻耳兹曼分布的系统，粒子的能量为 $\varepsilon = \varepsilon(q, p)$，$q$、$p$ 分别是粒子的广义坐标和广义动量的集合。

试证明 $\overline{x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}} = \delta_{ij}kT$

其中 x_i，x_j 是广义坐标和广义动量中的任何一个，$\overline{x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}}$ 是 $x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}$ 的统计平均值，及

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{当 } i = j \\ 0, & \text{当 } i \neq j \end{cases}$$

7-21 一个非谐振子的回复力正比于位移的三次方。试证明：该谐振子的平均动能是平均势能的两倍。

7-22 分子质量为 m 的气体在温度 T 处于平衡态。分子速度为 $\boldsymbol{v}$，三个速度分量为 v_x, v_y, v_z；$v = |\boldsymbol{v}|$。求下列各种量的平均值：

(1) $\overline{v_x}$；(2) $\overline{v_x^2}$；(3) $\overline{v^2 v_x}$；(4) $\overline{v_x^2 v_y}$；(5) $\overline{(v_x + bv_y)^2}$，

其中 b 为常数。

提示：用平衡态速度分布的对称性和能量均分定理足以回答这些问题，不需作详细的计算。

7－23 气柱的高度为 H，截面积为 A，处在重力场中。试证明此气柱的内能和热容量为

$$U = U_0 + NkT - \frac{NmgH}{e^{\beta mgH} - 1}$$

$$C_V = C_V^0 + Nk - \frac{N(mgH)^2 e^{\beta mgH}}{(e^{\beta mgH} - 1)^2} \frac{1}{kT^2}$$

7－24 一半径为 R，长度为 l 的圆柱形容器内有 N 个理想气体分子，当温度一定时，让圆筒以角速度 ω 绕它自己的轴转动。试求分子的数密度 $n(r)$ 的表示式。

提示：转动对分子的作用相当于有一势能 $\phi(r) = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$ 的场。

7－25 有质量分别为 m_1 和 m_2 的两种不起化学反应的分子组成的混合理想气体，今将此气体封入离心机的柱形容器中，试决定其分离系数 η，η 的定义为

$$\eta = \frac{(n_1/n_2)_{r=R}}{(n_1/n_2)_{r=0}}$$

式中 $(n_1/n_2)_{r=R}$ 和 $(n_1/n_2)_{r=0}$ 分别表示两种分子的数密度在 $r=0$ 的轴上和 $r=R$ 的外壁上的比值。

7－26 试求双原子分子理想气体的振动熵。

7－27 试求二维谐振子的配分函数及平均能量。

(1) 如果谐振子是经典的；

(2) 如果谐振子是量子的，其能级和简并度分别为

$$\varepsilon_n = (n+1)\hbar\omega, \quad n = 0,1,2,\cdots$$

$$\omega_n = (n+1)$$

7－28 s 维谐振子的能量本征值为

$$\epsilon_j = \left(j + \frac{s}{2}\right)\hbar\omega, \quad j = 0,1,2,\cdots$$

ω 为振子的圆频率，试证明，能级 ϵ_j 中有 $\frac{(j+s-1)!}{j!\ (s-1)!}$ 个量子态，并计算此谐振子的配分函数和平均能量。

7－29 双原子分子转动能量的经典表达式是

$$\epsilon^r = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)$$

试计算经典近似下的转动配分函数 Z_1^r 及转动内能和熵。

7－30 气体分子具有固定的电偶极矩 d_0，在电场 E 作用下转动能量的经典表示式为

$$\epsilon^r = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right) - d_0 E\cos\theta$$

试证明在经典近似下转动配分函数 Z_1^r 为

$$Z_1^r = \frac{I}{\beta\hbar^2}\,\frac{e^{\beta d_0 E} - e^{\beta d_0 E}}{\beta\, d_0 E}$$

7－31 同上题。试证明在高温极限下（$\beta d_0 E \ll 1$），单位体积的电偶极矩（电极化强度）为

$$P = \frac{n d_0^2}{3kT}E$$

式中 n 为单位体积中的分子数。

7－32 设单位体积内有 n 个磁偶极子，每个偶极子的磁矩为 μ，磁矩在空间的取向可连续变化。证明：

（1）在磁场 $\boldsymbol{B}$ 中，系统的磁化强度为

$$m = n\mu L(y)$$

其中 $y = \beta\mu B$，$L(y)$ 是朗之万函数

$$L(y) = \coth y - \frac{1}{y}$$

(2) 在高温弱场条件下，$\beta\mu B \ll 1$

$$m = \frac{C}{T}B$$

其中 $C = \frac{n\mu^2}{3k}$ 是居里常数。

7-33 晶体中含有 n 个原子。设原子的总角动量量子数为 1。在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 下，原子磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 可以有三个不同的取向，即平行、垂直、反平行于外磁场。假设磁矩之间的相互作用可以忽略。试求在温度为 T 时晶体的磁化强度 m 及其在弱场高温极限和强场低温极限下的近似值。

7-34 一个系统由 N 个微弱相互作用的粒子组成，每个粒子仅有两个能级 ε_1 和 ε_2，它们都是非简并的。求系统内能和热容量的表示式，并求它们的高温极限值和低温极限值。

第七章 习题解答

7-1 证 由题给的能量本征值，可知

$$\varepsilon_l(V) = \frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$= BL^{-2} = BV^{-2/3} \tag{1}$$

式中 $B = \frac{1}{2m}(2\pi\hbar)^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), L = V^{1/3}$

由(1)式可得

$$\frac{\partial\varepsilon_l(V)}{\partial V} = -\frac{2}{3}BV^{-5/3} = -\frac{2}{3V}(BV^{-2/3}) = -\frac{2}{3V}\varepsilon_l \tag{2}$$

将(2)式代入压强公式，得

$$p = -\sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = \frac{2}{3V}\sum_l a_l \varepsilon_l = \frac{2}{3}\frac{U}{V} \tag{3}$$

其中 $U = \sum_l a_l \varepsilon_l$ 是系统的内能。

在证明(3)式的过程中,并未涉及能级分布数 a_l 的具体形式,所以(3)式对玻耳兹曼分布,玻色分布及费米分布都成立。

说明 对于非相对论的二维理想气体,粒子能量的可能值为

$$\varepsilon_l = \frac{1}{2m}p^2 = \frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2), n_x, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

用同样的方法可以证明(请读者完成证明)

$$p = \frac{U}{A} \tag{4}$$

式中 $A = L^2$ 是气体的"体积",$U = \sum_l a_l \varepsilon_l$ 是气体的内能。

7-2 证 对于 n 维理想气体,粒子的动量为

$$p^2 = p_1^2 + p_2^2 + \cdots + p_n^2, \text{或 } p = (p_1^2 + p_2^2 + \cdots + p_n^2)^{1/2} \tag{1}$$

式中 $p_i = \frac{2\pi\hbar}{L}n_i$,量子数 $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$。所以粒子能量的可能值为

$$\varepsilon_l = \alpha p^s = \alpha\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^s (n_1^2 + n_2^2 + \cdots + n_n^2)^{s/2}$$

$$= BL^{-s} = B[V(n)]^{-s/n} \tag{2}$$

式中 $B = \alpha(2\pi\hbar)^s (n_1^2 + n_2^2 + \cdots + n_n^2)^{s/2}$, $V(n) = L^n$。

由(2)式得

$$\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V(n)} = -\frac{s}{n}\frac{1}{V(n)} \times B[V(n)]^{-s/n} = -\frac{s}{n}\frac{1}{V(n)}\varepsilon_l \tag{3}$$

将上式代入压强公式,得

$$p = -\sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V(n)} = \frac{s}{n}\frac{1}{V(n)}\sum_l a_l \varepsilon_l$$

$$= \frac{s}{n}\frac{U}{V(n)} \tag{4}$$

即
$$pV(n) = \frac{s}{n}U \tag{4'}$$

式中 $U = \sum_l a_l\varepsilon_l$ 是气体的内能，$V(n) = L^n$ 是 n 维气体的“体积”。

在证明(4)式的过程中，并未涉及能级分布数 a_l 的具体形式，因此(4)式对玻耳兹曼分布、玻色分布和费米分布都成立。

讨论 对于三维非相对论粒子，$n=3, s=2$，由(4′)式得

$$pV = \frac{2}{3}U$$

对于三维极端相对论粒子，$n=3, s=1$，由(4′)式得

$$pV = \frac{1}{3}U$$

7-3 解 当选择不同的能量零点时，粒子的第 l 个能级的能量可以取为 ε_l 或 $\varepsilon_l^* = \varepsilon_l + \Delta$，但该能级的简并度总是 ω_l，不受能量零点选择的影响。

粒子能量零点选择不同时，相应的配分函数为

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \tag{1}$$

$$Z_1^* = \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l^*} = \sum_l \omega_l e^{-\beta(\varepsilon_l+\Delta)}$$

$$= (\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l})e^{-\beta\Delta} = Z_1 e^{-\beta\Delta} \tag{2}$$

所以
$$\ln Z_1^* = \ln Z_1 - \beta\Delta \tag{3}$$

相应的基本热力学函数为

$$U = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \tag{4}$$

$$p = \frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \tag{5}$$

$$S = Nk\left[\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right] \tag{6}$$

及
$$U^* = -N\frac{\partial \ln Z_1^*}{\partial \beta} = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} + N\Delta = U + N\Delta \tag{4'}$$

$$p^* = \frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1^*}{\partial V} = \frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = p \tag{5'}$$

$$S^* = Nk\left[\ln Z_1^* - \beta\frac{\partial \ln Z_1^*}{\partial \beta}\right]$$

$$= Nk\left[\ln Z_1 - \beta\Delta - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} + \beta\Delta\right]$$

$$= Nk\left[\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right] = S \tag{6'}$$

所以，能量零点作不同选择，对系统的压强和熵没有影响，对内能有影响。但由(4)式和(4′)式可见，对系统的热容量没有影响。

思考题 当选择不同的能量零点时，对系统的自由能和化学势有何影响？

7－4 证 由玻耳兹曼分布

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} = \frac{N}{Z_1}\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \tag{1}$$

可知，量子态 s 中的平均粒子数为

$$f_s = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s} = \frac{N}{Z_1}e^{-\beta\varepsilon_s} \tag{2}$$

所以粒子处在量子态 s 的概率为

$$P_s = \frac{f_s}{N} = \frac{1}{Z_1}e^{-\beta\varepsilon_s} \tag{3}$$

它满足为一化条件

$$\sum_s P_s = 1 \tag{4}$$

由(3)式得

$$\ln P_s = -\ln Z_1 - \beta \epsilon_s \tag{5}$$

及

$$\bar{\epsilon} = \sum_s \epsilon_s P_s , \tag{6}$$

(1) 对定域系统,系统的熵为

$$\begin{aligned} S &= Nk\left[\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right] \\ &= Nk[\ln Z_1 + \beta \bar{\epsilon}] \\ &= Nk \sum_s [\ln Z_1 + \beta\ \epsilon_s] P_s \\ &= -Nk \sum_s P_s \ln P_s \end{aligned} \tag{7}$$

其中我们利用了(4)式、(5)式和(6)式。由(7)式可知,对于定域系统,熵常数 $S_0 = 0$。

(7) 式还可以由玻氏关系 $S = k\ln\Omega$ 来证明。

对于玻耳兹曼系统(定域系),分布 $\{a_l\}$ 的微观态数 $\Omega\{a_l\}$ 的对数为(参阅[1],(6.6.4)式,第 220 页)

$$\begin{aligned} \ln\Omega &= N\ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ &= N\ln N - \sum_l a_l \ln(a_l/\omega_l) \\ &= -N \sum_l \omega_l \left(\frac{a_l/\omega_l}{N}\right) \ln\left(\frac{a_l/\omega_l}{N}\right) \\ &= -N \sum_s P_s \ln P_s \end{aligned} \tag{8}$$

将(8)式代入玻氏关系 $S = k\ln\Omega$,即得(7)式。

(2) 对于经典理想气体(半经典分布),系统的熵为

$$S = Nk\left[\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right] - k\ln N! \tag{9}$$

利用证明(7)式的方法步骤，由(9)式得系统的熵为

$$S = -Nk\sum_s P_s \ln P_s - k\ln N!$$

$$= -Nk\sum_s P_s \ln P_s + S_0 \tag{10}$$

式中熵常数

$$S_0 = -k\ln N! = -Nk\ln N + Nk \tag{11}$$

从经典理想气体分布$\{a_l\}$的微观态数

$$\Omega\{a_l\} = \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!}$$

出发，利用玻氏关系 $S = k\ln\Omega$，也可得到(10)式。

说明 利用(3)式，$f_s = NP_s$，可将(10)式表示为

$$S = k\sum_s (f_s - f_s \ln f_s) = -k\sum_s f_s \ln f_s + Nk \tag{12}$$

请与习题 8－3 的结果进行比较。

7－5 证 设固体中共有 N_A 个 A 种原子和 N_B 个 B 种原子，原子总数为 $N = N_A + N_B$。设 x 为 A 种原子的百分比($x = N_A/N$)，$(1-x)$为 B 种原子的百分比($1-x = N_B/N$)，所以

$$N_A = Nx, \qquad N_B = N(1-x) \tag{1}$$

$N = N_A + N_B$ 个原子在晶体格点上作随机分布方式的总数为

$$\Omega = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!} = \frac{N!}{[xN]![(1-x)N]!} \tag{2}$$

所以 A、B 两种原子在晶体格点上的随机分布引起的熵为

$$S = k\ln\Omega = k\ln\frac{N!}{[xN]![(1-x)N]!} \tag{3}$$

利用斯特林公式简化上式，可得

$$S = k\{\ln N! - \ln[xN]! - \ln[(1-x)N]!\}$$

$$= -Nk[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] \tag{4}$$

注意到 $0 < x < 1$，由(4)式给出的熵值

$$S > 0 \tag{5}$$

7-6 证 (1)我们先设正常位置的数目为 N,填隙位置的数目为 N'。在晶体的 N 个正常位置中出现 n 个缺位时,由于缺位位置的不同,可以有 $\frac{N!}{n!\ (N-n)!}$ 个微观状态;在 N' 个填隙位置中出现 n 个填隙原子时,可以有 $\frac{N'!}{n!\ (N'-n)!}$ 个微观状态。因此,当晶体中出现 n 个缺位和 n 个填隙原子时,可能的微观态数为

$$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{N'!}{n!(N'-n)!} \tag{1}$$

从完整晶体($n=0, \Omega(0)=1, S(0)=0$),到这样的不完整晶体,熵的增加量,即非完整晶体的熵为

$$S(n) = k\ln\Omega(n) = k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!} + k\ln\frac{N'!}{n!(N'-n)!}$$

当 $N=N'$,得

$$S(n) = k\ln\Omega(n) = 2k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!} \tag{2}$$

(2) 由于一个原子在填隙位置和在正常位置的能量差为 u,因此当晶体中出现 n 个缺位和填隙原子时,非完整晶体能量比完整晶体的能量高一个量

$$E(n) = nu \tag{3}$$

因此,非完整晶体的自由能为

$$\begin{aligned} F(n) &= E(n) - TS(n) \\ &= nu - 2kT\ln\frac{N!}{n!(N-n)!} \\ &\approx nu - 2kT[N\ln N - n\ln n - (N-n)\ln(N-n)] \end{aligned} \tag{4}$$

当温度为 T 达到平衡时,自由能为极小,$\frac{\partial F}{\partial n}=0$,由(4)式得

$$\frac{\partial F}{\partial n} = u - 2kT[-\ln n + \ln(N-n)]$$

$$= u - 2kT\ln\frac{N-n}{n} = 0 \tag{5}$$

所以
$$\ln\frac{N-n}{n} = \frac{u}{2kT} \tag{6}$$

由于 $n \ll N$,由上式可得

$$n \approx Ne^{-\frac{u}{2kT}} \tag{7}$$

讨论 由(4)式可知

$$\frac{\partial^2 F}{\partial n^2} = \frac{2kT}{n} + \frac{2kT}{N-n} > 0$$

所以(7)式给出的分布数 n 对应于自由能的极小值。

7-7 证 当 n 个原子从晶体内部的正常位置移到表面的正常位置时,在 $N+n$ 个格点上就存在 n 个缺位和 N 个原子。由于缺位位置的不同,可以有

$$\Omega(n) = \frac{(N+n)!}{n!N!} \tag{1}$$

个微观状态。因而相对于正常的完整晶体($n=0, \Omega(0)=1, S(0)=0$),有肖脱基缺陷的非完整晶体的熵为

$$S(n) = k\ln\Omega(n) = k\ln\frac{(N+n)!}{n!N!}$$

$$\approx k[(N+n)\ln(N+n) - n\ln n - N\ln N] \tag{2}$$

而此非完整晶体的能量(相对于完整晶体的能量 $E(0)=0$ 而言)为

$$E(n) = nW \tag{3}$$

因此有肖脱基缺陷的非完整晶体的自由能为

$$F(n) = E(n) - TS(n)$$

$$= nW - kT[(n+N)\ln(n+N) - n\ln n - N\ln N] \tag{4}$$

当温度为 T 达平衡时，系统的自由能为极小，由$\frac{\partial F}{\partial n}=0$ 可得缺位数 n 的平衡值。由(4)式得

$$\frac{\partial F}{\partial n} = W - kT\ln\frac{N+n}{n} = 0 \tag{5}$$

因而得

$$\ln\frac{N+n}{n} = \frac{W}{kT} \tag{6}$$

由于 $n \ll N$，由(6) 式得

$$n \approx Ne^{-\frac{W}{kT}} \tag{7}$$

7-8 解 (1) 分子的平动能量为

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$= \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{1}$$

式中量子数 $n_x, n_y, n_z = 0, \pm1, \pm2, \cdots$。

引入平动特征温度 $\theta_t = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2k}$，则平动配分函数为

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\frac{\theta_t}{T}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)}$$

$$= \sum_{n_x} e^{-\frac{\theta_t}{T}n_x^2} \cdot \sum_{n_y} e^{-\frac{\theta_t}{T}n_y^2} \cdot \sum_{n_z} e^{-\frac{\theta_t}{T}n_z^2}$$

$$\approx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\theta_t}{T}n_x^2} dn_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\theta_t}{T}n_y^2} dn_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\theta_t}{T}n_z^2} dn_z$$

$$= \left(\frac{\pi T}{\theta_t}\right)^{3/2} = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{2}$$

在运算过程中，我们利用了$\frac{\theta_t}{T} \ll 1$ 的事实，将级数求和转换成相应的积分。

(2) 对于三维非相对论粒子,态密度为

$$D(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2} \tag{3}$$

所以粒子的配分函数为

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$$

$$= \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon}\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon$$

$$= \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\left(\frac{1}{\beta}\right)^{3/2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$$

$$= V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{4}$$

说明 结果(2)式与(4)式,和半经典近似给出的结果相同。

7-9 解 (1) 在体积 V 内,动量大小在 p 到 $p+\mathrm{d}p$ 内的量子态数为 $\frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p$,考虑到能谱关 $\varepsilon = cp$,粒子的配分函数为

$$Z_1 = \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty e^{-\beta c p}p^2\mathrm{d}p = \frac{8\pi V}{(\beta hc)^3} \tag{1}$$

$$\therefore \qquad \ln Z_1 = \ln\frac{8\pi}{(ch)^3} + \ln V - 3\ln\beta \tag{2}$$

(2) 由(2)式可得气体的内能为

$$U = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta} = 3NkT \tag{3}$$

气体的物态方程为

$$p = NkT\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = \frac{NkT}{V} \tag{4}$$

即

$$pV = NkT = \frac{1}{3}U \tag{4'}$$

气体的焓为

$$H = U + pV = 4NkT \tag{5}$$

由(3)式和(5)式可求得气体的定容热容量和定压热容量为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk \tag{6}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 4Nk \tag{7}$$

因此

$$\gamma = C_p/C_V = \frac{4}{3} \tag{8}$$

由配分函数(1)式,可求得气体的熵为

$$S = Nk\left[\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right] - k\ln N!$$

$$= Nk\ln\left[\frac{8\pi V}{N}\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right] + 4Nk \tag{9}$$

(3) 可逆绝热过程是等熵过程,由(9)式,令 $S=$常数,可得可逆绝热过程的过程方程为

$$VT^3 = \text{常数} \tag{10}$$

利用(4)式,上式可表为

$$pV^\gamma = \text{常数} \tag{11}$$

式中 $\gamma = 4/3$。

思考题 请把极端相对论理想气体的热力学函数和非相对论理想气体相应的结果进行比较。

7-10 解 (1)对于能谱关系为 $\varepsilon = \alpha p^s$ 的 n 维自由粒子,在体积 $V(n)$内,能量在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 范围内的量子态数为(见习题 6-6)

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = BV(n)\varepsilon^{\frac{n}{s}-1}d\varepsilon \tag{1}$$

式中 $B = \frac{1}{h^n}C_n\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{n/s}\frac{n}{s}$。粒子的配分函数为

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-\beta\epsilon} D(\epsilon)\,d\epsilon$$

$$= BV(n)\int_0^\infty e^{-\beta\epsilon}\epsilon^{\frac{n}{s}-1}\,d\epsilon$$

$$= BV(n)\left(\frac{1}{\beta}\right)^{n/s}\Gamma\left(\frac{n}{s}\right) \tag{2}$$

$$\therefore \qquad \ln Z_1 = \ln V(n) - \frac{n}{s}\ln\beta + \ln\left(B\Gamma\left(\frac{n}{s}\right)\right) \tag{3}$$

(2) 气体的内能为

$$U = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{n}{s}NkT \tag{4}$$

气体的压强为

$$p = NkT\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V(n)} = NkT\frac{1}{V(n)}$$

即

$$pV(n) = NkT \tag{5}$$

比较(4)式和(5)式,得气体压强和内能间的普遍关系为

$$pV(n) = \frac{s}{n}U \tag{6}$$

说明 请与习题 7－2 进行比较。

7－11 解 (1) 已知气体分子的速率分布律为

$$f(v)dv = 4\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \tag{1}$$

$$\therefore \qquad \overline{v^n} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\frac{mv2}{2kT}} v^{n+2}dv$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{n/2}\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right) \tag{2}$$

当 $n=1$,由(2)式得 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$;当 $n=2$,得 $\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$,所以分子速率的涨落为

$$\overline{(v-\bar{v})^2}=\overline{v^2}-(\bar{v})^2=\frac{kT}{m}\left(3-\frac{8}{\pi}\right) \tag{3}$$

(2) 将 $\varepsilon=\frac{1}{2}mv^2$，$\mathrm{d}\varepsilon=mv\mathrm{d}v$ 代入(1)式，得分子按平动能的分布律为

$$f(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{2n}{\sqrt{\pi(kT)^3}}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon \tag{4}$$

分子平动能 n 次方 ε^n 的平均值为

$$\overline{\varepsilon^n}=\frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\varepsilon^{n+\frac{1}{2}}\mathrm{d}\varepsilon$$

$$=\frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^n\Gamma\left(n+\frac{3}{2}\right) \tag{5}$$

当 $n=1$，由(5)式得 $\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT$；当 $n=2$，得 $\overline{\varepsilon^2}=\frac{15}{4}(kT)^2$。所以分子平动能的涨落为

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}=\frac{3}{2}(kT)^2 \tag{6}$$

7－12　解　对于二维理想气，粒子自由度 $r=2$，分子的能量为 $\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2)$。在平衡态，按玻耳兹曼分布律，在 N 个分子中位置在 x 到 $x+\mathrm{d}x$，y 到 $y+\mathrm{d}y$ 内，动量在 p_x 到 $p_x+\mathrm{d}p_x$，p_y 到 $p_y+\mathrm{d}p_y$ 内的分子数为

$$\mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\varepsilon)}\frac{\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y}{h^2}=\frac{N}{Z_1}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\frac{\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y}{h^2} \tag{1}$$

式中

$$Z_1=\frac{1}{h^2}\iiiint \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y$$

$$=\frac{A}{h^2}(2\pi mkT) \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式，并对 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y$ 积分，得二维理想气体中分子

的速度分布为

$$N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2)}dv_x dv_y \tag{3}$$

由(3)式可得速率介于 v 到 $v+dv$ 范围内的分子数为

$$2\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)e^{-\frac{mv^2}{2kT}}vdv = N\left(\frac{m}{kT}\right)e^{-\frac{mv^2}{2kT}}vdv \tag{4}$$

(3)式和(4)式即为二维理想气体分子的速度分布和速率分布。

由(4)式得气体分子速率的平均值为

$$\bar{v} = \frac{m}{kT}\int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2dv = \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}} \tag{5}$$

分子速率平方的平均值为

$$\overline{v^2} = \frac{m}{kT}\int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^3dv = \frac{2kT}{m} \tag{6}$$

由上式得分子的方均根速率为

$$v_s = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{6'}$$

分子的最概然速率由条件

$$\frac{\partial}{\partial v}\left[e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v\right]\Big|_{v=v_m} = 0 \tag{7}$$

决定,可得

$$v_m = \sqrt{\frac{kT}{m}} \tag{8}$$

思考题 请将二维理想气体的上述各结果和三维理想气体的相应结果进行比较。

7-13 解 按麦氏速度分布律,一个分子具有速度 v 的概率为

$$dW = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv \tag{1}$$

所以分子 1 的速度在 v_1 到 $v_1 + dv_1$ 内，而同时分子 2 的速度在 v_2 到 $v_2 + dv_2$ 内的概率为

$$\begin{aligned} dW_{12} &= dW_1 \cdot dW_2 \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \exp\left[-\frac{m}{2kT}(v_1^2 + v_2^2)\right] dv_1 dv_2 \end{aligned} \tag{2}$$

在力学中已证明，两个粒子的运动，可以分解为它们的公共质心运动和它们之间的相对运动。引人两分子的公共质心运动速度 v_c 和相对运动速度 v_r：

$$\begin{aligned} v_r &= v_2 - v_1 \\ v_c &= \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} = \frac{1}{2}(v_1 + v_2), (m_1 = m_2 = m) \end{aligned} \tag{3}$$

把 v_1 和 v_2 用 v_r 和 v_c 表示出来，则有

$$\begin{aligned} v_1 &= v_c - \frac{1}{2} v_r \\ v_2 &= v_c + \frac{1}{2} v_r \end{aligned} \tag{4}$$

两分子的动能是(自(4)式得)

$$K = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} M v_c^2 + \frac{1}{2} \mu v_r^2 \tag{5}$$

式中 $M = m_1 + m_2 = 2m$，$\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \dfrac{1}{2} m$，$\mu$ 是两分子相对运动的约化质量。

从速度 v_1、v_2 变换到速度 v_c、v_r 的雅可比行列式 $|J| = 1$，所以

$$dv_1 dv_2 = dv_c dv_r \tag{6}$$

将(5)式和(6)式代人(2)式得

$$dW_{12} = \left[\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v_r^2}{2kT}}\, dv_r\right]\cdot\left[\left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{Mv_c^2}{2kT}}\, dv_c\right]$$
$$= dW_{\text{相对}} \cdot dW_{\text{质心}} \tag{7}$$

其中

$$dW_{\text{相对}} = \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v_r^2}{2kT}}\, dv_r \tag{8}$$

是两分子的相对速度为 v_r 的概率分布。由(8)式可得两分子相对速率 v_r 的概率分布为

$$dW(v_r) = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v_r^2}{2kT}}\, v_r^2 dv_r$$
$$= 4\pi\left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv_r^2}{4kT}}\, v_r^2 dv_r \tag{9}$$

由(9)式可得相对速率 v_r 的平均值为

$$\bar{v}_r = 4\pi\left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\frac{mv_r^2}{4kT}}\, v_r^3 dv_r$$
$$= \sqrt{2}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{2}\bar{v} \tag{10}$$

式中 $\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 是气体中一个分子的平均速率。

讨论 求解本题的关键是求出两分子相对速度 v_r 的分布概率(8)式。(8)式也可以这样求出:因为两个粒子的运动总是可以分解为公共质心运动和它们之间的相对运动。在相对运动中,两个粒子中的一个可以看作不动,而另一个则以相对速度 v_r(其质量为约化质量 μ)运动,相对速度 v_r 的概率分布即为麦氏速度分布律(8)式。

7-14 解 与气体中粒子分布数$\{a_l\}$相对应的微观态数为

$$\Omega\{a_l\} = \frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod \omega_l^{a_l} \tag{1}$$

所以
$$\ln\Omega\{a_l\} = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln\omega_l$$
$$\approx N\ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln\omega_l \tag{2}$$

在本题中粒子分布数$\{a_l\}$必须满足的限制条件是

$$\sum_l a_l = N = \text{恒量} \tag{3}$$

$$\sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l a_l \frac{1}{2m}(p_{xl}^2 + p_{yl}^2 + p_{zl}^2) = E = \text{恒量} \tag{4}$$

$$\sum_l a_l p_{zl} = P_z = Nmv_0 = Np_0 = \text{恒量} \tag{5}$$

其中 v_0 是气体沿 z 方向作整体运动的速度，$p_0 = mv_0$ 是粒子相应的动量。(5)式表示气体在 z 方向的总动量P_z 是恒量。粒子的最概然分布就是在限制条件(3)、(4)、(5)式下，使 $\ln\Omega\{a_l\}$ 为极大值的分布。按拉氏未定乘子法，引入拉氏未定乘子 α_1，β 和 γ，分别乘(3)、(4)和(5)式，并使下列拉氏函数

$$L = [\ln\Omega\{a_l\} - (\alpha_1 - 1)N - \beta E - \gamma P_z] \tag{6}$$

的变分(对 a_l) 为零，得到

$$\ln\frac{a_l}{\omega_l} + \alpha_1 + \beta\varepsilon_l + \gamma p_{zl} = 0$$

由此得到最概然分布为

$$a_l = \omega_l \exp[-\alpha_1 - \beta\varepsilon_l - \gamma p_{zl}] \tag{7}$$

当过渡到连续分布时，在体积 V 内，动量分量在 p_x 到 $p_x + \mathrm{d}p_x$，p_y 到 $p_y + \mathrm{d}p_y$，p_z 到 $p_z + \mathrm{d}p_z$ 内的粒子数为

$$\mathrm{epx}\left\{-\alpha_1 - \frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \gamma p_z\right\}\frac{V\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{h^3} \tag{8}$$

可将上式表示为

$$\mathrm{epx}\left\{-\alpha-\frac{\beta}{2m}[p_x^2+p_y^2+(p_z-p_0)^2]\right\}\frac{V\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{h^3} \quad (9)$$

其中
$$\alpha=\alpha_1-\frac{1}{2m}\beta p_0^2,\quad p_0=\frac{m\gamma}{\beta} \quad (10)$$

(9) 式中的参量 α,β 和 p_0 可以由(3)、(4)和(5)式定出，由(3)式可得

$$N=\iiint_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha-\frac{\beta}{2m}[p_x^2+p_y^2+(p_z-p_0)^2]}\frac{V\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{h^3}$$

$$=\mathrm{e}^{-\alpha}\frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \quad (11)$$

将上式代入(9)式，可得

$$N\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{\beta}{2m}[p_x^2+p_y^2+(p_z-p_0)^2]\right\}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \quad (12)$$

由(12)式容易证明粒子在 z 方向动量分量 p_z 的平均值为 $\overline{p_z}=p_0$。

思考题 若从分布$\{a_l\}$的微观态数

$$\Omega\{a_l\}=\frac{1}{\prod_l a_l!}\prod_l \omega_l^{a_l}$$

出发，所得结果如何？

7－15 证 单位时间内，碰在单位面积器壁上的、速度在 v 到 $v+\mathrm{d}v$ 内的分子数为(见图 7－3)

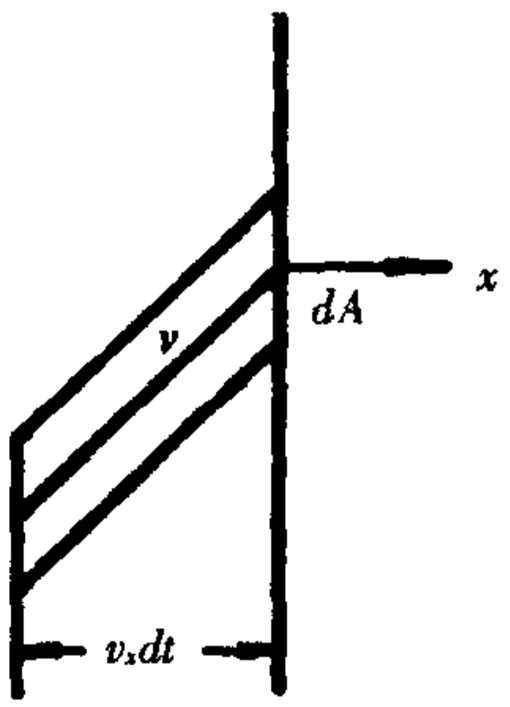

图 7－3

$$\mathrm{d}\Gamma(\boldsymbol{v})=f(\boldsymbol{v})v_x\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$
$$=f(\boldsymbol{v})v\cos\theta v^2\sin\theta\mathrm{d}v\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \quad (1)$$

当气体处于平衡时，分子速度分布函数是各向同性的，$f(\boldsymbol{v})$只与分子的速率 v 有关：$f(\boldsymbol{v})=f(v)$。

由(1)式,得单位时间内,碰在单位面积器壁上的、速率在 v 到 $v+\mathrm{d}v$ 内的分子数为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\Gamma(v) &= f(v)v^3\mathrm{d}v\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi/2}\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta \\ &= \pi f(v)v^3\mathrm{d}v \qquad (2)\end{aligned}$$

单位时间内碰在单位面积器壁上的分子总数为

$$\Gamma = \int_0^{\infty}\mathrm{d}\Gamma(v) = \pi\int_0^{\infty}f(v)v^3\mathrm{d}v \qquad (3)$$

另一方面,容器内部气体分子的平均速率为

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \frac{1}{n}\iiint_{-\infty}^{\infty}vf(\boldsymbol{v})\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \\ &= \frac{1}{n}\int_0^{\infty}v^3f(v)\mathrm{d}v\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta \\ &= \frac{1}{n}4\pi\int_0^{\infty}v^3f(v)\mathrm{d}v \qquad (4)\end{aligned}$$

比较(3)式与(4)式,可得

$$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v} \qquad (5)$$

说明 1 在推证(5)式的过程中,认为气体处于平衡态,速度分布是各向同性的,$f(\boldsymbol{v})$仅与 v 有关,但并未利用分布函数 $f(v)$ 的具体形式,所以,只要速度分布函数是对称的,不论是经典理想气体,还是玻色气体或费米气体,(5)式都是成立的。这是一个十分重要且有用的结论。

说明 2 公式(5)不但可以讨论分子的碰壁数,还可用来讨论穿过器壁上小孔的泻流数,以及与气态共存的液面上分子的蒸发数和凝结数。

说明 3 对于经典理想气体,将麦氏速度分布律

$$f(v) = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}} \qquad (6)$$

代入(2)式,得单位时间内碰在单位面积器壁上、速率介于 v 到 $v+\mathrm{d}v$ 内的分子数

$$\mathrm{d}\Gamma(v) = n\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 \mathrm{d}v \tag{7}$$

如果器壁上有一小孔,则上式也是穿过单位面积小孔的分子束中,速率在 v 到 $v+\mathrm{d}v$ 内的分子数。

7-16 解 设容器内盛有经典理想气体,处于热力学平衡态。若器壁上有一个小孔,则容器内的气体分子通过小孔泄流到容器外边去。如果小孔足够小,其线度远小于分子的平均自由程,则通过小孔泄流出去的分子数极少,可以认为容器内部气体的平衡未受到破坏,在这种情况下,泄流出去的分子束称为泻流。单位时间内通过小孔逸出的分子数,就等于未曾有小孔时单位时间内碰到现在为小孔所占据的那个面积上的分子数。由上题(7)式可知,单位时间内,从单位面积小孔泄流到外面去的、速率在 v 到 $v+\mathrm{d}v$ 内的分子数为

$$\mathrm{d}\Gamma(v) = n\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 \mathrm{d}v \tag{1}$$

因此,在射出的分子束中,分子的平均速率为

$$\bar{v} = \int_0^\infty v\mathrm{d}\Gamma(v) \Big/ \int_0^\infty \mathrm{d}\Gamma(v)$$

$$= \frac{\int_0^\infty v^4 \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}} \mathrm{d}v}{\int_0^\infty v^3 \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}} \mathrm{d}v} = \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}} \tag{2}$$

分子速率平方的平均值为

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^5 \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}} \mathrm{d}v \Big/ \int_0^\infty v^3 \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}} \mathrm{d}v$$

$$= \frac{4kT}{m} \tag{3}$$

思考题 求泻流分子束中分子的平均动能，它是否与容器内部气体分子的平均动能($\frac{3}{2}kT$)相同？为什么？

7－17 解 由于容器的温度保持不变，所以容器内的气体分子的平均速率 $\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 保持不变。

在时刻 t，设容器内的分子数为 $N(t)$，在 t 到 $t+\mathrm{d}t$ 时间内逸出容器的分子数，即 $\mathrm{d}t$ 时间内容器内气体分子数的增加量为

$$\mathrm{d}N=-\frac{1}{4}\frac{N(t)}{V}A\bar{v}\mathrm{d}t$$

式中 V 为气体的体积。由上式得

$$\frac{\mathrm{d}N}{N(t)}=-\frac{\bar{v}A}{4V}\mathrm{d}t \tag{1}$$

积分上式，得时刻 t 容器内的分子数为

$$N(t)=N_0\mathrm{e}^{-\frac{\bar{v}A}{4V}t} \tag{2}$$

式中 N_0 是初始时刻容器内的气体分子数。由于气体温度保持不变，由(2)式得时刻 t 气体的压强为

$$p(t)=p_0\mathrm{e}^{-\frac{\bar{v}A}{4V}t} \tag{3}$$

因此，

$$t=\frac{4V}{\bar{v}A}\ln\frac{p_0}{p(t)} \tag{4}$$

容器中的气体压强降低到初始值的$\frac{1}{\mathrm{e}}$所需的时间为

$$t=\frac{4V}{\bar{v}A} \tag{5}$$

7－18 证 本题必须同时考虑既有大气分子进入容器，又有容器内气体分子逸出容器。

设某时刻 t 容器内气体的压强为 p。气体分子的数密度为 $n=p/kT$，则在 $\mathrm{d}t$ 时间内进入容器的分子数 $\mathrm{d}N_i$ 和逸出容器的

分子数 dN_2 为

$$dN_1 = \frac{1}{4}\frac{p_0}{kT}\bar{v}A\,dt$$

$$dN_2 = \frac{1}{4}\frac{p}{kT}\bar{v}A\,dt$$

所以 dt 时间内容器内气体压强的改变量为

$$dp = (dN_1 - dN_2)\frac{kT}{V}$$

$$= \frac{1}{4}\frac{A\bar{v}}{V}(p_0 - p)dt \tag{1}$$

即
$$\frac{dp}{p_0 - p} = \frac{A\bar{v}}{4V}dt \tag{2}$$

积分上式

$$\int_0^{p_0/2}\frac{dp}{p_0 - p} = \frac{A\bar{v}}{4V}\int_0^{\tau}dt$$

得
$$\ln p_0 - \ln\left(\frac{1}{2}p_0\right) = \frac{A\bar{v}}{4V}\tau \tag{3}$$

所以
$$\tau = \frac{4V\ln 2}{A\bar{v}} \tag{4}$$

7－19　解　我们用能量均分定理求粒子的平均能量。注意，由于 ϵ 中含有 ax^2 和 bx，这两项均与 x 有关，因此不能把 ax^2 看成是独立平方项，得出 $\overline{ax^2} = \frac{1}{2}kT$ 的结论，而应把 ϵ 改写成

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + a\left(x + \frac{b}{2a}\right)^2 - \frac{b^2}{4a} \tag{1}$$

上式中 $a\left(x + \frac{b}{2a}\right)^2$ 是独立平方项，从而有

$$\bar{\epsilon} = \overline{\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} + \overline{a\left(x + \frac{b}{2a}\right)^2} - \frac{b^2}{4a}$$

$$= \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}kT - \frac{b^2}{4a} = 2kT - \frac{b^2}{4a} \tag{2}$$

说明 1　能量均分定理只适用于分子能量表达式中的独立平方项。

说明 2　如果用玻耳兹曼分布直接计算题给的分子能量的平均值,也可给出上述结果,但计算较麻烦。

7－20　**证**　由玻耳兹曼分布律,可得

$$\overline{x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}} = \frac{\int x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} e^{-\beta \varepsilon(q,p)} dx_j d\omega_{(j)}}{\int e^{-\beta \varepsilon(q,p)} dx_j d\omega_{(j)}} \tag{1}$$

式中 $dx_j d\omega_{(j)} = dq dp$。今考虑上式分子上的积分。对 x_j 进行分部积分,得

$$\int x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} e^{-\beta \varepsilon} dx_j = -\frac{1}{\beta} x_i e^{-\beta \varepsilon} \Big|_{(x_j)_1}^{(x_j)_2} + \frac{1}{\beta} \int \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta \varepsilon} dx_j$$

其中等式右方第一项为零,第二项中 $\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$,所以

$$\int x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} e^{-\beta \varepsilon} dx_j = \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \int e^{-\beta \varepsilon} dx_j \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式,得

$$\overline{x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}} = = kT \delta_{ij} \tag{3}$$

上式称为广义能量均分定理,我们可以从它引出一个重要结论。若分子能量函数 $\varepsilon(p,q)$ 中含有 ζ 的 n 次方(ζ 为 x_i, x_j 中的任意一个),即

$$\varepsilon(q,p) = A\zeta^n + \varepsilon'(q,p) \tag{4}$$

其中 $\varepsilon'(q,p)$ 中不含 ζ,则有

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} = nA\zeta^{n-1}, \quad \zeta \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} = nA\zeta^n$$

按广义能量均分定理(3)式,有

$$\overline{\zeta \frac{\partial \epsilon}{\partial \zeta}} = n\overline{A\zeta^n} = kT \tag{5}$$

$$\therefore \quad \overline{A\zeta^n} = \frac{1}{n}kT \tag{6}$$

若 $n=2$,则$\overline{A\zeta^2}=\frac{1}{2}kT$,这就是能量均分定理的结果。显然,能量均分定理是广义能量均分定理的一个特例。

7-21 证 由于非谐振子的回复力正比于位移的立方,所以振子的势能正比于位移的 4 次方。振子的能量可以表为

$$\epsilon = \frac{1}{2m}p^2 + bq^4 \tag{1}$$

按广义能量均分定理,振子动能的平均值为

$$\overline{\frac{1}{2m}p^2} = \frac{1}{2}kT \tag{2}$$

振子势能的平均值为

$$\overline{bq^4} = \frac{1}{4}kT \tag{3}$$

即振子动能的平均值是势能平均值的两倍。由(2)、(3)式可知,该非谐振子的平均能量为

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{4}kT = \frac{3}{4}kT \tag{4}$$

7-22 解 按提示,由麦氏速度分布律及能量分均分定理可知:

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0; \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2};$$

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT$$

所以 (1) $\overline{v_x} = 0$

(2) $\overline{v_x^2} = \dfrac{kT}{m}$

(3) $\overline{v^2 v_x} = 0$

(4) $\overline{v_x^2 v_y} = 0$

(5) $\overline{(v_x + bv_y)^2} = \overline{v_x^2} + 2b\,\overline{v_x v_y} + b^2\,\overline{v_y^2} = \dfrac{kT}{m}(1 + b^2)$

7－23　证　求解这类问题一般是先求出粒子的配分函数，然后按相应的统计热力学公式求出要求的热力学函数。

设气体为单原子分子理想气体，处在重力场中的分子能量为

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + mgz \tag{1}$$

一个粒子的配分函数为

$$Z_1 = \frac{1}{h^3}\int\cdots\int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)-\beta mgz}\,dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z$$

$$= \frac{1}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\iint_{(A)}dx\,dy\int_0^H e^{-\beta mgz}\,dz$$

$$= \frac{1}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} A\,\frac{1}{\beta mg}(1 - e^{-\beta mgH}) \tag{2}$$

由(2)式可得气柱内气体的内能为

$$U = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{3}{2}NkT + NkT - \frac{NmgH}{e^{\beta mgH} - 1}$$

$$= U_0 + NkT - \frac{NmgH}{e^{\beta mgH} - 1} \tag{3}$$

式中 $U_0 = \dfrac{3}{2}NkT$。气体的热容量为

$$C_V = \frac{3}{2}Nk + Nk - \frac{1}{kT^2}\,\frac{N(mgH)^2 e^{\beta mgH}}{(e^{\beta mgH} - 1)^2}$$

$$= C_V^0 + Nk - \frac{1}{kT^2}\,\frac{N(mgH)^2 e^{\beta mgH}}{(e^{\beta mgH} - 1)^2} \tag{4}$$

式中 $C_V^0 = \dfrac{3}{2}Nk$。

说明 1　对于多原子分子气体，(3)式和(4)式仍成立，但其中 U_0 和 C_V^0 分别是多原子分子理想气体(无外场时)的平均内能和相应的热容量。

说明 2　由配分函数(2)式可以求出系统的其它热力学函数。

7－24　解　取和圆筒一起转动的坐标系，这时分子受到一惯性离心力的作用，相应的势能为

$$\phi(r) = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \tag{1}$$

式中 r 是距转轴的距离。今只考虑气体分子的空间分布情况，由于势能只与 r 有关，所以按玻耳兹曼分布律得

$$n(r) = A\mathrm{e}^{-\beta\phi(r)} = A\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta m\omega^2 r^2} \tag{2}$$

其中 A 是常数，由下列条件定出

$$N = \int_0^R n(r)2\pi rl\,\mathrm{d}r = \int_0^R A\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta m\omega^2 r^2}2\pi rl\,\mathrm{d}r$$

由上式得

$$A = \frac{N\beta m\omega^2}{2\pi l}[\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta m\omega^2 R^2} - 1]^{-1} \tag{3}$$

将(3)式代入(2)式，得

$$n(r) = \frac{N\beta m\omega^2}{2\pi l}[\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta m\omega^2 R^2} - 1]^{-1}\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta m\omega^2 r^2} \tag{4}$$

由上式可见，由于离心力的作用，气体分子数密度 $n(r)$ 随 r 的增大而增加。

7－25　解　由上题(4)式知，在离心机的柱形容器中气体分子的数密度分布为

$$n(r) = \frac{N\beta m\omega^2}{2\pi l}[\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta m\omega^2 R^2} - 1]^{-1}\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta m\omega^2 r^2} \tag{1}$$

所以质量为 m_1 的分子在 $r=0$ 和 $r=R$ 处的数密度分别为

$$n_1(0)=\frac{N_1\beta m_1\omega^2}{2\pi l}\left[e^{\frac{1}{2}\beta m_1\omega^2R^2}-1\right]^{-1} \tag{2}$$

$$n_1(R)=\frac{N_1\beta m_1\omega^2}{2\pi l}\left[e^{\frac{1}{2}\beta m_1\omega^2R^2}-1\right]^{-1}e^{\frac{1}{2}\beta m_1\omega^2R^2} \tag{3}$$

同样,质量为 m_2 的分子在 $r=0$ 和 $r=R$ 处的数密度分别为

$$n_2(0)=\frac{N_2\beta m_2\omega^2}{2\pi l}\left[e^{\frac{1}{2}\beta m_2\omega^2R^2}-1\right]^{-1} \tag{4}$$

和

$$n_2(R)=\frac{N_2\beta m_2\omega^2}{2\pi l}\left[e^{\frac{1}{2}\beta m_2\omega^2R^2}-1\right]^{-1}e^{\frac{1}{2}\beta m_2\omega^2R^2} \tag{5}$$

将(2)、(3)、(4)和(5)式代入 η 的定义式,得

$$\eta=\frac{(n_1/n_2)_{r=R}}{(n_1/n_2)_{r=0}}=e^{(m_1-m_2)\omega^2R^2/2kT} \tag{6}$$

7-26 解 设双原子分子的原子间的振动为简谐振动(一维),振动圆频率为 ω,振动的能谱为

$$\varepsilon_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,n=0,1,2,\cdots \tag{1}$$

单个分子振动项的配分函数为

$$Z_1^v=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\frac{1}{2}\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega}=\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \tag{2}$$

$$\therefore\quad \ln Z_1^v=-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega-\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega}) \tag{3}$$

双原子分子理想气体的振动熵为

$$\begin{aligned}S^v&=Nk\left[\ln Z_1^v-\beta\frac{\partial\ln Z_1^v}{\partial\beta}\right]\\&=Nk\left[\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}-\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega})\right]\\&=Nk\left[\frac{\theta_v}{T}\frac{1}{e^{\frac{\theta_v}{T}}-1}-\ln(1-e^{-\frac{\theta_v}{T}})\right]\end{aligned} \tag{4}$$

式中 $\theta_v = \hbar\omega/k$ 是振动特征温度。

7-27 解 (1) 二维各向同性的经典谐振子的能量为

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2) \tag{1}$$

振子的配分函数为

$$Z_1 = \frac{1}{h^2}\iiiint \exp\left[-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2) - \frac{1}{2}\beta m\omega^2(x^2 + y^2)\right]\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}p_x p_y$$

$$= \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right)^2 \tag{2}$$

所以振子的平均能量为

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta} = 2kT \tag{3}$$

(2) 对于二维量子谐振子,配分函数为

$$Z_1 = \sum_n (n+1)\mathrm{e}^{-(n+1)\beta\hbar\omega} \qquad (\text{令 } \beta\hbar\omega = \alpha)$$

$$= \sum_n (n+1)\mathrm{e}^{-\alpha(n+1)} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\sum_n \mathrm{e}^{-\alpha(n+1)}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\alpha}\left[\mathrm{e}^{-\alpha}\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\alpha}}\right] = \frac{\mathrm{e}^{-\alpha}}{(1-\mathrm{e}^{-\alpha})^2}$$

$$= \frac{\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}{(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega})^2} \tag{4}$$

振子的平均能量为

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta} = 2\left[\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\right] \tag{5}$$

讨论 当 $\beta\hbar\omega \ll 1$ 时,由(5)式得 $\bar{\epsilon} \approx 2kT$,与(3)式一致。

7-28 解 s 维谐振子的能量本征值为

$$\epsilon_{n_1,n_2,\cdots,n_s} = \left(n_1 + \frac{1}{2} + n_2 + \frac{1}{2} + \cdots + n_s + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$$= \left(n_1 + n_2 + \cdots + n_s + \frac{s}{2}\right)\hbar\omega \tag{1}$$

即
$$\epsilon_j = \left(j + \frac{s}{2}\right)\hbar\omega, j = 0,1,2,\cdots \tag{2}$$

式中 $j = n_1 + n_2 + \cdots + n_s$(由于 $n_1, n_2, \cdots, n_s$ 的取值均为 0,1,2 $\cdots$,所以 j 的取值为 0,1,2,$\cdots$)。由此可知,能级 ϵ_j 拥有的量子态数(简并度),就是把 j 分成 s 个正整数(包括零)$n_1, n_2, \cdots, n_s$ 的所有可能方式数,即 $\omega_j = \dfrac{(j+s-1)!}{j!\ (s-1)!}$。

一个 s 维振子的配分函数为

$$Z_1 = \sum_j \frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!} e^{-\beta\left(j+\frac{s}{2}\right)\hbar\omega}$$

$$= e^{-\frac{s}{2}\beta\hbar\omega} \sum_j \frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!} e^{-j\beta\hbar\omega}$$

$$= e^{-\frac{s}{2}\beta\hbar\omega}(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-s} = \left[\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right]^s \tag{3}$$

其中我们利用了公式(见附录 D)

$$\frac{1}{(1-x)^n} = (1-x)^{-n} = \sum_j \frac{(j+n-1)!}{j!(n-1)!} x^j \tag{4}$$

由(3)式可得一个振子的平均能量为

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = s\left[\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right] \tag{5}$$

说明 上述计算结果表明,一个 s 维谐振子的配分函数是 s 个线性谐振子配分函数的乘积;一个 s 维谐振子的平均能量,是 s 个线性谐振子平均能量之和。上述结论对各向同性的 s 维经典谐振子也成立。

7-29 解 双原子分子的转动自由度 $r = 2$,选广义坐标和广义动量为 $\theta, \varphi, p_\theta$ 和 p_φ。

双原子分子的配分函数为

$$Z_1^r = \frac{1}{h^2}\iiiint e^{-\beta\epsilon^r}\,d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi$$

$$= \frac{1}{h^2}\int_0^\pi d\theta\int_0^{2\pi} d\varphi\iint_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\left(\frac{1}{2I}p_\theta^2+\frac{1}{2I\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)}\,dp_\theta dp_\varphi \qquad (1)$$

由于
$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2I\sin^2\theta}p_\varphi^2}\,dp_\varphi = \left(\frac{2\pi I}{\beta}\right)^{1/2}\sin\theta \qquad (2)$$

将(2)式代入(1)式并完成积分,得

$$Z_1^r = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$$

双原子分子理想气体的转动内能和熵为

$$U^r = -N\frac{\partial\ln Z_1^r}{\partial\beta} = NkT \qquad (4)$$

$$S^r = Nk\left[\ln Z_1^r - \beta\frac{\partial\ln Z_1^r}{\partial\beta}\right] = Nk\left[\ln\frac{2I}{\beta\hbar^2}+1\right]$$

$$= Nk\left[\ln\left(\frac{T}{\theta_r}\right)+1\right] \qquad (5)$$

说明 刚性双原子分子的配分函数为

$$Z_1 = Z_1^t\cdot Z_1^r = V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}\cdot\frac{2I}{\beta\hbar^2} \qquad (6)$$

7-30 **证** 双原子分子的转动自由度为2,配分函数为

$$Z_1^r = \frac{1}{h^2}\int\cdots\int e^{-\beta\epsilon^r}\,d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi$$

$$= \frac{1}{h^2}\int_0^\pi d\theta\int_0^{2\pi} d\varphi\iint_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi dp_\theta e^{-\beta\left[\frac{1}{2I}\left(p_\theta^2+\frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)-d_0E\cos\theta\right]} \qquad (1)$$

由于
$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_\varphi^2/2I\sin^2\theta}\,dp_\varphi = \left(\frac{2\pi I}{\beta}\right)^{1/2}\sin\theta$$

及
$$\int_0^\pi e^{\beta d_0E\cos\theta}\sin\theta d\theta$$

$$= -\frac{1}{\beta d_0 E}\int_{\beta d_0 E}^{-\beta d_0 E} e^{\zeta} d\zeta \quad (令\ \zeta = \beta d_0 E\cos\theta)$$

$$= -\frac{1}{\beta d_0 E}[e^{\beta d_0 E} - e^{\beta d_0 E}]$$

所以

$$Z_1' = \frac{1}{h^2} \times 2\pi \times \frac{2\pi I}{\beta}\ \frac{1}{\beta d_0 E}[e^{\beta d_0 E} - e^{-\beta d_0 E}]$$

$$= \frac{I}{\beta \hbar^2}\ \frac{e^{\beta d_0 E} - e^{-\beta d_0 E}}{\beta d_0 E} \tag{2}$$

$$= \frac{I}{\beta \hbar^2}\ \frac{2}{\beta\ d_0 E}\sinh(\beta d_0 E) \tag{2'}$$

式中 $\sinh x = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$是双曲正弦函数。

7－31　解　由上题分子配分函数 Z_1' 的(2′)式,得

$$\ln Z_1' = \ln\left(\frac{2I}{\beta \hbar^2}\right) - \ln(\beta d_0 E) + \ln\{\sinh(\beta d_0 E)\} \tag{1}$$

所以单位体积内的电偶极矩为

$$P = \frac{n}{\beta}\ \frac{\partial \ln Z_1'}{\partial E} = n d_0 \left\{\coth(\beta d_0 E) - \frac{1}{\beta d_0 E}\right\}$$

$$= n d_0 L(x) \tag{2}$$

式中 $L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$是朗之万函数,$x = \beta d_0 E$。

在高温极限下,$x = \beta d_0 E \ll 1$,由于[见附录 C]

$$\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x$$

所以

$$L(x) \approx \frac{1}{3}x \tag{3}$$

将(3)式代入(2)式,得高温极限下的电极化强度为

$$P = \frac{n\mathrm{d}_0^2}{3kT}E \tag{4}$$

说明 用同样的方法可以讨论顺磁介质的磁化问题。

7-32 解 参阅习题 7-30 和习题 7-31 的解法。请读者完成证明。

7-33 解 按题设条件,磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中的势能为

$$\epsilon = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} = -\mu B\cos\theta$$

$$= \begin{cases} \mu B & = \epsilon_3 \quad (\boldsymbol{\mu} \text{ 与 } \boldsymbol{B} \text{ 反平行}) \\ 0 & = \epsilon_2 \quad (\boldsymbol{\mu} \text{ 与 } \boldsymbol{B} \text{ 垂直}) \\ -\mu B & = \epsilon_1 \quad (\boldsymbol{\mu} \text{ 与 } \boldsymbol{B} \text{ 平行}) \end{cases}$$

所以总角动量量子数为 1 的原子在外磁场中可以有 ϵ_1, ϵ_2 和 ϵ_3 三种状态。单个原子的配分函数为

$$Z_1 = \sum_i \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_i} = \mathrm{e}^{\beta\mu B} + 1 + \mathrm{e}^{-\beta\mu B}$$

$$= 1 + 2\cosh(\beta\mu B) \tag{2}$$

温度为 T 时晶体的磁化强度为

$$m = \frac{n}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial B} = n\mu\frac{2\sinh(\beta\mu B)}{1+2\cosh(\beta\mu B)} \tag{3}$$

在高温弱场条件下,$x = \beta\mu B \ll 1$,[见附录 C]

$$\sinh(\beta\mu B) \approx \beta\mu B$$

$$\cosh(\beta\mu B) \approx 1$$

所以磁化强度为

$$m = \frac{2}{3}\frac{n\mu^2}{kT}B = \chi B \tag{4}$$

其中 $\chi = \frac{2}{3}\frac{n\mu^2}{kT}$ 为磁化率。(4)式为居里定律。

在低温强场极限下,$x = \beta\mu B \gg 1$

$$\sinh(\beta\mu B)\approx\frac{1}{2}e^{\beta\mu B}$$

$$\cosh(\beta\mu B)\approx\frac{1}{2}e^{\beta\mu B}$$

所以磁化强度为

$$m\approx n\mu \tag{5}$$

上式表示在低温强场极限下,磁化强度达到饱和状态。

7-34 解 单个粒子的配分函数为

$$Z_1=\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}=e^{-\beta\varepsilon_1}+e^{-\beta\varepsilon_2}$$

$$=e^{-\beta\varepsilon_1}(1+e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}) \tag{1}$$

系统的内能和热容量为

$$U=-N\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}=N\varepsilon_1+\frac{N(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{e^{\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}+1} \tag{2}$$

$$C_V=Nk[\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)]^2\frac{e^{\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}}{(e^{\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}+1)^2}$$

$$=Nkx^2\frac{e^x}{(e^x+1)^2} \tag{3}$$

式中 $x=\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)$。

在低温极限下,$x=\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)\gg1$,由(2)式可知 $U\approx N\varepsilon_1$,系统中 N 个粒子几乎都处于低能级 ε_1;由(3)式可知,当 $x\gg1$ 时

$$C_V\approx Nkx^2e^{-x} \tag{4}$$

即 $C_V\approx0$。

在高温极限下,$x=\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)\ll1$,由(2)式可知 $U\approx\frac{N}{2}(\varepsilon_1+\varepsilon_2)$,即几乎各有一半粒子分别处于低能级 ε_1 和高能级 ε_2 上。由(3)式可知

$$C_V \approx \frac{1}{4} Nkx^2 \tag{5}$$

即 $C_V \approx 0$。

第八章　玻色统计和费米统计

8.1　粒子的分布函数

(1) 由近独立的玻色子组成的系统,服从玻色－爱因斯坦统计学,粒子的分布函数(B－E分布)为

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}-1}=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1} \tag{8-1}$$

式中 μ 为粒子的化学势。对于光子气体或声子气体,由于粒子的总数不确定,化学势为零($\mu=0,\alpha=0$),分布函数为

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{e^{\beta\varepsilon}-1} \tag{8-1'}$$

(2) 由近独立的费米子组成的系统,服从费米－狄拉克统计学,粒子的分布函数(F－D分布)为

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}+1}=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \tag{8-2}$$

式中 μ 为粒子的化学势。

8.2　统计热力学公式

把巨正则系综的热力学公式用到量子理想气体,系统的统计热力学公式为

$$\overline{N}=-\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \tag{8-3}$$

$$U=-\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \tag{8-4}$$

$$Y=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} \tag{8-5}$$

$$p = kT\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \text{ 或 } pV = kT\ln\Xi \qquad (8-5')$$

$$S = k\left[\ln\Xi - \alpha\frac{\partial \ln\Xi}{\partial \alpha} - \beta\frac{\partial \ln\Xi}{\partial \beta}\right]$$

$$= k[\ln\Xi + \alpha\overline{N} + \beta U] \qquad (8-6)$$

式中 Ξ 是系统的巨配分函数(参阅习题 9－30)

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l [1 \mp e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}]^{\mp\omega_l} \qquad (8-7)$$

式中上边的符号对应于玻色系统,下边的符号对应于费米系统(本书以后的规定与此相同)。

巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = \mp \sum_l \omega_l \ln(1 \mp e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})$$

$$= \mp \sum_s \ln(1 \mp e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}) \qquad (8-8)$$

式中 $\sum_l \omega_l \cdots$ 是对粒子的所有能级求和,$\sum_s \cdots$ 是对粒子的所有量子态求和。若粒子的能量变化准连续,引入粒子的态密度 $D(\epsilon)$,(8－8)式可表示为

$$\ln\Xi = \mp \int_0^\infty \ln(1 \mp e^{-\alpha-\beta\epsilon}) D(\epsilon)d\epsilon \qquad (8-9)$$

对于给定粒子数的系统,(8－3)式是确定粒子化学势 μ(或 α)的方程:$\mu = \mu(T, N/V)$。在(8－4),(8－5)和(8－6)式中消去 μ(或 α),得 $U = U(N, V, T)$,$p = p(N, V, T)$及 $S = S(N, V, T)$。

利用(8－9)式,可以直接从下列各式求出系统的主要热力学函数

$$N = \sum_s f_s = \int_0^\infty f(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon = \int_0^\infty \frac{D(\epsilon)d\epsilon}{e^{\alpha+\beta\epsilon} \mp 1} \qquad (8-10)$$

$$U = \sum_s \epsilon_s f_s = \int_0^\infty \epsilon f(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon = \int_0^\infty \frac{\epsilon D(\epsilon)d\epsilon}{e^{\alpha+\beta\epsilon} \mp 1} \qquad (8-11)$$

$$F = G - pV$$

$$= N\mu \pm kT\int_0^\infty \ln(1 \mp e^{-\alpha-\beta\epsilon})D(\epsilon)d\epsilon \qquad (8-12)$$

方程(8－10)和(8－11)的意义可以用下面几种方式来说明：

(1) 当 T 和 μ 给定时(即系统与热源－粒子源接触而平衡)，(8－10)式给出系统中的平均粒子数，(8－11)式给出系统的平均总能量。

(2) 当 T 和 N 给定时，μ 作为 T 和 N 的函数由(8－10)式确定，(8－11)式给出系统的平均总能量。

(3) 当 U 和 N 给定时，T 和 μ 作为 U 和 N 的函数分别由(8－11)式和(8－10)式确定。

8.3 简并性判据

满足经典极限条件的气体称为非简并气体(经典气体)，可以用玻耳兹曼分布进行讨论。需要用玻色分布和费米分布讨论的气体，称为简并气体。

n 和 λ^3 的乘积 $n\lambda^3$ 值可以作为简并性判据，其值大小反映系统内部简并性(量子统计关联效应)的强弱。

8.3.1 非简并性条件

若系统的粒子数密度 n 很小，温度 T 很高，使

$$e^{-\alpha} = n\lambda^3 \ll 1 \qquad (8-13)$$

则玻色布分和费米分布过渡为共同的经典极限—玻耳兹曼分布。条件(8－13)称为经典极限或非简并性条件。

8.3.2 弱简并性条件

在高温低密度近似下，$n\lambda^3$ 值很小，但不能忽略时，玻色气体和费米气体是弱简并性气体。量子气体的宏观性质可以用小参数

$n\lambda^3$ 展开成幂级数。如玻色(费米)气体的内能和压强为

$$U = \frac{3}{2}kT\left[1 \mp \frac{1}{2^{5/2}g}n\lambda^3 + \cdots\right]$$

$$= U_c\left[1 \mp \frac{1}{2^{5/2}g}n\lambda^3 + \cdots\right] = U_c + \Delta U$$

$$p = \frac{NkT}{V}\left[1 \mp \frac{1}{2^{5/2}g}n\lambda^3 + \cdots\right]$$

$$= p_c\left[1 \mp \frac{1}{2^{5/2}g}n\lambda^3 + \cdots\right] = p_c + \Delta p$$

其中展开式的首项是玻耳兹曼分布的结果(经典值 U_c 和 p_c),以后各项反映量子气体性质与经典气体性质的偏离。这一偏离反映量子系统内部粒子间的统计关联效应。玻色子间的统计关联表现为统计吸引,费米子间的统计关联表现为统计排斥。

8.3.3 强简并性条件

当粒子数密度很大或温度很低时,玻色系统的 $n\lambda^3 \to 1$;费米系统的 $n\lambda^3 \gg 1$,系统是强烈简并的。这时量子理想气体的性质与经典理想气体截然不同;玻色气体和费米气体的性质也完全不同,各自呈现独特的量子特征。

8.3.4 玻色气体和费米气体的基态

当 $T=0$K 时,系统处于基态。这时称系统为完全简并的。

(1) 玻色系统的基态

系统中全部粒子处在单粒子基态中。这时系统的能量 $U_0=0$,压强 $p_0=0$,熵 $S_0=0$,系统处于完全有序的状态。

(2) 费米系统的基态

费米子遵从泡利原理。$T=0$K 时,粒子从粒子的最低能级按泡利原理填充到最高能级 μ_0(称为费米能量)。这时粒子的平均

能量不为零,系统的基态能量 U_0 不为零(零点能量),简并压(零点压强)p_0 不为零,熵 $S_0=0$,系统处于完全有序的状态。

8.4 平衡幅射和光子气体

研究空腔内辐射场的平衡性质可以从两种不同的观点来考虑,一是粒子的观点,把辐射场看作是光子的集合;一是波动的观点,把辐射场分解成一系列单色平面波的叠加。

8.4.1 把辐射场作为光子气体

光子的自旋量子数为 1,是玻色子,且化学势 $\mu=0$,遵从玻色分布(8-1′)式。光子的能量动量关系为 $\varepsilon=cp$,频率到 ω 在 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内的量子态数为(见习题 6-5)

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega$$

因此,频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内的平均光子数和平均能量为

$$\overline{N}(\omega,T)\mathrm{d}\omega=f(\omega)D(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\omega^2\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\qquad(8-14)$$

$$U(\omega,T)\mathrm{d}\omega=\hbar\omega f(\omega)D(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\hbar\omega^3\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\qquad(8-15)$$

8.4.2 把辐射场看作为大群量子化谐振子的集合

空窖内的辐射场可以分解为无穷多个单色平面波的叠加,具有一定波矢和偏振的单色平面波可以看作为辐射场的一个振动自由度(一个谐振子),因此辐射场是具有无穷多个振动自由度的力学系统。按玻耳兹曼统计,频率为 ω 的一个谐振子的平均能量为(略去零点能$\frac{1}{2}\hbar\omega$)

$$\overline{\varepsilon}(\omega)=\frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}$$

而频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内的振子数为(参阅[1],(7.4.14)式,第 250 页。)

$$g(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega$$

因此,频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内辐射场的平均能量为

$$U(\omega,T)\mathrm{d}\omega = g(\omega)\mathrm{d}\omega\bar{\epsilon}(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{\hbar\omega^3\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} \quad (8-15)$$

因此,两种不同观点给出完全相同的结果。(8-15)式就是黑体辐射的普朗克公式。

8.5 玻色-爱因斯坦凝聚观象,临界温度 T_c

(1) 玻色子的化学势 $\mu\leqslant 0$。为保证任意一个单粒子态中的平均粒子数(B-E 分布(8-1)式)为非负数,化学势 μ 必须满足条件:$\mu\leqslant\epsilon_0$,若选粒子的最低能量 $\epsilon_0=0$,则 $\mu\leqslant 0$。

(2) 玻色子的化学势 μ 是温度 T 的单调减函数,即 $\frac{\partial\mu}{\partial T}<0$(参阅习题 8-12)。

(3) 对于三维非相对论性理想玻色气体,存在一个临界温度 $T_c(T_c>0)$

$$T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{2/3}}\frac{\hbar^2}{mk}(n)^{2/3} \quad (8-16)$$

当系统温度 $T\to T_c$ 时,化学势 $\mu\to 0$;当系统温度 $T<T_c$ 时,化学势 μ 保持为零。

(4) 玻色-爱因斯坦(B-E)凝聚现象

当系统温度降到 T_c 时,开始有大量粒子聚集到单粒子基态中去。温度愈低,聚集的粒子愈多,直到 $T=0\mathrm{K}$ 时,全部粒子都聚集到单粒子基态中去。(由于基态 $\epsilon_0=0$,粒子动量为零,称为在动量空间中的凝聚)。这是理想玻色系统的一个重要的量子特

征,称为B-E凝聚,温度 T_c 称为发生B-E凝聚的临界温度。

8.6 强简并理想费米气体的热力学性质

8.6.1 费米能量

$T=0$K时,费米系统的化学势 $\mu(T=0)=\mu_0$ 称为费米能量。费米能量也是 $T=0$K时系统中粒子的最高能量(常用 ϵ_F 表示,即 $\mu_0=\epsilon_F$)。$T=0$K时,费米分布函数为

$$f(\epsilon)=\begin{cases}1, & \text{当 } \epsilon \leqslant \mu_0\\ 0, & \text{当 } \epsilon > \mu_0\end{cases} \tag{8-17}$$

粒子按能级的这一特征分布,对系统的性质有决定性的影响。费米能量是反映强简并费米气体性质的一个重要参量。由费米能量可以引伸出费米动量 p_F,费米波矢 k_F,费米速率 v_F,费米温度 T_F 及费米球、费米面等概念:

费米动量:$\mu_0=\dfrac{1}{2m}p_F^2$, $p_F=\sqrt{2m\mu_0}$;

费米波矢:$p_F=\hbar k_F$, $k_F=\dfrac{1}{\hbar}\sqrt{2m\mu_0}$;

费米速率:$\mu_0=\dfrac{1}{2}mv_F^2$, $v_F=\sqrt{2\mu_0/m}=p_F/m$;

费米温度:$\mu_0=kT_F$, $T_F=\mu_0/k$;

费米球:在动量空间中,以费米动量 p_F 为半径作出的球体,称为费米球(或在波矢空间中以 k_F 为半径的球体),其面称为费米面。在 $T=0$K时,由(8-17)式可知,费米球内的量子态全部被粒子填满,球外的量子态全部空着。费米能量、费米动量和费米速率是处在费米面上的粒子的能量、动量和速率,也是 $T=0$K时,系统中粒子的最大能量、最大动量和最大速率。

费米温度 T_F 是与费米能量 μ_0 相对应的温度,它不是费米系

统的实际温度,而仅仅是一个方便的参考点而已。

8.6.2 金属中的自由电子气体

金属中的自由电子气体是强简并理想费米气体的一个重要实例。表8-1,给出几种金属的各参数的计算值。

表8-1

元素	电子浓度 $n(\mathrm{m}^{-3})$	费米能量 $\mu_0(\mathrm{eV})$	费米速度 $v_F(\mathrm{m\cdot s}^{-1})$	费米温度 $T_F(\mathrm{K})$
Li	4.70×10^{28}	4.72	1.29×10^{6}	5.48×10^{4}
Na	2.65	3.23	1.07	3.75
K	1.40	2.12	0.86	2.46
Cu	8.45	7.00	1.57	8.12
Au	5.90	5.51	1.39	6.39

(摘自C.KITTEL著《固体物理学导论》第五版,第174页)

8.6.3 强简并理想费米气体的热力学性质

对于强简并费米气体(高密度、低温近似,$n\lambda^3\gg1$),kT/μ_0 或 T/T_F 是一个小参数。

利用强简并情况下费米积分的近似展式

$$I=\int_0^{\infty}\frac{\eta(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$$

$$\approx\int_0^{\mu}\eta(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon+\frac{1}{6}\pi^2(kT)^2\eta'(\mu)+\frac{7\pi^4}{360}(kT)^4\eta'''(\mu)+\cdots \tag{8-18}$$

系统的热力学性质可展开为小参数 kT/μ_0(或 T/T_F)的幂级数。展开式的首项是系统的基态值,其它的修正项是热运动扰动的贡献值。例如,对于三维非相对论理想费米气体的化学势、内能和压强的低温展式为

$$\mu=\mu_0\left[1-\frac{1}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2+\cdots\right]=\mu_0+\Delta\mu \tag{8-19}$$

$$U = U_0\left[1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right] = U_0 + \Delta U \quad (8-20)$$

$$p = p_0\left[1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right] = p_0 + \Delta p \quad (8-21)$$

式中 μ_0，U_0 和 p_0 分别是 $T=0\mathrm{K}$ 时的化学势、内能和压强值。

由于 $kT/\mu_0 \ll 1$，可以预期，低温下费米气体的热力学性质与 $T=0\mathrm{K}$ 时的基态值偏离不会太大。

利用展开式(8－18)，可以在十分普遍的情况下证明强简并理想费米气体的化学势、热容量和熵的低温展式为(习题 8－23)

$$\mu \approx \mu_0\left[1 - \frac{1}{6}\pi^2\left(\frac{\partial \ln D(\varepsilon)}{\partial \ln \varepsilon}\right)_{\varepsilon=\mu_0}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \quad (8-22)$$

和

$$C_V \approx S \approx \frac{1}{3}\pi^2 k^2 T D(\mu_0) \quad (8-23)$$

式中 $D(\varepsilon)$ 是粒子的态密度，$D(\mu_0)$ 是费米面上的态密度。$D(\mu_0)$ 在决定费米系统的物理性质时起重要作用。

结果(8－22)和(8－23)式是普适的。由(8－23)式可见，不管粒子的能谱和维度性如何，费米气体热容量的低温值 $C_V \propto T$，这是强简并理想费米气体的一个重要特征。

第八章　习　题

8－1　证明下列积分结果：

1. $I_1 = \int_0^\infty \frac{x^{n-1}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = \Gamma(n)\zeta(n)$

2. $I_2 = \int_0^\infty \frac{x^{n-1}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x + 1} = \Gamma(n)\zeta(n)[1 - 2^{1-n}]$

式中 $\Gamma(n)$是 Γ 函数，$\zeta(n)$是黎曼 ζ 函数。

8-2 对于理想玻色系统，试证明玻耳兹曼关系式：$S=k\ln\Omega$。

8-3 试证明，理想玻色系统和理想费米系统的熵可表示为：

$$S_{\substack{\text{B-E}\\\text{F-D}}}=k\sum_s[-f_s\ln f_s\pm(1\pm f_s)\ln(1\pm f_s)]$$

其中 f_s 是量子态 s 上的平均粒子数，$\sum_s$ 是对粒子的所有量子态求和。并证明，当 $f_s\ll1$ 时，有

$$S_{\text{B-E}}\approx S_{\text{F-D}}\approx S_{\text{M-B}}=k\sum_s(f_s-f_s\ln f_s)$$

其中 $S_{\text{M-B}}$是玻耳兹曼系统的熵。

8-4 导出弱简并理想玻色(费米)气体的压强公式。

8-5 试计算温度为 T 时，在体积 V 内光子气体的平均总光子数。并证明，在黑体辐射腔内，一个光子的平均能量近似地等于 $2.7kT$。

8-6 试根据普朗克公式求平衡辐射内能密度按波长的分布：

$$u_\lambda\mathrm{d}\lambda=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{\mathrm{d}\lambda}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}}-1}$$

并据此证明，使辐射内能密度取极大值的波长 λ_m 满足方程：($x=hc/\lambda_m kT$)

$$5e^{-x}+x=5$$

这个方程的数值解为 $x=4.9651$，因此

$$\lambda_m T=\frac{hc}{4.9651k}$$

λ_m 随温度增加向短波方向移动。

8-7 太阳辐射的光谱分布和黑体辐射非常接近，每单位波长的最大强度出现在 4840Å 处，问：太阳的表面温度是多少？

8-8 试求光子气体巨配分函数的对数，并由此求内能 U，辐射压强 p 和熵 S。

提示：积分

$$\int_0^\infty x^2\ln(1-\mathrm{e}^{-x})\mathrm{d}x$$

$$=\left[\frac{x^3}{3}\ln(1-\mathrm{e}^{-x})\right]_0^\infty-\frac{1}{3}\int_0^\infty\frac{x^3\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}$$

$$=-\frac{1}{3}\int_0^\infty\frac{x^3\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}=-\frac{1}{3}\Gamma(4)\zeta(4)$$

8－9 试求光子气体的热力学函数 F 和 G，并说明此时的 G 能否做特性函数。

8－10 试计算平衡辐射中单位时间碰到单位面积器壁上的光子所携带的能量，由此即得平衡辐射的通量密度 J_u。

8－11 试推导二维空间平衡辐射的普朗克公式，并由此导出二维空间黑体辐射的斯特藩—玻耳兹曼定律。

8－12 试证明理想玻色气体的化学势 μ 是温度 T 的单调减函数，即$\frac{\partial\mu}{\partial T}<0$。

8－13 若室温下某金属中自由电子气体的数密度为 $n\approx6\times10^{28}/\mathrm{m}^3$，而某半导体材料在室温下导电电子的数密度为 $n\approx10^{20}/\mathrm{m}^3$。试验证这两种系统是否为简并气体。

8－14 银的传导电子密度为 $5.9\times10^{28}/\mathrm{m}^3$。试求 0K 时电子的最大能量，最大速率和电子气体的简并压。

8－15 $T=0\mathrm{K}$ 时，银中电子气体的费米能量 $\mu_0=5.6\mathrm{eV}$。试计算 $T=300\mathrm{K}$ 时化学势 μ 的一级修正值。

8－16 求银在室温($T=300\mathrm{K}$)时电子气体的摩尔热容量。已知其费米能量 $\mu_0=5.6\mathrm{eV}$。

8－17 试求强简并理想费米气体的自由能和熵。

8－18 试求绝对零度下电子气体中电子的平均速率。

8－19 试证明，在绝对零度下自由电子的碰壁数可表为 $\Gamma=\frac{1}{4}n\bar{v}$，其中 $n=N/V$ 是电子的数密度，$\bar{v}$ 是电子的平均速率。

8－20 设金属中的传导电子可近似看成理想费米气体。金属宏观静止，其费米能量为 μ_0。试在绝对零度下

(1) 计算 $\overline{v_x}$，$\overline{v_x^2}$（v_x 为电子速度的 x 分量）；

(2) 证明总能量的平均值 U 是广延量。当总体积 V 固定时，U 与电子总数 N 并不成线性关系，为什么？

8－21 假设自由电子在二维平面上运动，数密度为 n。试求 0K 时二维电子气体的费米能量、内能和简并压。

8－22 设想有一种处于 0K 的 n 维自由电子气体，试求其费米能量，并用费米能量将其平均能量表示出来。

8－23 证明：在十分一般的情形下，强简并理想费米气体的化学势、热容量和熵的低温展式为

$$\mu = \mu_0\left[1 - \frac{1}{6}\pi^2\left(\frac{\partial \ln D(\varepsilon)}{\partial \ln \varepsilon}\right)_{\varepsilon=\mu_0}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

$$C_V \approx S \approx \frac{1}{3}\pi^2 k^2 T D(\mu_0)$$

其中 $D(\varepsilon)$是单粒子态密度，$D(\mu_0)$是费米面处的态密度。

8－24 某种样品中的电子服从费米分布，其态密度有如下特征

$$D(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \text{当 } \varepsilon < 0 \\ D_0, & \text{当 } \varepsilon > 0 \end{cases}$$

电子总数为 N。

(1) 试求 $T=0$K 时的化学势 μ_0 和总能量 U_0；

(2) 推导出系统的非简并条件；

(3) 证明，在强简并条件下系统的热容量 C_V 与温度 T 成正比。

8－25 试求在极端相对论条件下，自由电子气体在 0K 时的费米能量、内能和简并压。

8－26 证明，在极端相对论条件下，自由电子气体在低温下的化学势和热容量为

$$\mu = \mu_0\left[1 - \frac{1}{3}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

$$C_V = Nk\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)$$

式中 $\mu_0 = hc\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3}$ 是费米能量。

8－27 试求低温下金属中自由电子气体的巨配分函数的对数，从而求电子气体的压强、内能和熵。

提示：积分

$$\int_0^\infty \varepsilon^{1/2}\ln(1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon})d\varepsilon$$

$$= \frac{2}{3}\varepsilon^{3/2}\ln(1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon})\Big|_0^\infty - \frac{2}{3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}(-\beta)}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} + 1}d\varepsilon$$

$$= -\frac{2}{3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}(-\beta)}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} + 1}d\varepsilon$$

8－28 证明 $T=0\mathrm{K}$ 时理想费米气体的等温压缩系数为

$$\kappa_0 = \frac{3}{2}\frac{1}{n\mu_0}$$

式中 $n = N/V$，μ_0 为 $T=0\mathrm{K}$ 时的化学势。

8－29 试求强简并理想费米气体等温压缩系数的低温展开式。

8－30 设有 N 个电子组成的自由电子气体，证明处在费米面处的态密度 $D(\mu_0)=\frac{3N}{2\mu_0}$。

8－31 金属中的自由电子气体在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中表现微弱的顺磁性，称为泡利顺磁性：$m = \chi B$，$\chi > 0$。试证明 $T=0\mathrm{K}$ 时的磁化率 $\chi_0 = \frac{3n\mu^2}{2\varepsilon_F}$，式中 $n = N/V$，μ 为电子的自旋磁矩。

8－32 若金属内部的导电电子用自由电子模型描写，电子要从金属中逃逸出来，在表面必须克服高度为 χ 的势垒，电子垂直表面

的分速度必须超过$(2\chi/m)^{1/2}$才能逃逸。试求在温度为 T,且 $\chi-\mu\gg kT$时,从金属表面发射电子形成的电流密度是多少?(μ是电子气体的化学势)。

8-33 考虑由能谱关系为 $\varepsilon=\alpha p^s$(α 为一常数,$s=1,2$)的粒子组成的 n 维理想气体(玻色气体或费米气体)。试证明系统的内能和压强间有如下的普遍关系式

$$pV(n)=\frac{s}{n}U$$

式中 $V(n)$是 n 维气体的"体积"。

8-34 设有单位面积电子数为 n 的二维电子气体。电子质量为 m,试证粒子的化学势为

$$\mu(T)=kT\ln[e^{\frac{n\pi\hbar^2}{mkT}}-1]$$

若 $T=0\mathrm{K}$,问 $\mu(0)=?$

第八章　习题解答

8-1 证　设

$$I_1(n)=\int_0^\infty\frac{x^{n-1}dx}{e^x-1} \tag{1}$$

由于
$$\frac{x^{n-1}}{e^x-1}=\frac{e^{-x}x^{n-1}}{1-e^{-x}}=x^{n-1}e^{-x}[1+e^{-x}+e^{-2x}+\cdots]$$

$$=x^{n-1}\sum_{k=1}^{\infty}e^{-kx}$$

所以
$$I_1(n)=\sum_{k=1}^{\infty}\int_0^\infty x^{n-1}e^{-kx}dx$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} \int_0^{\infty} y^{n-1} e^{-y} dy$$

$$= \Gamma(n) \cdot \zeta(n) \tag{2}$$

式中 $\Gamma(n) = \int_0^{\infty} e^{-y} y^{n-1} dy$ 是 Γ 函数。

$$\zeta(n) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n}$$ 是黎曼 ζ 函数。

同理,设

$$I_2(n) = \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} dx}{e^x + 1} \tag{3}$$

由于 $$\frac{x^{n-1}}{e^x + 1} = \frac{x^{n-1} e^{-x}}{1 + e^{-x}} = x^{n-1} e^{-x} [1 - e^{-x} + e^{-2x} - e^{-3x} + \cdots]$$

$$= x^{n-1} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} e^{-kx}$$

所以 $$I_2(n) = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-kx} dx$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \frac{1}{k^n} \int_0^{\infty} y^{n-1} e^{-y} dy$$

$$= \Gamma(n) \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \frac{1}{k^n} \tag{4}$$

其中

$$\sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \frac{1}{k^n} = \frac{1}{1^n} - \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} - \frac{1}{4^n} + \cdots$$

$$= \left(\frac{1}{1^n} + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \frac{1}{4^n} + \cdots\right) - 2\left(\frac{1}{2^n} + \frac{1}{4^n} + \frac{1}{6^n} + \cdots\right)$$

$$= \zeta(n) - \frac{2}{2^n}\left(\frac{1}{1^n} + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \cdots\right)$$

$$= \zeta(n) - \frac{2}{2^n}\zeta(n) = \zeta(n)(1 - 2^{1-n})$$

所以

$$I_2(n)=\int_0^\infty \frac{x^{n-1}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x+1}=\Gamma(n)\zeta(n)[1-2^{1-n}] \tag{5}$$

说明 由(4)式和(5)式,不难求得:

$$I_1(2)=\int_0^\infty \frac{x\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}=\Gamma(2)\zeta(2)=\zeta(2)=\frac{\pi^2}{6} \tag{6}$$

$$I_1(3)=\int_0^\infty \frac{x^2\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}=\Gamma(3)\zeta(3)=2\times 1.202=2.404 \tag{7}$$

$$I_1(4)=\int_0^\infty \frac{x^3\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}=\Gamma(4)\zeta(4)=6\times\frac{\pi^4}{90}=\frac{\pi^4}{15} \tag{8}$$

$$I_1(\frac{3}{2})=\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}=\Gamma(\frac{3}{2})\zeta(\frac{3}{2})=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\times 2.613 \tag{9}$$

$$I_1(\frac{5}{2})=\int_0^\infty \frac{x^{3/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}=\Gamma(\frac{5}{2})\zeta(\frac{5}{2})=\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\times 1.341 \tag{10}$$

$$I_2(2)=\int_0^\infty \frac{x\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x+1}=\Gamma(2)\zeta(2)[1-2^{1-2}]=\frac{1}{2}\zeta(2)=\frac{\pi^2}{12} \tag{11}$$

以上这些积分,在解题过程中会常常遇到。关于 Γ 函数和 ζ 函数,请参阅附录 B 之 1 和之 2。

8-2 证 对于玻色系统,与粒子能级分布 $\{a_l\}$ 对应的微观态数为

$$\Omega\{a_l\}=\prod_l \frac{(\omega_l+a_l-1)!}{a_l!(\omega_l-1)!} \tag{1}$$

由上式得微观态数的对数为

$$\ln\Omega\{a_l\}=\sum_l[(\omega_l+a_l)\ln(\omega_l+a_l)-a_l\ln a_l-\omega_l\ln\omega_l] \tag{2}$$

由玻色系统的统计热力学公式,得

$$\overline{N}=\sum_l a_l=-\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} \tag{3}$$

$$U=\sum_l a_l\varepsilon_l=-\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta} \tag{4}$$

$$S = k\left[\ln\Xi - \alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} - \beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right]$$
$$= k[\ln\Xi + \alpha\bar{N} + \beta U]$$
$$= k[\ln\Xi + \sum_l(\alpha + \beta\varepsilon_l)a_l] \tag{5}$$

式中 a_l 是玻色分布函数，$\ln\Xi$ 是玻色系统巨配分函数的对数：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1} \tag{6}$$

$$\ln\Xi = -\sum_l\omega_l\ln(1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) \tag{7}$$

由(6)式可得

$$1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} = \frac{\omega_l}{a_l + \omega_l} \tag{8}$$

及

$$\alpha + \beta\varepsilon_l = \ln\frac{a_l + \omega_l}{a_l} \tag{9}$$

把(8)式代入(7)的

$$\ln\Xi = -\sum_l\omega_l\ln\frac{\omega_l}{a_l + \omega_l} \tag{10}$$

将(9)式和(10)式代入熵的表示式(5)，得

$$S = k\left[-\sum_l\omega_l\ln\frac{\omega_l}{a_l + \omega_l} + \sum_l a_l\ln\frac{a_l + \omega_l}{a_l}\right]$$
$$= k\sum_l[(a_l + \omega_l)\ln(a_l + \omega_l) - a_l\ln a_l - \omega_l\ln\omega_l]$$
$$= k\ln\Omega \tag{11}$$

其中最后一步了公式(2)。

说明 对于理想费米系统，同样可以证明熵与微观态数之间的玻耳兹曼关系式

$$S = k\ln\Omega$$

请读者证明之。

8-3 证 本题以玻色系统为例作出证明,对于费米系统,证明的方法类似。请读者自行证明。

解法 1 对于玻色系统,由上题的结果知

$$S_{B-E} = k\sum_l [(\omega_l + a_l)\ln(\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln\omega_l]$$

$$= k\sum_l \left[(\omega_l + a_l)\ln\frac{\omega_l + a_l}{\omega_l} - a_l \ln\frac{a_l}{\omega_l}\right]$$

$$= k\sum_l \omega_l \left[(1 + \frac{a_l}{\omega_l})\ln(1 + \frac{a_l}{\omega_l}) - \frac{a_l}{\omega_l}\ln\frac{a_l}{\omega_l}\right]$$

$$= -k\sum_s [f_s \ln f_s - (1 + f_s)\ln(1 + f_s)] \tag{1}$$

上式的最后一步,我们利用了按粒子能级 l 求和与按量子态 s 求和的关系:$\sum_l \omega_l \cdots = \sum_s \cdots$,其中 f_s 是量子态 s 上的平均粒子数。

解法 2 按玻色系统的统计热力学公式

$$\overline{N} = \sum_l a_l = \sum_s f_s \tag{2}$$

$$U = \sum_l \epsilon_l a_l = \sum_s f_s \epsilon_s \tag{3}$$

$$S = k[\ln\Xi + \alpha\overline{N} + \beta U]$$

$$= k[\ln\Xi + \sum_s (\alpha + \beta\epsilon_s) f_s] \tag{4}$$

其中 f_s 是玻色分布函数

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_s} - 1} = \frac{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_s)}}{1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_s)}} \tag{5}$$

$\ln\Xi$ 是玻色系统巨配分函数的对数

$$\ln\Xi = -\sum_s \ln[1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_s)}] \tag{6}$$

由(5)式可得

$$1 + f_s = \frac{1}{1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_s)}} \tag{7}$$

$$\therefore \qquad \ln(1+f_s) = -\ln[1-e^{-(\alpha+\beta\epsilon_s)}] \tag{8}$$

及
$$\ln f_s = -(\alpha+\beta\epsilon_s) - \ln[1-e^{-(\alpha+\beta\epsilon_s)}]$$
$$= -(\alpha+\beta\epsilon_s) + \ln(1+f_s) \tag{9}$$

将(6)、(8)和(9)式代入(4)式,得

$$S_{B-E} = k\left[-\sum_s \ln(1-e^{-(\alpha+\beta\epsilon_s)}) + \sum_s (\alpha+\beta\epsilon_s) f_s\right]$$
$$= -k\sum_s [-\ln(1+f_s) + f_s \ln f_s - f_s \ln(1+f_s)]$$
$$= -k\sum_s [f_s \ln f_s - (1+f_s)\ln(1+f_s)] \tag{1}$$

解法 3 由开系的基本方程

$$dJ = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu$$

可得系统熵的表式为

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} \tag{10}$$

式中 J 为巨热力势

$$J = -kT\ln\Xi = kT\sum_s \ln(1-e^{\frac{\mu-\epsilon_s}{kT}}) \tag{11}$$

所以玻色系统的熵为

$$S_{B-F} = \frac{\partial}{\partial T}[kT\ln\Xi]_{V,\mu}$$
$$= -k\sum_s [\ln(1-e^{-\alpha-\beta\epsilon_s}) - (\alpha+\beta\epsilon_s) f_s]$$
$$= -k\sum_s [-\ln(1+f_s) + f_s\ln f_s - f_s\ln(1+f_s)]$$
$$= -k\sum_s [f_s\ln f_s - (1+f_s)\ln(1+f_s)] \tag{1}$$

其中利用了(8)式和(9)式。

讨论 当 $f_s \ll 1$ 时,$1\pm f_s \approx 1$,$\ln(1\pm f_s) \approx \pm f_s$ 所以

$$S_{B-E} \approx S_{F-D} = -k\sum_s [f_s\ln f_s - f_s] = f_{M-B} \tag{12}$$

说明　请与习题7－4进行比较。

8－4　解　由习题7－1知,三维非相对论理想气体的内能和压强间存在关系式

$$pV = \frac{2}{3}U \tag{1}$$

在体积 V 内,粒子能量在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 范围内的量子态数为

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = g\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon \tag{2}$$

式中 g 是与粒子自旋有关的简并因子。

利用(2)式,系统的总粒子数与内能可表为

$$N = g\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} + a} \tag{3}$$

$$U = g\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} + a} \tag{4}$$

式中 $a = +1$ 对应于费米气体;$a = -1$ 对应于玻色气体。

引入变量 $x = \beta\varepsilon$,(3)式与(4)式变为

$$N = g\frac{2\pi V}{h^3}(2mkT)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{e^{\alpha+x} + a} \tag{3'}$$

$$U = g\frac{2\pi V}{h^3}(2mkT)^{3/2}kT\int_0^\infty \frac{x^{3/2}dx}{e^{\alpha+x} + a} \tag{4'}$$

在弱简并条件下,$e^\alpha \gg 1$,可把 $\frac{1}{e^{\alpha+x} + a}$ 表示成

$$\frac{1}{e^{\alpha+x} + a} = e^{-\alpha-x}\frac{1}{1 + ae^{-\alpha-x}}$$

$$\approx e^{-\alpha-x}(1 - ae^{-\alpha-x}) \tag{5}$$

将(5)式代入(3′)式和(4′)式,并完成积分,得

$$N = g\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}Ve^{-\alpha}\left[1 - a\frac{1}{2^{3/2}}e^{-\alpha}\right] \tag{6}$$

$$U = g\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V\mathrm{e}^{-\alpha}\ \frac{3}{2}kT\left[1 - a\ \frac{1}{2^{5/2}}\mathrm{e}^{-\alpha}\right] \tag{7}$$

将上两式相除,得

$$U = \frac{3}{2}NkT\left[1 + a\ \frac{1}{4\sqrt{2}}\mathrm{e}^{-\alpha}\right] \tag{8}$$

(6)式是决定化学势 μ 或参数 α 的方程,略去等式右方括号中的第二项,得 $\mathrm{e}^{-\alpha}$ 的零级近似值(即玻耳兹曼分布的结果):

$$\mathrm{e}^{-\alpha} = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\ \frac{1}{g} \tag{9}$$

将(9)式代入(8)式,得内能的一级近似值

$$U = \frac{3}{2}NkT\left[1 + a\ \frac{1}{4\sqrt{2}g}\ \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right] \tag{10}$$

将上式代入(1)式,得弱简并理想玻色(费米)气体的物态方程为

$$\begin{aligned} pV &= NkT\left[1 + a\ \frac{1}{4\sqrt{2}g}\ \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right] \\ &= NkT\left[1 \mp \frac{1}{4\sqrt{2}g}\ \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right] \end{aligned} \tag{11}$$

式中上行($a = -1$)对应于玻色气体,下行($a = +1$)对应于费米气体。将(11)式写成物态方程的位力形式

$$pV = NkT\left[1 + \frac{B(T)}{V}\right] \tag{12}$$

可知量子理想气体的第二位力系数为

$$B(T) = \mp\ \frac{N}{4\sqrt{2}g}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \tag{13}$$

由上式可见,对于理想费米气体,$B(T)>0$,粒子间的统计关联使费米子间出现等效的排斥作用;对于理想玻色气体,$B(T)<0$,粒子间的统计关联使玻色子间出现等效的吸引作用。这种等效的"互作用势"不是源于动力学,而是源于统计相关性,它是量子全同性要求的结果。

说明　从热力学公式$(8-5')\ pV=kT\ln\Xi$出发，利用(5)式和(6)式，同样可以得到(11)式。请读者自行证明。

8-5　解　在体积 V 内，频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内的光子量子态数为

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega \tag{1}$$

由于光子是玻色子，且化学势为零，遵从分布$(8-1')$式

$$f(\omega)=\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{2}$$

在体积 V 内，频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内的平均光子数为

$$\overline{N}(\omega,T)\mathrm{d}\omega=D(\omega)\mathrm{d}\omega\times f(\omega)=\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\omega^2\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{3}$$

在体积 V 内，频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内的光子气体内能为(普朗克公式)

$$U(\omega,T)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\hbar\omega^3\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{4}$$

由(3)式可得温度为 T 时，在体积 V 内光子气体的平均总光子数(包括一切频率的光子)

$$\begin{aligned}\overline{N}(T)&=\int_0^\infty\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\omega^2\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}\\&=\frac{V}{\pi^2c^3}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^3\int_0^\infty\frac{x^2\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}\\&=\frac{V}{\pi^2c^3}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^3\Gamma(3)\zeta(3)=2.404\frac{k^3}{\pi^2c^3\hbar^3}T^3V\\&\propto VT^3\end{aligned} \tag{5}$$

由(4)式可得温度为 T 时光子气体的内能为

$$U=\frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\int_0^\infty\frac{\omega^3\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}=\frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^4\int_0^\infty\frac{x^3\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}$$

$$= \frac{V}{\pi^2 c^3}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^3 kT\Gamma(4)\zeta(4) = \frac{\pi^4 k^4}{15c^3\hbar^3}VT^4 \tag{6}$$

由(5)式和(6)式可得一个光子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{U}{N} = kT\frac{\zeta(4)\Gamma(4)}{\zeta(3)\Gamma(3)} = 3kT\frac{1.082}{1.202} \approx 2.7kT \tag{7}$$

8-6 解 已知平衡辐射内能密度按频率 ω 的分布为

$$u(\omega, T)\mathrm{d}\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3}\frac{\hbar\omega^3 \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1} \tag{1}$$

由关系式 $\omega = 2\pi\nu$,可得内能密度按频率 ν 的分布为

$$u(\nu, T)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi h\nu^3 \mathrm{d}\nu}{c^3(\mathrm{e}^{\beta h\nu} - 1)} \tag{2}$$

考虑到

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad |\mathrm{d}\nu| = \left|\frac{c\mathrm{d}\lambda}{\lambda^2}\right|$$

及

$$u_\lambda \mathrm{d}\lambda = u(\nu, T)\mathrm{d}\nu$$

由(2)式得辐射内能密度按波长的分布为

$$u_\lambda \mathrm{d}\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{e}^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \tag{3}$$

与最大辐射能量密度相对应的波长 λ_m,由条件 $\left.\frac{\partial u_\lambda}{\partial\lambda}\right|_{\lambda=\lambda_m} = 0$ 决定。由(3)式可得

$$-\frac{5}{\lambda_m^6}\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\beta hc}{\lambda_m}} - 1} + \frac{\beta hc\,\mathrm{e}^{\frac{\beta hc}{\lambda_m}}}{\lambda_m^7(\mathrm{e}^{\frac{\beta hc}{\lambda_m}} - 1)^2} = 0 \tag{4}$$

令 $x = \frac{\beta hc}{\lambda_m}$,由(4)式得

$$\frac{x\mathrm{e}^x}{\mathrm{e}^x - 1} = 5, \quad \text{或} \quad 5\mathrm{e}^{-x} + x = 5 \tag{5}$$

上述超越方程的解是 $x=4.9651$,因此

$$\lambda_m T = \frac{hc}{4.9651k} = 2.898 \times 10^{-3}\,\mathrm{m \cdot K} \tag{6}$$

上式表示 λ_m 随温度的增加向短波方向移动,此即维恩位移定律。

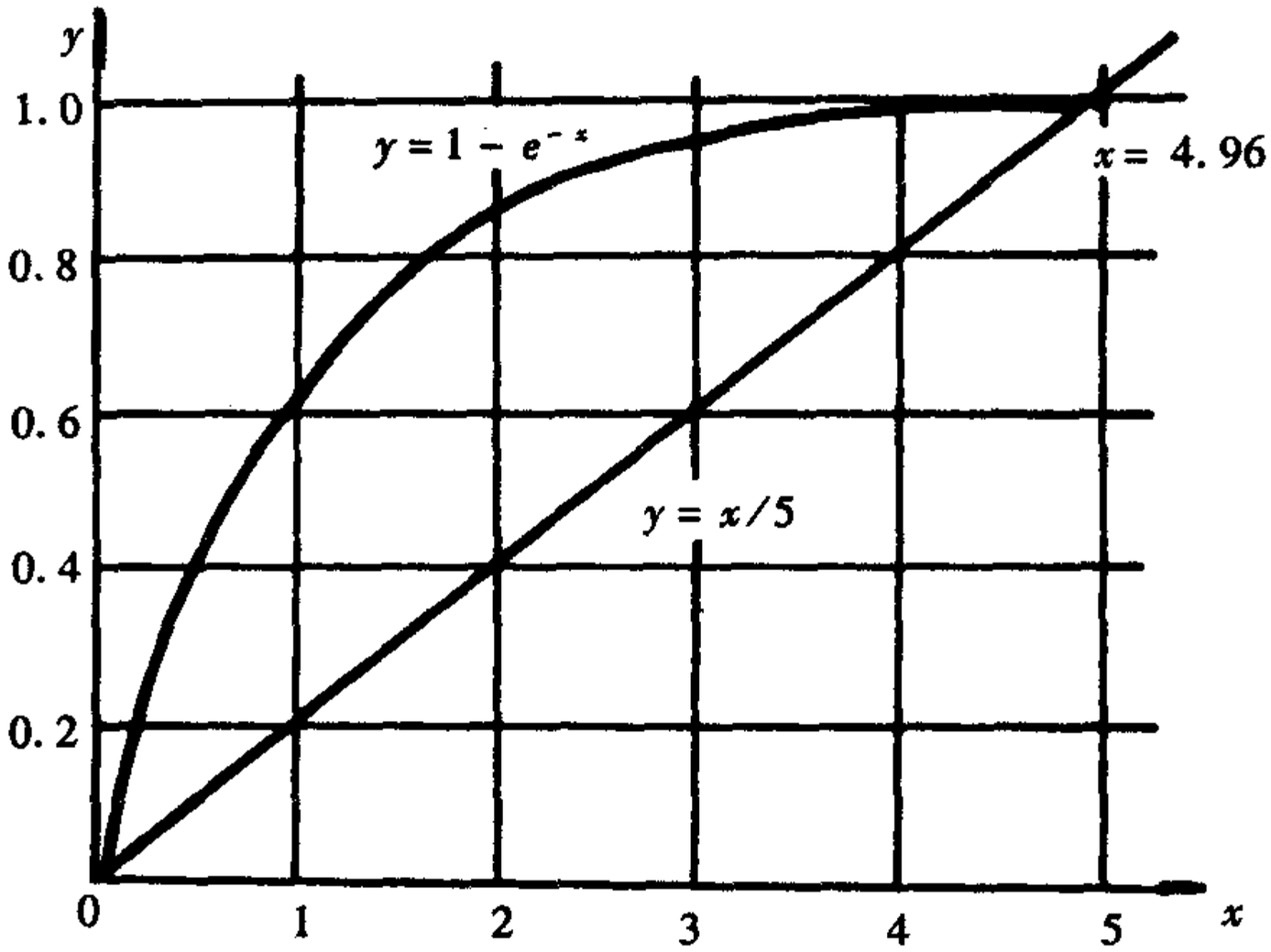

图 8-1

说明 1 由与 $u(\omega,T)$的极大值对应的 ω_m 转换成的λ_m,和此处对应于 u_λ 的极大值的λ_m 的意义不同,数值也不一样。

说明 2 求解超越方程(5)的最简单方法,是先把方程(5)改写成

$$1 - \mathrm{e}^{-x} = \frac{x}{5} \tag{7}$$

然后画出两条曲线

$$y = 1 - \mathrm{e}^{-x}$$

和

$$y = \frac{x}{5}$$

找出两条曲线的交点(见图 8-1),这个交点就是待求的 x 值,这个值约为 4.96。

8－7　解　把太阳光辐射作为黑体辐射，由上题的维恩位移定律知

$$\lambda_m T = 2.898 \times 10^{-3}\mathrm{m \cdot K}$$

所以太阳表面的温度近似值为

$$T = \frac{2.898 \times 10^{-3}}{4840 \times 10^{-10}} \approx 6000\mathrm{K}$$

8－8　证　对于光子，$\varepsilon = \hbar\omega$，$\alpha = 0$，服从玻色分布，所以光子气体巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = -\sum_s \ln(1 - \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_s}) = -\sum_s \ln(1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_s})$$

$$= -\int_0^\infty \ln(1 - \mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}) D(\omega)\mathrm{d}\omega$$

$$= -\frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \ln(1 - \mathrm{e}^{\beta\hbar\omega})\omega^2\mathrm{d}\omega$$

$$= -\frac{V}{\pi^2 c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3\int_0^\infty x^2\ln(1 - \mathrm{e}^{-x})\mathrm{d}x$$

$$= \frac{\pi^2 V}{45c^3}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^3 \tag{1}$$

其中最后一步用到了提示中的结果。

按巨正则系综的统计热力学公式，由(1)式可得光子气体的内能、压强和熵分别为

$$U = -\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta} = \frac{\pi^2 k^4}{15c^3\hbar^3}VT^4 \tag{2}$$

$$p = kT\frac{\partial\ln\Xi}{\partial V} = kT\frac{\pi^2}{45c^3}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^3 = \frac{1}{3}\frac{U}{V} \tag{3}$$

$$S = k\left[\ln\Xi - \beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right] = k[\ln\Xi + \beta U]$$

$$= \frac{4}{45}\frac{\pi^2 k^4}{c^3\hbar^3}VT^3 \tag{4}$$

说明　利用光子气体内能与压强关系 $pV=\frac{1}{3}U$,可直接由(2)式得到(3)式。

另外,由(2)式可得光子气体的热容量为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{15}\frac{\pi^2 k^4}{c^3\hbar^3}VT^3 \tag{5}$$

利用热力学公式

$$S = \int_0^T \frac{C_V \mathrm{d}T}{T} \tag{6}$$

将(5)式代入(6)式亦可得熵的表示式(4)。

8－9　解　由上题的结果知,光子气体的内能、压强和熵分别为

$$U = \frac{\pi^2 k^4}{15c^3\hbar^3}VT^4 \tag{1}$$

$$p = \frac{\pi^2 k^4}{45c^3\hbar^3}T^4 \tag{2}$$

$$S = \frac{4\pi^2 k^4}{45c^3\hbar^3}VT^3 \tag{3}$$

光子气体的自由能为

$$F = U - TS = -\frac{1}{45}\frac{\pi^2 k^4}{c^3\hbar^3}VT^4 \tag{4}$$

光子气体的吉布斯函数为

$$G = F + pV = 0 \tag{5}$$

这与我们对光子气体的要求:$\mu=0$ 相符合。

由(2)式可见,光子气体的 T 和 p 不是独立变量,因此 G 不

能作为特性函数。

8－10　解　由习题 8－5 的(3)式知，在单位体积内，频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内的光子数为

$$\mathrm{d}n(\omega)=\frac{1}{\pi^2c^3}\frac{\omega^2\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{1}$$

这些光子向空间各方向飞行的机会是均等的，飞向空间立体角元 $\mathrm{d}\Omega=\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$ 内的概率是

$$\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}=\frac{1}{4\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

在 $\mathrm{d}t$ 时间内以确定方向(θ,φ)碰到单位面积器壁上的光子，必须位于图 8－2 所示的柱体内，此柱体的体积是 $c\mathrm{d}t\cos\theta\,\mathrm{d}A(\mathrm{d}A=1)$，在此柱体内，频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围、飞行方向在(θ,φ)内的光子数为

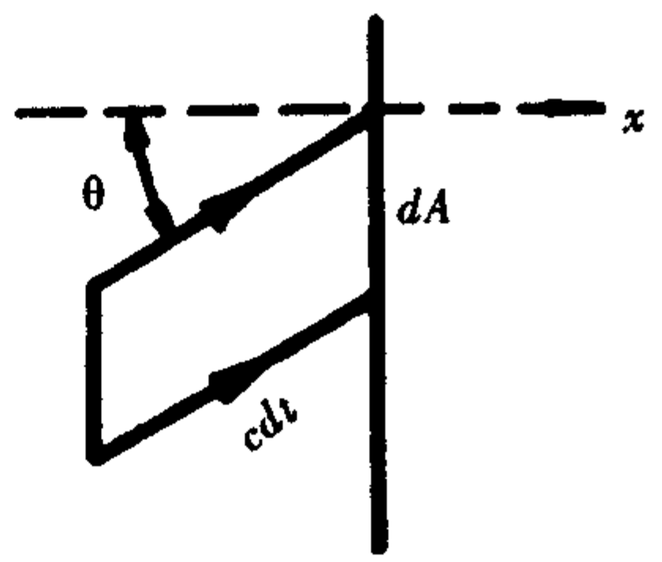

图 8－2

$$c\ \mathrm{d}t\ \cos\theta\ \mathrm{d}n(\omega)\ \sin\theta\ \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi/4\pi \tag{2}$$

这些光子携带的能量都是 $\hbar\omega$，所以在单位时间内$(\mathrm{d}t=1)$上述这些光子碰到单位面积器壁(或穿过假想的单位面积元)所携带的能量是

$$\frac{1}{4\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\,c\,\hbar\omega\cos\theta\,\frac{1}{\pi^2c^3}\,\frac{\omega^2\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{3}$$

上式对一切频率(ω 从 0 到∞)和一切可能的方向(φ 从 0 到 2π，θ 从 0 到 $\frac{\pi}{2}$)积分，即得辐射通量密度 J_u 为

$$J_u=\frac{\hbar}{4\pi^3c^2}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{\infty}\frac{\omega^3\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}$$

$$=\frac{\hbar}{4\pi^3c^2}\times2\pi\times\frac{1}{2}\times\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^4\times\frac{\pi^4}{15}=\frac{\pi^2k^4}{60\hbar^3c^2}T^4=\sigma T^4 \tag{4}$$

其中

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^2} = 5.669 \times 10^{-8}\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2} \cdot \mathrm{K}^{-4}$$

是斯特藩常数。

说明 在热力学中已证明辐射通量密度 J_u 和辐射能量密度 u 之间存在如下关系(见[1](2.6.7)式,第 92 页)

$$J_u = \frac{1}{4} cu \tag{5}$$

由习题 8－8 的结果知,辐射能量密度 u 为

$$u = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4 \tag{6}$$

将上式代入(5)式,得辐射通量密度为

$$J_u = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} T^4 \tag{7}$$

上式与(4)式相同。

8－11 解 在二维情形下,在面积 A 内,动量在 p 到 $p + \mathrm{d}p$ 范围内的量子态数为

$$D(p)\mathrm{d}p = 2 \times \frac{1}{h^2} \iiiint_{(p,\,p+\mathrm{d}p)} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y$$

$$= \frac{4\pi A}{h^2} p\mathrm{d}p \tag{1}$$

利用光子的能谱关系 $\epsilon = cp$,及能量和频率的关系 $\epsilon = \hbar\omega$,由(1)式得频率在 ω 到 $\omega + \mathrm{d}\omega$ 范围内的量子态数

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{A}{\pi c^2} \omega\mathrm{d}\omega \tag{2}$$

频率在 ω 到 $\omega + \mathrm{d}\omega$ 范围内的辐射能量为

$$U(\omega, T)\mathrm{d}\omega = \epsilon \cdot f(\epsilon) D(\omega)\mathrm{d}\omega$$

$$= \frac{A\hbar}{\pi c^2} \frac{\omega^2 \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1} \tag{3}$$

上式就是二维辐射场的普朗克公式。

将(3)式对一切频率求积分,得

$$u(T)=\frac{U}{A}=\frac{\hbar}{\pi c^2}\int_0^\infty \frac{\omega^2 \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}$$

$$=\frac{\hbar}{\pi c^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^3\int_0^\infty \frac{x^2 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}$$

$$=\frac{\hbar}{\pi c^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^3\Gamma(3)\zeta(3)=\frac{9.6\pi k^3}{(ch)^2}T^3 \qquad (4)$$

上式就是二维空间黑体辐射的斯特藩－玻耳兹曼定律。

8－12　解　考虑体积为 V、粒子数为 N 的理想玻色气体。由粒子数公式

$$N=g\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{\beta\epsilon}-1}$$

$$=g\frac{2\pi V}{h^3}(2mkT)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{x}-1} \qquad (1)$$

可知,对于给定的 N 值,这个式子定义了 $\alpha(\alpha=-\mu/kT)$和 T 的函数关系。随着温度 T 的增加,积分式前面的因子 $T^{3/2}$ 也增加,然而由于 N 是固定的,积分值应减少,这意味着 α 应增加。于是 α 是温度 T 的单调增函数,因此化学势 μ 应是温度 T 的单调减函数,即$\frac{\partial\mu}{\partial T}<0$。

另一方面,利用关系式$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_N\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_\mu\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_T=-1$,可得

$$\frac{\partial\mu}{\partial T}=-\frac{\frac{\partial}{\partial T}\int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}-1}}{\frac{\partial}{\partial\mu}\int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}-1}}$$

$$= -\frac{\int_0^\infty \frac{\varepsilon-\mu}{kT^2}\frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{[e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1]^2}}{\int_0^\infty \frac{1}{kT}\frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{[e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1]^2}} \tag{2}$$

上式中的各个积分都是大于零的(因为 $\mu<0,\varepsilon-\mu>0$)。因此 $\frac{\partial\mu}{\partial T}<0$。可见化学势 μ 随着 T 的降低而增加,当温度降到某一临界温度 T_c 时,μ 将趋于零。

8-13 解 在室温下,$T=300\text{K}$,$kT\approx\frac{1}{40}\text{eV}$,$m=9.1\times10^{-31}\text{kg}$,$h=6.62\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$,$k=1.38\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$。

(1) 将金属中自由电子数密度 $n\approx10^{28}/\text{m}^3$ 代入简并性判据公式

$$e^{-\alpha}=n\lambda^3=\frac{N}{V}\left(\frac{h^3}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\sim10^3\gg1$$

由于 $n\lambda^3\gg1$,所以金属中自由电子气体在室温下是强烈简并的,必须用费米统计研究。

或者,由给出的电子数密度,代入费米能量公式,可以算出 $\mu_0\approx5.6\text{eV}$,所以在室温下 $kT/\mu_0\ll1$,或 $T/T_F\ll1$,金属中的自由电子气体是强简并费米气体。

(2) 将半导体材料中导电电子数密度 $n=10^{20}\text{m}^{-3}$ 代入简并性判据公式

$$e^{-\alpha}=n\lambda^3=\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\sim10^{-5}\ll1$$

所以该半导体材料中的自由电子气体是非简并的,可以用玻耳兹曼分布研究。

8-14 解 (1) $T=0\text{K}$ 时电子气体中电子的最大能量,即

费米能量

$$\varepsilon_F = \mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3} \tag{1}$$

将 $m=9.1\times10^{-31}\text{kg}$, $\hbar=1.05\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$, $n=5.9\times10^{28}\text{m}^{-3}$ 代入(1)式,得

$$\varepsilon_F = \mu_0 = 0.876\times10^{-18}\text{J} \approx 5.6\text{eV} \tag{2}$$

(2) $T=0\text{K}$ 时电子的最大速率,即费米速率 v_F,由 $\varepsilon_F=\frac{1}{2}mv_F^2$,得

$$v_F = \sqrt{2\varepsilon_F/m} = (2\times0.876\times10^{-18}/9.1\times10^{-31})^{1/2}$$
$$= 1.39\times10^6\text{m}\cdot\text{s}^{-1} \tag{3}$$

(3) 电子气体的简并压,即零点压强

$$p_0 = \frac{2}{5}n\varepsilon_F$$
$$= \frac{2}{5}\times5.9\times10^{28}\times0.876\times10^{-18} = 2.06\times10^{10}\text{Pa} \tag{4}$$

8-15 解 已知化学势 μ 的低温值为

$$\mu = \mu_0\left[1-\frac{1}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{1}$$

在 $T=300\text{K}$ 时,μ 的一级修正值为

$$\Delta\mu = \mu-\mu_0 = -\frac{1}{12}\pi^2\frac{(kT)^2}{\mu_0} \tag{2}$$

将 $T=300\text{K}$, $k=8.62\times10^{-5}\text{eV}\cdot\text{K}^{-1}$, $\mu_0=5.6\text{eV}$,代入(2)式,得

$$\Delta\mu \approx 10^{-4}\text{eV} \tag{3}$$

可见这是一个十分微小的改变量。因此,强简并理想费米气体的化学势随温度的变化是十分微小的。

8-16 解 已知自由电子气体热容量的低温值为

$$C_V = \frac{1}{2}\pi^2 Nk\left(\frac{kT}{\mu_0}\right) \tag{1}$$

将题给数据 $T=300\mathrm{K}$, $\mu_0=5.6\mathrm{eV}$, $R=Nk=8.31\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$, 或 $R=8.62\times10^{-5}\mathrm{eV\cdot K^{-1}}$代入(1)式,得

$$C_V = \frac{1}{2}\pi^2 \times 8.31 \times \frac{8.62\times300}{5.6}$$

$$\approx 0.19\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \tag{2}$$

这个值是每摩尔原子的值。但银是一价金属,1 摩尔原子相应于 1 摩尔电子。在 $T=300\mathrm{K}$ 时,德拜理论预言的晶格振动引起的热容量大约是 $3R\approx25\cdot\mathrm{mol^{-1}\cdot K^{-1}}$(杜隆—珀蒂极限)。所以在室温下电子气体的热容量是可以忽略的。

8-17 解 已知强简并理想费米气体的化学势和压强为

$$\mu = \mu_0\left[1-\frac{1}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{1}$$

$$p = \frac{2}{5}\frac{N}{V}\mu_0\left[1+\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{2}$$

由(1)式可得系统吉布斯函数的低温表示式

$$G = N\mu = N\mu_0\left[1-\frac{1}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{3}$$

由(2)式和(3)式可得自由能的低温展式

$$F = G - pV = \frac{3}{5}N\mu_0\left[1-\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{4}$$

由(4)式可以求得强简并理想费米气体的熵为

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{1}{2}\pi^2 Nk\left(\frac{kT}{\mu_0}\right) \tag{5}$$

为求强简并理想费米气体的熵,可以利用热力学公式 $S=\int_0^T \frac{C_V\mathrm{d}T}{T}$,从低温下系统的热容量求出。

已知强简并理想费米气体的内能和热容量为

$$U = \frac{3}{5}N\mu_0\left[1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{6}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{\pi^2}{2}Nk\left(\frac{kT}{\mu_0}\right) \tag{7}$$

所以
$$S = \int_0^T \frac{C_V \mathrm{d}T}{T} = Nk\,\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right) \tag{5}$$

求系统熵表示式的另一方法,可见习题 8－23 和习题 8－27。

8－18 解 在体积 V 内,动量大小在 p 到 $p+\mathrm{d}p$ 范围内的量子态数为

$$D(p)\mathrm{d}p = \frac{8\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p \tag{1}$$

由上式可得速率在 v 到 $v+\mathrm{d}v$ 内的量子态数为

$$\frac{8\pi V}{h^3}m^3v^2\mathrm{d}v \tag{2}$$

考虑到 $T=0\mathrm{K}$ 时电子按速率的分布函数

$$f(v) = \begin{cases} 1, & (v \leqslant v_F) \\ 0, & (v > v_F) \end{cases} \tag{3}$$

式中 v_F 是 $T=0\mathrm{K}$ 时电子的最大速率,即费米速率。它与费米动量 p_F 的关系为 $p_F = mv_F$。

由(2)式和(3)式,可得 $T=0\mathrm{K}$ 时电子的平均速率为

$$\overline{v} = \frac{\dfrac{8\pi Vm^3}{h^3}\displaystyle\int_0^{v_F} v^3\mathrm{d}v}{\dfrac{8\pi Vm^3}{h^3}\displaystyle\int_0^{v_F} v^2\mathrm{d}v} = \frac{\dfrac{1}{4}v_F^4}{\dfrac{1}{3}v_F^3} = \frac{3}{4}v_F = \frac{3}{4}\frac{p_F}{m} \tag{4}$$

8－19 解 $T=0\mathrm{K}$ 时电子按速率 v 的分布为

$$f(v)=\begin{cases}1, & (v\leqslant v_F)\\ 0, & (v>v_F)\end{cases} \tag{1}$$

式中 v_F 为 $T=0\mathrm{K}$ 时电子的最大速率，即费米速率。

单位体积中，速度分量在 v_x 到 $v_x+\mathrm{d}v_x$，v_y 到 $v_y+\mathrm{d}v_y$，v_z 到 $v_z+\mathrm{d}v_z$ 范围内的量子态数为

$$\frac{2m^3}{h^3}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{2}$$

由(1)式和(2)式可知，$T=0\mathrm{K}$ 时，在单位体积内，速度分量在 v_x 到 $v_x+\mathrm{d}v_x$，v_y 到 $v_y+\mathrm{d}v_y$，v_z 到 $v_z+\mathrm{d}v_z$ 范围内的电子数为($v\leqslant v_F$)

$$\frac{2m^3}{h^3}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{3}$$

单位时间内，在上述速度范围内的电子与单位面积器壁的碰撞数为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\Gamma&=\frac{1}{h^3}2m^3\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z\cdot v_x\\&=\frac{1}{h^3}2m^3v^3\sin\theta\cos\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}v\end{aligned} \tag{4}$$

将上式对 v 从 0 到 v_F，θ 从 0 到$\frac{\pi}{2}$，φ 从 0 到 2π 积分，得 $T=0\mathrm{K}$ 时电子的碰壁数为

$$\begin{aligned}\Gamma&=\frac{2m^3}{h^3}\int_0^{v_F}v^3\mathrm{d}v\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta\mathrm{d}\theta\\&=\frac{2m^3}{h^3}\frac{1}{4}v_F^4\times2\pi\times\frac{1}{2}\end{aligned} \tag{5}$$

另一方面，由(3)式可得单位体积中的电子数 n 为

$$\begin{aligned}n&=\frac{2m^3}{h^3}\int_0^{v_F}v^2\mathrm{d}v\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\\&=\frac{2m^3}{h^3}\frac{1}{3}v_F^3\times4\pi\end{aligned} \tag{6}$$

由(5)式和(6)式,得

$$\Gamma = \frac{n}{4} \cdot \frac{3}{4} v_F = \frac{1}{4} n\bar{v} \tag{7}$$

式中已利用上题的结果:$T=0\mathrm{K}$ 时,电子的平均速率 $\bar{v}=\frac{3}{4}v_F$。

说明 在习题 7－15 中已指出,碰壁数公式 $\Gamma=\frac{1}{4}n\bar{v}$ 对玻耳兹曼气体、玻色气体和费米气体都是成立的。本题是其一个特例。

8－20 解 设 $T=0\mathrm{K}$ 对电子的最大速率为 v_F,v_F 与费米能量的关系为 $v_F=\sqrt{2\mu_0/m}$。

$T=0\mathrm{K}$ 对电子按速率的分布为

$$f(v)=\begin{cases}1, & (v\leqslant v_F)\\ 0, & (v>v_F)\end{cases} \tag{1}$$

单位体积中,速度分量在 $\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$ 内,或速率在 v 到 $v+\mathrm{d}v$ 内,方向在 θ 到 $\theta+\mathrm{d}\theta$,φ 到 $\varphi+\mathrm{d}\varphi$ 内的量子态数为

$$\frac{2m^3}{h^3}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z=\frac{2m^3}{h^3}v^2\sin\theta\mathrm{d}v\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \tag{2}$$

考虑到(1)式,可得在上述速度间隔内的电子数为

$$\mathrm{d}n(\boldsymbol{v})=\begin{cases}\frac{2m^3}{h^3}v^2\sin\theta\mathrm{d}v\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi, & (v\leqslant v_F)\\ 0, & (v>v_F)\end{cases} \tag{3}$$

(1) $$\overline{v_x}=\frac{1}{n}\int v_x\mathrm{d}n(\boldsymbol{v})=0 \tag{4}$$

(从平衡态分布函数的对称性考虑,$\overline{v_x}$ 必为零)。

$$\overline{v_x^2}=\frac{1}{n}\int v_x^2\mathrm{d}n(\boldsymbol{v})$$

考虑到平衡时,$\overline{v_x^2}=\overline{v_y^2}=\overline{v_z^2}=\frac{1}{3}\overline{v^2}$ 故

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3n}\int v^2 \mathrm{d}n(v) \tag{5}$$

将(3)式代入上式,得

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\int_0^{v_F} v^4 \mathrm{d}v \Big/ \int_0^{v_F} v^2 \mathrm{d}v = \frac{1}{5} v_F^2 \tag{5'}$$

另外,由于 $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$, $\bar{\epsilon} = \frac{3}{5}\mu_0$, $\mu_0 = \frac{m}{2} v_F^2$,并考虑到 $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$,也可得到 $\overline{v_x^2} = \frac{1}{5} v_F^2$。

(2) 已知

$$\overline{E} = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) D(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon = \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon = \frac{3}{5} N \mu_0 \tag{6}$$

式中 $\mu_0 = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}$ 是强度量,所以由(6)式可知系统总能量平均值 $\overline{E}$ 是广延量。

由于费米子服从泡利原理,所以在 $T = 0\mathrm{K}$ 时,加入一个粒子只能填充比占满了粒子的能级更高的空能态,并不是填充与以前粒子具有相同(平均)能量的能态,所以 $\overline{E}$ 与 N 不成线性关系。由(6)式可知,当体积 V 固定时,$\overline{E} \propto N^{5/3}$。

8-21 解 二维自由电子的量子态密度为(见表 6-1)

$$D(\epsilon) = \frac{4\pi m L^2}{h^2} = \frac{4\pi m A}{h^2} \tag{1}$$

式中 $A = L^2$ 是二维电子气体占据的面积。

$T = 0\mathrm{K}$ 时电子气体的分布函数为

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1, & \text{当 } \epsilon \leqslant \mu_0 \\ 0, & \text{当 } \epsilon > \mu_0 \end{cases} \tag{2}$$

式中 μ_0 是费米能量,它由下式决定:

$$N = \int_0^{\infty} f(\epsilon) D(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon = \int_0^{\mu_0} \frac{4\pi m A}{h^2} \mathrm{d}\epsilon$$

$$= \frac{4\pi mA}{h^2}\mu_0 \tag{3}$$

所以二维电子气体的费米能量为

$$\mu_0 = \frac{h^2 N}{4\pi mA} \tag{4}$$

$T=0\mathrm{K}$ 时,二维电子气体的内能为

$$U_0 = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi mA}{h^2}\int_0^{\mu_0} \varepsilon \mathrm{d}\varepsilon$$

$$= \frac{4\pi mA}{h^2}\,\frac{1}{2}\mu_0^2 = \frac{N}{2}\mu_0 \tag{5}$$

$T=0\mathrm{K}$ 时二维电子气体的简并压为

$$p_0 = \frac{U_0}{A} = \frac{1}{2}\,\frac{N}{A}\mu_0 = \frac{1}{2}n\mu_0 \tag{6}$$

说明 公式 $p_0 A = U_0$ 的证明见习题 7-2 或习题 8-33。

8-22 解 由习题 6-6 知,对于非相对论性 n 维自由电子气体,能量在 ε 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 范围内粒子的量子态数为

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = B\,\varepsilon^{\frac{n}{2}-1}\mathrm{d}\varepsilon \tag{1}$$

式中 $B=\frac{2}{h^n}V(n)C_n(2m)^{n/2}\frac{n}{2}$。$n$ 维自由电子气体的费米能量由下式决定

$$N = \int_0^\infty f(\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \int_0^{\mu_0} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$$

$$= B\int_0^{\mu_0} \varepsilon^{\frac{n}{2}-1}\mathrm{d}\varepsilon = B\,\frac{2}{n}\mu_0^{n/2} \tag{2}$$

所以

$$\mu_0 = \left[\frac{n}{2}\,\frac{N}{B}\right]^{2/n} = \frac{h^2}{2m}\left[\frac{N}{2V(n)C_n}\right]^{2/n} \tag{3}$$

$T=0\mathrm{K}$ 时,n 维电子气体的内能为

$$\overline{E} = U_0 = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \int_0^{\mu_0} \varepsilon D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$$

$$= B\int_0^{\mu_0} \varepsilon^{\frac{n}{2}} \mathrm{d}\varepsilon = B\frac{2}{n+2}\mu_0^{\frac{n}{2}+1}$$

$$= N\left(\frac{n}{n+2}\right)\mu_0 \tag{4}$$

讨论 对于三维自由电子气体，$V(3)=V$，$C_3=\frac{4\pi}{3}$，由(3)式得费米能量 $\mu_0=\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}$。由(4)式得电子气体的零点能量 $U_0=\frac{3}{5}N\mu_0$。这是熟知的结果。

对于二维自由电子气体，$V(2)=A$，$C_2=\pi$，由(3)式得 $\mu_0=\frac{Nh^2}{4\pi mA}$；由(4)式得 $U_0=\frac{1}{2}N\mu_0$，这与上题给出的结果相同。

8－23 解 温度为 T 时，化学势 μ 由下式确定

$$N=\int_0^{\infty} f(\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{1}$$

利用低温下费米积分的展开式(8－18)，(1)式可表示为

$$N=\int_0^{\mu} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon+\frac{1}{6}\pi^2(kT)^2D'(\mu)+\cdots \tag{2}$$

在 $T=0\mathrm{K}$ 时，决定化学势 μ 的方程为

$$N=\int_0^{\mu_0} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{3}$$

从(2)式减去(3)式，得

$$\int_{\mu_0}^{\mu} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon+\frac{1}{6}\pi^2(kT)^2D'(\mu)+\cdots=0 \tag{4}$$

当温度足够低时，可以预期 $\mu-\mu_0\ll\mu_0,\mu$，因此，方程(4)可以近似为

$$(\mu-\mu_0)D(\mu_0)+\frac{1}{6}\pi^2(kT)^2D'(\mu_0)+\cdots=0 \tag{4'}$$

于是有

$$\mu \approx \mu_0 - \frac{1}{6}\pi^2 (kT)^2 \left(\frac{\mathrm{d}\ \ln D(\epsilon)}{\mathrm{d}\epsilon} \right)_{\epsilon=\mu_0} \tag{5}$$

或

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{1}{6}\pi^2 \left(\frac{\mathrm{d}\ \ln D(\epsilon)}{\mathrm{d}\ln\epsilon} \right)_{\epsilon=\mu_0} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \tag{5'}$$

同理,根据费米积分的低温展开式(8－18),系统的内能可表示为

$$U = \int_0^\infty \epsilon f(\epsilon) D(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon$$

$$= \int_0^\mu \epsilon D(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon + \frac{1}{6}\pi^2 (kT)^2 \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\epsilon} \epsilon D(\epsilon) \right)_{\epsilon=\mu_0} + \cdots \tag{6}$$

其中右边的积分项可作如下近似

$$\int_0^\mu \epsilon D(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon = \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon + \int_{\mu_0}^\mu \epsilon D(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon$$

$$\approx \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon + (\mu - \mu_0) \mu_0 D(\mu_0)$$

$$\approx \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon - \frac{1}{6}\pi^2 (kT)^2 \mu_0 D'(\mu_0) \tag{7}$$

其中最后一步利用了(4′)式,因此(6)式的最后结果为

$$U = \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon + \frac{1}{6}\pi^2 (kT)^2 D(\mu_0) \tag{8}$$

由上式得强简并费米气体热容量的低温展式

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 T D(\mu_0) \propto T \tag{9}$$

由(9)式可得系统熵的低温展开式

$$S = \int_0^T \frac{C_V \mathrm{d}T}{T} = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 T D(\mu_0) \tag{10}$$

讨论 1　对于三维非相对论性自由电子气体

$$D(\epsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

可得 $$\left(\frac{\mathrm{d}\ \ln D(\epsilon)}{\mathrm{d}\ \ln\epsilon}\right)_{\epsilon=\mu_0}=\frac{1}{2}$$

及 $$D(\mu_0)=\frac{3N}{2\mu_0}\quad(\text{习题 }8-30)$$

将上述结果代人(5′)、(9)及(10)式,可得

$$\mu=\mu_0\left[1-\frac{1}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

及 $$C_V\approx S=\frac{1}{2}\pi^2Nk\frac{kT}{\mu_0}$$

讨论 2 由(9)式可知,强简并理想费米气体的热容量与温度的一次幂成正比,这结果是普适的,不管粒子的能谱和运动空间维度如何,都是成立的。这是强简并理想费米气体的一个重要特征。

8-24 解 (1)$T=0$K 时费米分布函数为

$$f(\epsilon)=\begin{cases}1, & \text{当 }\epsilon\leqslant\mu_0\\ 0, & \text{当 }\epsilon>\mu_0\end{cases}\tag{1}$$

决定化学势 μ 的方程为

$$N=\int_0^\infty f(\epsilon)D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon=\int_0^{\mu_0}D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon$$

$$=\int_0^{\mu_0}D_0\mathrm{d}\epsilon=D_0\mu_0$$

所以 $T=0$K 时的化学势

$$\mu_0=N/D_0\tag{2}$$

$T=0$K 时,系统的总能量为

$$U_0=\int_0^{\mu_0}\epsilon D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon=D_0\int_0^{\mu_0}\epsilon\mathrm{d}\epsilon=\frac{1}{2}D_0\mu_0^2$$

$$=\frac{1}{2}N\mu_0\tag{3}$$

(2) 非简并条件为 $\mathrm{e}^\alpha\gg1(\alpha=-\mu/kT=-\beta\mu)$。决定化学势的方

程为

$$N = \int_0^\infty \frac{D_0 \mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \tag{4}$$

当满足非简并条件时,上式简式为

$$N = D_0 \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon-\mu)} \mathrm{d}\epsilon = D_0 \mathrm{e}^{\beta\mu}\left(\frac{1}{\beta}\right)$$

因此,非简并条件要求

$$\mathrm{e}^{\alpha} = \mathrm{e}^{-\beta\mu} = kT\frac{D_0}{N} \gg 1$$

即

$$N/D_0 kT \ll 1 \tag{5}$$

这意味着电子的总数远小于在宽度为 kT 的能量范围内所能容纳的电子数:

$N \ll D_0 kT$ = 在能量间隔 kT 中的状态数

这就是所要求的条件。

(3) 在强简并情况下,利用上题热容量的普遍表示式(9),得

$$C_V = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 TD(\mu_0) = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 TD_0 \propto T \tag{6}$$

即强简并条件下,系统的热容量 C_V 与温度 T 成正比。

8-25 解 在极端相对论条件下,电子的动量能量关系为 $\epsilon = cp$。在体积 V 内,能量在 ϵ 到 $\epsilon + \mathrm{d}\epsilon$ 范围内的量子态数为

$$D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon = \frac{8\pi V}{(ch)^3}\epsilon^2 \mathrm{d}\epsilon \tag{1}$$

考虑到 $T = 0\mathrm{K}$ 时的电子分布函数

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1, & \text{当 } \epsilon \leqslant \mu_0 \\ 0, & \text{当 } \epsilon > \mu_0 \end{cases} \tag{2}$$

费米能量由下式决定

$$N = \int_0^\infty f(\epsilon)D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon = \int_0^{\mu_0} D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon$$

$$= \frac{8\pi V}{(ch)^3}\int_0^{\mu_0} \epsilon^2 \mathrm{d}\epsilon = \frac{8\pi V}{(ch)^3}\,\frac{1}{3}\mu_0^3 \tag{3}$$

由上式得费米能量

$$\mu_0 = hc\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} \tag{4}$$

$T=0\mathrm{K}$ 时系统的内能为

$$U_0 = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon = \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon$$

$$= \frac{8\pi V}{(ch)^3}\int_0^{\mu_0} \epsilon^3 \mathrm{d}\epsilon = \frac{8\pi V}{(ch)^3}\,\frac{1}{4}\mu_0^4$$

$$= \frac{3}{4}N\mu_0 \tag{5}$$

对于极端相对论气体,简并压为

$$p_0 = \frac{1}{3}\,\frac{U_0}{V} = \frac{1}{4}\,\frac{N}{V}\mu_0 = \frac{1}{4}n\mu_0 \tag{6}$$

8-26 证 本题用习题 8-23 的普适结果来证明。

对于极端相对论性气体,粒子的态密度为

$$D(\epsilon) = \frac{8\pi V}{(ch)^3}\epsilon^2 \tag{1}$$

由上题(4)式知系统的费米能量为

$$\mu_0 = hc\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} \tag{2}$$

由(1)式可得 $\left(\frac{\partial \ln D(\epsilon)}{\partial \ln \epsilon}\right)_{\epsilon=\mu_0} = 2$,所以在低温下系统的化学势为

$$\mu = \mu_0\left[1 - \frac{1}{6}\pi^2\left(\frac{\partial \ln D(\epsilon)}{\partial \ln \epsilon}\right)_{\epsilon=\mu_0}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

$$= \mu_0\left[1 - \frac{1}{3}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{3}$$

式中 μ_0 为费米能量,由(2)式给出。

由(1)式可得费米面处的态密度为(利用上题(3)式)

$$D(\mu_0) = \frac{8\pi V}{(ch)^3}\mu_0^2 = \frac{3N}{\mu_0} \tag{4}$$

因此系统的低温热容量为

$$C_V = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 TD(\mu_0) = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 T\frac{3N}{\mu_0}$$

$$= Nk\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right) \tag{5}$$

8－27　解　对于金属中的自由电子气体,粒子能量在 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 范围内的量子态数为

$$D(\epsilon)d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}d\epsilon \tag{1}$$

电子气体巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = \int_0^\infty D(\epsilon)d\epsilon\ln(1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon})$$

$$= \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \epsilon^{1/2}d\epsilon\ln(1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon})$$

$$= \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\frac{2}{3}\beta\int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \tag{2}$$

式中 $\alpha = -\beta\mu = -\mu/kT$。在低温下,利用费米积分的低温展开式(8－18),由(2)式可得

$$\ln\Xi = \frac{16\pi V}{15h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}(-\alpha)^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{1}{\alpha^2}\right)\right] \tag{3}$$

由(3)式可以求得系统的平均粒子数、内能、压强和熵:

$$\overline{N} = -\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} = \frac{8\pi V}{3h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}(-\alpha)^{3/2}\left(1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2}\right) \tag{4}$$

$$U = -\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta} = \frac{16\pi V}{15h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}(-\alpha)^{5/2}\left(\frac{3}{2\beta}\right)\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{1}{\alpha^2}\right)\right]$$

$$= \frac{3}{2}kT\ln\Xi \tag{5}$$

$$p = \frac{kT}{V}\ln\Xi \tag{6}$$

$$S = k\left[\ln\Xi - \alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} - \beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right]$$

$$= k[\ln\Xi + \alpha\overline{N} + \beta U] = k\left[\frac{5}{2}\ln\Xi + \alpha\overline{N}\right] \tag{7}$$

对于给定粒子总数的系统,(4)式是确定化学势 μ 或参数 α 的方程。

在零级近似下,略去(4)式等式右方括号中的第二项,可以求得化学势的基态值($T=0$K 时值)

$$-\alpha_0 = \frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{3\overline{N}}{\pi V}\right)^{2/3} = \frac{\mu_0}{kT} \tag{8}$$

即

$$\mu_0 = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3\overline{N}}{\pi V}\right)^{2/3} \tag{9}$$

利用(8)式,由(3)式可以求得 $\ln\Xi$ 的零级近似值(略去等式右方括号中的第二项)

$$(\ln\Xi)_0 = \overline{N}\frac{2}{5}(-\alpha_0) = \frac{2}{5}\frac{\overline{N}\mu_0}{kT} \tag{10}$$

将上式代入(5)、(6)和(7)式,可分别求得内能、压强和熵的基态值

$$U_0 = \frac{3}{2}kT(\ln\Xi)_0 = \frac{3}{5}\overline{N}\mu_0 \tag{11}$$

$$p_0 = \frac{kT}{V}(\ln\Xi)_0 = \frac{2}{5}\frac{\overline{N}}{V}\mu_0 \tag{12}$$

$$S_0 = k\left[\frac{5}{2}(\ln\Xi)_0 + \alpha_0\overline{N}\right] = 0 \tag{13}$$

将(4)式等式右方括号中的第二项 α 值用 α_0 代替,可求出 α 的一级近似值(对基态值的一级修正)

$$-\alpha = -\alpha_0 + \frac{\pi^2}{12}\frac{1}{\alpha_0} = -\alpha_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\frac{1}{\alpha_0^2}\right] \tag{14}$$

即

$$\mu = \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{15}$$

同样,在(3)式等式右方括号中的第二项的 α 值用α_0 代替,并利用(4)式,可求得巨配分函数对数的一级近似值

$$\ln\Xi = \frac{2}{5}\overline{N}\frac{\mu_0}{kT}\left[1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{16}$$

将(16)式代人(5)、(6)和(7)式,可以求得一级近似下的内能、压强和熵为

$$U = \frac{3}{5}\overline{N}\mu_0\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] = U_0\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{17}$$

$$p = \frac{2}{5}\frac{\overline{N}}{V}\mu_0\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] = p_0\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{18}$$

$$S = k\left[\frac{5}{2}\ln\Xi + \alpha\overline{N}\right] = \overline{N}k\frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\mu_0} \tag{19}$$

说明 由(17)式可以求得电子气体热容量的低温值

$$C_V = \overline{N}k\frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\mu_0} \tag{20}$$

利用热力学公式 $S = \int_0^T \frac{C_V dT}{T}$,由(20)式也可以求得熵的表示式。

8-28 解 已知 $T=0$K 时理想费米气体的压强为

$$p_0 = \frac{2}{5}\frac{N}{V}\mu_0 = \frac{2}{5}n\mu_0 \tag{1}$$

式中

$$\mu_0 = \frac{h^2}{8m}\left[\frac{6N}{g\pi V}\right]^{2/3} \tag{2}$$

是费米能量。所以

$$p_0 \propto V^{-5/3} \tag{3}$$

将(1)式代入等温压缩系数的表示式,得

$$\kappa_0 = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{3}{5}\frac{1}{p_0} = \frac{3}{2}\frac{1}{n\mu_0} \tag{4}$$

8-29 解 已知强简并理想费米气体压强的低温展式为

$$p = \frac{2}{5}\frac{\overline{N}}{V}\mu_0\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{1}$$

式中 μ_0 是费米能量

$$\mu_0 = \frac{h^2}{8m}\left[\frac{6N}{g\pi V}\right]^{2/3} \propto v^{-2/3} \tag{2}$$

式中 $v = \frac{V}{N} = \frac{1}{n}$。

由(1)式和(2)式可得

$$p = \frac{2}{5}\frac{\mu_0}{v} + \frac{\pi^2}{6}\frac{(kT)^2}{\mu_0 v} \tag{3}$$

将(3)式代入等温压缩系数的定义式,得

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}$$

$$= \left[\frac{2}{3}\frac{\mu_0}{v} + \frac{\pi^2}{18}\frac{(kT)^2}{\mu_0 v}\right]^{-1}$$

$$= \frac{3}{2}\frac{v}{\mu_0}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

$$= \kappa_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{4}$$

式中

$$\kappa_0 = \frac{3}{2}\frac{v}{\mu_0} = \frac{3}{2}\frac{1}{n\mu_0} \tag{5}$$

是 $T=0\mathrm{K}$ 时系统的等温压缩系数(见习题 8-28 的(4)式)。

8－30　证　已知自由电子的态密度为

$$D(\epsilon) = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2} \tag{1}$$

由上式可知在费米面处的态密度为

$$D(\mu_0) = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\mu_0^{1/2} \tag{2}$$

另一方面，由(1)式可得

$$N = \int_0^{\infty} f(\epsilon)D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon$$

$$= \int_0^{\mu_0} D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\frac{2}{3}\mu_0^{3/2} \tag{3}$$

比较(2)式和(3)式，可得

$$D(\mu_0) = \frac{3}{2}\frac{N}{\mu_0} \tag{4}$$

本题的另一解法是，由费米能量的表示式

$$\mu_0 = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3} \tag{5}$$

两边取对数，并对 N 求导数得

$$\frac{\partial \ln\mu_0}{\partial N} = \frac{1}{\mu_0}\frac{\partial \mu_0}{\partial N} = \frac{2}{3}\frac{1}{N}$$

由上式得

$$\frac{\partial N}{\partial \mu_0} = \frac{3N}{2\mu_0}$$

注意到 $T=0\mathrm{K}$ 时费米分布函数的特征，上式给出费米面处的态密度。

8－31　证　将电子气体置于处磁场 $\boldsymbol{B}$ 中，电子的能量为

$$\epsilon = \frac{1}{2m}p^2 - \boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} \tag{1}$$

电子的自旋为$\frac{1}{2}$，磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 在外场中只有两个可能的取向，或者平行于 $\boldsymbol{B}$，或者反平行于 $\boldsymbol{B}$。因此 N 个电子可以分成两组：

(1) $\boldsymbol{\mu}$ 平行于 $\boldsymbol{B}$ 的粒子组，设有 $N^{(+)}$ 个，其中每个粒子的能量为

$$\varepsilon^{(+)} = \frac{1}{2m}p^2 - \mu B \tag{2}$$

(2) $\boldsymbol{\mu}$ 反平行于 $\boldsymbol{B}$ 的粒子组，设有 $N^{(-)}$ 个，其中每个粒子的能量为

$$\varepsilon^{(-)} = \frac{1}{2m}p^2 + \mu B \tag{3}$$

$T=0\mathrm{K}$ 时，在费米能量 ε_F 以下的所有能级被粒子填满，高于 ε_F 的能级都是空着的。这时，在第一组中粒子的动能将处于 0 到 $\varepsilon_F + \mu B$ 之间；在第二组中粒子的动能将处于 0 到 $\varepsilon_F - \mu B$ 之间。因此，两组中的粒子数分别是

$$N^{(+)} = \frac{4\pi V}{3h^3}\{2m(\varepsilon_F + \mu B)\}^{3/2}$$

$$N^{(-)} = \frac{4\pi V}{3h^3}\{2m(\varepsilon_F - \mu B)\}^{3/2}$$

因而，在 $T=0\mathrm{K}$ 时，电子气体的顺磁磁化强度为

$$m = \frac{M}{V} = \frac{\mu(N^{(+)} - N^{(-)})}{V}$$

$$= \frac{4\pi\mu(2m)^{3/2}}{3h^3}\{(\varepsilon_F + \mu B)^{3/2} - (\varepsilon_F - \mu B)^{3/2}\} \tag{4}$$

在弱场情况下，$\mu B \ll \varepsilon_F$，由上式得磁化强度为

$$m = \frac{3n\mu^2}{2\varepsilon_F}B = \chi_0 B \tag{5}$$

其中

$$\chi_0 = \frac{3n\mu^2}{2\varepsilon_F} \tag{6}$$

是磁化率，$n=\frac{N}{V}=\frac{8\pi}{3h^3}(2m\epsilon_F)^{3/2}$。

本题的另一解法是，考虑到泡利原理的限制作用，在磁场作用下，只有在费米面处宽度为 μB 的能级分布受到磁场的扰动，磁矩取向发生改变的电子数目为 $\mu B\times\frac{1}{2}D(\epsilon_F)$，每个电子磁矩的改变量为 2μ，因此金属电子气体的磁化强度为 $m=\mu^2 BD(\epsilon_F)/V=\frac{3n\mu^2}{2\epsilon_F}B=\chi_0 B$，在其中我们利用了关系式 $D(\epsilon_F)=\frac{3}{2}\frac{N}{\epsilon_F}$。

8－32　解　设垂直金属表面向外取为 x 方向。金属中的自由电子要逸出金属表面，其动量必须满足条件 $p_x\geqslant\sqrt{2m\chi}$。在单位体积内，动量在 p_x 到 $p_x+\mathrm{d}p_x$ 内的电子数为

$$n(p_x)\mathrm{d}p_x=\frac{2}{h^3}\mathrm{d}p_x\iint\frac{\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}+1}\tag{1}$$

式中 μ 为电子气体的化学势(可近似看作 μ_0)。我们关心的是满足不等式 $p_x\geqslant\sqrt{2m\chi}$ 及 $\epsilon\geqslant\chi$ 的电子(能逸出金属表面的是处于分布曲线“高能尾部”的电子)，对于这样的电子来说，$\epsilon-\mu\geqslant\chi-\mu=W\gg kT$。在此条件下，(1)式可以简化(略去分布函数分母上的 1)，得

$$n(p_x)\mathrm{d}p_x=\frac{2}{h^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{e}^{\beta\mu}\iint_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}}\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

$$=\frac{4\pi mkT}{h^3}\mathrm{e}^{\beta\mu}\mathrm{e}^{-\frac{p_x^2}{2mkT}}\mathrm{d}p_x\tag{2}$$

因此，热电子发射的电流密度为

$$J=(-e)\int_{\sqrt{2m\chi}}^{\infty}v_x n(p_x)\mathrm{d}p_x=-\frac{e}{m}\int_{\sqrt{2m\chi}}^{\infty}p_x n(p_x)\mathrm{d}p_x\tag{3}$$

将(2)式代入上式，积分后得

$$J = -\frac{4\pi me}{h^3}(kT)^2 e^{-\frac{W}{kT}} \tag{4}$$

式中 $W=\chi-\mu$ 是功函数。(4)式称为李查逊公式。

8-33 解 对于能谱关系为 $\varepsilon=\alpha p^s$ 的 n 维粒子，在体积“$V(n)$”内，在 ε 到 $\varepsilon+d\varepsilon$ 能量范围内的态数为

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = BV(n)\varepsilon^{\frac{n}{s}-1}d\varepsilon \tag{1}$$

式中 B 为一常数(见习题6-6)。气体的内能为

$$U=\int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon = BV(n)\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{n}{s}}d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}+a} \tag{2}$$

式中 $a=+1$ 对应于费米气体，$a=-1$ 对应于玻色气体。

气体的物态方程为

$$pV(n)=kT\ln\Xi=\frac{1}{a}kT\sum_s \ln(1+ae^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}) \tag{3}$$

$$=\frac{1}{a}kTBV(n)\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{n}{s}-1}d\varepsilon\ln(1+ae^{-\alpha-\beta\varepsilon})$$

经分部积分后，得

$$pV(n)=\frac{s}{n}BV(n)\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{n}{s}}d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}+a} \tag{3'}$$

比较(2)式和(3′)式，得

$$pV(n)=\frac{s}{n}U \tag{4}$$

讨论 对于经典理想气体(玻耳兹曼气体)，物态方程也可以表示成(3)式，相应于 $a=0$ 的情况。当 $a=0$ 时，(3)式右方为 $\frac{0}{0}$ 型，用洛毕达法则，由(3)式可得 $pV(n)=NkT$。另一方面，当 $a=0$ 时，由(2)式可得 $U=\frac{n}{s}NkT$，所以 $pV(n)=\frac{s}{n}U$。因此，(4)式对理想气体是普遍成立的。

说明　请与习题 7－2 的结果进行比较。

8－34　**证**　对于二维电子气体，粒子的态密度为

$$D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon = \frac{Am}{\pi\hbar^2}\mathrm{d}\epsilon \tag{1}$$

决定电子气体化学势 μ 的方程为

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty f(\epsilon)D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon = \frac{Am}{\pi\hbar^2}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\epsilon}+1} \\ &= \frac{Am}{\pi\hbar^2}\frac{1}{\beta}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{\alpha+x}+1} = \frac{Am}{\pi\hbar^2}\frac{1}{\beta}\int_0^\infty \frac{\mathrm{e}^{-\alpha-x}\mathrm{d}x}{1+\mathrm{e}^{-\alpha-x}} \\ &= \frac{AmkT}{\pi\hbar^2}\ln(1+\mathrm{e}^{-\alpha}) \end{aligned} \tag{2}$$

由(2)式得

$$1+\mathrm{e}^{-\alpha} = \mathrm{e}^{\frac{n\pi\hbar^2}{mkT}} \tag{3}$$

式中 $n=N/A$，$\alpha=-\mu/kT$。所以二维电子气体的化学势为

$$\mu = kT\ln[\mathrm{e}^{\frac{n\pi\hbar^2}{mkT}}-1] \tag{4}$$

讨论　当 $T\to 0\mathrm{K}$ 时，

$$\ln[\mathrm{e}^{\frac{n\pi\hbar^2}{mkT}}-1]\approx\ln[\mathrm{e}^{\frac{n\pi\hbar^2}{mkT}}] = \frac{n\pi\hbar^2}{mkT} \tag{5}$$

将上式代入(4)式，得

$$\mu_0 = \mu(T=0) = \frac{n\pi\hbar^2}{m} = \frac{Nh^2}{4\pi mA} \tag{6}$$

这与习题 8－21 的结果相同。

第九章　系综理论

9.1　统计系综

9.1.1　系综

系综是指与所研究的实际系统内部结构相同、外界条件相同、彼此完全独立、能代表实际系统所有微观状态的大量的假想系统的集合。系综中每一个系统的运动状态都可用相空间中的一点来代表(代表点)。任一时刻,系综中各系统的代表点在相空间中的分布就是系统按其微观状态的分布。

9.1.2　刘维尔定理

系综中大量系统的代表点,都按哈密顿正则方程在相空间中运动。代表点密度 D 服从的运动方程是

$$\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial D}{\partial t}+\sum_i\left[\frac{\partial D}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial D}{\partial p_i}\dot{p}_i\right]=0 \qquad (9-1)$$

上式称为刘维尔定理。(9－1)式表示,系综代表点在相空间内的运动如同不可压缩的流体在物理空间中的运动一样。

当系综代表点的运动达到稳定时(稳定系综)

$$\frac{\partial D}{\partial t}=0 \qquad (9-2)$$

稳定系综是处于平衡态的系统的代表系综。

9.1.3　系综平均值

设 $\mathrm{d}\Omega=\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_f\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_f$($f=Nr$, r 为粒子的自由度)是

相空间中的一个体积元。$\rho(q,p,t)\mathrm{d}\Omega$[①] 代表 t 时刻，系统的微观态（由相应的代表点代表）处在 $\mathrm{d}\Omega$ 内的概率，它满足归一化条件

$$\int\rho(q,p,t)\mathrm{d}\Omega = 1 \qquad (9-3)$$

系统的任一微观量 $B(q,p)$ 的系综平均值为

$$\overline{B}(t) = \int B(q,p)\rho(q,p,t)\mathrm{d}\Omega \qquad (9-4)$$

对于稳定系综，$\frac{\partial\rho}{\partial t}=0$，微观量 $B(q,p)$ 的平均值 $\overline{B}$ 与时间 t 无关。

在量子理论中，在给定宏观条件下，系统可能的微观状态是大量的，用 s 表示系统的可及微观态（$s=1,2,\cdots$）。设 $\rho_s(t)$ 表示时刻 t 系统处在 s 态的概率，ρ_s 满足归一化条件

$$\sum_s\rho_s(t) = 1 \qquad (9-3')$$

以 B_s 表示微观量 B 在量子态 s 上的数值，则微观量 B 的系综平均值为

$$\overline{B}(t) = \sum_s\rho_s(t)B_s \qquad (9-4')$$

对于处在平衡态的系统，ρ_s 与 t 无关，$\overline{B}$ 与 t 无关。

9.1.4 常用的统计系综

在给定的宏观条件下，确定系综的分布函数 ρ 是系综理论的根本问题。处在不同宏观条件下的系统分布函数的形式不同。

常用统计系综的性质见表 9－1。

---

① ρ 与 D 的关系为：$\rho=\frac{\mathrm{D}}{\mathcal{N}}$，$\mathcal{N}$ 为系综中系统的总数。

表 9-1

	微正则系综	正则系综	巨正则系综
系统的特征	孤立系	闭合系统	开放系统
独立状态变量	E,V,N	β,V,N	β,V,α
分布概率	$\rho_s=\frac{1}{\Omega}$	$\rho_s=\frac{1}{Z}e^{-\beta E_s}$	$\rho_{N,S}=\frac{1}{\Xi}e^{-\alpha N-\beta E_s}$
配分函数	$\Omega(N,V,E)$	$Z=\sum_s e^{-\beta E_s}$	$\Xi=\sum_n\sum_s e^{-\alpha N-\beta E_s}$
基本热力学关系	$S=k\ln\Omega$	$F=-kT\ln Z$	$J=-pV=-kT\ln\Xi$
说　　明	$\beta=\frac{1}{kT}$，　$\alpha=-\frac{\mu}{kT}$		

9.2 微正则系综的热力学公式

微正则系综是处于平衡态的孤立系统的代表系综，其统计热力学公式是

$$S(N,V,E)=k\ln\Omega(N,V,E) \tag{9-5}$$

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}=k\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}\right)_{N,V} \tag{9-6}$$

$$\frac{p}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E}=k\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial V}\right)_{N,E} \tag{9-7}$$

$$-\frac{\mu}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E}=k\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial N}\right)_{V,E} \tag{9-8}$$

由(9-6)式可求得 $E=E(T,V,N)$，并在(9-5)和(9-7)式中消去 E，可得 $p=p(T,V,N)$及 $S=S(T,V,N)$。

微正则系综计算热力学函数的关键是求出微观态数 $\Omega(N,V,E)$，或 $\Sigma(N,V,E)$，或 $g(E)=\frac{\partial\Sigma(E)}{\partial E}$，其中 $\Sigma(N,V,E)$是能量曲面 $H\leqslant E$ 内的微观态数

$$\Sigma(N,V,E)=\sum_{E'\leqslant E}\Omega(N,V,E')$$

由 $\Sigma(E)$可以求出两等能面 $H=E+\Delta E$ 和 $H=E$ 之间的微观态

数

$$\Sigma(E+\Delta E)-\Sigma(E)=\frac{\partial\Sigma(E)}{\partial E}\Delta E=g(E)\Delta E$$

其中 $g(E)=\frac{\partial\Sigma(E)}{\partial E}$ 是系统的态密度。

例如，由 N 个单原子分子组成的理想气体

$$\Sigma(E)=\left(\frac{1}{N!h^{3N}}\right)\int\cdots\int_{\left(\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2m}p_i^2\leqslant E\right)}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{3N}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_{3N}$$

$$=\left(\frac{V}{h^3}\right)^N\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{N!\left(\frac{3N}{2}\right)!}\qquad(9-9)$$

$$g(E)=\frac{\partial\Sigma(E)}{\partial E}=\frac{3N}{2}\Sigma(E)\frac{1}{E}\propto E^{\frac{3N}{2}-1}\qquad(9-9')$$

9.3 正则系综的热力学公式

正则系综是与大热源相接触而达平衡的系统的代表系综。

9.3.1 分布函数和配分函数

系统按许可态分布的概率(正则分布)为

$$\rho_s=\frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta E_s}\qquad(9-10)$$

式中 Z 为正则配分函数

$$Z=\sum_s\mathrm{e}^{-\beta E_s}=Z(T,V,N)=Z_N(T,V)\qquad(9-11)$$

当系统状态变化准连续时，正则分布为

$$\rho(E)\mathrm{d}E=\frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta E}g(E)\mathrm{d}E\qquad(9-12)$$

式中 $\rho(E)\mathrm{d}E$ 是系统状态处于 E 到 $E+\mathrm{d}E$ 间的概率，$g(E)$是系统的态密度。相应的配分函数为

$$Z = \int_0^\infty e^{-\beta E} g(E) dE \qquad (9-13)$$

正则分布的经典形式为

$$\rho(q,p)d\Omega = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(p,q)} \frac{d\Omega}{N! h^{Nr}} \qquad (9-14)$$

其中配分函数 Z 为

$$Z = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q,p)} d\Omega \qquad (9-15)$$

9.3.2 配分函数的析因子性质

对于由近独立粒子组成的系统，系统的配分函数 $Z_N(T,V)$ 和单个粒子的配分函数 $Z_1(T,V)$ 的关系为

$$Z_N(T,V) = [Z_1(T,V)]^N \text{(定域系)} \qquad (9-16)$$

$$Z_N(T,V) = [Z_1(T,V)]^N \frac{1}{N!} \text{(非定域系)} \qquad (9-17)$$

利用(9－16)式和(9－17)式，可以简化系统配分函数的计算。

9.3.3 正则系综的热力学公式

由配分函数 Z 可求得系统的基本热力学函数

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \qquad (9-18)$$

$$Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} \quad \text{或} \quad p = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \qquad (9-19)$$

$$S = k\left[\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right] = k[\ln Z + \beta U] \qquad (9-20)$$

9.3.4 系统的特性函数

对于正则系综，系统的独立变量为 (T,V,N)，特性函数是自由能

$$F(T,V,N) = -kT \ln Z(T,V,N) \qquad (9-21)$$

由此可得系统的基本热力学函数为

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}; S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}; \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V};$$

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{9-22}$$

对于近独立子系,利用(9-16)和(9-17)式,可得玻耳兹曼分布相应的统计热力学公式。

9.3.5 位形积分

利用正则分布计算非理想气体的热力学函数,其关键是求出系统的位形积分

$$Q = \int\cdots\int e^{-\beta\Phi} d\tau_1 \cdots d\tau_N \tag{9-23}$$

式中 Φ 是系统粒子间的互作用势能:$\Phi = \sum_{i<j}\phi(r_{ij})$,$\phi(r_{ij})$是第 i 个分子与第 j 个分子的互作用能量。位形积分只能根据分子力的性质作近似计算,算出 Q 后,就可由公式

$$p = kT\frac{\partial \ln Q}{\partial V} = \frac{NkT}{V}\left[1 + \frac{B}{V}\right] \tag{9-24}$$

求出系统的物态方程,其中 B 是第二位力系数

$$B(T) = -\frac{N}{2}\int f_{12} d\boldsymbol{r} = 2\pi N\int_0^\infty (1 - e^{-\beta\phi(r)})r^2 dr \tag{9-25}$$

其中 $f_{ij} = e^{-\beta\phi(r_{ij})} - 1$,称为梅逸函数。

9.4 巨正则系综的热力学公式

(1) 巨正则系综是与大热源 - 粒子源接触达平衡的系统(开系)的代表系综。

系统的巨配分函数为

$$\Xi(\alpha,\beta,y)=\sum_{N}\sum_{s}e^{-\alpha N-\beta E_s} \tag{9-26}$$

由巨配分函数求系统基本热力学函数的公式为

$$\overline{N}=-\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} \tag{9-27}$$

$$U=-\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta} \tag{9-28}$$

$$Y=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln\Xi}{\partial y} \tag{9-29}$$

或

$$p=kT\frac{\partial\ln\Xi}{\partial V},\quad pV=kT\ln\Xi \tag{9-29'}$$

$$S=k\left[\ln\Xi-\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right]=k[\ln\Xi+\alpha\overline{N}+\beta U] \tag{9-30}$$

引入巨热力势 J

$$J=F-G=-pV=-kT\ln\Xi \tag{9-31}$$

则基本热力学函数可表为

$$\overline{N}=-\left(\frac{\partial J}{\partial\mu}\right)_{T,V};p=-\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu};S=-\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{\mu,V} \tag{9-32}$$

注意，对于给定粒子数的系统，(9－27)式是确定化学势 μ(或 α)的方程，再从(9－28)—(9－30)式中消去 μ(或 α)，可得作为 (N,V,T)函数的内能、物态方程和熵。

(2) 系统的巨配分函数 Ξ 可表示为

$$\Xi=\sum_{N}\sum_{s}\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_s}=\sum_{N}\mathrm{e}^{-\alpha N}\sum_{s}\mathrm{e}^{-\beta E_s(N)}$$

$$=\sum_{N}\mathrm{e}^{-\alpha N}Z_N(T,V) \tag{9-33}$$

式中 $Z_N(T,V)$是 N 粒子系统的正则配分函数。

对于由近独立粒子组成的经典系统，巨配分函数可表示为(利用(9－16)和(9－17)式)

$$\Xi = \sum_N e^{-\alpha N} \frac{1}{N!}[Z_1]^N = \sum_N [e^{-\alpha} Z_1]^N \frac{1}{N!}$$

$$= \exp[e^{-\alpha} Z_1] \quad (\text{非定域系}) \tag{9-34}$$

$$\text{或 } \Xi = \sum_N e^{-\alpha N}[Z_1]^N = \sum_N [e^{-\alpha} Z_1]^N = \frac{1}{1 - e^{-\alpha} Z_1} \quad (\text{定域系}) \tag{9-34'}$$

式中 Z_1 是单个粒子的配分函数。利用(9－34)和(9－34′)式,可以简化巨配分函数的计算。

对于量子理想气体,巨配分函数为(习题 9－30)

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l [1 \mp e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}]^{\mp \omega_l} \tag{9-35}$$

式中上边的符号对应于玻色系统,下边的符号对应于费米系统。

(3) 由系综分布函数可以求得近独立子系的分布函数。例如,由巨正则分布可以求得能级 ε_l(简并度为 ω_l)上的平均粒子数

$$\overline{a_l} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s a_l e^{-\alpha N - \beta E_s} = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + a} \tag{9-36}$$

式中 $a=0$ 为 M－B 分布;$a=-1$ 为 B－E 分布;$a=+1$ 为 F－D 分布。

9.5 热力学量的涨落

由正则分布可以求得系统能量的涨落

$$\overline{(E - \overline{E})^2_{\text{正则}}} = \overline{E^2} - (\overline{E})^2 = kT^2 C_V \tag{9-37}$$

由巨正则分布可以求得系统的粒子数涨落和能量的涨落

$$\overline{(N - \overline{N})^2} = \overline{N^2} - (\overline{N})^2 = -\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha}\right)_{T,V} = kT\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{9-38}$$

及

$$\overline{(E - \overline{E})^2_{\text{巨正则}}} = kT^2 C_V + kT\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial U}{\partial \overline{N}}\right)^2_{T,V} \tag{9-39}$$

对于单原子分子理想气体，由(9－37)式可以求得系统能量的相对涨落为

$$\frac{\overline{(E-\overline{E})^2}}{(\overline{E})^2}=\frac{kT^2C_V}{(\overline{E})^2}=\frac{2}{3N}\propto\frac{1}{N}$$

对于宏观系统($N\approx10^{23}$)，能量的相对涨落是极小的。所以，实际上正则系综与微正则系综是等价的。用正则分布和用微正则分布求得的热力学量实际相同。

同样，由(9－38)式可以求得巨正则系综中系统粒子数的相对涨落为

$$\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{(\overline{N})^2}=\frac{kT}{(\overline{N})^2}\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{T,V}=-\frac{kT}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{N,T}\propto\frac{1}{N}$$

对于宏观系统($N\approx10^{23}$)，相对涨落是极小的，这表明巨正则系综与正则系综实际是等价的。用正则分布和用巨正则分布求得的热力学量实际上是相同的。

9.6 广义熵

对于处在给定宏观条件下的系统，可以以一定的概率处在各许可态上。设系统的可及态和分布概率为

$$\begin{array}{ll}\text{系统的可及态} & 1,2,\cdots,s,\cdots\\ \text{系统的分布概率} & \rho_1,\rho_2,\cdots,\rho_s,\cdots\end{array}\qquad(9-40)$$

其中 ρ_s 是系统处于微观态 s 的概率。系统处于这些可及态中的哪一个态是一随机事件，具有一定的不确定性。设系统处于第 s 态的不确定性为 $I_s=-k\ln\rho_s$，则系统整体上(按(9－40)式分布)的不确定性为 I_s 的统计平均值，即系统的熵为

$$S=\langle I_s\rangle=\sum_s\rho_s(-k\ln\rho_s)=-k\sum_s\rho_s\ln\rho_s\qquad(9-41)$$

由此可见，对于处在给定宏观条件下的系统，其熵完全由系统按其可及态的分布概率所决定。由(9－41)式所定义的熵称为广义熵

(或称信息熵),它是统计物理学中熵的最普遍表示形式。对于给定宏观条件下的系统,将分布概率 ρ_s 代入(9-41)式,即得该系统熵的统计表达式。例如,将微正则分布、正则分布和巨正则分布的分布概率(见表9-1)代入(9-41)式,即得相应的熵的表达式(9-5)、(9-20)和(9-30)式。

广义熵具有热力学熵的基本性质:单值性,可加性和极值性。

系统按其可及态的分布概率$\{\rho_s\}$,与系统所处的宏观条件(作为分布概率 ρ_s 要满足的约束条件)有关。但对于给定的宏观条件,可以有各式各样的概率分布与这些约束条件相容,我们可以从所有可能的分布中,求出使广义熵为极大值的概率分布作为最常见的最概然分布。这称为最大广义熵原理。

在给定的宏观条件(作为 ρ_s 的约束条件)下,由最大熵原理推求最概然分布,可以用拉氏未定乘子法完成。

第九章　习题

9-1　一个孤立系统,有 Ω 个可及微观状态。设系统按可及态的分布概率为 $\rho_s(s=1,2,\cdots,\Omega)$。分布概率满足归一化条件

$$\sum_{s=1}^{\Omega}\rho_s = 1$$

在上述限制条件下,试由广义熵

$$S = -k\sum_s \rho_s \ln\rho_s$$

的极值性求出微正则分布。

9-2　证明:在正则分布中熵可表示为

$$S = -k\sum_s \rho_s \ln\rho_s$$

其中 $\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}$ 是系统处于 s 态的概率。

9-3 一个与大热源－粒子源接触而达到平衡的系统，设系统按可及微观态的概率分布为 ρ_{Ns}。分布概率 ρ_{Ns} 要满足的约束条件是

$$\sum_N \sum_s \rho_{Ns} = 1 \qquad \text{（归一化条件）}$$

$$\sum_N \sum_s N\rho_{Ns} = \overline{N} \qquad \text{（平均粒子数给定）}$$

$$\sum_N \sum_s E_s \rho_{Ns} = \overline{E} = U \qquad \text{（平均能量给定）}$$

在上述约束条件下，试由广义熵

$$S = -k \sum_N \sum_s \rho_{Ns} \ln \rho_{Ns}$$

的极值性求出巨正则分布。

9-4 由 N 个单原子分子组成的理想气体，粒子的能量动量关系为 $\varepsilon = cp$，式中 c 为光速，试求气体的配分函数，并求气体的内能、物态方程和熵。

9-5 试用正则分布计算 N 个刚性双原子分子组成的理想气体的基本热力学函数：内能、物态方程和熵。设气体的温度为 T，体积为 V。

9-6 由 N 个彼此独立、圆频率为 ω 的量子线性谐振子组成的系统，处于平衡态，温度为 T。试求系统的配分函数、内能、热容量、自由能和熵。

9-7 某复合系统由两个子系统 A 和 B 组成。A 和 B 之间仅有微弱的相互作用，复合系统的能量可表为 $E = E_A + E_B$。试证明复合系统的配分函数和自由能为

$$Z = Z_A \cdot Z_B \qquad F = F_A + F_B$$

式中 Z_A，Z_B 是子系统 A 和 B 的配分函数，F_A 和 F_B 是子系统 A 和 B 的自由能。

9-8 体积 V 内盛有 A、B 两种组元的单原子分子混合理想气

体，组元 A、B 的粒子数分别为 N_A 和 N_B，温度为 T。试用正则分布导出混合理想气体的物态方程、内能和熵。

9－9 设有 N 个粒子组成的单元系，体积为 V，试证明正则系综的配分函数满足如下关系：

$$N\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{T,V} + V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} = \ln Z$$

9－10 已知由 N 个单原子分子组成的理想气体，具有温度为 T 的正则分布。试求系统能量的最概然值 E_m，并证明 E_m 与正则分布的平均能量 $\overline{E} = U$ 相一致。

9－11 （1）已知正则系综按 E 的分布函数为

$$\rho(E)\mathrm{d}E = \frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta E}g(E)\mathrm{d}E$$

试证明：

$$\left(\frac{\mathrm{d}\ln g(E)}{\mathrm{d}E}\right) = \frac{1}{kT}$$

其中 $g(E)$ 为系统的态密度。

（2）已知正则系综熵的统计表达式为

$$S = k\left[\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right]$$

试证明：当系统的粒子数 N 很大时，则有

$$S = k\ln g(\overline{E})$$

其中 $\overline{E} = U$。

9－12 试由正则分布证明广义能量均分定理

$$p_i\frac{\partial H}{\partial p_i} = kT \quad , \quad q_i\frac{\partial H}{\partial q_i} = kT$$

并由此证明，能量 $H(q,p)$ 中每一独立平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}kT$。

9－13 试根据正则分布导出实际气体分子的速度分布。这速度

分布对于液体的分子是否适用?

9-14 试由范氏气体的配分函数,求范氏气体的内能和熵。

9-15 设有某种气体,其分子间的互作用势可表为方位阱位势

$$\phi(r)=\begin{cases}\infty & ,0<r<a\\ -\phi_0 & ,\quad a<r<b\\ 0 & ,\quad r>b\end{cases}$$

试计算气体的第二位力系数。

9-16 如果非理想气体分子之间的相互作用势为

$$\phi(r)=\zeta e^{-ar^2}$$

其中 ζ 是一个小量。试计算气体的物态方程到 ζ 的一次方项。

9-17 被吸附在液体表面的分子形成一种二维气体。考虑及分子间的相互作用,试由正则分布证明,二维气体的物态方程可表为

$$pA=NkT\left[1+\frac{B}{A}\right]$$

其中

$$B=-\frac{N}{2}\int_0^\infty(e^{-\beta\phi}-1)2\pi r\,dr$$

A 为液体的面积,ϕ 为两分子间的互作用势。

9-18 仿照三维固体的德拜理论,计算长度为 L 的线形原子链(一维晶体)在高温和低温下的内能和热容量。

9-19 利用德拜频谱求固体在高温和低温下配分函数的对数 $\ln Z$,从而求内能和熵。

9-20 固体的结合能 U_0 和德拜特征温度 θ_D 都是体积 V 的函数。利用上题求得的 $\ln Z$,求低温及高温条件下固体的物态方程。

令

$$\gamma=-\frac{\partial\ln\theta_D}{\partial\ln V}$$

试证明,在高温及低温下,固体的物态方程都可表为

$$p = -\frac{\mathrm{d}U_0}{\mathrm{d}V} + \gamma\frac{U - U_0}{V}$$

9-21 固体中某种准粒子遵从玻色分布，具有以下的色散关系 $\omega = Ak^s$。试证明在低温范围，这种准粒子激发所导致的热容量与 $T^{3/s}$ 成比例。（在 $s=1$ 时，对应于点阵的弹性波，在 $s=2$ 时，对应于铁磁体中传播的自旋波）。

9-22 证明：在平均场近似下，易兴模型的临界温度为

$$T_c = Jz/k$$

式中 J 为邻近自旋的互作用常量，z 为近邻自旋数。

9-23 用巨正则分布导出单原子分子理想气体的物态方程、内能、熵和化学势。

9-24 根据巨正则分布的涨落公式，求单原子分子和双原子分子理想气体的分子数的相对涨落。

9-25 体积 V 中有 N 个单原子分子，试由巨正则分布证明，在小体积 v 有中 n 个分子的概率为

$$P_n = \frac{1}{n!}\mathrm{e}^{-\bar{n}}(\bar{n})^n$$

其中 $\bar{n}$ 为小体积 v 中的平均粒子数 $\bar{n} = \frac{v}{V}N$。上式称为泊松分布。

提示：将小体积 v 内的分子作为系统，体积 $V-v$ 内的分子看作热源和粒子源。

9-26 在贮有大量单原子分子理想气体的容器中，有一块吸附片，片上有 N 个吸附点，每点可以吸附一个气体分子，被吸附分子的能量为 $-\varepsilon_0$。若系统平衡时，气体的温度为 T，化学势为 μ。试求被吸附分子数 n 与 N 之比（即复盖率 $\theta \equiv \frac{n}{N} = ?$）

9-27 设单原子分子理想气体与固体吸附面接触达到平衡。被

吸附的分子可以在吸附面上作二维运动，其能量为$\frac{1}{2m}p^2-\epsilon_0$，束缚能$\epsilon_0$是大于零的常数。试根据巨正则分布求吸附面上被吸附分子的面密度与气体温度和压强的关系。

9-28 试证明：(1) 对于理想费米气体，在给定能级ϵ_l的每个量子态上，分布的粒子数为0或1的概率之比为$1:e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}$；

(2) 对于理想玻色气体，在给定能级ϵ_l的每个量子态上，分布的粒子数为0,1,2,3,…的概率之比为

$$1:e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}:(e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})^2:(e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})^3:\cdots$$

9-29 根据上题给出的在能级ϵ_l的每个量子态中有a_l个粒子的概率$P_l(a_l)$，求每个量子态中的平均粒子数。

9-30 证明：(1) 对于理想费米气体，巨配分函数及其对数可表示为

$$\Xi=\prod_l\Xi_l=\prod_l(1+e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})^{\omega_l}$$

$$\ln\Xi=\sum_l\ln\Xi_l=\sum_l\omega_l\ln(1+e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})$$

(2) 对于理想玻色气体，巨配分函数及其对数可表示为

$$\Xi=\prod_l\Xi_l=\prod_l(1-e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})^{-\omega_l}$$

$$\ln\Xi=\sum_l\ln\Xi_l=-\sum_l\omega_l\ln(1-e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})$$

9-31 (1) 对于量子理想气体，将能级ϵ_l上的粒子看作一个开系，能级ϵ_l上的粒子数a_l的涨落公式为

$$\overline{(a_l-\bar{a}_l)^2}=-\frac{\partial\bar{a}_l}{\partial\alpha}\tag{1}$$

请证明，理想玻色系统粒子数的涨落为

$$\overline{(a_l-\bar{a}_l)^2}=\bar{a}_l(1+\bar{a}_l)\tag{2}$$

对于光子气体，$\alpha=0$，粒子数的涨落公式(1)不能适用。试证明，粒子数的涨落公式可以表示为

$$\overline{(a_l - \overline{a_l})^2} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \overline{a_l}}{\partial \epsilon_l} \tag{3}$$

请证明光子气体的粒子数的涨落为

$$\overline{(a_l - \bar{a}_l)^2} = \overline{a_l}(1 + \overline{a_l}) \tag{4}$$

第九章　习题解答

9－1　解　系统广义熵的表示式为

$$S = -k\sum_{s=1}^{\Omega}\rho_s \ln\rho_s \tag{1}$$

其中分布概率 ρ_s 要满足的约束条件为

$$\sum_{s=1}^{\Omega}\rho_s = 1 \quad \text{（归一化条件）} \tag{2}$$

为求在约束条件(2)下对应于广义熵极值的分布概率，引入拉氏未定乘子 α，作拉氏函数 L：

$$L = \left[\frac{S}{k} - \alpha \times 1\right]$$

求函数 L 的变分(对 ρ_s)并使之等于零，得

$$\delta L = -\sum_{s=1}^{\Omega}[\ln\rho_s + 1 + \alpha]\delta\rho_s \tag{3}$$

由上式得

$$\ln\rho_s = -(1 + \alpha)$$

或

$$\rho_s = e^{-(1+\alpha)} \tag{4}$$

由归一化条件(2)式，可得

$$\rho_s = \frac{1}{\Omega}, \quad s = 1,2,\cdots,\Omega \tag{5}$$

将(5)式代入(1)式,得微正则系综熵的表达式为

$$S = k\ln\Omega \tag{6}$$

说明 (5)式是玻耳兹曼等概率原理的一种表示形式;(6)式即是熵的玻耳兹曼关系式。

9-2 证 由正则分布 $\rho_s = \frac{1}{Z}e^{-\beta E_s}$,得

$$\ln\rho_s = -\ln Z - \beta E_s \tag{1}$$

将上式代入广义熵的表示式,得

$$S = -k\sum_s \rho_s \ln\rho_s = k\sum_s \rho_s [\ln Z + \beta E_s]$$

$$= k[\ln Z + \beta U] = k\left[\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right] \tag{2}$$

上式即是正则系综中系统熵的表示式。

或者,由正则分布中熵的表示式出发

$$S = k\left[\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right] = k[\ln Z + \beta U]$$

$$= k\sum_s \rho_s [\ln Z + \beta E_s] \tag{3}$$

利用(1)式,由上式得熵的普遍表示式

$$S = -k\sum_s \rho_s \ln\rho_s \tag{4}$$

9-3 解 对于与大热源-粒子源接触而达平衡的系统,分布概率要满足的约束条件是

$$\sum_N \sum_s \rho_{Ns} = 1 \tag{1}$$

$$\sum_N \sum_s N\rho_{Ns} = \overline{N} \tag{2}$$

$$\sum_N \sum_s E_s\rho_{Ns} = \overline{E} = U \tag{3}$$

为求对应于广义熵

$$S = -k\sum_{N}\sum_{s}\rho_{Ns}\ln\rho_{Ns} \tag{4}$$

极值的分布概率,引入拉氏未定乘子 γ,α 和 β,构成拉氏函数

$$L = \left[\frac{S}{k} - \gamma\times 1 - \alpha\times\overline{N} - \beta\times U\right]$$

求 L 的变分(对分布概率 ρ_{Ns})并使之等于零,得

$$\delta L = -\sum_{N}\sum_{s}[\ln\rho_{Ns} + 1 + \gamma + \alpha N + \beta E_s]\delta\rho_{Ns} = 0$$

因此 $$\ln\rho_{Ns} + 1 + \gamma + \alpha N + \beta E_s = 0$$

即 $$\rho_{Ns} = \mathrm{e}^{-(1+\gamma)-\alpha N-\beta E_s} \tag{5}$$

利用归一化条件(1)式,由上式得

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_s} \tag{6}$$

式中

$$\Xi = \sum_{N}\sum_{s}\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_s} \tag{7}$$

是巨正则配分函数。(6)式即为巨正则分布。

将(6)式代入(4)式,得巨正则分布熵的表示式

$$S = k[\ln\Xi + \alpha\overline{N} + \beta U]$$

$$= k\left[\ln\Xi - \alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} - \beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right] \tag{8}$$

9-4 解 已知理想气体的配分函数 $Z(N,T,V)$与单个粒子的配分函数 $Z_1(T,V)$的关系为

$$Z(N,T,V) = [Z_1(T,V)]^N\frac{1}{N!} \tag{1}$$

由动量能量关系 $\epsilon = cp$,可得

$$Z_1(T,V) = \frac{1}{h^3}\int\cdots\int\mathrm{e}^{-\beta cp}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

$$= \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty e^{-\beta cp}p^2 dp = \frac{4\pi V}{h^3}\left(\frac{1}{\beta c}\right)^3 \Gamma(3)$$

$$= 8\pi V\left(\frac{kT}{hc}\right)^3 \tag{2}$$

所以气体的配分函数为

$$Z(N,T,V) = \frac{1}{N!}\left[8\pi V\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right]^N \tag{3}$$

$$\ln Z = N\ln\left[8\pi V\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right] - \ln N! \tag{4}$$

气体的自由能为

$$F(N,T,V) = -kT\ln Z(N,T,V)$$

$$= -NkT\ln\left[\frac{8\pi V}{N}\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right] - NkT \tag{5}$$

因此,气体的压强、熵和内能为

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT/V$$

即

$$pV = NkT \tag{6}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk\ln\left[\frac{8\pi V}{N}\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right] + 4Nk \tag{7}$$

$$U = F + TS = 3NkT \tag{8}$$

9-5 解 系统的配分函数为

$$Z(N,T,V) = \frac{1}{N!}[Z_1(T,V)]^N \tag{1}$$

其中 $Z_1(T,V)$是一个刚性双原子分子的配分函数,由习题 7-29 的(6)式知,

$$Z_1(T,V) = Z_1^t \cdot Z_1^r = V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{8\pi^2 I}{\beta h^2}\right) \tag{2}$$

所以系统配分函数的对数为

$$\ln Z = N\ln Z_1 - \ln N!$$

$$= N\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\right)\right]+ N \tag{3}$$

由(3)式得系统的内能为

$$U = kT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{5}{2}NkT \tag{4}$$

气体的物态方程为

$$p = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{NkT}{V}$$

即

$$pV = NkT \tag{5}$$

气体的熵为

$$S = k[\ln Z + \beta U]$$

$$= Nk\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\right)\right]+ \frac{7}{2}Nk \tag{6}$$

本题的另一解法是,为求系统的内能、物态方程和熵,可先求系统的特性函数——自由能,由(3)式得

$$F = - kT\ln Z$$

$$= - NkT\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\right)\right]- NkT \tag{7}$$

利用热力学公式,由上式可得(4)、(5)和(6)式。并且由(7)式可得化学势 μ 为

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = - kT\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\right)\right] \tag{8}$$

9-6 解 本题为定域系统。系统配分函数为

$$Z_N = [Z_1]^N \tag{1}$$

式中 Z_1 是单个量子线性谐振子的配分函数。频率为 ω 的量子线性谐振子的能量本征值为

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0,1,2,\cdots \tag{2}$$

各能级都是非简并的。单个振子的配分函数为

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega}$$

$$= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\left[1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right]^{-1} \tag{3}$$

将(3)式代入(1)式,得系统的配分函数 Z_N 为

$$Z_N = e^{-\frac{1}{2}N\beta\hbar\omega}\left[1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right]^{-N} \tag{4}$$

所以

$$\ln Z_N = -\frac{1}{2}N\beta\hbar\omega - N\ln\left[1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right] \tag{5}$$

系统的内能为

$$U = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = N\left[\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right] \tag{6}$$

系统的热容量为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nk(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \tag{7}$$

系统的自由能为

$$F = -kT\ln Z_N$$

$$= N\left\{\frac{1}{2}\hbar\omega + kT\ln\left[1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right]\right\} \tag{8}$$

系统的熵为

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = Nk\left\{\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} - \ln\left[1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right]\right\} \tag{9}$$

说明 由 $S = k[\ln Z_N + \beta U]$,将(5)式和(6)式代入,同样得到(9)式。

9-7 证 设子系统 A 的状态用指标 r 表示,相应的能量用 E_r 表示;子系统 B 的状态用指标 s 表征,能量用 E_s 表示,则复合系统的状态用指标(r,s)表征,相应的能量为

$$E_{r,s} = E_r + E_s \tag{1}$$

复合系统的配分函数为

$$Z = \sum_r \sum_s e^{-\beta E_{r,s}} = \sum_r \sum_s e^{-\beta(E_r + E_s)}$$
$$= \left(\sum_r e^{-\beta E_r}\right) \cdot \left(\sum_s e^{-\beta E_s}\right) = Z_A \cdot Z_B \tag{2}$$

复合系统的自由能为

$$F = -kT\ln Z = -kT\ln(Z_A \cdot Z_B)$$
$$= -kT\ln Z_A - kT\ln Z_B = F_A + F_B \tag{3}$$

式中 F_A 和 F_B 分别是子系统 A 和 B 的自由能。

以上结果可以推广到由两个以上子系统组成的复合系统，只要子系统间的相互作用微弱就行。

9-8 解 由上题结果知，混合理想气体的配分函数 Z，是 A、B 两种组元配分函数 Z_A 和 Z_B 的乘积

$$Z = Z_A \cdot Z_B \tag{1}$$

式中
$$Z_A = \frac{1}{N_A!}[Z_{1A}]^{N_A} = \frac{V^{N_A}}{N_A!}\left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3N_A/2} \tag{2}$$

$$Z_B = \frac{1}{N_B!}[Z_{1B}]^{N_B} = \frac{V^{N_B}}{N_B!}\left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2}\right)^{3N_B/2} \tag{3}$$

其中 Z_{1A} 和 Z_{2B} 分别是 A、B 两种组元单个分子的配分函数，m_A 和 m_B 分别是 A、B 两种组元的分子的质量。

由(1)、(2)和(3)式，得混合理想气体的配分函数的对数为

$$\ln Z = \ln Z_A + \ln Z_B$$
$$= N_A \ln V + \frac{3N_A}{2}\ln\left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right) - \ln N_A!$$
$$+ N_B \ln V + \frac{3N_B}{2}\ln\left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2}\right) - \ln N_B! \tag{4}$$

由上式得混合理想气体的压强为

$$p = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = (N_A + N_B)\frac{kT}{V} = p_A + p_B \tag{5}$$

或
$$pV = (N_A + N_B)kT \tag{5'}$$

(5)式为混合理想气体的道尔顿分压定律，p_A 和 p_B 分别是两种组元 A、B 的分压强。

由(4)式得混合理想气体的内能为

$$\overline{E} = U = kT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{3}{2}(N_A + N_B)kT = U_A + U_B \tag{6}$$

式中 $U_A = \frac{3}{2}N_AkT$，$U_B = \frac{3}{2}N_BkT$ 是 A、B 两种组元的分内能。

由(4)式和(6)式得混合理想气体的熵为

$$\begin{aligned} S &= k[\ln Z + \beta U] \\ &= N_Ak\ln\left[\frac{V}{N_A}\left(\frac{2\pi m_AkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2}N_Ak \\ &\quad + N_Bk\ln\left[\frac{V}{N_B}\left(\frac{2\pi m_BkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2}N_Bk \\ &= S_A + S_B \end{aligned} \tag{7}$$

式中 S_A、S_B 分别是 A、B 两种组元的分熵。

9-9 试 因为系统的自由能 $F = F(T, V, N)$ 是一个广延量，由关系 $F = -kT\ln Z$ 可知，$\ln Z(T, V, N)$ 也是一个广延量。

因为广延量是广延变量的一次齐次函数，所以 $\ln Z(T, V, N)$ 是广延量 V, N 的一次齐次函数，按欧勒齐次函数定理(4-2)式

$$N\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{T,V} + V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} = \ln Z \tag{1}$$

另外，根据配分函数的性质也可以证明上式。当 x 个近独立的全同子系统在温度为 T 时集合在一起构成一个复合系统时，复合系统的配分函数等于单个子系统配分函数的 x 次幂，注意到复合系统的粒子数为 xN，体积为 xV，则有

$$Z(T,xN,xV) = [Z(T,N,V)]^x \tag{2}$$

$$\therefore \quad \ln Z(T,xN,xV) = x\ln Z(T,N,V)$$

上式对 x 求偏导数,得

$$N\frac{\partial \ln Z(T,xV,xN)}{\partial(xN)} + V\frac{\partial \ln Z(T,xV,xN)}{\partial(xV)} = \ln Z(T,V,N) \tag{3}$$

在上式中令 $x=1$,即得

$$N\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{T,V} + V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} = \ln Z$$

说明 注意到关系式 $F=-kT\ln Z$,可知(1)式为

$$N\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} + V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = F \tag{4}$$

由于 $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}=\mu$, $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}=-p$,所以(4)式为

$$N\mu - pV = F \tag{5}$$

上式即为热力学关系式

$$G = N\mu = F + pV \tag{6}$$

9-10 解 已知正则系综按能量 E 的分布函数为

$$\rho(E)\mathrm{d}E = \frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta E}g(E)\mathrm{d}E \tag{1}$$

对于单原子分子理想气体,已知态密度 $g(E)$为(见(9-9′)式)

$$g(E) \propto E^{\frac{3}{2}N-1} \tag{2}$$

所以

$$\rho(E) \propto \mathrm{e}^{-\beta E}E^{\frac{3}{2}N-1} \tag{3}$$

系统能量的最概然值 E_m 由下式决定

$$\left.\frac{\partial \rho(E)}{\partial E}\right|_{E=E_m} = 0 \quad 或 \quad \left.\frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial E}\right|_{E=E_m} = 0 \tag{4}$$

将(3)式代入(4)式,得

$$E_m = \left(\frac{3N}{2} - 1\right)kT \approx \frac{3N}{2}kT = U = \overline{E} \tag{5}$$

式中 $\overline{E} = U = \frac{3N}{2}kT$ 是系统的平均能量。

9-11 证 (1) 按定义

$$\left(\frac{\mathrm{dln}g(E)}{\mathrm{d}E}\right) = \frac{1}{Z}\int_0^\infty \frac{\mathrm{dln}g(E)}{\mathrm{d}E}\mathrm{e}^{-\beta E}g(E)\mathrm{d}E$$

$$= \frac{1}{Z}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{d}g(E)$$

$$= \frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta E}g(E)\Big|_0^\infty + \frac{\beta}{Z}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta E}g(E)\mathrm{d}E$$

$$= 0 + \frac{1}{Z}\beta Z = \beta = \frac{1}{kT} \tag{1}$$

(2) 系统的配分函数为

$$Z = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta E}g(E)\mathrm{d}E \tag{2}$$

当系统中粒子数 N 很大时,上式中的被积函数在 $E = E_m \approx \overline{E}$ 附近有一个非常尖锐的极大值,所以可把(2)式近似为

$$Z = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta E}g(E)\mathrm{d}E \approx \mathrm{e}^{-\beta\overline{E}}g(\overline{E})\Delta E \tag{3}$$

$$\therefore \quad \ln Z \approx -\beta\overline{E} + \mathrm{ln}g(\overline{E}) + \ln\Delta E$$

$$\approx -\beta\overline{E} + \mathrm{ln}g(\overline{E}) \tag{4}$$

把上式代入正则分布熵的表达式,得

$$S = k[\ln Z + \beta\overline{E}] \approx k\mathrm{ln}g(\overline{E}) \tag{5}$$

上式为熵的玻氏关系。

说明 在微正则系综中有如下关系式

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln\Omega(E)}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{kT} \tag{1'}$$

及 $$S = k\ln\Omega(E) \tag{5'}$$

所以上述关系对正则系综也近似成立。

9－12 证 由正则分布可得

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \frac{1}{Z}\int\cdots\int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\beta H} \frac{d\Omega}{h^{3N}N!} \tag{1}$$

由于 $$\frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\beta H} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial p_i} e^{-\beta H}$$，所以

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\beta H} dp_i = -\frac{1}{\beta}\int_{-\infty}^{\infty} p_i \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial p_i} dp_i$$

$$= -\frac{1}{\beta}\left[p_i e^{-\beta H}\Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta H} dp_i\right] = \frac{1}{\beta}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta H} dp_i \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式，得

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \frac{1}{\beta}\frac{1}{Z}\int\cdots\int e^{-\beta H}\frac{d\Omega}{h^{3N}N!} = \frac{1}{\beta} = kT \tag{3}$$

在证明过程中，我们用到了哈密顿量 H 的这样一个性质：当 $p_i \to \pm\infty$ 时，$H \to \infty$。

用同样的方法可以证明 $\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = kT$。

若 ζ 代表 q_i 或 p_i 中的任何一个，当 H 中含有 ζ 的一个独立平方项时，即

$$H = A\zeta^2 + H' \quad (H' \text{ 中不含 } \zeta) \tag{4}$$

则 $$\frac{\partial H}{\partial \zeta} = 2A\zeta \quad , \quad \zeta\frac{\partial H}{\partial \zeta} = 2A\zeta^2$$

$$\therefore \quad \overline{\zeta\frac{\partial H}{\partial \zeta}} = 2\overline{A\zeta^2} = kT$$

即任一独立平方项的平均值

$$\overline{A\zeta^2} = \frac{1}{2}kT \tag{5}$$

上式即为通常讲的能量均分定理。

9－13　解　当粒子间有相互作用时，玻耳兹曼分布不适用，只能用正则分布导出实际气体分子的速度分布。

设第 i 个分子和第 j 个分子的相互作用势能 $\phi(r_{ij})$ 只与这两个分子间的距离有关，与粒子的动量无关。气体的哈密顿量为

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_i^2+\sum_{i<j}\phi(r_{ij}) \tag{1}$$

按正则分布律，当只问第 j 个分子（j 是任意一个）的动量在 $\boldsymbol{p}_j$ 到 $\boldsymbol{p}_j+\mathrm{d}\,\boldsymbol{p}_j$ 内，而不问其位置以及其余粒子的位置和动量如何，则其概率为

$$W(\boldsymbol{p}_j)\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j\int\cdots\int \mathrm{e}^{-\beta H}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_{j-1}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_{j+1}\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_N}{\int\cdots\int \mathrm{e}^{-\beta H}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_N}$$

$$=\mathrm{e}^{-\beta\frac{\boldsymbol{p}_j^2}{2m}}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j\Big/\int\mathrm{e}^{-\beta\frac{\boldsymbol{p}_j^2}{2m}}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j$$

$$=\left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{\boldsymbol{p}_j^2}{2mkT}}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_j \tag{2}$$

由(2)式可得任一粒子的速度在 $\boldsymbol{v}$ 到 $\boldsymbol{v}+\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ 范围内的概率

$$W(\boldsymbol{v})\mathrm{d}\boldsymbol{v}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{3}$$

上式即为麦氏速度分布律。

在上面的证明过程中，我们假定粒子间的互作用势与粒子的动量无关，且单个粒子的能量中含有 $\frac{1}{2m}p^2$ 形式的动能项，则必然会求得如(3)式的麦氏速度分布律。如果液体分子间的能量也满足上述条件，则上述速度分布对液体分子也成立。

9－14　解　已知非理想气体的配分函数为①

---

① 本题的公式(1)、(2)和(3)式，可分别参阅[1]§9.6 中(9.6.3)，(9.6.8)，(9.6.11)及(9.6.16)式

$$Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot Q \tag{1}$$

式中位形积分 Q 为

$$Q = \int\cdots\int e^{-\beta\sum_{i<j}^{}\phi(rij)}\,d\tau_1\cdots d\tau_N$$

$$= V^N\left[1 - \frac{NB}{V}\right] \tag{2}$$

其中 B 是第二位力系数,对于范氏气体

$$B = b - \frac{a}{NkT} \tag{3}$$

将(2)式和(3)式代入(1)式,得范氏气体的配分函数为

$$Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} V^N\left[1 - \frac{N}{V}\left(b - \frac{a}{NkT}\right)\right] \tag{4}$$

由(4)式可得范氏气体的内能和熵为

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2}\frac{1}{\beta} - \frac{a/V}{1-(Nb-\beta a)/V}$$

$$\approx \frac{3}{2}NkT - \frac{a}{V} \tag{5}$$

$$S = k[\ln Z + \beta U]$$

$$= Nk\ln V - Nk\ln N + Nk + \frac{3}{2}Nk\ln T + \frac{3Nk}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)$$

$$+ k\ln\left[1 - \frac{Nb-\beta a}{V}\right] + \frac{3}{2}Nk - \frac{\beta ka}{V}$$

$$= \frac{3}{2}Nk\ln T + Nk\ln\frac{V-b}{N} + \frac{3}{2}Nk\left[\frac{5}{3} + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)\right] \tag{6}$$

其中利用了近似式:

$$\ln\left[1 - \frac{Nb-\beta a}{V}\right] \approx -\frac{Nb-\beta a}{V}$$

及

$$-\frac{Nkb}{V} \approx Nk\ln\left(1 - \frac{b}{V}\right) = Nk\ln\frac{V-b}{V}$$

9－15　解　气体的第二位力系数为

$$B=-2\pi N\int_0^{\infty}(\mathrm{e}^{-\beta\phi(r)}-1)r^2\mathrm{d}r$$

$$=-2\pi N\left[\int_0^{a}(\mathrm{e}^{-\beta\phi(r)}-1)r^2\mathrm{d}r+\int_a^{b}(\mathrm{e}^{-\beta\phi(r)}-1)r^2\mathrm{d}r\right.$$

$$\left.+\int_b^{\infty}(\mathrm{e}^{-\beta\phi(r)}-1)r^2\mathrm{d}r\right]$$

$$=-2\pi N\left[-\frac{1}{3}a^3+(\mathrm{e}^{\beta\phi_0}-1)\frac{b^3-a^3}{3}+0\right]$$

$$=\frac{2\pi N}{3}[b^3-\mathrm{e}^{\beta\phi_0}(b^3-a^3)]$$

9－16　解　令 $\phi(r)=\zeta\mathrm{e}^{-ar^2}=\zeta\Delta$，由于 ζ 是一个小量，将 $\mathrm{e}^{-\beta\phi(r)}=\mathrm{e}^{-\beta\zeta\Delta}$ 展开成 ζ 的幂级数

$$\mathrm{e}^{-\beta\phi(r)}=\mathrm{e}^{-\beta\zeta\Delta}\approx 1-\beta\zeta\Delta=1-\beta\zeta\mathrm{e}^{-ar^2}\tag{1}$$

将上式代入第二位力系数 B 的表示式

$$B=-2\pi N\int_0^{\infty}(\mathrm{e}^{-\beta\phi(r)}-1)r^2\mathrm{d}r$$

$$=2\pi N\beta\zeta\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-ar^2}r^2\mathrm{d}r=\frac{N\zeta}{2kT}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2}\tag{2}$$

将(2)式代入气体状态方程(到第二位力系数项)

$$pV=NkT\left[1+\frac{B}{V}\right]=NkT\left[1+\frac{N\zeta}{2VkT}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2}\right]\tag{3}$$

9－17　解　设气体中含有 N 个单原子分子。第 i 个分子和第 j 个分子的互作用势能为 $\phi(r_{ij})$。当计及粒子间的互作用，二维气体的能量为

$$E=\sum_{i=1}^{2N}\frac{1}{2m}p_i^2+\sum_{i<j}\phi(r_{ij})\tag{1}$$

气体的配分函数为

$$Z = \frac{1}{N!h^{2N}}\int\cdots\int e^{-\beta E}\,dq_1\cdots dq_{2N}\,dp_1\cdots dp_{2N}$$

$$= \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^N Q \tag{2}$$

式中 Q 为位形积分

$$Q = \int\cdots\int e^{-\beta\sum_{i<j}\phi(rij)}\,dA_1\cdots dA_N \tag{3}$$

引入函数 $f_{ij} = e^{-\beta\phi(rij)} - 1$,则

$$e^{-\beta\sum_{i<j}\phi(rij)} = \prod_{i<j}(1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i<j} f_{ij} \tag{4}$$

将(4)式代入(3)式,得位形积分 Q 为

$$Q = A^N + \frac{1}{2}N^2\int\cdots\int f_{12}\,dA_1\cdots dA_N$$

$$= A^N + \frac{1}{2}N^2A^{N-2}\iint f_{12}\,dA_1\,dA_2$$

$$= A^N\left[1 + \frac{N^2}{2A}\int_0^\infty (e^{-\beta\phi(r)} - 1)2\pi r\,dr\right]$$

$$= A^N\left[1 - \frac{N}{A}B\right] \tag{5}$$

式中 B 是二维气体的第二位力系数

$$B = -\frac{N}{2}\int_0^\infty (e^{-\beta\phi(r)} - 1)2\pi r\,dr \tag{6}$$

将(5)式代入(2)式,得二维气体的配分函数 Z 为

$$Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^N A^N\left(1 - \frac{N}{A}B\right) \tag{7}$$

由热力学公式 $p = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial A}$ 得二维气体的物态方程为

$$pA \approx NkT\left[1 + \frac{B}{A}\right] \tag{8}$$

9－18　解　仿照三维固体的德拜理论，我们把线形原子链中 N 个原子的振动看成为 N 个近独立的简谐振动。根据量子理论，N 个简正振动的能量是量子化的：

$$E = \phi_0 + \sum_{i=1}^{N} \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad n_i = 0,1,2\cdots \tag{1}$$

由上式可以求得系统的配分函数

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} = e^{-\beta\phi_0} \prod_i \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}} \tag{2}$$

由上式得系统的内能为

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = U_0 + \sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} \tag{3}$$

式中 U_0 是固体的结合能，式(3)中的第二项是温度为 T 时的热运动能量。

对于一维晶体，可以求得频率在 ω 到 $\omega + d\omega$ 范围内的简正振动数

$$D(\omega)d\omega = \frac{L}{\pi c} d\omega \tag{4}$$

式中 c 为波的传播速度。由于

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega)d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{L}{\pi c} d\omega = \frac{L}{\pi c}\omega_D = N$$

$$\therefore \quad D(\omega)d\omega = \frac{N}{\omega_D} d\omega \tag{5}$$

式中 ω_D 为德拜频率。利用(5)式，(3)式可表为

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} D(\omega)d\omega$$

$$= U_0 + \frac{N}{\omega_D}\int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \tag{6}$$

引入符号

$$y = \frac{\hbar\omega}{kT} \quad , \quad x = \frac{\hbar\omega_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T} \tag{7}$$

式中 θ_D 为德拜温度。利用(7)式,(6)式可表为

$$U = U_0 + NkT\frac{1}{x}\int_0^x \frac{y\mathrm{d}y}{\mathrm{e}^y - 1} \tag{8}$$

在高温下,$x \ll 1$,$y \ll 1$,$\mathrm{e}^y - 1 \approx y$,由(8)式得

$$U = U_0 + NkT \tag{9}$$

$$\therefore \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nk \tag{10}$$

在低温下,$x \gg 1$,可将(8)式中的积分上限取为无穷大,而

$$\int_0^\infty \frac{y\mathrm{d}y}{\mathrm{e}^y - 1} = \Gamma(2)\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$$

因此,由(8)式得低温下系统的内能为

$$U = U_0 + \frac{NkT}{x}\frac{\pi^2}{6} = U_0 + \frac{\pi^2}{6}\frac{Nk}{\theta_D}T^2 \tag{11}$$

$$\therefore \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\pi^2 Nk\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \tag{12}$$

由(12)式可见,对于一维晶体,在低温下热容量与温度的一次幂成正比。

9-19 解 三维固体的配分函数为

$$Z = \mathrm{e}^{-\beta\phi_0}\prod_i \frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i}}{1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_i}} \tag{1}$$

$$\therefore \quad \ln Z = -\beta U_0 - \sum_{i=1}^{3N}\ln(1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_i}) \tag{2}$$

将德拜频谱

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega = \begin{cases} \dfrac{9N}{\omega_D^3}\omega^2\mathrm{d}\omega\ , & \omega \leqslant \omega_D \\ 0\ , & \omega > \omega_D \end{cases} \tag{3}$$

代入(2)式,得

$$\ln Z = -\beta U_0 - \frac{9N}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})\omega^2 d\omega \tag{4}$$

引入符号：

$$y = \beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT}\ ,\ x = \frac{\hbar\omega_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$$

则(4)式可表示为

$$\ln Z = -\beta U_0 - \frac{9N}{x^3}\int_0^x \ln(1 - e^{-y})y^2 dy \tag{5}$$

(1) 在高温下，$x \ll 1, y \ll 1, e^{-y} \approx 1 - y, \ln(1 - e^{-y}) \approx \ln y$，由(5)式可得

$$\begin{aligned}\ln Z &= -\beta U_0 - 3N\ln x + N \\ &= -\beta U_0 - 3N\ln(\beta\hbar\omega_D) + N\end{aligned} \tag{6}$$

由上式可得系统的内能为

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = U_0 + 3NkT \tag{7}$$

系统的熵为

$$S = k[\ln Z + \beta U] = 3Nk\ln\frac{T}{\theta_D} + 4Nk \tag{8}$$

(2) 在低温下，$x \gg 1$，(5)式中的积分上限可取为无穷大，且

$$\int_0^\infty y^2\ln(1 - e^{-y})dy = -\frac{1}{3}\int_0^\infty \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = -\frac{1}{3}\Gamma(4)\zeta(4) = -\frac{\pi^4}{45}$$

因此，由(5)式得

$$\ln Z = -\beta U_0 + \frac{N\pi^4}{5}\frac{1}{x^3} = -\beta U_0 + \frac{N\pi^4}{5}\left(\frac{1}{\beta\hbar\omega_D}\right)^3 \tag{9}$$

由上式得系统内能的低温值为

$$U = U_0 + 3Nk\frac{\pi^4}{5}\frac{T^4}{\theta_D^3} \tag{10}$$

系统熵的低温值为

$$S = k[\ln Z + \beta U]$$

$$= \frac{4\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \tag{11}$$

9－20　证　(1) 在高温下，由上题(6)式和(7)式知

$$\ln Z = -\beta U_0 - 3N\ln\frac{\theta_D}{T} + N \tag{1}$$

$$U = U_0 + 3NkT \tag{2}$$

所以，固体的物态方程为

$$p = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = -\frac{\mathrm{d}U_0}{\mathrm{d}V} - 3NkT\frac{\partial \ln\theta_D}{\partial V}$$

$$= -\frac{\mathrm{d}U_0}{\mathrm{d}V} - \frac{U-U_0}{V}\frac{\mathrm{d}\ln\theta_D}{\mathrm{d}\ln V} = -\frac{\mathrm{d}U_0}{\mathrm{d}V} + \gamma\frac{U-U_0}{V} \tag{3}$$

其中 $\gamma = -\dfrac{\mathrm{d}\ln\theta_D}{\mathrm{d}\ln V}$.

(2) 在低温下，由上题(9)式和(10)式知

$$\ln Z = -\beta U_0 + \frac{N\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \tag{4}$$

$$U = U_0 + 3Nk\frac{\pi^4}{5}\frac{T^4}{\theta_D^3} \tag{5}$$

所以，固体的物态方程为

$$p = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = -\frac{\mathrm{d}U_0}{\mathrm{d}V} - 3Nk\frac{\pi^4}{5}\frac{T^4}{\theta_D^3}\cdot\frac{1}{\theta_D}\frac{\mathrm{d}\theta_D}{\mathrm{d}V}$$

$$= -\frac{\mathrm{d}U_0}{\mathrm{d}V} - \frac{U-U_0}{V}\frac{\partial \ln\theta_D}{\partial \ln V} = -\frac{\mathrm{d}U_0}{\mathrm{d}V} + \gamma\frac{U-U_0}{V} \tag{6}$$

因此，在高温和低温下，固体的物态方程都可表为

$$p = -\frac{\mathrm{d}U_0}{\mathrm{d}V} + \gamma\frac{U-U_0}{V} \tag{7}$$

9－21　证　在三维空间中，色散关系为 $\omega = Ak^s$ 的准粒子，

频率在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 范围内的态数为(参阅习题 6－6)：

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega = B\omega^{\frac{3}{s}-1}\mathrm{d}\omega \tag{1}$$

准粒子服从玻色分布，且化学势为零，故

$$f(\omega) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{2}$$

准粒子系统的内能为

$$U = \int_0^{\omega_\mathrm{D}} \hbar\omega f(\omega)D(\omega)\mathrm{d}\omega$$

$$= B\hbar\int_0^{\omega_\mathrm{D}} \frac{\omega^{\frac{3}{s}}\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{3}$$

引入变量 $y=\beta\hbar\omega$，$x=\beta\hbar\omega_\mathrm{D}$，且在低温时 $x=\hbar\omega_\mathrm{D}/kT\gg 1$。所以，在低温时由(3)式得

$$U = B\hbar\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^{\frac{3}{s}+1}\int_0^{\infty}\frac{y^{\frac{3}{s}}\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{y}-1}$$

$$= B\hbar\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^{\frac{3}{s}+1}\Gamma\left(\frac{3}{s}+1\right)\zeta\left(\frac{3}{s}+1\right)\propto T^{\frac{3}{s}+1} \tag{4}$$

所以在低温时热容量

$$C_V \propto T^{\frac{3}{s}} \tag{5}$$

9－22　解　在平均场近似下，决定自发磁化(无外磁场)强度序参量 $\bar{\sigma}$ 的方程为①

$$\bar{\sigma} = \tanh(\beta J z\bar{\sigma}) \tag{1}$$

式中 $\beta=1/kT$，J 是互作用常量，z 是近邻自旋数，即配位数。

(1)式是关于 $\bar{\sigma}$ 的超越方程，可以用图解法求解。如图 9－1 和图 9－2 所示。为此，作两条曲线

---

① 参阅[1]，§9.9，(9.9.9)式。

$$y_1(\bar{\sigma}) = \bar{\sigma} \tag{2}$$

$$y_2(\bar{\sigma}) = \tanh(\beta J z \bar{\sigma}) \tag{3}$$

曲线(2)式和(3)式的交点给出方程(1)的解。

曲线 $y_1(\bar{\sigma})$的斜率为

$$y'_1(\bar{\sigma}) = 1 \tag{4}$$

为求曲线 $y_2(\bar{\sigma})$的斜率,令 $x = \beta J z \bar{\sigma}$,则

$$y'_2(\bar{\sigma}) = \frac{\mathrm{d}\tanh x}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\bar{\sigma}} = \mathrm{sech}^2 x \cdot \beta J z \tag{5}$$

由于 $y_1(\bar{\sigma})$的斜率始终为 1,并且是通过原点与轴成 45°角的直线,而曲线 $y_2(\bar{\sigma})$的斜率在 $\bar{\sigma}=0$ 处为 $y'_2(\bar{\sigma}=0)=\beta J z$,且 $y'_2(\bar{\sigma})$随 $\bar{\sigma}$ 值增加而减小,所以:(1) 当 $\beta J z<1$ 时,如图 9-1 所示,$y_1(\bar{\sigma})$与 $y_2(\bar{\sigma})$只有 $\bar{\sigma}=0$ 一个交点,所以方程(1)只有 $\bar{\sigma}=0$ 一个解,这个解对应于没有自发磁化的情况。(2) 当 $\beta J z>1$ 时,如图 9-2所示,除了交点 $\bar{\sigma}=0$ 外,由于 $y'_2(\bar{\sigma})$随 $|\bar{\sigma}|$值增大而减小,必然还有其它交点。在图 9-2 中,$y_1(\bar{\sigma})$和 $y_2(\bar{\sigma})$有 $\bar{\sigma}=0$ 及 $\bar{\sigma}=\pm\bar{\sigma}_0$三个交点,即方程(1)有三个解,但其中 $\bar{\sigma}=0$ 这个解对应的

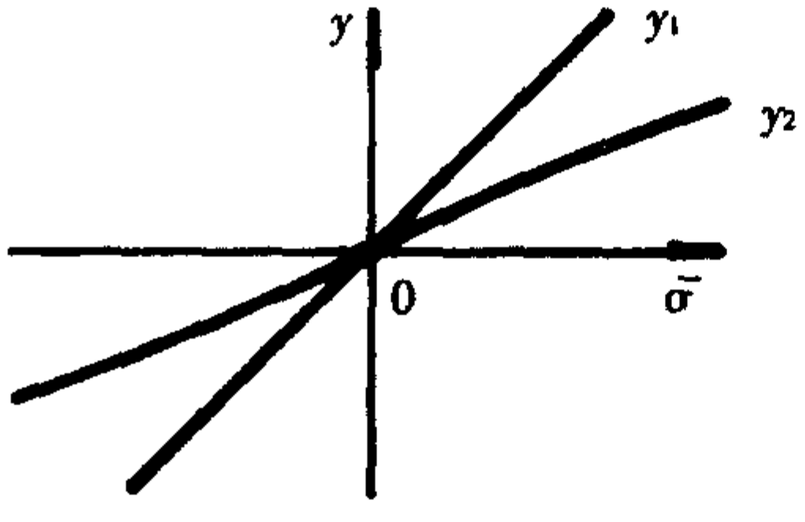

图 9-1

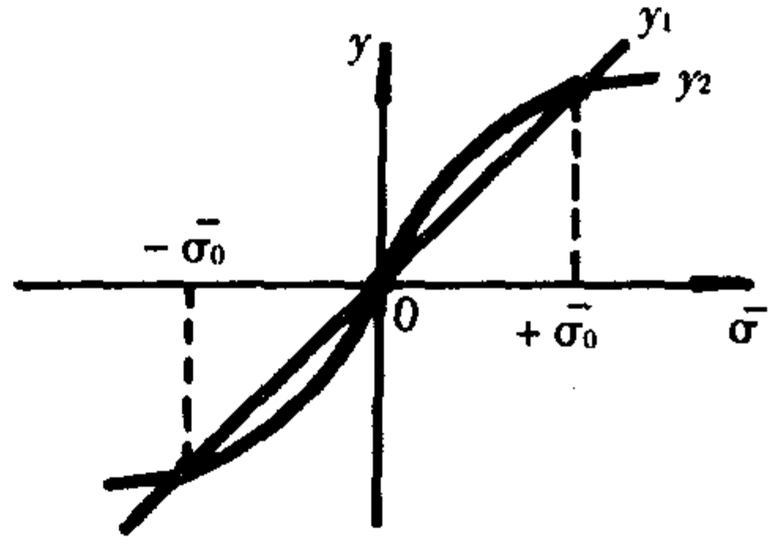

图 9-2

自由能是极大而不是极小(不稳定情况),因此这个解应该舍去。而其中 $\bar{\sigma}=\pm\bar{\sigma}_0$ 的解对应于有自发磁化的情况。因此存在自发磁化的临界温度由 $\beta_c J z=1$ 决定,即

$$T_c = Jz/k \tag{6}$$

这样,方程(1)式的解可以表示为

$$\bar{\sigma} = \begin{cases} 0\text{,当 } T > T_c \\ \pm\bar{\sigma}_0\text{, 当 } T < T_c \end{cases} \tag{7}$$

系统的磁化强度 $m = n\mu\bar{\sigma}$,所以当 $T > T_c$ 时,系统是顺磁物质;当 $T < T_c$ 时,系统是铁磁物质。T_c 是系统的临界温度(居里温度)。

说明 关于双曲函数的性质,请参阅附录 C。

9-23 解 本题求解的关键是先求出系统的巨配分函数 Ξ,我们可以把 Ξ 表为

$$\Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_N e^{-\alpha N} Z_N(T, V) \tag{1}$$

式中 $Z_N(T, V)$是 N 粒子系统的正则配分函数,对于理想气体

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N!}[Z_1(T, V)]^N \tag{2}$$

式中 $Z_1(T, V)$是单个粒子的配分函数

$$Z_1(T, V) = V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \tag{3}$$

将(2)式代入(1)式,得

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!}[e^{-\alpha} Z_1(T, V)]^N = \exp[e^{-\alpha} Z_1(T, V)] \tag{4}$$

利用(3)式,得巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi = e^{-\alpha} V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \tag{5}$$

由(5)式得系统的平均粒子数为

$$\bar{N} = -\frac{\partial \ln\Xi}{\partial \alpha} = e^{-\alpha} V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} = \ln\Xi \tag{6}$$

由上式得 α 及粒子的化学势 μ 为

$$\alpha = \ln\left[\frac{V}{\overline{N}}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}\right] \tag{7}$$

及
$$\mu = -kT\alpha = kT\ln\left[\frac{\overline{N}}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right] \tag{8}$$

利用(6)式和(7)式,由(5)式得单原子分子理想气体的内能、物态方程和熵分别为

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \mathrm{e}^{-\alpha} V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \frac{3}{2}\frac{1}{\beta} = \frac{3}{2}\overline{N}kT \tag{9}$$

$$p = kT\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{kT}{V}\mathrm{e}^{-\alpha} V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} = \frac{kT}{V}\overline{N}$$

即
$$pV = \overline{N}kT \tag{10}$$

$$S = k[\ln \Xi + \alpha\overline{N} + \beta U] = \overline{N}k\left[\alpha + \frac{5}{2}\right]$$

$$= \frac{3}{2}\overline{N}k\ln T + \overline{N}k\ln\frac{V}{\overline{N}} + \overline{N}k\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right) + \frac{5}{2}\right] \tag{11}$$

9-24 解 巨正则分布粒子数的相对涨落公式为

$$\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{(\overline{N})^2} = \frac{kT}{(\overline{N})^2}\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{1}$$

或
$$\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{(\overline{N})^2} = -\frac{kT}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\overline{N},T} \tag{2}$$

(1) 对于单原子分子理想气体,由上题知,物态方程和化学势为

$$pV = \overline{N}kT \tag{3}$$

$$\mu = kT\ln\left[\frac{\overline{N}}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right] \tag{4}$$

将(4)式代入(1)式,得粒子数的相对涨落为

$$\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{(\overline{N})^2} = \frac{kT}{(\overline{N})^2}\frac{\overline{N}}{kT} = \frac{1}{\overline{N}} \tag{5}$$

或将(3)式代入(2)式,同理得

$$\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{(\overline{N})^2}=-\frac{kT}{V^2}\left(-\frac{\overline{N}kT}{p^2}\right)=\frac{1}{\overline{N}}$$

(2) 对于双原子分子理想气体,由习题 9－5 知

$$pV=\overline{N}kT \tag{6}$$

及

$$\mu=kT\ln\left[\frac{\overline{N}}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\left(\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}\right)\right] \tag{7}$$

将(6)式代入(2)式,或(7)式代入(1)式,都得

$$\frac{\overline{(N-\overline{N})^2}}{(\overline{N})^2}=\frac{1}{\overline{N}} \tag{8}$$

由以上结果可知,系统粒子数的相对涨落与 N^{-1} 成正比,对于宏观系统($N\approx10^{23}$),粒子数的相对涨落是完全可以忽略的。

9－25 解 按提示,我们将小体积 v 内的粒子作为系统,而将体积 $V-v$ 内的粒子作为热源和粒子源。

设体积 v 内的粒子数为 n,n 是可变的,$n=0,1,2\cdots$。若只问 v 内有 n 个粒子,而不问其能量如何,则由巨正则分布可得 v 内有 n 个粒子的概率为

$$P_n=\sum_s\rho_{ns}=\frac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\alpha n}Z(T,v,n) \tag{1}$$

式中 $Z(T,v,n)$是 n 粒子系统的正则配分函数,设 v 内单个粒子的配分函数为 $Z_1(T,v)$则

$$Z(T,v,n)=\frac{1}{n!}[Z_1(T,v)]^n \tag{2}$$

由上式可得巨配分函数 Ξ 为

$$\Xi=\sum_n\mathrm{e}^{-\alpha n}Z(T,v,n)=\sum_n[\mathrm{e}^{-\alpha}Z_1]^n\frac{1}{n!}$$

$$=\exp[\mathrm{e}^{-\alpha}Z_1(T,v)] \tag{3}$$

由上式得小体积 v 中的平均粒子数为

$$\overline{n} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = e^{-\alpha} Z_1 = \ln \Xi \tag{4}$$

$$\therefore \quad \Xi = e^{\overline{n}} \tag{5}$$

将(2)、(4)和(5)式代入(1)式,得

$$P_n = \frac{1}{\Xi}[e^{-\alpha} Z_1]^n \frac{1}{n!} = \frac{1}{n!} e^{-\overline{n}} (\overline{n})^n \tag{6}$$

说明 本题证明的另一方法,可参阅[1],附录 B 之 8,第 441 页。

9-26 解 本题可用多种方法求解。

吸附分子数由两相平衡条件来决定。设吸附分子的化学势为 μ_1,气体分子的化学势为 μ,则平衡条件为 $\mu_1 = \mu$。

方法一:设吸附片上的吸附分子数为 n,吸附的方式数为 $\Omega\{n\} = \frac{N!}{n!\ (N-n)!}$,自由能为

$$F = E - TS = -n\varepsilon_0 - kT \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$\approx -n\varepsilon_0 + kT[n \ln n + (N-n)\ln(N-n) - N \ln N] \tag{1}$$

吸附分子的化学势为

$$\mu_1 = \frac{\partial F}{\partial n} = -\varepsilon_0 + kT[\ln n - \ln(N-n)] \tag{2}$$

$$\therefore \quad \frac{N-n}{n} = e^{-\beta(\mu_1 + \varepsilon_0)} = e^{-\beta(\mu + \varepsilon_0)} \tag{3}$$

式中已利用平衡条件 $\mu_1 = \mu$。由(3)式得复盖率 θ 为

$$\theta \equiv \frac{n}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\mu + \varepsilon_0)}} \tag{4}$$

方法二:被吸附分子是粒子数可变系统,它的巨配分函数可以这样求出。把每一个吸附点作为它的一个"子系统",每一"子系统"有两个可能的状态:空着的状态和吸附一个分子的状态,任一"子系统"的巨配分函数为

$$\Xi_i = 1 + e^{-\alpha+\beta\epsilon_0} \quad (i = 1,2,\cdots,N) \tag{5}$$

由于 N 个吸附点是准独立的,所以吸附系统的巨配分函数为

$$\Xi = [\Xi_i]^N = [1 + e^{-\alpha+\beta\epsilon_0}]^N \tag{6}$$

由(6)式得平均吸附分子数为

$$n = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \frac{N}{1 + e^{\alpha-\beta\epsilon_0}} = \frac{N}{1 + e^{-\beta(\mu+\epsilon_0)}} \tag{7}$$

所以复盖率仍为(4)式。

说明 本题另一种求解方法,可参阅[1],§ 9.12,第 367 页。

9-27 解 本题可以用多种方法求解。今把固体吸附面上被吸附的分子作为粒子数可变的系统(称为吸附相),用巨正则分布求解。

设吸附在固体表面的分子数为 N_S($N_S = 0,1,2,\cdots$),构成二维理想气体。设单个分子的配分函数为 Z_{1S},则 N_S 个吸附分子系统的正则配分函数为

$$Z_S = \frac{1}{N_S!}[Z_{1S}]^{N_S} \tag{1}$$

巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{N_S} e^{-\alpha N_S} Z_S = \sum_{N_S} e^{-\alpha N_S} \frac{1}{N_S!} Z_{1S}^{N_S}$$

$$= \exp[e^{-\alpha} Z_{1S}] \tag{2}$$

所以吸附面上的平均分子数为

$$\overline{N_S} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = e^{-\alpha} Z_{1S} = e^{\beta\mu_S} Z_{1S} \tag{3}$$

其中单个吸附分子的配分函数 Z_{1S} 为

$$Z_{1S} = \frac{1}{h^2}\int\cdots\int e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m}-\epsilon_0\right)} dx dy dp_x dp_y$$

$$= A\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)e^{\beta\epsilon_0} \tag{4}$$

式中 A 为吸附面的面积。

当单原子分子理想气体(化学势为 μ_g)与吸附面上吸附分子系统平衡时,化学势相等:$\mu_S = \mu_g$。

已知单原子分子理想气体的化学势 μ_g 为

$$\mu_g = kT\ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right]$$

$$= kT\ln\left[\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right] \tag{5}$$

式中 T 和 p 是气体的温度和压强。将(4)式和(5)式代入(3)式,得吸附面上吸附分子的面密度为

$$\frac{\overline{N_S}}{A} = \frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2} e^{\beta\varepsilon_0} \tag{6}$$

9－28　证　我们先求出给定能级 ε_l 的每个量子态上精确地有 a_l 个粒子的概率 $P_l(a_l)$。为简单起见,假定所有的能级都是非简并的。

已知巨正则分布和巨配分函数为

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi}e^{-\alpha N-\beta Es} \tag{1}$$

$$\Xi = \sum_N\sum_s e^{-\alpha N-\beta Es} \tag{2}$$

对于量子理想气体,当各能级的粒子分布数为 $\{a_l\}$ 时,整个系统的粒子数和能量为

$$N = \sum_l a_l \quad , \quad E = \sum_l \varepsilon_l a_l$$

在巨正则分布中,对各个可能微观态上系统的总粒子数和总能量未加任何限制,因此各 a_l 可以独立地取各种可能值。因此(2)式中对所有可能的粒子数 N 和量子态 s 求和,相当于对一切可能的分布和 $\{a_l\}$ 求和。所以

$$\Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N-\beta Es} = \sum_{\{a_l\}} e^{-\sum_l (\alpha+\beta\epsilon_l)a_l}$$

$$= \sum_{\{a_l\}} \prod_l e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l} = \prod_l \sum_{a_l} e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l} = \prod_l \Xi_l \qquad (3)$$

其中

$$\Xi_l = \sum_{a_l} e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l} \qquad (4)$$

同样,(1)式中的指数项可以化成

$$e^{-\alpha N-\beta Es} = \prod_l e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l}$$

所以巨正则分布(1)可以表示成

$$\rho_{Ns} = \prod_l \frac{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l}}{\sum_{a_l} e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l}} \qquad (5)$$

另一方面,当粒子在各能级的分布为$\{a_l\}$时,由于粒子间没有相互作用,系统的总粒子数又没有限制,因此任一能级的量子态上粒子的分布概率与其它能级粒子的分布概率无关。所以当粒子在各能级的分布为$\{a_l\}$时,即能级 ϵ_1 有 a_1 个粒子,同时 ϵ_2 上有 a_2 个粒子等等的概率为

$$P\{a_1,a_2,a_3,\cdots\} = P_1(a_1)\cdot P_2(a_2)\cdot P_3(a_3)\cdots$$

$$= \prod_l P_l(a_1) \qquad (6)$$

比较(5)式和(6)式,可知

$$P_l(a_l) = \frac{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l}}{\sum_{a_l} e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l}} \qquad (7)$$

式中 $P_l(a_l)$满足归一化条件

$$\sum_{a_l} P_l(a_l) = 1$$

(1) 对于理想费米气体,$a_l = 0,1$,所以

$$\Xi_l = \sum_{a_l=0}^{1} e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l} = 1 + e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)} \tag{8}$$

$$\therefore \quad P_l(a_l) = \frac{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l}}{1 + e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)}} \tag{9}$$

因此,给定能级 ϵ_l 的每个量子态上分布的粒子数为 0 或 1 的概率之比为

$$P_l(0) : P_l(1) = 1 : e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)} \tag{10}$$

(2) 对于理想玻色气体,$a_l = 0,1,2\cdots$,所以

$$\Xi_l = \sum_{a_l=0}^{\infty} e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l} = \frac{1}{1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)}} \tag{11}$$

$$\therefore \quad P_l(a_l) = [1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)}]e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l} \tag{12}$$

因此,给定能级 ϵ_l 的每个量子态分布粒子数为 0:1:2:3:…的概率之比为

$$\begin{aligned} &P_l(0) : P_l(1) : P_l(2) : P_l(3) : \cdots \\ &= 1 : e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)} : (e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)})^2 : (e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)})^3 : \cdots \end{aligned} \tag{13}$$

9-29 解 设能级 ϵ_l 的每个量子态中有 a_l 个粒子的概率为 $P_l(a_l)$,则平均粒子数

$$\overline{a_l} = \sum_{a_l} a_l P_l(a_l) \tag{1}$$

(1) 对于理想费米气体,将上题中的(9)式代入上式,得

$$\overline{a_l} = \sum_{a_l=0}^{1} a_l P_l(a_l) = P_l(1) = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l} + 1} \tag{2}$$

上式即为费米分布函数。

(2) 对于理想玻色气体,将上题中的(12)式代入(1)式,得

$$\overline{a_l} = [1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)}] \sum_{a_l=0}^{\infty} a_l e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l}$$

$$= [1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)}]\Big[-\frac{\partial}{\partial\alpha}\sum_{a_l=0}^{\infty}e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l}\Big]$$

$$= [1 - e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)}]\Big[-\frac{\partial}{\partial\alpha}\frac{1}{1-e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)}}\Big]$$

$$= \frac{1}{e^{(\alpha+\beta\epsilon_l)}-1} \tag{3}$$

上式即为玻色分布函数。

9－30　证　(1) 对理想费米气体

$$\Xi_l = \sum_{a_l=0}^{1}e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l} = 1 + e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)} \tag{1}$$

将上式代入理想费米气体的巨配分函数

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}) \tag{2}$$

若能级简并度为 ω_l，得由上式得

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})^{\omega_l} \tag{3}$$

其对数为

$$\ln\Xi = \sum_l \ln\Xi_l = \sum_l \omega_l \ln(1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}) \tag{4}$$

(2) 对于理想玻色气体

$$\Xi_l = \sum_{a_l=0}^{\infty}e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l} = (1 - e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})^{-1} \tag{5}$$

所以理想玻色气体的巨配分函数为

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 - e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})^{-1} \tag{6}$$

若能级 ϵ_l 的简并度为 ω_l，则由上式得

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 - e^{-\alpha-\beta\epsilon_l})^{-\omega_l} \tag{7}$$

其对数为

$$\ln\Xi = -\sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}) \tag{8}$$

9－31　证　(1)已知玻色分布为(设能级 ϵ_l 非简并)

$$\overline{a}_l = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l} - 1} \tag{1}$$

由上式可得

$$1 + \overline{a}_l = \frac{e^{\alpha+\beta\epsilon_l}}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l} - 1} \tag{2}$$

将玻色分布(1)式代入粒子数的涨落公式,得

$$\overline{(a_l - \overline{a}_l)^2} = -\frac{\partial \overline{a}_l}{\partial \alpha} = \frac{e^{\alpha+\beta\epsilon_l}}{(e^{\alpha+\beta\epsilon_l} - 1)^2}$$

$$= \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l} - 1} \frac{e^{\alpha+\beta\epsilon_l}}{(e^{\alpha+\beta\epsilon_l} - 1)}$$

$$= \overline{a}_l(1 + \overline{a}_l) \tag{3}$$

(2) 对于量子理想气体,能级 ϵ_l 上的平均粒子数为

$$\overline{a}_l = \sum_N \sum_s a_l \rho_{Ns} = \frac{1}{Z} \sum_N \sum_s a_l e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

$$= \frac{1}{\Xi_l} \sum_{a_l} a_l e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l}$$

$$= \frac{1}{\Xi_l} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_l}\right) \sum_{a_l} e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l}$$

$$= \frac{1}{\Xi_l} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \Xi_l}{\partial \epsilon_l}\right) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_l}{\partial \epsilon_l} \tag{4}$$

同理,能级 ϵ_l 上粒子数平方的平均值

$$\overline{a_l^2} = \sum_N \sum_s a_l^2 \rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi_l} \sum_{a_l} a_l^2 e^{-(\alpha+\beta\epsilon_l)a_l}$$

$$= \left(\frac{1}{\beta}\right)^2 \frac{1}{\Xi_l} \frac{\partial^2 \Xi_l}{\partial \epsilon_l^2} \tag{5}$$

另一方面，由(4)式可得

$$\frac{\partial \overline{a_l}}{\partial \epsilon_l} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \epsilon_l}\left(\frac{1}{\Xi_l}\frac{\partial \Xi_l}{\partial \epsilon_l}\right)$$

$$= -\frac{1}{\beta}\left[\frac{1}{\Xi_l}\frac{\partial^2 \Xi_l}{\partial \epsilon_l^2} - \left(\frac{1}{\Xi_l}\frac{\partial \Xi_l}{\partial \epsilon_l}\right)^2\right]$$

$$= -\beta[\overline{a_l^2} - (\overline{a_l})^2]$$

所以能级 ϵ_l 上粒子数的涨落为

$$\overline{(a_l - \overline{a_l})^2} = \overline{a_l^2} - (\overline{a_l})^2 = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \overline{a_l}}{\partial \epsilon_l} \tag{6}$$

注意，(6)式对 $\alpha=0$ 及 $\alpha\neq 0$ 的粒子系统都是成立的。

对光子气体($\alpha=0, \mu=0$)，平均粒子数为

$$\overline{a_l} = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_l} - 1} \tag{7}$$

$$\therefore \quad 1 + \overline{a_l} = \frac{e^{\beta\epsilon_l}}{e^{\beta\epsilon_l} - 1} \tag{8}$$

由(7)式得

$$\frac{\partial \overline{a_l}}{\partial \epsilon_l} = -\frac{e^{\beta\epsilon_l}(\beta)}{(e^{\beta\epsilon_l} - 1)^2} = -\beta\frac{1}{e^{\beta\epsilon_l} - 1}\cdot\frac{e^{\beta\epsilon_l}}{e^{\beta\epsilon_l} - 1}$$

$$= -\beta\overline{a_l}(1 + \overline{a_l}) \tag{9}$$

将上式代入(6)式，得光子气体粒子数的涨落为

$$\overline{(a_l - \overline{a_l})^2} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \overline{a_l}}{\partial \epsilon_l} = \overline{a_l}(1 + \overline{a_l}) \tag{10}$$

思考题 对 $\alpha\neq 0$ 的玻色子系统和费米子系统，利用(6)式证明能级 ϵ_l 上粒子数的涨落为

$$\overline{(a_l - \overline{a_l})^2} = \overline{a_l}(1 \pm \overline{a_l}) \tag{11}$$

式中上面的符号对应于玻色系统，下面的符号对应于费米系统。

第十章　涨落理论

10.1　涨落的准热力学理论

(1) 涨落的准热力学理论,直接给出在给定宏观条件下,系统热力学量取各种涨落值的概率分布,并根据这概率分布计算热力学量的涨落和涨落的关联。

(2) 设 x 和 y 是两个随机变量,若 $\overline{\Delta x \Delta y}=0$,则称随机变量 x 和 y 统计独立;若 $\overline{\Delta x \Delta y}\neq 0$,则称随机变量 x 和 y 统计相关。

若随机变量 x 和 y 统计独立,则它们的偏离 Δx、Δy 的联合概率分布 $W\{\Delta x,\Delta y\}$ 具有以下性质

$$W\{\Delta x,\Delta y\}\mathrm{d}(\Delta x)\mathrm{d}(\Delta y) = W\{\Delta x\}\mathrm{d}(\Delta x)\cdot W\{\Delta y\}\mathrm{d}(\Delta y) \tag{10-1}$$

由概率分布(10-1)式,可以方便地计算涨落 $\overline{(\Delta x)^2}$、$\overline{(\Delta y)^2}$ 及涨落的关联 $\overline{\Delta x \Delta y}$。

要注意,随机变量的统计独立和一般的独立变量的含义不同。

(3) 对于和恒定温度及恒定压强的热源相接触而达平衡的系统(闭系),从孤立系统的玻氏关系出发,可以求得系统热力学量涨落的基本公式

$$W \propto \exp\left[-\frac{\Delta S\Delta T-\Delta p\Delta V}{2kT}\right] \tag{10-2}$$

若选 T,V 为独立变量,则由(10-2)式可得

$$W\{\Delta T,\Delta V\} \propto \exp\left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2+\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_V(\Delta V)^2\right] \tag{10-3}$$

上式给出系统的温度有偏差 ΔT,而同时体积有偏差 ΔV 的联合概率分布,由(10－3)式可见,偏差 ΔT 和 ΔV 的联合概率分布,具有统计独立性。由(10－3)式可直接算出涨落 $\overline{(\Delta T)^2}$、$\overline{(\Delta V)^2}$ 和 $\overline{(\Delta T)(\Delta V)}$,并可进一步算出其它热力学量的涨落和涨落间的关联,例如,$\overline{(\Delta S)^2}$,$\overline{(\Delta p)^2}$,$\overline{(\Delta T)(\Delta S)}$,$\overline{(\Delta T)(\Delta p)}$,$\overline{(\Delta S)(\Delta V)}$ 及 $\overline{(\Delta V)(\Delta p)}$等等。

若选 S、p 为独立变量,则由(10－2)式可得

$$W\{\Delta S,\Delta p\} \propto \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S(\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p}(\Delta S)^2\right] \tag{10-4}$$

由上式可见,偏差 ΔS 和 Δp 的联合概率分布具有统计独立性。由概率分布(10－4)式可以直接算出 $\overline{(\Delta S)^2}$,$\overline{(\Delta p)^2}$ 及 $\overline{(\Delta S)(\Delta p)}$,并可进而算出其它热力学量的涨落和涨落的关联。所得结果与由(10－3)式算出的相同。对于给定宏观条件下的系统,其热力学量的涨落和涨落的关联与独立变量的选择无关。

(4) 开系涨落的基本公式为

$$W \propto \exp\left[-\frac{\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V + \Delta\mu\Delta N}{2kT}\right] \tag{10-5}$$

其中 μ 为粒子的化学势。在 T,V 恒定的情况下,由上式可方便地算出系统粒子数的涨落。

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

这与由巨正则分布给出的结果相同。

10.2 布朗运动理论

(1) 布朗运动是悬浮在液体或气体中的小颗粒受周围分子碰撞的不均衡而引起的不规则运动。布朗运动本身不是分子运动,但它是分子无规则热运动的宏观反映,具有分子热运动的主要特

征。我们可以把布朗微粒看作为一个“巨分子”。布朗微粒的瞬时运动是观察不到的，所观察到的是在宏观短的观察时间内的平均运动。

(2) 实验和理论都证明，布朗微粒的位移平方平均值$\overline{x^2}$与观察时间间隔 t 之间有如下关系

$$\overline{x^2} = 2Dt \tag{10-6}$$

上式称为爱因斯坦关系式，式中 $D = \dfrac{kT}{6\pi\eta a}$，$D$ 为扩散系数。应当指出，$\overline{x^2}$与 t 成正比是随机过程的典型结果。表明在时间间隔 t 内，粒子实际上进行无规则的混乱运动，而 x 是粒子的净位移。

(3) 当有大量的布朗微粒，且其密度分布不均匀时，可以观察到布朗微粒的扩散现象。在初始条件 $n(x,0) = N\delta(x)$下，可以从扩散方程求得布朗微粒的密度分布

$$n(x,t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{10-7}$$

式中 D 是扩散系数。由(10－7)式可以求出布朗微粒位移平方的平均值为$\overline{x^2} = 2Dt$。布朗运动和扩散现象间的联系表明，悬浮在液体中微粒的扩散，其实质在于布朗运动。

(4) 若布朗微粒带有电荷 e，则在恒定的外电场 E 作用下，布朗微粒要作漂移运动(迁移率 $\mu = \overline{v}/E$)；又在浓度梯度的影响下发生扩散运动。当漂移与扩散达到平衡时，迁移率 μ 和扩散系数 D 之间存在联系

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT} \tag{10-8}$$

上式称为爱因斯坦关系。

(5) 布朗运动对精密仪器的灵敏度有重要影响。通过布朗运动规律的研究可以提高仪器测量的精确度。

第十章　习题

10－1　试从热力学量涨落的基本公式

$$W \propto \exp\left[-\frac{\Delta S\Delta T - \Delta p\Delta V}{2kT}\right]$$

出发，以 $\Delta p, \Delta S$ 为自变量，证明

$$W\{\Delta p, \Delta S\} \propto \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p}(\Delta S)^2\right]$$

从而证明：

$$\overline{\Delta S\Delta p} = 0$$

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_p$$

$$\overline{(\Delta p)^2} = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

10－2　试用上题求得的$\overline{(\Delta S)^2}$、$\overline{(\Delta p)^2}$、$\overline{(\Delta S)(\Delta p)}$值，证明

$$\overline{(\Delta T)(\Delta S)} = kT$$

$$\overline{(\Delta p)(\Delta V)} = -kT$$

$$\overline{(\Delta S)(\Delta V)} = kT\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\overline{(\Delta p)(\Delta T)} = \frac{kT^2}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

10－3　试用习题 10－1 求得的$\overline{(\Delta S)^2}$、$\overline{(\Delta p)^2}$、$\overline{(\Delta S)(\Delta p)}$值证明：

$$\overline{(\Delta T)(\Delta V)} = 0$$

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^2}{C_V}$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

10－4 设随机变量 x 和 y 的偏差为 Δx 和 Δy，若 $\overline{\Delta x \Delta y}=0$，则称随机变量 x 和 y 统计独立；若 $\overline{\Delta x \Delta y}\neq 0$，则称随机变量 x 和 y 统计相关。问：下列各对变量中哪些是统计独立的，哪些是统计相关的？

$(T,V),(p,S),(T,p),(V,p),(T,S),(V,S)$

10－5 对于一个均匀的闭合系统，求系统焓的涨落 $\overline{(\Delta H)^2}$。

10－6 考虑一均匀的闭合系统，试用涨落的准力学理求系统自由能的涨落 $\overline{(\Delta F)^2}$。

10－7 对于一个闭合系统，试求熵和体积的偏差 ΔS 和 ΔV 的联合概率分布 $W\{\Delta S,\Delta V\}$，并求 $\overline{(\Delta S)(\Delta V)}$。

10－8 试证明开系涨落的基本公式

$$W \propto \exp\left[-\frac{\Delta S\Delta T-\Delta p\Delta V+\Delta\mu\Delta N}{2kT}\right]$$

并据此证明，在 T,V 恒定时

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

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

$$\overline{(\Delta N)(\Delta \mu)}=kT$$

10－9 如果将热力学基本方程表为

$$\mathrm{d}E=\sum_i Y_i\,\mathrm{d}y_i$$

其中 y_i 是热力学广义坐标（例如 S、V、N、M 等），Y_i 是相应的广义力（例如 T、p、μ、$\mu_0\mathscr{H}$ 等），试证明涨落的基本公式可表为

$$W \propto \mathrm{e}^{-\sum_i \Delta Y_i \Delta y_i/2kT}$$

并证明

$$\overline{\Delta y_i \Delta y_k}=kT\left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_j}$$

$$\overline{\Delta Y_i \Delta Y_k} = kT\left(\frac{\partial Y_k}{\partial y_i}\right)_{y_j}$$

$$\overline{\Delta y_i \Delta Y_k} = kT\left(\frac{\partial Y_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_j} = kT\left(\frac{\partial y_i}{\partial y_k}\right)_{y_j} = kT\delta_{ik}$$

参阅 Z. Yan(严子浚)和 J. Chen(陈金灿), J. Chem. Phys. 96 (1992),3170。

10－10 在均匀恒定的外电场 E 作用下,电荷量为 e,质量为 m 的颗粒在流体中运动,运动方程为

$$m\frac{dv}{dt} = -\alpha v + eE + F(t)$$

其中 α 是粘滞阻力系数,$F(t)$是随机力。达到稳恒状态时,颗粒的平均速度为 $\overline{v} = eE/\alpha$。以 $\mu \equiv \overline{v}/E$ 表示迁移率。

试证明迁移率 μ 与扩散系数 D 间存在关系

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT}$$

上式称为爱因斯坦关系。

10－11 电流计带有用细丝悬挂的反射镜。由于反射镜受到气体分子碰撞 施加的力矩不平衡,反射镜不停地进行着无规则的扭摆运动。根据能量均分定理,反射镜转动角度 φ 的方均值$\overline{\varphi^2}$满足关系式

$$\overline{\frac{1}{2}A\varphi^2} = \frac{1}{2}kT$$

对于很细的石英丝,弹性系数 $A \doteq 10^{-13}\,\mathrm{N\cdot m\cdot rad^{-2}}$,计算 $T=$ 300K 下的$\sqrt{\overline{\varphi^2}}$值。

第十章　习题解答

10－1　证　以 S、p 为自变量，则

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p \quad (1)$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p = \frac{1}{C_p} T \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p \quad (2)$$

$$\therefore \quad \Delta p \Delta V - \Delta S \Delta T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{C_p} T (\Delta S)^2 \quad (3)$$

将(3)式代入闭系热力学量涨落的基本公式

$$W \propto \exp\left[-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V}{2kT}\right] \quad (4)$$

得

$$W\{\Delta p, \Delta S\} \propto \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p}(\Delta S)^2\right] \quad (5)$$

上式表明压强 p 和熵 S 的涨落是统计独立的。

由(5)式可以得

$$W\{\Delta S, \Delta p\} \mathrm{d}(\Delta S) \mathrm{d}(\Delta p) = W\{\Delta S\} \mathrm{d}(\Delta S) \cdot W\{\Delta p\} \mathrm{d}(\Delta p) \quad (6)$$

式中

$$W\{\Delta S\} \mathrm{d}(\Delta S) = \frac{e^{-\frac{1}{2kC_p}(\Delta S)^2} \mathrm{d}(\Delta S)}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2kC_p}(\Delta S)^2} \mathrm{d}(\Delta S)} \quad (7)$$

$$W\{\Delta p\} \mathrm{d}(\Delta p) = \frac{e^{-\frac{1}{2kT}\left|\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\right|(\Delta p)^2} \mathrm{d}(\Delta p)}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2kT}\left|\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\right|(\Delta p)^2} \mathrm{d}(\Delta p)} \quad (8)$$

由(6)式、(7)式和(8)式,可得

$$\overline{\Delta S\Delta p} = \overline{\Delta S}\cdot\overline{\Delta p} = 0 \tag{9}$$

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_p \tag{10}$$

$$\overline{(\Delta p)^2} = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \tag{11}$$

10-2 证 由上题结果已知

$$\overline{\Delta S\Delta p} = 0, \overline{(\Delta S)^2} = kC_p, \overline{(\Delta p)^2} = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \tag{1}$$

若以 S, p 为自变量,则由上题(1)式和(2)式知

$$\Delta V = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p \tag{2}$$

$$\Delta T = \frac{1}{C_p} T\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p \tag{3}$$

所以

$$\begin{aligned}\overline{\Delta T\Delta S} &= \frac{1}{C_p} T\,\overline{(\Delta S)^2} + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \overline{(\Delta p)(\Delta S)} \\ &= \frac{1}{C_p} TkC_p + 0 = kT\end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}\overline{\Delta p\Delta V} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \overline{\Delta p\Delta S} + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \overline{(\Delta p)^2} \\ &= 0 + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \left[-kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right] = -kT\end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}\overline{\Delta S\Delta V} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \overline{(\Delta S)^2} + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \overline{\Delta p\Delta S} \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S kC_p + 0 = kT\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \\ &= -kT\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = kT\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned} \tag{6}$$

$$\overline{\Delta p\Delta T} = \frac{1}{C_p} T\,\overline{\Delta S\Delta p} + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \overline{(\Delta p)^2}$$

$$= 0 + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left[- kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \right] = - kT\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

$$= kT\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{kT^2}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{7}$$

10－3　证　由习题 10－1 的结果知

$$\overline{\Delta S \Delta p} = 0, \overline{(\Delta S)^2} = kC_p, \overline{(\Delta p)^2} = - kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \tag{1}$$

(1) 以 S、p 为自变量，则

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p \tag{2}$$

$$\therefore \quad \overline{(\Delta V)^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p^2 \overline{(\Delta S)^2} + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S^2 \overline{(\Delta p)^2}$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p^2 kC_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S^2 \left[- kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \right]$$

$$= kT\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

$$= - kT\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right]$$

$$= - kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{3}$$

其中最后一步利用了循环关系式

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

(2) 以 S、p 为自变量，则

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p \tag{4}$$

$$\therefore \quad \overline{(\Delta T)^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p^2 \overline{(\Delta S)^2} + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S^2 \overline{(\Delta p)^2}$$

$$= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p^2 kC_p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S^2 \left[- kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \right]$$

$$= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p^2 kT\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - kT\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

$$= kT\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\right]$$

$$= kT\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V\right]$$

$$= kT\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = kT^2/C_V \tag{5}$$

其中我们利用了关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

(3) 由(2)式和(4)式,得

$$\overline{\Delta T\Delta V} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \overline{(\Delta S)^2} + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \overline{(\Delta p)^2}$$

$$= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p kC_p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\left[-kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right]$$

$$= kT\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p - kT\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = 0 \tag{6}$$

其中我们利用了麦氏关系式$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$。

说明 上述结果与以 T、V 为自变量的热力学量涨落公式(10-3)直接给出的结果相同。由此出发,同样可证习题 10-2 中$\overline{\Delta T\Delta S}$,$\overline{\Delta p\Delta V}$,$\overline{\Delta S\Delta V}$和$\overline{\Delta p\Delta T}$的结果,请读者自行证明。

10-4 解 由习题 10-1,10-2,和 10-3 的结果可知:

(T,V)和(S,p)为统计独立;

$(T,p)(V,p),(T,S),(V,S)$为统计相关。

10-5 解 由习题 10-1 的结果知

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_p, \overline{(\Delta p)^2} = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S, \overline{\Delta S \Delta p} = 0 \qquad (1)$$

若以 S, p 为独立变量,则

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \Delta p$$

$$= T\Delta S + V\Delta p \qquad (2)$$

$$\therefore \quad \overline{(\Delta H)^2} = T^2\,\overline{(\Delta S)^2} + V^2\,\overline{(\Delta p)^2} + 2TV\,\overline{\Delta S \Delta p}$$

$$= kT^2 C_p - kTV^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \qquad (3)$$

10-6 解 由习题 10-3 的结果知

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{1}{C_V}kT^2, \overline{(\Delta V)^2} = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \overline{\Delta T \Delta V} = 0 \qquad (1)$$

若以 T, V 为独立变量,则

$$\Delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \Delta V = -S\Delta T - p\Delta V \qquad (2)$$

$$\therefore \quad \overline{(\Delta F)^2} = S^2\,\overline{(\Delta T)^2} + p^2\,\overline{(\Delta V)^2} + 2Sp\,\overline{\Delta T \Delta V}$$

$$= \frac{1}{C_V}kT^2 S^2 - kTp^2\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad (3)$$

10-7 解 已知闭合系统热力学量涨落的基本公式为

$$W \propto \exp\left[-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V}{2kT}\right] \qquad (1)$$

由于

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \Delta V$$

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \Delta V$$

所以

$$\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V (\Delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \Delta S \Delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S (\Delta V)^2 \qquad (2)$$

将(2)式代入(1)式,得

$$W\{\Delta S,\Delta V\} \propto e^{\left[-\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V(\Delta S)^2+2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\Delta S\Delta V-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S(\Delta V)^2}{2kT}\right]} \tag{3}$$

由(3)式知,ΔS 和 ΔV 的联合概率分布不是统计独立的。在(3)式中,令

$$\alpha_{11}=-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S/kT,\alpha_{12}=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S/kT,\alpha_{22}=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V/kT,$$

则(3)式可表示为

$$W\{\Delta S,\Delta V\} \propto \exp\left\{-\frac{1}{2}[\alpha_{11}(\Delta V)^2+2\alpha_{12}\Delta V\Delta S+\alpha_{22}(\Delta S)^2]\right\} \tag{4}$$

由(4)式可得 $\Delta S\Delta V$ 的平均值为

$$\overline{\Delta S\Delta V}$$

$$=-\frac{\partial}{\partial\alpha_{12}}\ln\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{2}[\alpha_{11}(\Delta V)^2+2\alpha_{12}\Delta V\Delta S+\alpha_{22}(\Delta S)^2]}d(\Delta S)d(\Delta V)\right\} \tag{5}$$

为了算出上式中的积分,我们把指数上的二次式写成平方和的形式,为此引入新的变数

$$\zeta\equiv\Delta V+\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}\Delta S$$

则(5)式中的积分为

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{2}\left[\alpha_{11}\zeta^2+\frac{\alpha_{11}\alpha_{22}-\alpha_{12}^2}{\alpha_{11}}(\Delta S)^2\right]}d(\Delta S)d\zeta$$

$$=2\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_{11}}}\sqrt{\frac{\pi\alpha_{11}}{\alpha_{11}\alpha_{22}-\alpha_{12}^2}}=\frac{2\pi}{\sqrt{\alpha_{11}\alpha_{22}-\alpha_{12}^2}} \tag{6}$$

由此即得所求的平均值:

$$\overline{\Delta S\Delta V}=-\frac{\partial}{\partial\alpha_{12}}\ln\frac{2\pi}{\sqrt{\alpha_{11}\alpha_{22}-\alpha_{12}^2}}=\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{12}^2-\alpha_{11}\alpha_{22}}$$

$$=\frac{kT\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V}=kT\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{7}$$

等式的最后一步是因为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T$$

$$= -\left[\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\right] = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T$$

$$= -\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T} = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

说明 本题给出的$\overline{\Delta S \Delta V}$值与 10－2 题给出的结果相同。这说明对于给定宏观条件下的系统，热力学量的涨落和涨落的关联与独立变量的选择无关。但独立变量选择恰当，可使计算直接和方便。

10－8 证 设系统和热源—粒子源构成一个复合系统(孤立系统)。当系统的能量、体积和粒子数对最概然值具有偏差 ΔE、ΔV 和 ΔN 时的概率为

$$W \propto e^{\Delta S^{(0)}/k} \tag{1}$$

式中 $\Delta S^{(0)} = S^{(0)} - \overline{S^{(0)}}$ 是当系统的能量、体积和粒子数对其最概然值具有偏差 ΔE、ΔV 和 ΔN 时复合系统熵的偏差：

$$\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r \tag{2}$$

式中 ΔS 和 ΔS_r 分别是系统和源的熵的偏差。

根据开系的热力学基本方程，可得

$$\Delta S_r = \frac{1}{T}[\Delta E_r + p\Delta V_r - \mu \Delta N_r] \tag{3}$$

由于复合系统是孤立系统，所以

$$\Delta E_r = -\Delta E, \Delta V_r = -\Delta V, \Delta N_r = -\Delta N \tag{4}$$

将(4)式代入(3)式，得

$$\Delta S_r = -\frac{\Delta E + p\Delta V - \mu \Delta N}{T} \tag{5}$$

其中 T、p 和 μ 是源的温度、压强和化学势，平衡时也是系统的温

度、压强和化学势。将(2)式代入(1)式,并利用(5)式,得

$$W \propto \exp\left[-\frac{\Delta E + p\Delta V - T\Delta S - \mu\Delta N}{kT}\right] \tag{6}$$

把 E 看作 S、V 和 N 的函数,并在其平均值附近展开,准确到二级有

$$E = \overline{E} + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0 \Delta N$$
$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 (\Delta S)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_0 (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_0 (\Delta N)^2\right.$$
$$\left. + 2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_0 \Delta S\Delta V + 2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N}\right)_0 \Delta S\Delta N + 2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial N}\right)_0 \Delta V\Delta N\right] \tag{7}$$

由于

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 = T, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 = -p, \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0 = \mu$$

所以由(7)式可得

$$\Delta E - T\Delta S + p\Delta V - \mu\Delta N$$
$$= \frac{1}{2}[\Delta S\Delta T - \Delta V\Delta p + \Delta\mu\Delta N] \tag{8}$$

将(8)式代入(6)式,得开系涨落的基本公式

$$W \propto \exp\left(-\frac{\Delta S\Delta T - \Delta p\Delta V + \Delta\mu\Delta N}{2kT}\right) \tag{9}$$

今以 T、V 和 N 为独立变量,且当 T、V 不变时有

$$\Delta\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \Delta N \tag{10}$$

将(10)式代入(9)式得

$$W\{\Delta N\} \propto \exp\left[-\frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} (\Delta N)^2}{2kT}\right] \tag{11}$$

由上式得

$$\overline{(\Delta N)^2} = kT\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{12}$$

同理,以 T、V 和 μ 为独立变量,且当 T、V 不变时有

$$(\Delta N) = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\Delta\mu \tag{13}$$

由(9)式得

$$W\{\Delta\mu\} \propto \exp\left[-\frac{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}(\Delta\mu)^2}{2kT}\right] \tag{14}$$

由上式得

$$\overline{(\Delta\mu)^2} = kT\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{15}$$

另外,由(10)式可得

$$\Delta\mu\Delta N = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}(\Delta N)^2$$

所以

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

$$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \cdot kT\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = kT \tag{16}$$

或者,由(13)式得 $\Delta\mu\Delta N = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}(\Delta\mu)^2$,所以

$$\overline{\Delta\mu\Delta N} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\overline{(\Delta\mu)^2} = kT \tag{16}$$

说明 系统粒子数的涨落(12)式,与巨正则分布中系统粒子数的涨落公式一致,(参阅[1],(9.11.9)式,第 365 页)。

10-9 证 考虑一系统和源接触而平衡。源很大,具有确定的温度和压强。系统和源合起来构成一复合系统(孤立系统)。从玻氏关系出发,应用热力学基本方程

$$dE = TdS - pdV \tag{1}$$

可以求得系统热力学量涨落的基本公式

$$W \propto \exp\left[-\frac{\Delta E - T\Delta S + p\Delta V}{kT}\right] \tag{2}$$

当应用到小涨落时，将 E 看作是 S 和 V 的函数，在其平均值附近展开，准确到二级，由(2)式可得

$$W \propto \exp\left[-\frac{\Delta S\Delta T - \Delta p\Delta V}{2kT}\right] \tag{3}$$

这是我们已知的方法和结果。以上的讨论方法可以推广。若应用普遍的热力学基本方程

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \sum_i Y_i \mathrm{d}y_i \tag{4}$$

其中 y_i 是热力学广义坐标，Y_i 是与 y_i 相共轭的广义力。则(2)式和(3)式相应地改变为

$$W \propto \exp\left[-\frac{\Delta E - T\Delta S - \sum_i Y_i \Delta y_i}{kT}\right] \tag{5}$$

$$W \propto \exp\left[-\frac{\sum_i \Delta Y_i \Delta y_i + \Delta T\Delta S}{2kT}\right] \tag{6}$$

上述方法可以推广到开系(见习题 10－8)。利用热力学基本方程(设只有一种组元，同样可以推广到多种组元)

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \sum_i Y_i \mathrm{d}y_i + \mu \mathrm{d}N \tag{7}$$

则(5)式和(6)式相应地改变为

$$W \propto \exp\left[-\frac{\Delta E - T\Delta S - \sum_i Y_i \Delta y_i - \mu\Delta N}{kT}\right] \tag{8}$$

$$W \propto \exp\left[-\frac{\sum_i \Delta Y_i \Delta y_i + \Delta T\Delta S + \Delta\mu\Delta N}{2kT}\right] \tag{9}$$

为表述方便起见，将变量 S 和 T，以及 N 和 μ 各看做一对互相共轭的广义坐标和广义力，(参阅(3－10)式及其说明)，则(7)式和(9)式可改写成

$$\mathrm{d}E = \sum_i Y_i \mathrm{d}y_i \tag{10}$$

$$W \propto \exp\left[-\frac{\sum_i \Delta Y_i \Delta y_i}{2kT}\right] \tag{11}$$

上式是系统热力学量涨落的最普遍的表示式。以下用它讨论热力学量的涨落和涨落间的关联。

如果选用 y_i 和 Y_j(Y_j 表示除了 Y_i 以外的所有广义力 Y，以下均如此表示)为自变量，由(10)式的全微分特性，可以从(11)式中分解出一个独立因子

$$\exp\left[-\frac{\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{Y_j}(\Delta y_i)^2}{2kT}\right] \tag{12}$$

并由此可求得 y_i 的涨落为

$$\overline{(\Delta y_i)^2} = kT\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_j} \tag{13}$$

以及可得涨落的关联

$$\overline{\Delta y_i \Delta Y_k} = 0 \qquad (k \neq i) \tag{14}$$

同理，如果选用 Y_i 和 y_j(y_j 表示除了 y_i 以外的所有广义坐标 y，以下均如此表示)为自变量，则从(11)式中可以分解出一个独立因子

$$W \propto \exp\left[-\frac{\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{y_j}(\Delta Y_i)^2}{2kT}\right] \tag{15}$$

由此可得 Y_i 的涨落为

$$\overline{(\Delta Y_i)^2} = kT\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{y_j} \tag{16}$$

以及
$$\overline{\Delta Y_i \Delta y_k} = 0 \quad (k \neq i) \tag{17}$$

应用上述结果，通过函数关系，不难求得

$$\overline{\Delta y_i \Delta y_k} = kT\left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_j} \tag{18}$$

$$\overline{\Delta Y_i \Delta Y_k} = kT\left(\frac{\partial Y_k}{\partial y_i}\right)_{y_j} \tag{19}$$

$$\overline{\Delta y_i \Delta Y_k} = kT\left(\frac{\partial Y_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_j} = kT\left(\frac{\partial y_i}{\partial y_k}\right)_{y_j} = kT\delta_{ik} \tag{20}$$

思考题 （1）请用上述普遍结果验证习题 10－1，习题 10－2 及习题 10－3 的结果。

（2）对于顺磁介质系统，$dE = TdS + \mu_0 \mathscr{H} dM$，请用(18)、(19)和(20)式证明

$$\overline{\Delta T \Delta M} = 0 \quad , \quad \overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^2}{C_M} \quad ,$$

$$\overline{(\Delta M)^2} = \frac{kT}{\mu_0}\left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T$$

10－10　证　在均匀恒定的电场 E 作用下，布朗颗粒的朗之万方程为

$$m\frac{dv}{dt} = -\alpha v + eE + F(t) \tag{1}$$

把上式两边对大量粒子取平均值，考虑到稳恒情况有 $\overline{\frac{dv}{dt}} = 0$，且随机力 $F(t)$ 的平均值为零，即 $\overline{F(t)} = 0$，由(1)式得

$$eE = \alpha \bar{v} \tag{2}$$

上式表明，当粒子在电场作用下加速到速度为 $\bar{v}$ 时，粘滞阻力正

好与电场力抵消。式中 $\overline{v}$ 称为漂移速率，由(2)式得

$$\overline{v} = \frac{eE}{\alpha} \tag{3}$$

所以迁移率 μ 由下式给出

$$\mu = \frac{\overline{v}}{E} = \frac{e}{\alpha} \tag{4}$$

另一方面，已知粒子的扩散系数为

$$D = \frac{kT}{\alpha} \tag{5}$$

由(4)式和(5)式，可以求得迁移率 μ 与扩散系数 D 的关系为

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT} \tag{6}$$

上式称为爱因斯坦关系。

10－11　解　按能量均分定理

$$\sqrt{\overline{\varphi^2}} = \sqrt{kT/A} = \sqrt{1.38 \times 10^{-23} \times 300/10^{-13}}$$

$$\approx 2 \times 10^{-4}\,\text{rad}$$

如果光源和读尺距离反射镜 1m，亮点的方均根偏离将为 $4\times10^{-4}\,m = 0.4\text{mm}$。这是实验能观察到的。

反射镜的布朗运动使仪器的灵敏度受到限制。当我们利用反射镜的偏转来测量某一物理量时，如果这物理量所引起的反射镜的偏转与因反射镜的布朗运动而引起的偏转具有相同的数量级，则在一次测量中，我们就不能区别所记录的偏转是热运动引起的内禀偏转还是外部作用引起的受迫偏转。

当然，我们可以通过多次测量来提高仪器的灵敏度。这是因为，当不存在外力矩时，反射镜由于布朗运动的平均偏转应等于零；而存在外力矩时，反射镜将在某个新位置附近涨落，它的平均偏转将不等于零。这样，通过多次测量就可以求出新的平衡位置，从而确定所测物理量的数值。

第十一章　非平衡态的统计理论

11.1　气体分子碰撞频率

碰撞频率是单位时间内气体分子平均碰撞的次数。在两种不同粒子组成的系统中，若相碰的两种分子的质量分别为 m_1 和 m_2，直径为 d_1 和 d_2，数密度为 n_1 和 n_2。在平衡态下，一个质量为 m_1 的分子与质量为 m_2 的分子每秒碰撞的平均次数为

$$\overline{\Theta_{12}} = \pi n_2 d_{12}^2 \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^{1/2} \overline{v_1} \qquad (11-1)$$

式中 $\overline{v_1} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}}$ 是一个质量为 m_1 的分子的平均速率，$d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$。

在只有一种分子的情形下，$m_1 = m_2 = m$，$d_{12} = d$，$n_2 = n$，$\overline{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$，则得

$$\overline{\Theta} = \sqrt{2}\pi n d^2 \overline{v} \qquad (11-2)$$

气体分子的平均自由程定义为 $\overline{l} = \frac{\overline{v}}{\overline{\Theta}}$，由(11－2)式得

$$\overline{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2} \qquad (11-3)$$

11.2　玻耳兹曼积分微分方程

研究非平衡的问题需要对分子间相互作用过程进行详细分

析,求出非平衡态分布函数,然后求微观量的统计平均值。所以非平衡态理论的基本问题是确定非平衡态的分布函数 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)$。

设我们讨论的是经典稀薄气体。由于分子间相互作用的短程性,分子在绝大部分时间内是作自由飞行,这叫漂移运动,只在极短的时间里才发生相互碰撞。所以 f 的变化,可以归结为漂移运动和碰撞这两种作用结果的累加,可把$\frac{\partial f}{\partial t}$表示为漂移项$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d$ 和碰撞项$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$ 之和:

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d+\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c \tag{11-4}$$

式中漂移项

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d=-\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}-\boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}$$

$$=-\left[v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}+Z\frac{\partial f}{\partial v_z}\right] \tag{11-5}$$

其中 $\boldsymbol{F}(X,Y,Z)$是外场力产生的加速度。

在分子混沌性假设、刚球模型和偏离平衡态不远的条件下,(11-4)式中的碰撞项为

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c=\iint(f_1'f'-f_1f)\mathrm{d}\omega_1 d_{12}^2 v_r\cos\theta\mathrm{d}\Omega \tag{11-6}$$

把(11-5)式和(11-6)式代入(11-4)式,就得玻耳兹曼积分微分方程:

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}+\boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}=\iint(f_1'f'-f_1f)\mathrm{d}\omega_1 d_{12}^2 v_r\cos\theta\mathrm{d}\Omega \tag{11-4'}$$

11.3 玻耳兹曼方程的弛豫时间近似

分子的碰撞使得系统由非平衡态过渡到平衡态。若 $f^{(0)}$是平

衡态(局域平衡)分布函数,f 为偏离平衡态的分布函数,则由于碰撞,在时间 τ_0 内 f 趋向于 $f^{(0)}$,τ_0 称为弛豫时间(它一般为速度的函数)。如果这种偏离不太大,则由于碰撞导致的分布函数的变化率可以近似地表示为

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \tag{11-7}$$

将(11－7)式和(11－5)式代入(11－4)式,可得弛豫时间近似下的玻耳兹曼方程为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \tag{11-8}$$

对于稳恒的状态,$\frac{\partial f}{\partial t} = 0$,由上式得

$$\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \tag{11-9}$$

上述方程是把弛豫时间作为一个特征量的线性方程,是便于求解的,由它可以讨论气体内部的输运过程。

11.4 H 定理

玻耳兹曼引进了分布函数 f 的一个泛函(H 函数):

$$H = \iint f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) \ln f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) \mathrm{d}\tau \mathrm{d}\omega \tag{11-10}$$

当 f 随 t 改变时,H 亦随 t 变化。利用玻耳兹曼方程(11－4′)可以证明,H 函数的时间变化率有如下性质

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} \leqslant 0 \tag{11-11}$$

其中等号当且仅当

$$ff_1 = f'f_1' \tag{11-12}$$

时才能实现。(11－11)式称为 H 定理。它表明系统状态的变化总是趋向 H 减小的方向。因此 H 的变化成为趋向平衡态的一个

标志：当 H 为极小时则标志达到平衡态。

11.5 细致平衡原理和平衡态的分布函数

H 定理表明，系统达到平衡时分布函数必然满足条件

$$f_1 f_2 = f_1' f_2' \tag{11-13}$$

这时元碰撞数与元反碰撞数正好相等而抵消。这种一个元过程与其相应的元反过程相抵消而保持的平衡称为细致平衡。

若细致平衡被满足，则系统必然达到平衡态；反之，H 定理证明，系统达到平衡态时，细致平衡条件也一定满足，这就是细致平衡原理。

对于处于平衡态的费米气体和玻色气体，细致平衡条件为

$$f_k f_l (1 \pm f_i)(1 \pm f_j) = f_i f_j (1 \pm f_k)(1 \pm f_l) \tag{11-14}$$

其中上面的符号对应于玻色系统，下面的符号对应于费米系统。(11－13)式和(11－14)式可以合并写成

$$f_k f_l (1 - a f_i)(1 - a f_j) = f_i f_j (1 - a f_k)(1 - a f_l) \tag{11-15}$$

式中 $a=0$ 对应于经典理想气体；$a=-1$ 对应于玻色气体；$a=+1$ 对应于费米气体。由(11－15)式可以求得理想气体的分布函数(习题 11－11)

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} + a} \quad , \quad a = \begin{cases} 0, \text{M－B 分布} \\ -1, \text{B－E 分布} \\ +1, \text{F－D 分布} \end{cases} \tag{11-16}$$

第十一章　习题

11－1　设有一个圆柱形容器，半径为 R，高为 L，以角速度 ω 绕其轴线转动。容器内有一同轴的圆柱体，半径为 $R-\delta$，$(\delta \ll R)$，高为 L，用扭丝固定。两圆柱间充有气体。试证明，扭丝所受的力矩 G 为

$$G = 2\pi R^3 L\eta\,\omega/\delta$$

由力矩 G 可以测得气体的粘滞系数。

11－2　设粒子的质量为 m，带有电荷量 e，在平衡态下遵从麦克斯韦分布。试根据耳兹曼方程的弛豫时间近似证明，在弱电场下的电导率可以表为

$$\sigma = \frac{ne^2}{m}\bar{\tau}_0$$

其中 n 是粒子的数密度，$\bar{\tau}_0$ 是弛豫时间的某种平均值。

11－3　对于半导体中的传导电子，由于电子的数密度很低，经典统计适用。电子的能量为 $\epsilon = \frac{1}{2m^*}p^2$，$m^*$ 为有效质量。今设对此系统加一恒定、均匀的弱电场。

(1) 试利用弛豫时间近似，导出电导率 σ 的公式；

(2) 假定弛豫时间 $\tau_0(v) = \frac{A}{v}$，其中 A 为正数，v 为电子速率，试利用(1)的公式，计算电导率 σ(用电子数密度 n，有效质量 m^* 和温度 T 表出)。

11－4　当质量 m_1 和 m_2 的两个分子碰撞时，第一个分子与第二个分子的速度分别为 $\boldsymbol{v}_1$ 和 $\boldsymbol{v}_2$。若取它们的公共质心速度 $\boldsymbol{v}_c$ 和

相对速度 v_r 为独立变量，试证明

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = (m_1 + m_2) v_c^2 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v_r^2$$

和

$$\mathrm{d}\boldsymbol{v}_c \mathrm{d}\boldsymbol{v}_r = \mathrm{d}\boldsymbol{v}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_2$$

11－5 试根据表示式(见[1]，(11.4.10)式，第 415 页)

$$f_1 f_2 \mathrm{d}\omega_1 \mathrm{d}\omega_2 \Lambda \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}t \mathrm{d}\tau$$

计算平衡状态下分子的平均碰撞数 $\overline{\Theta}_{12}$。在上述表示式中令 $\mathrm{d}t = 1, \mathrm{d}\tau = 1$，并用 $\int f_1 \mathrm{d}\omega_1 = n_1$ 去除，即得在单位时间内，一个质量为 m_1 的分子被质量为 m_2 的分子碰撞的平均次数 $\overline{\Theta}_{12}$ 为

$$\overline{\Theta}_{12} = \frac{1}{n_1} \iint f_1 f_2 d_{12}^2 v_r \cos\theta \mathrm{d}\omega_1 \mathrm{d}\omega_2 \mathrm{d}\Omega$$

在平衡态下

$$f_1 = n_1 \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-\frac{m_1 v_1^2}{2kT}} \quad , \quad f_2 = n_2 \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-\frac{m_2 v_2^2}{2kT}}$$

并注意

$$\int \cos\theta \mathrm{d}\Omega = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta \mathrm{d}\theta = \pi$$

提示：引入质心坐标 v_c 和相对坐标 v_r，将积分化为对 $\mathrm{d}\boldsymbol{v}_c$ 和 $\mathrm{d}\boldsymbol{v}_r$ 的积分，注意

$$\mathrm{d}\boldsymbol{v}_c \mathrm{d}\boldsymbol{v}_r = \mathrm{d}\boldsymbol{v}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 = \mathrm{d}\omega_1 \mathrm{d}\omega_2$$

11－6 如果气体中有两种分子，试证明一个第一种分子每秒平均碰撞数为

$$\overline{\Theta}_1 = \overline{\Theta}_{11} + \overline{\Theta}_{12}$$

$$= 4 n_1 d_1^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m_1}} + 2 n_2 d_{12}^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_1}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^{1/2}$$

当第一种分子是电子而第二种分子是普通的分子或离子时，$d_1 \sim 10^{-13}\mathrm{cm}, d_2 \sim 10^{-8}\mathrm{cm}$，故 $\overline{\Theta}_{11} \ll \overline{\Theta}_{12}$，同时 $m_1 \ll m_2$，试证明

$$\overline{\Theta}_1 \approx \overline{\Theta}_{12} \approx n_2 d_2^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{2 m_1}}$$

11－7 被吸附的气体分子在表面上作二维运动，试写出二维气体的玻氏积分微分方程。

11－8 镀在绝缘体表面上很薄的银膜可看做二维导体，当外加一稳定弱电场时将产生电流。请用弛豫时间近似求此薄膜的电导率 σ，σ 可用平均弛豫时间 τ_F 及单位面积上的自由电子数 n 表示。

11－9 试根据 H 函数的定义

$$H = \iint f \ln f \mathrm{d}\tau \mathrm{d}\omega$$

证明，在平衡状态下单原子分子气体的 H 为

$$H = N\left[\ln n + \frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi k T} - \frac{3}{2}\right]$$

将这一结果与单原子分子理想气体的熵比较，证明

$$S = -kH + Nk\left[1 + \ln\left(\frac{m}{h}\right)^3\right]$$

11－10 试证明，在总粒子数、总能量和总动量不变的条件下，使 H 函数为极小的分布是带有整体运动的麦克斯韦速度分布律。

11－11 量子理想气体的细致平衡条件可以表示为

$$f_i f_j (1 - a f_k)(1 - a f_l) = f_k f_l (1 - a f_i)(1 - a f_j)$$

式中 $a=0$ 对应于 M－B 分布；$a=-1$ 对应于 B－E 分布，$a=+1$ 对应于 F－D 分布。

试由细致平衡原理导出量子理想气体的分布函数。

11－12 设 v_0 表示系统的宏观运动速度，v 表示系统中分子的热运动速度。现已知

$$\boldsymbol{v} \cdot \nabla(\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{v}_0) = 0$$

试证

$$\frac{\partial v_{0x}}{\partial x} = \frac{\partial v_{0y}}{\partial y} = \frac{\partial v_{0z}}{\partial z} = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial v_{0y}}{\partial z}+\frac{\partial v_{0z}}{\partial y}=\frac{\partial v_{0z}}{\partial x}+\frac{\partial v_{0x}}{\partial z}=\frac{\partial v_{0x}}{\partial y}+\frac{\partial v_{0y}}{\partial x}=0 \qquad (2)$$

11－13　证明上题所导出的方程(2)的解是

$$v_0 = a + \omega \times r$$

其中 a 和 ω 是常矢量。

提示:先证明 $\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y^2}=\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y\partial z}=\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z^2}=0$

第十一章　习题解答

11－1　证　当外圆筒以角速度 ω 转动时,带动气体转动,再带动内圆柱体转动(通过气体的内摩擦)。内圆柱体转动某一角度后,与扭丝产生的力矩 G 达到平衡。

外圆柱形容器内壁处的气体速度为 $v_1=\omega R$,内圆柱体外壁处的气体速度 $v_2=0$,所以两圆柱间气体的速度梯度为

$$\frac{v_1-v_2}{\delta}=\frac{v_1}{\delta}=\frac{\omega R}{\delta} \qquad (1)$$

由于内摩擦,内圆柱体单位面积上受到的力是

$$P=\eta\frac{v_1-v_2}{\delta}=\eta\frac{\omega R}{\delta} \qquad (2)$$

内圆柱体的表面积是 $2\pi(R-\delta)L$,故内圆柱外壁受到的总力为

$$2\pi(R-\delta)L\times\eta\frac{\omega R}{\delta} \qquad (3)$$

而扭丝受到的力矩为

$$G=2\pi(R-\delta)L\times\eta\frac{\omega R}{\delta}\times(R-\delta)\approx 2\pi R^3\eta\omega L/\delta \qquad (4)$$

11－2　解　玻耳兹曼方程的弛豫时间近似为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z}$$

$$= - \frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \tag{1}$$

式中 $f^{(0)}$ 是平衡态下的麦克斯韦速度分布律

$$f^{(0)} = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[- \frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] \tag{2}$$

假设在 z 方向存在一个恒定而均匀的弱电场 E_z，则电流密度 J_z 与电场强度 E_z 成正比

$$J_z = \sigma E_z \tag{3}$$

上式称为欧姆定律，σ 为电导率。

由题意知，电场是恒定的均匀的，电流是稳恒的，$\frac{\partial f}{\partial t} = 0$；且 f 与 x，y 和 z 无关，即 $\frac{\partial f}{\partial x} = 0, \frac{\partial f}{\partial y} = 0, \frac{\partial f}{\partial z} = 0$。带电粒子受到的电场力为 $X = Y = 0, Z = eE_z$。把这些条件代入(1)式，得

$$\frac{eE_z}{m} \frac{\partial f}{\partial v_z} = - \frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \tag{4}$$

由于电场很弱，f 与 $f^{(0)}$ 的偏离很小，由(4)式可得

$$f = f^{(0)} - \frac{eE_z}{m}\tau_0 \frac{\partial f}{\partial v_z} \approx f^{(0)} - \frac{eE_z}{m}\tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \tag{5}$$

将上述 f 的表示式代入电流密度公式

$$J_z = \iiint ev_z f \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$$

$$= \iiint ev_z \left[f^{(0)} - \frac{eE_z}{m}\tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \right] \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$$

$$= - \iiint ev_z \left(\tau_0 \frac{eE_z}{m} \right) \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z \tag{6}$$

由(2)式可知 $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} = f^{(0)}\left(- \frac{m}{kT} v_z \right)$，所以由(6)式得

$$J_z = \frac{e^2 E_z}{m}\bar{\tau}_0 \frac{m}{kT}\iiint v_z^2 f^{(0)}\,\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

$$= \frac{e^2 E_z}{m}\bar{\tau}_0 \frac{m}{kT}\bar{v_z^2}n = \frac{1}{3}\frac{e^2\bar{\tau}_0 n}{kT}\overline{v^2}E_z \tag{7}$$

由于 $\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$，所以

$$J_z = \frac{e^2 n\bar{\tau}_0}{m}E_z \tag{8}$$

将(8)式和(3)式比较，可知电导率 σ 为

$$\sigma = \frac{ne^2\bar{\tau}_0}{m} \tag{9}$$

在(7)式中，我们已将 τ_0 取出积分号外，这意味着 $\bar{\tau}_0$ 是弛豫时间的某种平均值。

11－3 解 在弛豫时间近似下，玻耳兹曼方程为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \tag{1}$$

式中 τ_0 是弛豫时间，$f^{(0)}$ 是平衡态分布函数，在题设经典统计适用的条件下，$f^{(0)}$ 是麦氏速度分布函数

$$f^{(0)} = n\left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-\frac{m^* v^2}{2kT}} \tag{2}$$

设在 z 方向加上一恒定、均匀的弱电场，则电流是稳恒的，$\frac{\partial f}{\partial t}=0$；电子数密度是均匀的，$\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}=0$；电子受到的电场力为 $m^* Z = -eE_z$，$X=0$，$Y=0$，这时方程(1)简化为

$$-\frac{eE_z}{m^*}\frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \tag{3}$$

由于所加的是弱电场，f 与 $f^{(0)}$ 相差很小，由(3)式可得

$$f = f^{(0)} + \frac{eE_z}{m^*}\tau_0\frac{\partial f}{\partial v_z}$$

$$\approx f^{(0)} + \frac{eE_z}{m^*}\tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \tag{4}$$

将上式代入电流密度公式,得

$$J_z = (-e)\iiint v_z f \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$$

$$= (-e)\iiint v_z \left[f^{(0)} + \tau_0 \frac{eE_z}{m^*} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \right] \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$$

$$= -\frac{e^2 E_z}{m^*} \iiint \tau_0 v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z \tag{5}$$

由(2)式可得$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} = f^{(0)}\left(-\frac{m^*}{kT}v_z\right)$,所以

$$J_z = \frac{e^2 E_z}{m^*}\left(\frac{m^*}{kT}\right) \iiint \tau_0 v_z^2 f^{(0)} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$$

$$= \frac{1}{3}\frac{e^2 E_z}{kT} \iiint \tau_0 v^2 f^{(0)} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z \tag{6}$$

(1) 将(6)式与电流密度公式 $J_z = \sigma E_z$ 比较,可知

$$\sigma = \frac{e^2}{3kT} \iiint \tau_0 v^2 f^{(0)} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z \tag{7}$$

(2) 当弛豫时间 $\tau_0(v) = \frac{A}{v}$时,由(7)式得

$$\sigma = \frac{e^2 A}{3kT} \iiint v f^{(0)} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z = \frac{e^2 A}{3kT} n\bar{v} \tag{8}$$

其中 n 是电子数密度,$\bar{v}$ 是电子的平均速率 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^*}}$,所以

$$\sigma = \frac{ne^2 A}{3kT}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m^*}} = \frac{4nAe^2}{3\sqrt{2\pi m^* kT}} \tag{9}$$

思考题 若弛豫时间 $\tau_0(v) = Av^s$ ($A>0, s>-7$,为常数),试求电导率 σ。

(答:$\sigma = \frac{ne^2}{m^*}A\left(\frac{2kT}{m^*}\right)^{\frac{s}{2}}\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\Gamma\left(\frac{s+5}{2}\right)$)

11－4　解　因为

$$(m_1 + m_2)\boldsymbol{v}_c = m_1\boldsymbol{v}_1 + m_2\boldsymbol{v}_2 \tag{1}$$

$$\boldsymbol{v}_r = \boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1 \tag{2}$$

将(2)式平方乘上 $m_1 m_2$ 后，再与(1)式的平方相加，得

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = (m_1 + m_2)v_c^2 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v_r^2 \tag{3}$$

同时，从$(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2)$变换到$(\boldsymbol{v}_c, \boldsymbol{v}_r)$时

$$\mathrm{d}\boldsymbol{v}_c \mathrm{d}\boldsymbol{v}_r = |J| \mathrm{d}\boldsymbol{v}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 \tag{4}$$

其中　　$$|J| = \frac{\partial(v_{cx}, v_{cy}, v_{cz}, v_{rx}, v_{ry}, v_{rz})}{\partial(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})}$$

由(1)式和(2)式，得

$$|J| = \begin{vmatrix} \frac{m_1}{m_1+m_2} & 0 & 0 & \frac{m_2}{m_1+m_2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{m_1}{m_1+m_2} & 0 & 0 & \frac{m_2}{m_1+m_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m_1}{m_1+m_2} & 0 & 0 & \frac{m_2}{m_1+m_2} \\ -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= \frac{m_1^3 + 3m_1^2 m_2 + 3m_1 m_2^2 + m_2^3}{(m_1 + m_2)^3} = 1 \tag{5}$$

将(5)式代入(4)式，得

$$\mathrm{d}\boldsymbol{v}_c \mathrm{d}\boldsymbol{v}_r = \mathrm{d}\boldsymbol{v}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{v}_2 \tag{6}$$

11－5　解　已知

$$\overline{\Theta}_{12} = \frac{1}{n_1}\iint f_1 f_2 d_{12}^2 v_r \cos\theta \mathrm{d}\omega_1 \mathrm{d}\omega_2 \mathrm{d}\Omega \tag{1}$$

其中

$$f_1 f_2 = n_1 n_2 \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2}{2kT}} \tag{2}$$

引入质心速度 v_c 和相对速度 v_r

$$v_c = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \quad , \quad v_r = v_2 - v_1 \tag{3}$$

则由上题(6)式和(3)式得

$$dv_c dv_r = dv_1 dv_2 = d\omega_1 d\omega_2 \tag{4}$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} M v_c^2 + \frac{1}{2} \mu v_r^2 \tag{5}$$

其中

$$M = m_1 + m_2 \quad , \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{6}$$

将(2)式代入(1)式,并利用(4)式和(5)式,完成对 $d\Omega$ 的积分得

$$\overline{\Theta}_{12} = n_2 \pi d_{12}^2 \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int e^{-\frac{Mv_c^2}{2kT}} dv_c \int v_r e^{-\frac{\mu v_r^2}{2kT}} dv_r \tag{7}$$

由于

$$\int e^{-\frac{Mv_c^2}{2kT}} dv_r = 4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{Mv_c^2}{2kT}} v_c^2 dv_c = 4\pi \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m_1 + m_2}\right)^{3/2} \tag{8}$$

$$\int e^{-\frac{\mu v_r^2}{2kT}} v_r dv_r = 4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{\mu v_r^2}{2kT}} v_r^3 dv_r = 4\pi \frac{1}{2} (2kT)^2 \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}\right)^2 \tag{9}$$

将(8)式和(9)式代入(7)式,得

$$\overline{\Theta}_{12} = 2n_2 d_{12}^2 \sqrt{2\pi kT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)} = \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^{1/2} \pi d_{12}^2 n_2 \overline{v}_1 \tag{10}$$

式中 $\overline{v}_1 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}}$ 是第一种分子的平均速率。

讨论 (1) 如果气体中只有一种分子,则由(10)式可得一个分子在单位时间的平均碰撞数为

$$\overline{\Theta} = \sqrt{2}\pi n d^2 \overline{v}$$

(2) 如果气体中有两种分子,一个第一种分子平均碰撞数为

$$\overline{\Theta}_1 = \overline{\Theta}_{11} + \overline{\Theta}_{12} = 4n_1 d_1^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m_1}} + 2n_2 d_{12}^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_1}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^{1/2}$$

11-6 **证** 由上题的结果(10)式知,单位时间内,一个质量 m_1 的分子被质量为 m_2 的分子碰撞的平均次数 $\overline{\Theta}_{12}$ 为

$$\overline{\Theta}_{12} = \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^{1/2} \pi n_2 d_{12}^2 \overline{v}_1 \tag{1}$$

式中 $\overline{v}_1 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}}$ 是一个质量为 m_1 的分子的平均速率。同样,由(10)式可得一个质量为 m_1 的分子与同种分子在 1 秒内碰撞数的平均值为

$$\overline{\Theta}_{11} = \sqrt{2}\pi n_1 d_1^2 \overline{v}_1 = 4n_1 d_1^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m_1}} \tag{2}$$

所以,一个第一种分子每秒平均碰撞数为

$$\overline{\Theta}_1 = \overline{\Theta}_{11} + \overline{\Theta}_{12}$$

$$= 4n_1 d_1^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m_1}} + 2n_2 d_{12}^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_1}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^{1/2} \tag{3}$$

当第一种分子是电子,而第二种分子是普通分子或离子时,则 $d_1 \ll d_2$, $d_{12} \approx \frac{1}{2} d_2$, $\overline{\Theta}_{11} \ll \overline{\Theta}_{12}$,同时 $m_1 \ll m_2$,由(3)式得

$$\overline{\Theta}_1 \approx \overline{\Theta}_{12} \approx n_2 d_2^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{2m_1}} \tag{4}$$

11-7 **解** 二维气体的玻氏积分微分方程可以仿照三维气

体玻氏积分微分方程的结果写出。

分布函数 f 的时间变化率为

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d+\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c \tag{1}$$

式中 $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d$ 是分布函数 f 的漂移变化率，$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$ 是分布函数 f 的碰撞变化率。

在二维情况下，漂移变化率为

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d=-\left(v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}\right) \tag{2}$$

分布函数 f 的碰撞变化率为

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c=\iint(f'_1f'-f_1f)\mathrm{d}\omega_1 d_0^2 v_r\cos\theta\mathrm{d}\theta \tag{3}$$

式中 $d\omega_1=dv_{1x}dv_{1y}$，d_0 是分子的直径。

将(2)、(3)式代入(1)式，得

$$\frac{\partial f}{\partial t}+v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}$$

$$=\iint(f'_1f'-f_1f)\mathrm{d}\omega_1 d_0^2 v_r\cos\theta\mathrm{d}\theta \tag{4}$$

11－8 解 在二维情形下，玻耳兹曼方程的弛豫时间近似为

$$\frac{\partial f}{\partial t}+v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0} \tag{1}$$

式中 τ_0 是弛豫时间，$f^{(0)}$ 是平衡分布函数，即费米分布函数。

以 f 表示单位面积内、动量为 p 的一个量子态中的平均粒子数，则在单位面积内，在速度间隔 $\mathrm{d}\omega=\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y$ 内的平均电子数为

$$f\frac{2m^2}{h^2}\mathrm{d}\omega \tag{2}$$

单位面积内的电子总数为(数密度)

$$n=\int f\frac{2m^2}{h^2}\mathrm{d}\omega \tag{3}$$

设在 x 方向上加上一稳定、均匀的弱电场 E_x，在稳定性和均匀性的条件下，(1)式简化为

$$-\frac{eE_x}{m}\frac{\partial f}{\partial v_x}=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0} \tag{4}$$

在弱电场情况下，f 与 $f^{(0)}$ 偏离很小，由(4)式得

$$f\approx f^{(0)}+\frac{eE_x}{m}\tau_0\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_x} \tag{5}$$

将上式代入电流密度公式，得

$$\begin{aligned}J_x&=(-e)\int fv_x\frac{2m^2}{h^2}\mathrm{d}\omega\\&=(-e)\int v_x\left[f^{(0)}+\frac{eE_x}{m}\tau_0\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_x}\right]\frac{2m^2}{h^2}\mathrm{d}\omega\\&=(-e)\int v_x\frac{eE_x}{m}\tau_0\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_x}\frac{2m^2}{h^2}\mathrm{d}\omega\end{aligned}$$

$$\approx-\frac{e^2E_x}{m}\tau_F\int v_x\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_x}\frac{2m^2}{h^2}\mathrm{d}\omega \tag{6}$$

其中，考虑到费米分布 $f^{(0)}$ 的特征，仅在费米面附近 $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_x}$ 才不为零，这意味着仅分布在费米面附近的电子才对电导有贡献，因此在(6)式中已令弛豫时间 τ_0 等于费米处的 τ_F 值，并移出积分号外。利用分部积分

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}v_x\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_x}\mathrm{d}v_x&=v_xf^{(0)}\Big|_{-\infty}^{\infty}-\int_{-\infty}^{\infty}f^{(0)}\mathrm{d}v_x\\&=-\int_{-\infty}^{\infty}f^{(0)}\mathrm{d}v_x\end{aligned} \tag{7}$$

将(7)式代入(6)式，得

$$J_x=\frac{e^2E_x}{m}\tau_F\int f^{(0)}\frac{2m^2}{h^2}\mathrm{d}\omega=\frac{ne^2\tau_F}{m}E_x \tag{8}$$

所以

$$\sigma=\frac{ne^2\tau_F}{m} \tag{9}$$

11－9　证　在平衡态下，由麦克斯韦速度分布律

$$f = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] \qquad (1)$$

可得单原子分子理想气体的 H 为

$$H = \iint f\ln f\,\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$$

$$= \iint f\left[\ln n + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{m}{2\pi kT}\right) - \frac{mv^2}{2kT}\right]\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega$$

$$= N\ln n + \frac{3}{2}N\ln\left(\frac{m}{2\pi kT}\right) - N\frac{m}{2kT}\overline{v^2}$$

$$= N\left[\ln n + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{m}{2\pi kT}\right) - \frac{3}{2}\right] \qquad (2)$$

$\therefore$　$-kH + Nk\left[1 + \ln\left(\frac{m}{h}\right)^3\right]$

$$= -Nk\left[\ln n + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{m}{2\pi kT}\right) - \frac{3}{2}\right] + Nk\left[1 + \ln\left(\frac{m}{h}\right)^3\right]$$

$$= \frac{3}{2}Nk\ln T + Nk\ln\frac{V}{N} + Nk\left[\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} + \frac{5}{2}\right]$$

$$= S \qquad (3)$$

即　$S = -kH + Nk\left[1 + \ln\left(\frac{m}{h}\right)^3\right]$　(4)

11－10　解　H 函数的定义是

$$H = \iint f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)\ln f(r,\boldsymbol{v},t)\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega = \iint f\ln f\,\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega \qquad (1)$$

式中 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)$是粒子的速度分布函数。依题意，分布函数 f 要满足条件：

$$N = \iint f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega(\text{粒子数守恒}) \qquad (2)$$

$$U = \iint f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)\left(\frac{1}{2}mv^2\right)\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega(\text{能量守恒}) \qquad (3)$$

$$\left.\begin{aligned} P_x &= \iint f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)(mv_x)\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega \\ P_y &= \iint f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)(mv_y)\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega \\ P_z &= \iint f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)(mv_z)\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega \end{aligned}\right\}\text{动量守恒} \tag{4}\tag{5}\tag{6}$$

式中 N, U, P_x, P_y, P_z 都是恒量。

现在在限制条件(2)—(6)下求 H 的极小值。用拉氏未定乘子法，引入未定乘子 $\alpha, \beta, \gamma_1, \gamma_2$ 和 γ_3，分别乘(2)—(6)式，并与(1)式相加后取变分，令它等于零。

$$\begin{aligned} &\delta(H + \alpha N + \beta U + \gamma_1 P_x + \gamma_2 P_y + \gamma_3 P_z) \\ &= \iint\left[\ln f + 1 + \alpha + \beta\left(\frac{1}{2}mv^2\right) + \gamma_1 mv_x + \gamma_2 mv_y + \gamma_3 m_z\right]\delta f\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\omega \\ &= 0 \end{aligned} \tag{7}$$

由上式得

$$\ln f = -\left[1 + \alpha + \beta\left(\frac{1}{2}mv^2\right) + \gamma_1 mv_x + \gamma_2 mv_y + \gamma_3 mv_z\right] \tag{8}$$

(8)式可以写成

$$f = A\exp\left[-\frac{1}{2}\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \gamma_1 mv_x - \gamma_2 mv_y - \gamma_3 mv_z\right] \tag{9}$$

式中系数 A、β, γ_1、γ_2 和 γ_3 分别由限制条件(2)—(6)式决定。可以把(9)式表示成

$$f = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{m}{2kT}[(v_x - v_{ox})^2 + (v_y - v_{oy})^2 + (v_z - v_{oz})^2]\right\} \tag{10}$$

其中 n 是分子数密度，T 是温度，v_{ox}, v_{oy}, v_{oz} 是系统整体运动速度 v_0 在 x, y 和 z 方向的分量：

$$\overline{v_x} = v_{ox}, \quad \overline{v_y} = v_{oy}, \quad \overline{v_z} = v_{oz} \tag{11}$$

(10)式中的五个常数 n, T, v_{ox}, v_{oy} 和 v_{oz}，与(9)式中五个常数 $A, \beta, \gamma_1, \gamma_2$ 和 γ_3 之间的关系，请读者自行确定。

讨论 (1) 若气体以恒定的速度 v_{oz} 沿 z 方向作整体运动($v_{ox} = v_{oy} = 0$)，则在平衡态下的气体速度分布律为

$$f = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m}{2kT}[v_x^2 + v_y^2 + (v_z - v_{oz})^2]\right\} \tag{12}$$

请将上述结果与习题 7－14 的结果进行比较。

(2) 若气体在整体上静止，$v_{ox} = v_{oy} = v_{oz} = 0$，则由(10)式得麦克斯韦速度分布律

$$f = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} \tag{13}$$

这是我们所熟知的结果。

(3) (9)式是由 $\delta H = 0$ 得到的(极值)，可以证明它对应于 H 的极小值。因为

$$\delta H = \iint (1 + \ln f) \mathrm{d}\tau \mathrm{d}\omega \delta f$$

$$\delta^2 H = \iint \frac{1}{f} (\delta f)^2 \mathrm{d}\tau \mathrm{d}\omega > 0$$

11－11 解 已知细致平衡条件为

$$f_i f_j (1 - a f_k)(1 - a f_l) = f_k f_l (1 - a f_i)(1 - a f_j) \tag{1}$$

将上式两边除以 $f_i f_j f_k f_l$，得

$$\left(\frac{1}{f_k} - a\right)\left(\frac{1}{f_l} - a\right) = \left(\frac{1}{f_i} - a\right)\left(\frac{1}{f_j} - a\right) \tag{2}$$

令

$$\omega_i \equiv \frac{1}{f_i} - a, \quad \omega_j \equiv \frac{1}{f_j} - a, \tag{3}$$

$$\omega_k \equiv \frac{1}{f_k} - a, \quad \omega_l \equiv \frac{1}{f_l} - a$$

则(2)式变为

$$\omega_k \omega_l = \omega_i \omega_j \tag{4}$$

根据跃迁过程中的能量守恒定律

$$\epsilon_i + \epsilon_j = \epsilon_k + \epsilon_l \tag{5}$$

(4)式可表示为

$$\omega(\epsilon_i)\omega(\epsilon_j) = \omega(\epsilon_k)\omega(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_k) \tag{6}$$

或 $$\ln\omega(\epsilon_i) + \ln\omega(\epsilon_j) = \ln\omega(\epsilon_k) + \ln\omega(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_k) \tag{7}$$

将(7)式分别对 ϵ_i 和 ϵ_j 求导,得

$$\frac{1}{\omega(\epsilon_i)}\frac{\partial\omega(\epsilon_i)}{\partial\epsilon_i} = \frac{1}{\omega(\epsilon_i + \epsilon_j - \omega_k)}\frac{\partial\omega(\epsilon_i + \epsilon_j - \omega_k)}{\partial(\epsilon_i + \epsilon_j - \omega_k)} \tag{8}$$

$$\frac{1}{\omega(\epsilon_j)}\frac{\partial\omega(\epsilon_j)}{\partial\epsilon_j} = \frac{1}{\omega(\epsilon_i + \epsilon_j - \omega_k)}\frac{\partial\omega(\epsilon_i + \epsilon_j - \omega_k)}{\partial(\epsilon_i + \epsilon_j - \omega_k)} \tag{9}$$

比较(8)式和(9)式,得

$$\frac{1}{\omega(\epsilon_i)}\frac{\partial\omega(\epsilon_i)}{\partial\epsilon_i} = \frac{1}{\omega(\epsilon_j)}\frac{\partial\omega(\epsilon_j)}{\partial\epsilon_j} = \beta \tag{10}$$

式中 β 是一个与 ϵ_i 和 ϵ_j 无关的恒量,积分(10)式,得

$$\ln\omega(\epsilon_i) = \alpha + \beta\epsilon_i \tag{11}$$

或 $$\omega(\epsilon_i) = e^{\alpha+\beta\epsilon_i} \tag{12}$$

式中 α 是一个积分常数。将(12)式代人(3)式,得

$$f(\epsilon_i) = \frac{1}{\omega(\epsilon_i) + a} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} + a} \tag{13}$$

或一般地有

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon} + a}\quad,\quad a = \begin{cases} 0, \text{M}-\text{B}\text{分布} \\ +1, \text{F}-\text{D}\text{分布} \\ -1, \text{B}-\text{E}\text{分布} \end{cases} \tag{14}$$

(11)式也可以这样求得:由(7)式知,$\ln\omega$ 是跃迁过程中的的一个守恒量,根据跃迁过程中粒子数守恒和能量守恒可知,方程(7)的特解是

$$\ln\omega = 1,\epsilon \tag{15}$$

由于方程(7)是关于 $\ln\omega$ 的线性方程,它的一般解是特解的线性组合:

$$\ln\omega = \alpha + \beta\epsilon$$

把上式代入(3)式,即得(14)式。

说明:关于量子理想气体细致平衡原理的详细讨论可参阅:

R. C. Tolman, The principles of statistical mechanics §100, §102.

11-12 解 已知

$$\boldsymbol{v}\cdot\nabla(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}_0)$$

$$= v_x\frac{\partial}{\partial x}(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}_0) + v_y\frac{\partial}{\partial y}(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}_0) + v_z\frac{\partial}{\partial z}(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}_0) = 0$$

注意到

$$(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}_0) = v_x v_{ox} + v_y v_{oy} + v_z v_{oz}$$

及坐标和速度的独立性,可得

$$\boldsymbol{v}\cdot\nabla(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}_0)$$

$$= v_x\frac{\partial}{\partial x}(v_x v_{ox} + v_y v_{oy} + v_z v_{oz})$$

$$+ v_y\frac{\partial}{\partial y}(v_x v_{ox} + v_y v_{oy} + v_z v_{oz})$$

$$+ v_z\frac{\partial}{\partial z}(v_x v_{ox} + v_y v_{oy} + v_z v_{oz})$$

$$= v_x^2\frac{\partial v_{ox}}{\partial x} + v_x v_y\frac{\partial v_{oy}}{\partial x} + v_x v_z\frac{\partial v_{oz}}{\partial x}$$

$$+ v_y v_x\frac{\partial v_{ox}}{\partial y} + v_y^2\frac{\partial v_{oy}}{\partial y} + v_y v_z\frac{\partial v_{oz}}{\partial y}$$

$$+ v_z v_x\frac{\partial v_{ox}}{\partial z} + v_z v_y\frac{\partial v_{oy}}{\partial z} + v_z^2\frac{\partial v_{oz}}{\partial z}$$

$$= v_x^2 \frac{\partial v_{ox}}{\partial x} + v_y^2 \frac{\partial v_{oy}}{\partial y} + v_z^2 \frac{\partial v_{oz}}{\partial z} + v_x v_y \left(\frac{\partial v_{oy}}{\partial x} + \frac{\partial v_{ox}}{\partial y} \right)$$

$$+ v_y v_z \left(\frac{\partial v_{oz}}{\partial y} + \frac{\partial v_{oy}}{\partial z} \right) + v_z v_x \left(\frac{\partial v_{ox}}{\partial z} + \frac{\partial v_{oz}}{\partial x} \right) = 0$$

由上式得

$$\frac{\partial v_{ox}}{\partial x} = \frac{\partial v_{oy}}{\partial y} = \frac{\partial v_{oz}}{\partial z} = 0 \tag{1}$$

及

$$\frac{\partial v_{oy}}{\partial x} + \frac{\partial v_{ox}}{\partial y} = \frac{\partial v_{oz}}{\partial y} + \frac{\partial v_{oy}}{\partial z} = \frac{\partial v_{ox}}{\partial z} + \frac{\partial v_{oz}}{\partial x} = 0 \tag{2}$$

11－13 证　由上题(1)式和(2)式知

$$\frac{\partial v_{ox}}{\partial x} = \frac{\partial v_{oy}}{\partial y} = \frac{\partial v_{oz}}{\partial z} = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial v_{oy}}{\partial x} + \frac{\partial v_{ox}}{\partial y} = \frac{\partial v_{oz}}{\partial y} + \frac{\partial v_{oy}}{\partial z} = \frac{\partial v_{ox}}{\partial z} + \frac{\partial v_{oz}}{\partial x} = 0 \tag{2}$$

按提示:先证明

$$\frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial z^2} = 0 \tag{3}$$

由(1)式,可得

$$\frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial z \partial x} = \frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial y \partial z} = 0 \tag{4}$$

由(2)式,可得

$$\frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial x^2} = 0 \tag{5}$$

$$\frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial y \partial x} = 0 \tag{6}$$

$$\frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial z \partial y} + \frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial z \partial x} = 0 \tag{7}$$

将(4)式有关的项分别代入(5)、(6)和(7)式,得

$$\frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial z^2} = 0 \quad (8)$$

由(2)式可得

$$\frac{\partial v_{oy}}{\partial x} = -\frac{\partial v_{ox}}{\partial y}, \frac{\partial v_{oz}}{\partial y} = -\frac{\partial v_{oy}}{\partial z}, \frac{\partial v_{ox}}{\partial z} = -\frac{\partial v_{oz}}{\partial x}$$

上式分别对 z, x, y 求导得

$$\frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial x \partial z} = -\frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial z \partial y}, \frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial x \partial y} = -\frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial x \partial z}, \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial y \partial z} = -\frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial y \partial x} \quad (9)$$

将(9)式第一个等式代入(5)式,得

$$\frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial z \partial y} \quad (10)$$

再将上式代入(6)式,得

$$2\frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial z \partial y} = 0 \quad (11)$$

同理可得

$$2\frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial x \partial z} = 0, \quad 2\frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial y \partial x} = 0 \quad (11')$$

由(8)式和(11)式,得到提示的结果

$$\frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 v_{ox}}{\partial z^2} = 0 \quad (12)$$

同理由(8)式和(11′)式可得类似的结果

$$\frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 v_{oy}}{\partial z^2} = 0 \quad (12')$$

$$\frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v_{oz}}{\partial y^2} = 0 \quad (12'')$$

根据(1)式和(12)、(12′)及(12″)式可得出结论

v_{ox}只是 y 和 z 的一次函数,与 x 无关;

v_{oy}只是 x 和 z 的一次函数,与 y 无关;

v_{oz}只是 y 和 x 的一次函数,与 z 无关。

所以可以把它们表示为

$$\begin{aligned} v_{ox} &= m_1 y + n_1 z + a \\ v_{oy} &= m_2 z + n_2 x + b \\ v_{oz} &= m_3 x + n_3 y + c \end{aligned} \tag{13}$$

式中 $m_1, m_2, m_3, n_1, n_2, n_3, a, b, c$ 均为常量。

将(13)式代入(2)式,得

$$m_1 + n_2 = 0, m_2 + n_3 = 0, m_3 + n_1 = 0$$

令 $m_1 = -n_2 = -r, m_2 = -n_3 = -p, m_3 = -n_1 = -q$

由(13)式得

$$\begin{aligned} v_{ox} &= -ry + qz + a \\ v_{oy} &= -pz + rx + b \\ v_{oz} &= -qx + py + c \end{aligned} \tag{14}$$

将(14)式换一种写法,即得

$$\boldsymbol{v}_0 = \boldsymbol{a} + \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r} \tag{15}$$

式中

$$\begin{aligned} \boldsymbol{a} &= \boldsymbol{i}a + \boldsymbol{j}b + \boldsymbol{k}c \\ \boldsymbol{\omega} &= \boldsymbol{i}p + \boldsymbol{j}q + \boldsymbol{k}r \\ \boldsymbol{r} &= \boldsymbol{i}x + \boldsymbol{j}y + \boldsymbol{k}z \\ \boldsymbol{v}_0 &= \boldsymbol{i}v_{ox} + \boldsymbol{j}v_{oy} + \boldsymbol{k}v_{oz} \end{aligned}$$

讨论 (15)式给出的 $\boldsymbol{v}_0$ 相当于具有恒定平动速度和恒定转动角速度的刚体运动,其中 $\boldsymbol{a}$ 为刚体的平动速度,$\boldsymbol{\omega}$ 为转动角速度。这就是说,处在平衡态的气体,其整体运动只可能是具有恒定速度的平动和具有恒定角速度的转动。

附录 A　拉格朗日未定乘子法

拉格朗日未定乘子法是求服从若干约束条件的多变量函数极值点(极大或极小)的一个普遍方法。

设有一个多变量的函数

$$f(x_1, x_2, \cdots, x_n) \qquad (A-1)$$

其中变量的数目为 n。变量 $x_1, x_2, \cdots x_n$ 并不是完全独立的,它们要满足下列约束条件:

$$\varphi_j(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0, \quad j = 1,2,\cdots,m \qquad (A-2)$$

式中 m 是约束方程的数目,约束方程的数目 m 必须小于变量的数目 n,即 $m < n$。

我们要求既满足约束条件又使 f 为极值的变量值。

在函数 $f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$的极值点,必须有

$$\mathrm{d}f = \frac{\partial f}{\partial x_1}\mathrm{d}x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2}\mathrm{d}x_2 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_n}\mathrm{d}x_n = \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial f}{\partial x_i}\mathrm{d}x_i = 0 \qquad (A-3)$$

当然,如果所有变量都是独立的,下面这组 n 个独立的方程

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0, \ i = 1,2,\cdots,n \qquad (A-4)$$

将给出极值条件处的 n 个独立变量的数值。但是,由于变量并非全部独立,方程($A-4$)将不成立,尽管极值点仍然由($A-3$)给出。然而,我们除了有方程($A-3$)外,还有约束方程($A-2$)。求极值点的一个直接的方法是对 m 个变量求解方程($A-2$)式,而将其表示为另外($n-m$)个变量的函数,这个解代入函数 $f(x_1, x_2, \cdots x_n)$,就给出了($n-m$)个独立变量的函数,然后极值可由类

似于方程$(A-3)$的$(n-m)$个方程求出。但这个方法并不实用。求条件极值的一个有用而普遍的方法是用拉格朗日未定乘子法。根据这个方法，首先写出每个约束方程的全微分

$$\mathrm{d}\varphi_j = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}\mathrm{d}x_i = 0, \quad j = 1,2,\cdots,m \qquad (A-5)$$

然后，将上面方程中每个约束方程 $d\varphi_j$ 乘上某个待定乘子 λ_j（拉格朗日待定乘子，有几个约束方程就有几个待定乘子），并加到方程$(A-3)$中去，其结果是

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial x_i}\mathrm{d}x_i + \sum_{j=1}^{m}\left[\lambda_j \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}\right)\mathrm{d}x_i\right] = 0 \qquad (A-6)$$

或者

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} + \lambda_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_1} + \lambda_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_1} + \cdots + \lambda_m \frac{\partial \varphi_m}{\partial x_1}\right)\mathrm{d}x_1$$

$$+ \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} + \lambda_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_2} + \lambda_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_2} + \cdots + \lambda_m \frac{\partial \varphi_m}{\partial x_2}\right)\mathrm{d}x_2$$

$$+ \cdots\cdots$$

$$+ \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} + \lambda_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_n} + \lambda_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_n} + \cdots + \lambda_m \frac{\partial \varphi_m}{\partial x_n}\right)\mathrm{d}x_n = 0 \quad (A-6')$$

我们这样选择 $\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_m$，以使得

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_i} + \lambda_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_i} + \cdots + \lambda_m \frac{\partial \varphi_m}{\partial x_i} = 0 \ (i = 1,2,\cdots,n) \qquad (A-7)$$

$(A-7)$式连同约束方程$(A-2)$

$$\varphi_j(x_1,x_2,\cdots,x_n) = 0 \quad (j = 1,2,\cdots,m) \qquad (A-2)$$

可确定$(n+m)$个未知数：$\overset{*}{x}_1,\overset{*}{x}_2,\cdots,\overset{*}{x}_n,\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_m$，即求出既满足约束条件$(A-2)$又使 f 为极值的一组解。这个方法叫拉格朗日未定乘子法，简称拉氏未定乘子法。

为叙述简便，我们可以这样来表述拉氏未定乘子法：引入 m

个未定乘子$\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_m$,分别与(2)式中的 m 个约束条件相乘,并与函数 f 相加,构成拉格朗日函数

$$L = [f + \lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2 + \cdots + \lambda_m\varphi_m] \qquad (A-8)$$

求函数 L(对 $x_1,x_2,\cdots,x_n$)的微分,并使之为零,得

$$\delta L = \sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda_1\frac{\partial\varphi_1}{\partial x_i} + \lambda_2\frac{\partial\varphi_2}{\partial x_i} + \cdots + \lambda_m\frac{\partial\varphi_m}{\partial x_i}\right]\mathrm{d}x_i = 0 \qquad (A-9)$$

由$(A-9)$式即得$(A-7)$式,连同约束条件$(A-2)$式,可解出$(m+n)$个未知数,$(\overset{*}{x}_1,\overset{*}{x}_2,\cdots,\overset{*}{x}_n,\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_m)$

附录 B　统计物理学中常用的数学公式

1. Γ 函数

Γ 函数的定义为

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty e^{-x} x^{n-1} dx \qquad (n > 0) \qquad (B-1)$$

用分部积分可以证明

$$\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1) \qquad (B-2)$$

当 n 为正整数时有

$$\Gamma(n) = (n-1)! \text{或} \Gamma(n+1) = n! \qquad (B-3)$$

其中　　$\Gamma(1) = 0! = 1$

$\Gamma(2) = 1! = 1$

当 m 为整数时,有

$$\Gamma\left(m+\frac{1}{2}\right) = \left(m-\frac{1}{2}\right)!$$

$$= \left(m-\frac{1}{2}\right)\left(m-\frac{3}{2}\right)\cdots\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \qquad (B-4)$$

其中

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2} \qquad (B-5)$$

2. 黎曼 ζ－函数

$$\zeta(n) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^n} \qquad (n > 1) \qquad (B-6)$$

其中 $\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\approx 2.612$ $\zeta(2)=\frac{\pi^2}{6}\approx 1.645$

$\zeta\left(\frac{5}{2}\right)\approx 1.341$ $\zeta(3)\approx 1.202$

$\zeta\left(\frac{7}{2}\right)\approx 1.127$ $\zeta(4)=\frac{\pi^4}{90}\approx 1.082$

$\zeta(5)\approx 1.037,$ $\zeta(6)\approx 1.017$ $\zeta(7)\approx 1.008$

3. **积分** $I(n)=\int_0^\infty e^{-\lambda x^2}x^n dx$ **(**n **是零或正整数)**

$$(1)\ I(2n)=\int_0^\infty x^{2n}e^{-\lambda x^2}dx=\frac{1}{2\lambda^{n+\frac{1}{2}}}\Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right) \qquad (B-7)$$

$$(2)\ I(2n+1)=\int_0^\infty x^{2n+1}e^{-\lambda x^2}dx=\frac{\Gamma(n+1)}{2\lambda^{n+1}} \qquad (B-7')$$

其中 $I(0)=\frac{\sqrt{\pi}}{2\lambda^{1/2}}$ $I(1)=\frac{1}{2\lambda}$

$I(2)=\frac{\sqrt{\pi}}{4\lambda^{3/2}}$ $I(3)=\frac{1}{2\lambda^2}$

$I(4)=\frac{3\sqrt{\pi}}{8\lambda^{5/2}}$ $I(5)=\frac{1}{\lambda^3}$

$$(3)\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\lambda x^2}x^n dx=\begin{cases}0,\text{当 } n \text{ 为奇数}\\ 2I(n),\text{当 } n \text{ 为偶数}\end{cases} \qquad (B-8)$$

4. **半径为** R **的** n **维球体的体积和表面积**

半径为 R 的 n 维球体的体积是

$$V_n(R)=\int\cdots\int_{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2\leqslant R^2\right)}dx_1\,dx_2\cdots dx_n=C_nR^n \qquad (B-9)$$

式中 $C_n=\pi^{n/2}\Big/\left(\frac{n}{2}\right)!$ $(B-10)$

其中 $$C_1 = 2,\ C_2 = \pi,\ C_3 = \frac{4}{3}\pi$$

n 维球体的表面积为

$$S_n(R) = nC_nR^{n-1} \tag{B-11}$$

5. 特种类型的玻色积分和费米积分($\mu=0$ 或 $\alpha=0$)

$$I_1 = \int_0^\infty \frac{x^{n-1}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = \Gamma(n)\zeta(n) \quad (n > 1) \tag{B-12}$$

$$I_2 = \int_0^\infty \frac{x^{n-1}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x + 1} = \Gamma(n)\zeta(n)[1 - 2^{1-n}] \quad (n > 0) \tag{B-13}$$

6. 强简并情况下的费米积分公式

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty f(\varepsilon)\eta(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \\ &\approx \int_0^\mu \eta(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{b}(kT)^2\eta'(\mu) \\ &+ \frac{7\pi^4}{360}(kT)^4\eta''(\mu) + \cdots \end{aligned} \tag{B-14}$$

附录C　双曲函数

1. 双曲函数的定义式

$$\sinh x = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x}) = \frac{1}{\operatorname{csch} x}$$

$$\cosh x = \frac{1}{2}(e^x + e^{-x}) = \frac{1}{\operatorname{sech} x}$$

$$\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{\sinh x}{\cosh x} = \frac{1}{\coth x}$$

2. 双曲函数的微分

$$\mathrm{d}\sinh x = \cosh x \mathrm{d}x$$

$$\mathrm{d}\cosh x = \sinh x \mathrm{d}x$$

$$\mathrm{d}\tanh x = \operatorname{sech}^2 x \mathrm{d}x$$

3. 双曲函数的幂级数展开式

$$\sinh x = x + \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 + \cdots \qquad [x^2 < \infty]$$

$$\cosh x = 1 + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 + \cdots \qquad [x^2 < \infty]$$

$$\tanh x = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + \cdots \qquad [x^2 < \frac{1}{4}\pi^2]$$

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 + \cdots \qquad [x^2 < \pi^2]$$

$$\operatorname{artanh} x = x + \frac{1}{3}x^3 + \frac{1}{5}x^5 + \cdots \qquad [x^2 < 1]$$

附录 D　常用幂级数展开式

1. $f(x)=f(x_0)+\frac{1}{1!}f'(x_0)(x-x_0)+$

$\frac{1}{2!}f''(x_0)(x-x_0)^2+\cdots$

2. $e^x=1+x+\frac{1}{2!}x^2+\frac{1}{3!}x^3+\cdots$　　$[x^2<\infty]$

3. $\frac{1}{1\pm x}=1\mp x+x^2\mp x^3+\cdots$　　$[x^2<1]$

4. $(1\pm x)^n=1\pm nx+\frac{n(n+1)}{2!}x^2+\cdots+$

$\frac{(\pm)^k n!}{(n-k)!\ k!}x^k+\cdots$　　$[x^2<1]$

5. $(1\pm x)^{-n}=1\mp nx+\frac{n(n+1)}{2!}x^2+\cdots+$

$\frac{(\mp)^k(n+k-1)!}{(n-1)!\ k!}x^k+\cdots$　　$[x^2<1]$

6. $\ln(1+x)=x-\frac{1}{2}x^2+\frac{1}{3}x^3-\frac{1}{4}x^4+\cdots$　　$[-1<x\leqslant 1]$

7. $\ln(1-x)=-\left(x+\frac{1}{2}x^2+\frac{1}{3}x^3+\frac{1}{4}x^4+\cdots\right)$　　$[-1\leqslant x<1]$

附录 E　基本物理常数

真空中光速	$c = 2.998 \times 10^{8}\,\mathrm{m \cdot s^{-1}}$
基本电荷	$e = 1.602 \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$
电子静止质量	$m_e = 9.109 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$
质子静止质量	$m_p = 1.673 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$
普朗克常量	$h = 6.626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$
	$(= 4.136 \times 10^{-15}\,\mathrm{eV \cdot s})$
	$\hbar = \dfrac{h}{2\pi} = 1.055 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$
	$(= 0.658 \times 10^{-15}\,\mathrm{eV \cdot s})$
阿伏伽德罗常量	$N_A = 6.022 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$
洛喜密脱常量	$n_o = 2.688 \times 10^{25}\,\mathrm{m^{-3}}$
摩尔气体常量	$R = 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
玻耳兹曼常量	$k = 1.381 \times 10^{-23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$
	$(= 8.617 \times 10^{-5}\,\mathrm{eV \cdot K^{-1}})$
摩尔体积(理想气体,在 $T = 273.15\mathrm{K}, 1p_n$ 下)	
	$V_0 = 22.414\mathrm{L \cdot mol^{-1}}$
斯特藩常量	$\sigma = 5.670 \times 10^{-8}\,\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}}$

一些有用的单位换算和组合

标准大气压	$1p_n = 101325\mathrm{P_a}$
电子伏	$1\mathrm{eV} = 1.602 \times 10^{-19}\,\mathrm{J}$
(与 1 电子伏相对应的温度 11605K)	
埃	$1\text{Å} = 10^{-10}\,\mathrm{m}$

卡(热化学卡)　　$1\text{Cal}=4.184\text{J}$

$hc=19.865\times10^{-26}\text{J}\cdot\text{m}$

$\hbar c=3.615\times10^{-26}\text{J}\cdot\text{m}$

玻尔磁子　　$\mu_B=e\hbar/2m_e=9.274\times10^{-24}\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$

$1(\text{厘米})^3\cdot\text{大气压}=1\text{cm}^3\cdot p_n=0.101325\text{J}$

摄氏温度 t 与热力学温度 T 之间的数值关系为

$$t = T - 273.15$$

参　考　书　目

[1]汪志诚,《热力学·统计物理》(第二版),高等教育出版社,1993。(本书为高等学校物理类各专业热力学与统计物理学课程的教材)。

[2]龚昌德,《热力学与统计物理学》,高等教育出版社,1982。

[3]马本堃等,《热力学与统计物理学》,高等教育出版社,1980。

[4]钟云霄,《热力学与统计物理学》,科学出版社,1988。

[5]王诚泰,《统计物理学》,清华大学出版社,1991。

[6]久保亮五编,吴宝路译,《热力学》,人民教育出版社,1982。

[7]久保亮五编,徐振环等译,《统计力学》,高等教育出版社,1985。

[8]F. Mandl 著,范印哲译,《统计物理学》,人民教育出版社,1981。

[9]И. П. Базаров 著,沙振舜等译,高等教育出版社,1988。

[10]M. W. 泽门斯基等著,刘皇风等译,《热学和热力学》,科学出版社,1987。

责任编辑：李　虹
封面设计：孟献辉

ReLiXue · TongJiWuLi XiTiXuanJie

ISBN 7-81052-145-4

9 787810 521451 >

ISBN 7-81052-145-4/O · 7

定价：16.80元

[General Information]
书名=《热力学·统计物理》习题选解
作者=缪胜清编
页数=390
SS号=12060410
出版日期=1998.5