热力学与统计物理学解题指导

RE LI XUE YU TONG JI WU LI XUE JIE TI ZHI DAO

湖南科学技术出版社

03253

O414-42
S342

热力学与统计物理学解题指导

成如山　卜德政　彭圣儒　陈耀松编

湖南科学技术出

热力学与统计物理学解题指导

成如山　卜德政
彭圣儒　陈耀权　编

湖南科学技术出版社出版
（长沙市展览馆路14号）
湖南省新华书店发行　湖南省新华印刷二厂印刷

1983年11月第1版第1次印刷
开本：787×1092毫米 1/32　印张：12.25　字数：281,000
印数：1——12,000
统一书号：13204·87　定价：1.70元

前　言

为了配合热力学与统计物理学课程的教学，我们收集了一些例题和习题，现结合我们的经验加以修订补充，整理出版。希望本书能有助于加强习题课和课外作业这一重要教学环节，有助于提高学生分析和解决问题的能力。

全书分两篇共十三章，基本上包括了综合性大学和师范院校物理系热力学与统计物理学课程的内容。每章均分为提要、例题、习题等三部分。提要中列出了重要概念、主要定律、定理、公式及解题方法。全书共有例题和习题438道，其中例题约占百分之四十。例题均给出解法，还对有的例题的解题思路、方法和易错之处作了适当说明，某些题还举出多种解法。习题中较难的题附有提示，每题都有答案。

全书采用国际单位制，书末有附录。

由于我们水平有限，错误和不妥之处请读者批评指正。

在本书编写过程中得到了湖南师院物理系及一些兄弟院校师生的支持和帮助，在此一并致谢。

编　者

一九八一年十月

目　录

第一篇　热力学……（1）

第一章　温度、物态方程……（1）

第二章　热力学第一定律……（25）

第三章　热力学第二定律……（51）

第四章　均匀物质的热力学函数……（84）

第五章　相平衡与化学平衡……（131）

第六章　热力学第三定律……（171）

第七章　不可逆过程热力学简介……（186）

第二篇　统计物理学……（197）

第八章　气体分子运动论……（197）

第九章　玻耳兹曼统计理论……（224）

第十章　系综理论……（252）

第十一章　量子统计理论……（293）

第十二章　涨落理论……（324）

第十三章　非平衡态的统计理论……（347）

习题答案……（366）

附录一　有关的数学问题……（376）

附录二　常用的物理常数……（385）

第一篇　热力学

热力学和统计物理学是研究热运动的规律及热运动对物质宏观性质的影响的科学。它们是理论物理学中的主要基础学科之一。

热力学是以实验、观测为基础，以热力学第零定律（即热平衡定律）、第一定律、第二定律及第三定律为依据，应用数学和逻辑演绎的方法建立起来的研究热现象的宏观理论。这个理论具有高度的可靠性和普遍性。但是只有给出具体物质的物态方程后才能由它得到该物质的性质。

热力学与研究热现象的微观理论——统计物理学——是相辅相成的。

第一章　温度、物态方程

提　要

一、热力学系统及其平衡态

热力学系统可分为孤立系统、封闭系统及开放系统。

系统的平衡态是在没有外界影响(与外界既没有能量交换，也没有物质交换）的条件下，系统的宏观性质不随时间变化的状态。注意：

（一）要把平衡态与稳定态区分开。稳定态的宏观性质虽然不随时间变化，但它是靠外界影响来维持的。

（二）当系统处于平衡态时，意味着系统内部不再有任何宏

观物理过程.

如果一个热力学系统的平衡态可以用n个独立参量单值地确定，则说该系统有n个自由度.这些参量可归纳为几何参量、力学参量、电磁参量、化学参量等四类. 有时也将它们归为内参量和外参量两类.

对于固定质量的气体、液体或各向同性固体的均匀系统，在没有外力场作用的情况下，只需用两个独立参量就能完全确定其平衡态.

二、温度与温标

(一) 实验表明：如果两个热力学系统同时与第三个热力学系统处于热平衡，则这两个热力学系统必定彼此处于热平衡. 这称为热平衡定律或热力学第零定律. 由该定律可以得出温度的概念，也可以证明温度是态函数.

(二) 温标是温度的数值表示法，它可分为经验温标和热力学温标两类. 若采用水的三相点为唯一的固定点（定为273.16K），则定容气体温标和定压气体温标分别为

$$T(P)=273.16\mathrm{K}\frac{P}{P_{tr}},$$

$$T(V)=273.16\mathrm{K}\frac{V}{V_{tr}},$$

式中P_{tr}和V_{tr}分别是气体温度计内的气体在水三相点时的压强和体积.

理想气体温标为

$$T_V=\lim_{P_{tr}\to 0}T(P)=273.16\mathrm{K}\lim_{P_{tr}\to 0}\frac{P}{P_{tr}},$$

$$T_P=\lim_{P\to 0}T(V)=273.16\mathrm{K}\lim_{P\to 0}\frac{V}{V_{tr}},$$

式中T_V和T_P为定容和定压理想气体温标的温度，在理想气体温标所能确定的温度范围内，它们与热力学温标T完全一致。

$$T_V = T_P = T。$$

新定义的摄氏温标为

$$t = T - 273.15K。$$

理想气体摄氏温标为

$$t_V = \lim_{P_{tr}\to 0} \frac{P - P_i}{P_s - P_i} \times 100。$$

其中P_i和P_s分别为气体在冰点和汽点时的压强。

三、物态方程

具有n个独立参量的系统的物态方程是

$$f(x_1,\ x_2,\ \cdots x_i,\ \cdots x_n,\ T) = 0$$

或

$$T = T(x_1,\ x_2,\ \cdots x_i \cdots x_n)。$$

均匀物质的物态方程是

$$f(P,\ V,\ T) = 0 \quad 或 \quad T = T(P,\ V)。$$

与求物态方程有密切联系的物理量有定压膨胀系数

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

定容压强系数

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

等温压缩系数

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T。$$

对于满足物态方程$f(P,\ V,\ T) = 0$的变数，可以证明

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

或

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P。$$

上两式均称为偏微商循环关系式，解题时常用到它。由此容易导出公式

$$\alpha=\kappa\beta P.$$

四、解题中应注意的问题

（一）本章的题目可大致归纳为以下四类：

1.有关计温学问题的计算；

2.已知物态方程，求α、β、κ；

3.已知α、β、κ中的任意两个，求物态方程；

4.已知α（或β，或κ）和其它条件，求ΔV(或ΔP、ΔT)。

（二）α、β、κ一般可由物态方程求偏微商得出，但有时直接求偏微商较困难，这时若改用循环关系式来计算就变得较容易了。

（三）由实验测得的α、β或κ求物态方程，这主要是如何求全微分的积分问题。这是因为物态方程是态函数，所以其中任一参量的微分表达式一定是全微分式。求这类积分，要抓住两个关键：

1.建立微分式与判别全微分式。步骤是：依已知的两个系数（如α、β）选取P、V、T中的一个作为函数建立微分式。在这里选α和β表示式中的公共量T为函数，写出

$$dT=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV,$$

将α、β代入其中便得到微分式 $dT=\frac{1}{\beta P}dP+\frac{1}{\alpha V}dV$。然后判定它是不是全微分式。若不是，则说明不存在态函数，也就不可能有物态方程。若是全微分式，则一定存在物态方程$f(P,V,T)=0$。

常用微分法或积分法来判别全微分：

函数$z(x,\ y)$的微分式

$$dz(x,\ y)=M(x,\ y)dx+N(x,\ y)dy$$

是全微分式的充要条件为：

$$\frac{\partial M(x,\ y)}{\partial y}=\frac{\partial N(x,\ y)}{\partial x}.$$

2.求全微分的积分。常用的方法有以下四种：

i.常数变易法。只积分所给条件中的一个偏微商式，再由另一个偏微商式确定积分常数。用此种方法虽然都能求出二元函数的各种全微分式的积分，但对某些有特点的全微分式求积分还不如其它方法简捷。

ii.凑成全微分法。一般用它求形式简单的全微分式的积分。但若微分和积分公式很熟练，较复杂的微分式也能凑成全微分。因为此法的积分极简单，所以解题时最好先用它来求解。

iii.与积分路径无关法。全微分式的积分公式是

$$z(x,y)=\int_{x_0}^{x}M(x,y_0)\,dx+\int_{y_0}^{y}N(x,\ y)\,dy.$$

应特别注意，在所选的路径中不能使被积函数失去意义(如分母为零)。若积分路径选得好，那些用方法i和ii难于积分的全微分式，用上式却能较快地积分出来。

iV.与昂尼斯气态方程比较法。因为昂尼斯气态方程是最普遍和最准确的，各种气态方程都只是它的特例，因此原则上可用它来求各种气态方程。但是为了使计算简捷，一般只用它求较简单的方程。

例　题

1.若三个变数x、y、z满足方程 $f(x,\ y,\ z)=0$，求证：

1.偏微商倒置关系式：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z};$$

ii.偏微商循环关系式：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-1.$$

解 若将x视为y和z的函数，则有

$$dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \tag{1}$$

若将y视为x和z的函数，则有

$$dy=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx+\left(\frac{\partial y}{dz}\right)_x dz. \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式，得

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z-1\right]dx+\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x+\left(\frac{\partial x}{dz}\right)_y\right]dz=0. \tag{3}$$

因为x、y、z中只有任意两个是独立的，所以若选x和z为独立变数，便可令$dx\neq 0$和$dz=0$，由(3)式得到i；若令$dz\neq 0$和$dx=0$，则可由(3)式得到ii.

2.设有两个二元函数$z=z(x,\ y)$和$t=t(x,\ y)$，试证明：

i. $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t$；

ii. $\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_x=\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x$.

解 显然有$dz=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$, (1)

$$dy=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t dx+\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x dt. \tag{2}$$

(2) 式代入(1) 式，得到：

$$dz=\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t\right]dx$$

$$+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x dt. \tag{3}$$

又 $$dz(x,\ t)=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t dx+\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_x dt. \tag{4}$$

比较(3) 式和(4) 式，得到

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t \tag{5}$$

和 $$\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_x=\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x. \tag{6}$$

3. 一气体在恒温下遵从$PV=bP+c$，式中b是常数，c只是温度的函数. 如果把这气体制成定容温度计，冰点和汽点分别定为它的0度和100度. 试证明：

i. 用它测定的温度t_V等于理想气体定容温标的温度t_V；

ii. c与t_V的关系为$c=\alpha+\beta t_V$，其中t_V 与 i 中的相同，α、β为常数.

解 i. 依题意，该定容气体温度计测定的温度为：

$$t_V=\frac{P-P_i}{P_s-P_i}\times 100=\frac{(P-P_i)V}{(P_s-P_i)V}\times 100. \tag{1}$$

依比例性质，(1) 式的分式变为：

$$\frac{P-P_i}{P_s-P_i}=\frac{PV-P_iV-b(P-P_i)}{P_sV-P_iV-b(P_s-P_i)}$$

$$= \frac{c - c_i}{c_s - c_i}. \tag{2}$$

代入(1) 式得：

$$t_V^* = \frac{c - c_i}{c_s - c_i} \times 100. \tag{3}$$

对于理想气体定容温标，有：

$$t_V = \lim_{P_{tr} \to 0} \frac{P - P_i}{P_s - P_i} \times 100.$$

依玻-马定律有

$$t_V = \lim_{P_{tr} \to 0} \frac{PV - (PV)_i}{(PV)_s - (PV)_i} \times 100$$

$$= \frac{c - c_i}{c_s - c_i} \times 100. \tag{4}$$

由（3）式与（4）式得$t_V^* = t_V$.

ii。 由(4) 式得 $c = \frac{c_s - c_i}{100} t_V + c_i$

令$\alpha = c_i$， $\beta = (c_s - c_i)/100$，则$c = \alpha + \beta t_V$.

4.某铜块的温度为0℃，外界压强为 1.013×10^5pa，经测定其$\alpha = 4.85 \times 10^{-5}/K$,$\kappa = 7.7 \times 10^{-12}/pa$，$\alpha$和$\kappa$可视为常数。今使铜加热至10℃，问i.压强要增加多少大气压才能维持其体积不变？

ii.若压强增加 101.3×10^5 pa，铜块的体积改变率是多少？

解 若铜块是均匀物质，则有物态方程$f(P,V,T) = 0$，依题意取显式$V = V(P,T)$可得

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - k dP.$$

积分得 $\ln\frac{V_0+\Delta V}{V_0}=\alpha(T-T_0)-\kappa(P-P_0)$。 (1)

因$\Delta V\ll V_0$，有 $\ln\frac{V_0+\Delta V}{V_0}\approx\frac{\Delta V}{V_0}$。

代入(1)式，得 $\Delta V=\alpha V_0(T-T_0)-\kappa V_0(P-P_0)$。 (2)

i. 当$\Delta V=0$时，由(2)式得

$$\Delta P=(P-P_0)=\alpha(T-T_0)/k$$

$$=622\text{atm}.$$

ii. 当$\Delta T=10\text{K}$，而$\Delta P=101.3\times10^5\text{pa}$时，由(2)式得

$$\Delta V/V_0=\alpha\Delta T-\kappa\Delta P\approx4.07\times10^{-4},$$

所以其体积约增加原体积的万分之四。

5. 1mol 气体的定压膨胀系数和定容压强系数分别为 $\alpha=R/Pv$和$\beta=1/T$，试求此气体的物态方程。

解 由$\alpha=R/Pv$得$(\partial v/\partial T)_P=R/P$；由 $\beta=1/T$得$(\partial P/\partial T)_v=P/T$。所以

$$dT(P,v)=\frac{T}{P}dP+\frac{P}{R}dv。 \quad (1)$$

因为 $\left[\frac{\partial(\frac{T}{P})}{\partial v}\right]_P=\left[\frac{\partial(\frac{P}{R})}{\partial P}\right]_v$，

故(1)式是全微分式，说明一定有相应的物态方程存在。

我们用在提要中讲的四种方法来求积分。

i. 积分常数变易法。虽然(1)式和由它经过简单的变换而得到的

$$dv=\frac{R}{P}dT-\frac{RT}{P^2}dP \quad (2)$$

和 $$dP=\frac{P}{T}dT-\frac{P^2}{RT}dv \tag{3}$$

都是全微分式，但是不一定都能直接积分。如(1)式就是这样，因为式中的T无法从等号右边分离出去；（3）式中的P也无法从等号右边分离出去。(2)式可以直接积分。

在恒定T时积分(2)式，得

$$v=\frac{RT}{P}+\varphi(T). \tag{4}$$

为了求出$\varphi(T)$，可对(4)式求全微分：

$$dv=\left[\frac{R}{P}+\frac{d\varphi(T)}{dT}\right]dT-\frac{RT}{P^2}dP. \tag{5}$$

比较(2)式与(5)式，得$\frac{d\varphi(T)}{dT}=0$。积分并代入(4)式得

$$v=\frac{RT}{P}+C_0. \tag{6}$$

由(6)式得

$$Pv=RT+PC_0. \tag{7}$$

当$P\to 0$时，有$Pv=RT$，故得$C_0=0$。所以物态方程为$Pv=RT$.

也可在恒定P时积分$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P=\frac{R}{P}$，得

$$v=\frac{RT}{P}+\Psi(P). \tag{8}$$

故有 $$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T=-\frac{RT}{P^2}+\frac{d\Psi(P)}{dP}. \tag{9}$$

而 $$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial v}{dT}\right)_P\Big/\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v=-\frac{RT}{P^2}. \tag{10}$$

比较(9)式与(10)式,得$\frac{d\Psi(P)}{dP}=0$，所以$\Psi(P)=C_0$。

ii.凑成全微分法。(2)式变为：

$$dv=R\left(\frac{dT}{P}-T\frac{dP}{P^2}\right)=d\left(\frac{RT}{P}\right).$$

积分得 $v=\frac{RT}{P}+C_0$。

iii.与积分路径无关法。本题最好取图1—1中的$A\to B\to C$为积分路径。因为这样能使在$A\to B$段上对dP的积分项为零,而在$B\to C$段上能使对dT的积分为零。

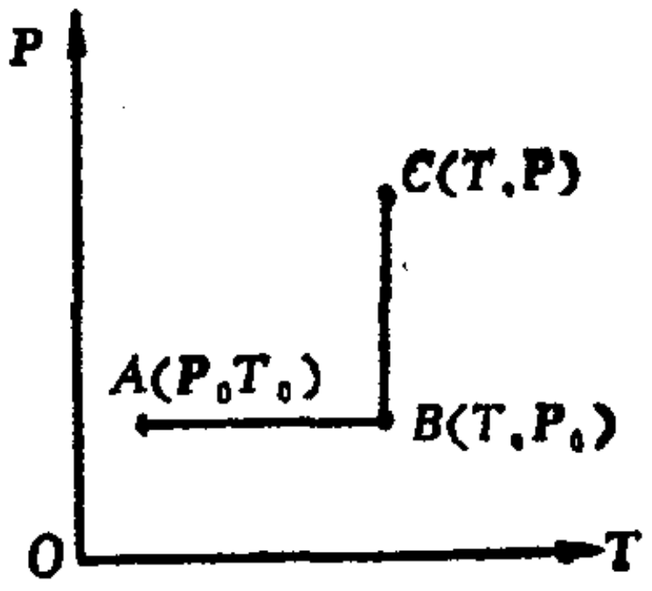


图1—1

$$v=\int_{ABC}dv=\int_{ABC}\left(\frac{R}{P}dT-\frac{RT}{P^2}dP\right)$$

$$=\int_{AB}\left(\frac{R}{P}dT-\frac{RT}{P^2}dP\right)+\int_{BC}\left(\frac{R}{P}dT-\frac{RT}{P^2}dP\right)$$

$$=\frac{RT_0}{P}\Big|_{P_0}^{P}+\frac{RT}{P}\Big|_{T_0}^{T}$$

$$=\frac{RT}{P}-\frac{RT_0}{P_0}=\frac{RT}{P}+C_0.$$

iv.与昂尼斯气态方程比较法。利用方程

$$v=\frac{A}{P}+B+CP+\cdots,$$

求 $$dv(T,P)=\left[\frac{1}{P}\frac{dA}{dT}+\frac{dB}{dT}+P\frac{dC}{dT}+\cdots\right]dT+$$

$$+\left[-\frac{A}{P^2}+\frac{1}{P}\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T+\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T+C+\right.$$

$$+P\left(\frac{\partial C}{\partial P}\right)_T+\cdots\Big]dP.$$

因为维里系数A、B、$C\cdots$仅为温度的函数，所以上式变为

$$dv=\left[\frac{1}{P}\frac{dA}{dT}+\frac{dB}{dT}+P\frac{dC}{dT}+\cdots\right]dT+$$

$$+\left[-\frac{A}{P^2}+C+\cdots\right]dP. \tag{11}$$

(11)式与(2)式比较，得

$$\frac{1}{P}\frac{dA}{dT}+\frac{dB}{dT}+P\frac{dC}{dT}=\frac{R}{P} \tag{12}$$

和

$$-\frac{A}{P^2}+C=-\frac{RT}{P^2}. \tag{13}$$

已知维里系数$A=\nu RT$，对于本题$\nu=1$摩尔，则由(13)式得$C=0$。代入(12)式，得

$$\frac{dB}{dT}=0,$$

即 $B=$常数。所以物态方程为

$$Pv=A+BP=RT+BP$$

同样可判定$B=0$。

6. 已知$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v=\frac{R}{v-b}+\frac{a}{T^2(v+c)^2}$和$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T=\frac{2a}{T(v+c)^3}-\frac{RT}{(v-b)^2}$，式中$a$、$b$、$c$均为常数，试求该物质的状态方程。

解 由题得 $dP(v,T)=\left[\frac{R}{v-b}+\frac{a}{T^2(v+c)^2}\right]dT+$

$$+\left[\frac{2a}{T(v+c)^3}-\frac{RT}{(v-b)^2}\right]dv. \qquad (1)$$

因为$\left\{\frac{\partial}{\partial v}\left[\frac{R}{v-b}+\frac{a}{T^2(v+c)^2}\right]\right\}_T=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{2a}{T(v+c)^3}-\frac{RT}{(v-b)^2}\right]\right\}_v$，所以(1)为$P$的全微分式。虽然形式较复杂，但用凑全微分的方法不难求得

$$dP=\left[\frac{RdT}{v-b}-\frac{RTdv}{(v-b)^2}\right]+\left[\frac{adT}{T^2(v+c)^2}+\frac{2adv}{T(v+c)^3}\right]$$

$$=d\left[\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{T(v+c)^2}\right].$$

由此得

$$\left[P+\frac{a}{T(v+c)^2}\right](v-b)=RT. \qquad (2)$$

(2)式称为克劳修斯气态方程。

7.某固体的 $\alpha=\frac{2cT-BP}{V}$，$\kappa=\frac{BT}{V}$，其中B、C为常数，试求其物态方程。

解 方法一：由题得

$$dV(T,P)=(2CT-BP)dT-BTdP$$

$$=d(CT^2-BPT).$$

所以 $V=CT^2-BPT+D$，

式中D为积分常数，因为未给出初始条件，所以无法确定。

方法二：取积分路线ABC(图1—1)，

$$V=\int_{ABC}[(2CT-BP)dT-BTdP]$$

$$= \int_{AB} (2CT - BP_0)dT - \int_{BC} BTdP$$

$$= CT^2 - BPT - CT_0^2 + BP_0T_0.$$

初始条件T_0，P_0应由题目给出.

方法三：由$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -BT$在$T$不变时积分，得

$$V = -BTP + f(T). \tag{1}$$

故 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -BP + f'(T).$

又因 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 2CT - BP,$

所以 $f'(T) = 2CT.$

积分得 $f(T) = CT^2 + D.$ (2)

(2)式代入(1)式，得 $V = CT^2 - BPT + D.$

8.若某物质的定压温标和定容温标相等，证明这一物质的物态方程为$\theta = \alpha(P + a)(V + b) + c$，其中$\theta$为该物质的定压温度计和定容温度计所测得的共同温度；α、a、b、c都是常数.

解 设冰点和汽点分别为θ_i和θ_s，温度计中气体的相应体积分别为V_i和V_s(定压时)，在任一温度θ_p相应的气体体积为V；又设温度与气体体积成线性关系：$(V_s - V_i)/(\theta_s - \theta_i) = (V - V_i)/(\theta_p - \theta_i)$.

则 $$\theta_p = \frac{V(\theta_s - \theta_i)}{V_s - V_i} - \frac{V_i(\theta_s - \theta_i)}{V_s - V_i} + \theta_i$$

$$= A(P)V + B(P). \tag{1}$$

因为V_i，V_s都与P有关，所以A，B只是P的函数.

对于定容气体温度计同样有

$$\theta_V = D(V)P + E(V). \tag{2}$$

依题意$\theta_P = \theta_V = \theta$，由(1)式与(2)式分别得：

$$\frac{\partial \theta_P}{\partial V} = \frac{\partial \theta}{\partial V} = A(P) \tag{3}$$

和
$$\frac{\partial \theta_V}{\partial P} = \frac{\partial \theta}{\partial P} = D(V). \tag{4}$$

方法一：由(3)式和(4)式求得：

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial V^2} = 0 \text{ 和 } \frac{\partial^2 \theta}{\partial P^2} = 0. \tag{5}$$

这是两个二阶偏微分方程，可用分离变量法化为常微分方程来求解。

令 $\theta = M(P) \cdot N(V) + c$ (6)

其中c为常数。由(6)式得

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_V = N(V)\frac{dM(P)}{dP}$$

和
$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_P = M(P)\frac{dN(V)}{dV},$$

又得
$$\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial P^2}\right)_V = N(V)\frac{d^2M(P)}{dP^2}$$

和
$$\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial V^2}\right)_P = M(P)\frac{d^2N(V)}{dV^2}.$$

依(5)式，及$M(P) \neq 0$，$N(V) \neq 0$，上两式分别变为

$$\frac{d^2M(P)}{dP^2} = 0 \text{ 和} \frac{d^2N(V)}{dV^2} = 0.$$

这是两个二阶常微分方程，两次积分得

$$M(P) = a_1P + a_2 \text{和} N(V) = b_1V + b_2.$$

代入(6)式，得：

$$\theta = a_1\left(P + \frac{a_2}{a_1}\right)\cdot b_1\left(V + \frac{b_2}{b_1}\right) + c.$$

令$a_1 b_1 = \alpha$，$\frac{a_2}{a_1} = a$，$\frac{b_2}{b_1} = b$，则

$$\theta = \alpha(P + a)(V + b) + c.$$

方法二：由(3)式和(4)式分别求混合偏微商得

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial P\partial V} = \varphi(P) \text{ 和 } \frac{\partial^2\theta}{\partial V\partial P} = \psi(V).$$

因为 $$d\theta(P、V) = \left(\frac{\partial\theta}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial\theta}{\partial V}\right)_P dV,$$

依全微分判别式可知$\varphi(P) = \psi(V)$，且等于α。又由(3)式和(4)式分别求得：

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial P\partial V} = \frac{dA(P)}{dP} \text{ 和 } \frac{\partial^2\theta}{\partial V\partial P} = \frac{dD(V)}{dV}.$$

所以有 $$\frac{dA(P)}{dP} = \alpha,$$

$$\frac{dD(V)}{dV} = \alpha.$$

积分得 $$A(P) = \alpha P + a_1,$$

$$D(V) = \alpha V + b_1.$$

代入(3)式和(4)式：$\left(\frac{\partial\theta}{\partial V}\right)_P = \alpha P + a_1$，

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial P}\right)_V = \alpha V + b_1.$$

将上两式代入全微分式，得：

$$d\theta = d[\alpha\cdot(P + a)\cdot(V + b)].$$

所以 $$\theta = \alpha(P + a)\cdot(V + b) + c.$$

式中 $a=\frac{a_1}{a}$, $b=\frac{b_1}{a}$, c为积分常数。

9.试求i.伯特洛方程 $P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a'}{Tv^2}$，ii.底特里奇方程 $P=\frac{RT}{v-b}e^{-a/RvT^s}$ 的第二、三维里系数$B(T)$、$C(T)$。

解 i.方程可变为 $Pv=RT\left(1-\frac{b}{v}\right)^{-1}-\frac{a'}{Tv}$，再按二项式定理展开，得

$$Pv=RT\left[1+\frac{b}{v}+\left(\frac{b}{v}\right)^2+\left(\frac{b}{v}\right)^3+\cdots\right]-\frac{a'}{Tv}$$

$$=RT+\frac{1}{v}\left(RTb-\frac{a'}{T}\right)+RT\left(\frac{b}{v}\right)^2+\cdots.$$

所以 $A=RT$, $B'=RTb-\frac{a'}{T}$, $C'=RTb^2$.

由 $B=\frac{B'}{A}$ 和 $C=\frac{C'}{A^2}-\frac{B'^2}{A^3}$，得

$$B=b-\frac{a'}{RT^2},\quad C=\frac{a'}{R^2T^3}\left(2b-\frac{a'}{RT^2}\right).$$

ii.按$e^x=\sum_{n=0}\frac{x^n}{n!}$展开底特里奇方程中的$e^{-\frac{a}{RvT^s}}$

得：
$$P=\frac{RT}{v-b}\left[1-\frac{a}{RvT^s}+\frac{1}{2}\left(\frac{a}{RvT^s}\right)^2-\cdots\right]$$

$$=\frac{RT}{v}\left[1+\frac{b}{v}+\left(\frac{b}{v}\right)^2+\cdots\right]\cdot\left[1-\frac{a}{RvT^s}+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\left(\frac{a}{RvT^s}\right)^2+\cdots\right]$$

$$=\frac{RT}{v}\left[1+\frac{1}{v}\left(b-\frac{a}{RT^s}\right)+\frac{1}{v^2}\left(b^2+\frac{a^2}{2R^2T^{2s}}-\right.\right.$$

$$-\frac{ab}{RT^s}\Big)+\cdots\Big].$$

由此得 $A=RT$, $B'=RT\Big(b-\dfrac{a}{RT^s}\Big)$, $C'=b^2+\dfrac{a^2}{2R^2T^{2s}}-\dfrac{ab}{RT^s}$, 即

$$B=\frac{B'}{A}=b-\frac{a}{RT^s},$$

$$C=\frac{C'}{A^2}-\frac{B'^2}{A^3}=\frac{a}{R^2T^{s+1}}\Big(b-\frac{a}{2RT^s}\Big).$$

10. 设描写三个物体的平衡态的变数各为P, V; P', V'; P'', V''; 并假设它们的平衡条件可写为: $P'=F(P,V,V')$, $P''=G(P,V,V'')$. 试根据由函数F及G消去P,V的条件, 证明F必须为下列形式: $F\equiv F_1[f(P,V),V']$, 其中$f(P,V)=C$ 为某个一级常微分方程的解. 由以上结果证明这三个物体互为平衡的条件可写为

$$f(P,V)=g(P',V')=h(P'',V'').$$

解 由$P'=F(P,V,V')$和$P''=G(P,V,V'')$消去P,V, 从而得到一个联系P',V',P'',V''的方程

$$\Phi(P',V',P'',V'')=0,$$

或表为 $P'=P'(V',P'',V'')$.

微分此式得

$$dP'=\frac{\partial P'}{\partial V'}dV'+\frac{\partial P'}{\partial P''}dP''+\frac{\partial P'}{\partial V''}dV''. \qquad (1)$$

令$dP'=\lambda R'$, $dP''=\lambda M'$, $dV''=\lambda N'$, $dV'=\lambda Q'$, 其中R', M', N', Q'均为(P',V',P'',V'')的函数. 因此由(1)式可

得一个线性偏微分方程：

$$M'\frac{\partial P'}{\partial P''}+N'\frac{\partial P'}{\partial V''}+Q'\frac{\partial P'}{\partial V'}-R'=0 \qquad (2)$$

和常微分方程组

$$\frac{dP''}{M'}=\frac{dV''}{N'}=\frac{dV'}{Q'}=\frac{dP'}{R'}. \qquad (3)$$

(3) 式即为(2) 式的拉格朗日特征方程组。解(3) 式的三个一级常微分方程，得：

$h(P'',V'')=c''$，　$h_1(P'',V')=d''$，　$h_2(P'',P')=e''$。所以方程(2) 的全解为

$$\Phi[h(P'',V''),P',V']=0,$$

或写成　$P'=H[h(P'',V''),V']$。　　(4)

(4) 式是物体2和物体3平衡时的结果。同样，物体1和物体2平衡时，可得

$$P=G[g(P',V'),V], \qquad (5)$$

式中$g(P',V')=c'$是下列微分方程的一个解：

$$\frac{dP'}{M''}=\frac{dV'}{N''}=\frac{dV}{Q''}=\frac{dP}{R''},$$

其中M''、N''、Q''、R''都是(P,V,P',V') 的函数。

物体3和物体1平衡时，可得

$$P''=F[f(P,V),V''], \qquad (6)$$

式中$f(P,V)=c$是下列微分方程的一个解：

$$\frac{dP}{M}=\frac{dV}{N}=\frac{dV''}{Q}=\frac{dP''}{R},$$

其中M、N、Q、R都是 (P,V,P'',V'')的函数。

三个物体互为热平衡的要求是：各个物体的压强只依赖于本身的体积，即$P=\psi(V)$，$P'=\psi'(V')$，$P''=\psi''(V'')$。为满足这

个要求，(4)、(5)、(6) 式中的$h(P'',V'')$、$g(P',V')$、$f(P,V)$ 应相等。所以这三个物体互为热平衡的条件是：

$$f(P,V)=g(P',V')=h(P'',V'')。$$

习　　题

1.设有复合二元函数$f(g,h)$，且$g=g(x,y)$，$h=h(x,\ y)$。

证明：i.$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y=\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_g\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$；

ii. $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x=\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x+\left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_g\left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)_x$。

2.由物态方程$f(P,V,\ T)=0$，求证：

i. $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=-1$；

ii. $\alpha=\kappa\beta P$。

3.设某物质在恒压下的物态方程由实验定为$V=V_0(1+at+bt^2)$，其中t为理想气体摄氏温标的读数。若用此物质制成定压温度计，求它所定的温度θ与t的关系（取冰点为$\theta_i=0$度，汽点$\theta_s=100$度，而且在这两固定点间采用线性分度法）。

4.系统A，B，C分别以P，V；P'，V'；P''，V''作为独立参量。当A和C处于热平衡时满足方程$PV-nbP-P''V''=0$；当B和C处于热平衡时满足$P'V'-P''V''+\frac{nB'P''V''}{V'}=0$；其中$n$，$b$，$B'$均为常数。试求 i.当$A$和$B$处于热平衡时的关系式；

ii. 当三个系统相互处于热平衡，其温度由某一经验温标测定为t时，这三个系统的参量与经验温度t间的函数关系式。

5.某气体的物态方程为 $PV=a(t_P)+b(t_P)P$，其中 t_P 是用这种气体制成的定压温度计所测定的温度。证明t_P和理想气体温标测定的温度t之间的校正公式为

$$t-t_P=\left[t_P(b_s-b_i)-100b(t_P)+100b_i\right]\frac{P_i}{a_s-a_i}。$$

6.假设在压强不太高时，1mol 实际气体的物态方程可表为 $PV=RT(1+BP)$，B只是温度的函数。试求此气体的膨胀系数α和压缩系数κ，并证明在压强很低时，它们分别趋于理想气体的相应系数。

7.某金属块的α和κ可视为常数，其值为 $\alpha=5.0\times10^{-5}/K$，$\kappa=1.19\times10^{-11}/pa$。今使其体积不变，而使之由 1atm 和20℃的初态加热到32℃的终态，求终态的压强。

又若将金属块封固在一容器内，容器的膨胀可以忽略，它能承受的最大张力为1200atm，求容器的最大温升。

8.一弹性棒的热力学状态可用它的长度 L、应力 P 描述，L、P与温度θ 的关系就是它的物态方程。今使棒发生一微小变化，试证明：

$$dP=-\alpha Yd\theta+\frac{Y}{L}dL、$$

式中线膨胀系数$\alpha=\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial\theta}\right)_P$，杨氏弹性模量 $Y=L\left(\frac{\partial P}{\partial L}\right)_\theta$。

9.某理想弹性物质的状态方程为：

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

其中F为张力，B为常数，L_0为该物质在零张力时的长度，L是它在温度T时的长度（仅是温度的函数）。试证明：

i. 等温杨氏模量为

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

ii. 当$F=0$时有 $Y_0 = \frac{3BT}{A}$；

iii. 线膨胀系数$\alpha = \alpha_0 - \frac{F}{ATY} = \alpha_0 - \frac{(L/L_0)^3 - 1}{T[(L/L_0)^3 + 2]}$，

其中$\alpha_0 = \frac{1}{L_0}\left(\frac{\partial L_0}{\partial T}\right)_{F=0}$。

10.将水银的α和κ均视为常数，其值取$\alpha = 1.819\times10^{-4}/K$，$\kappa = 3.87\times10^{-11}/pa$。若水银体积不变，其初压为1atm，使其温度由0℃升高到1℃，求水银所承受的压强。

11.已知某气体的

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

a和b为常数。试求其物态方程。

12.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和压缩系数κ根据下述积分求得：

$$\ln V = \int(\alpha dT - \kappa dP).$$

若$\alpha=\frac{1}{T}$，$\kappa=\frac{1}{P}$，求物态方程。

13.对某一气体进行测量，得到如下的关系式：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{R}{P}+\frac{a}{T^2},\quad \left(\frac{\partial V}{dP}\right)_T=-Tf(P),$$

式中a是常数，$f(P)$只是P的函数。试证明i. $f(P)=\frac{R}{P^2}$；

ii. 该气体的物态方程为$PV=RT-\frac{aP}{T}$。

14.某气体的$\alpha=\frac{nR}{PV}$，$\kappa=\frac{1}{P}+\frac{a}{V}$，其中$n$、$R$、$a$均为常数，试求其状态方程。

15.已知某气体的两个系数分别为

$$\alpha=\frac{1}{T}\left(1+\frac{3a}{VT^2}\right)\text{ 和 }\kappa=\frac{1}{P}\left(1+\frac{a}{VT^2}\right),$$

其中a是常数，试求物态方程。

16.i.某气体介质电容器的电量为Z库仑时，其电位差为$\mathscr{E}$伏特、温度为T，并测得

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\mathscr{E}}=-\frac{b_1\mathscr{E}}{T^2}\text{ 和 }\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_z=\frac{b_1\mathscr{E}}{b_1T+b_2T^2}.$$

求气体介质的物态方程。

ii. 测得某顺磁质的

$$\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M=\frac{\mathscr{H}}{T}\text{ 和 }\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}=-\frac{a\mathscr{H}}{T^2},$$

式中$\mathscr{H}$为磁场强度，M 为磁化强度，a 为常数。求其物态方程。

17.简单固体和液体的体胀系数α、压缩系数κ的值都很小，在一定的温度范围内可以视为常数。试证明这类固体和液体的物态方程可表为：$v(T,P)=v_0(T_0,0)[1+\alpha(T-T_0)-kP]$。

18.求下列气态方程的第二、三维里系数：

i.范德瓦耳斯方程 $\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$；

ii.克劳修斯方程 $P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{T(V+c)^2}$。

03253

第二章　热力学第一定律

提　要

本章主要讨论功、热量、内能、焓、摩尔热容量的物理概念，热力学第一定律的物理内容，以及它们的数学表达式与在各热力学过程中的应用。

一、功、热量、内能

(一) 准静态过程的功

1.微过程的功的普遍形式为

$$đW = \sum_i X_i dx_i,$$

其中x_i和X_i分别为系统的第i个广义坐标和相应的广义力，dx为其广义位移，$đW$为广义功。

i. 当$x_i = V$，$X_i = P$时得系统的体积功：

$$đW = PdV.$$

ii. 当$x_i = A$（液体的表面积），$X_i = -\sigma$（σ为液体的表面张力系数）时，得到表面张力的功：

$$đW = -\sigma dA.$$

iii. 当$x_i = \mathscr{P}$（介质的电极化强度），$X_i = -E$（电场强度）时，得到单位体积电介质的极化功：

$$đW = -Ed\mathscr{P}.$$

iv. 当$x_i = \mu_0 M$（μ_0为真空的导磁率，M为介质的磁化强度），$X_i = -\mathscr{H}$（磁场强度）时得单位体积磁介质的极化功：

$$đW = -\mu_0 \mathscr{H} dM。$$

2.有限过程的功：

$$W = \int_1^2 đW = \sum_i \int_1^2 X_i dx_i。$$

功是过程量。

（二）热量、内能、焓、摩尔热容量

1.热量是各系统（或系统的各部分）之间因有温度差而传递的能量，它不属于某个系统，因而也是过程量。

i. 微过程的热量

$$đQ = mcdT = \frac{m}{\mu} CdT,$$

式中m为系统的总质量，μ为其摩尔质量；c和C分别为物质的比热和摩尔热容量，它们均与过程有关。

ii. 有限过程的热量一般可表示为

$$Q = \int_1^2 đQ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} CdT。$$

而准静态过程的热量为

$$Q = \int_1^2 (dU + đW)。$$

2.内能U是态函数，dU一定是全微分。对于具有物态方程$f(P, V, T) = 0$，的系统，dU可表示为：

$$dU(P, V) = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left[C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - P\right] dV,$$

还可表示为$dU(T, P)$ 和$dU(T, V)$。

两平衡态的内能增量等于系统由第一态绝热地变到第二态所作功的负值：

$$U_2 - U_1 = -W_s。$$

理想气体的内能遵循焦耳定律$U = U(T)$。

3.焓H定义为：

$$H=U+PV.$$

H是态函数，dH是全微分。在等压过程中，焓的增量等于系统吸取的热量：$\Delta H=Q$。

1摩尔物质的焓常用h表示。

4.一个系统在一定过程中的热容量定义为：

$$C_{X_i}=\lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{Xi} \text{ 和 } C_{\cdot i}=\lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{x_i}\cdot \tag{II—1}$$

当$x_i=V$时，得到定容热容量 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$；当$X_i=P$时，得到定压热容量$C_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$。

$C_P/C_V=\gamma$称为比热比，它与物质的性质有关。理想气体的γ称为绝热指数。

如果(II—1)式中的ΔQ是1摩尔物质吸取的热量，则 c_{X_i} 和 $c_{\cdot i}$ 都是摩尔热容量，c_V和c_P 分别称为定容和定压摩尔热容量。对于理想气体有$c_P-c_V=R$。

二、热力学第一定律

(一) 表达式

热力学第一定律是能量守恒与转换定律在热力学过程中的具体表现。常表述为：系统吸取的热量，等于其内能的增量与其所作功的代数和。

对于微过程可表示为：

$$đQ=dU+đW.$$

对于有限过程，有

$$Q=\Delta U+W.$$

两式中各量的正负号取法是：系统吸热 dQ 取“+”，系统的内能增加dU取“+”，系统对外作正功 dW 取“+”。

（二）应用于循环过程

正循环的效率为

$$\eta=\frac{W}{Q_1}=1-\frac{Q_2}{Q_1}, \qquad \text{(II—2)}$$

式中 Q_1与 Q_2分别是系统在循环的各个过程中吸取的热量的总和与放出的热量的总和，Q_2取绝对值；W是循环中系统对外作的净功。

对于无摩擦的准静态过程构成的卡诺正循环，其效率为

$$\eta=1-\frac{T_2}{T_1},$$

其中T_1和T_2分别是高温热源和低温热源的绝对温度。

负循环的致冷系数为

$$\varepsilon=\frac{Q_2}{W}, \qquad \text{(II—3)}$$

其中W是一循环中外界对系统作的净功（取绝对值），Q_2是一循环中系统从被冷却物体上吸取的热量。

对于无摩擦准静态过程构成的卡诺负循环有

$$\varepsilon=\frac{T_2}{T_1-T_2},$$

式中T_1和T_2分别是高温热源和低温热源的热力学温度。

三、解题中应注意的问题

（一）热力学第一定律适用于一切热力学过程，包括非静态过程。

（二）虽然热力学第一定律适用于一切热力学过程，但用它

具体解题时一定要区别物质系统的性质（如是理想气体还是实际气体）和过程的性质。这些性质集中体现在W、Q、ΔU上，例如一般不能用$\int PdV$来计算非静态过程的体积功，但若是外界压强保持不变的非静态过程，则可将其中的P当作外界的定压来计算体积功。

（三）因为态函数内能在热力学中有极重要的应用，所以常需求出它的表达式或增量。一般求U或ΔU的方法有：在已知C_V和C_P及物态方程的条件下，积分$dU(P, V)$等得出；在已知Q和W的条件下，由热力学第一定律得出；还可在已知C_V和其它条件下积分$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$得出。

（四）公式（II—2）或（II—3）可以适用于任何正（或负）循环，但应注意（II—3）式的W有时并不等于(Q_1-Q_2)。这是因为式中的Q_2只是致冷机在一循环中从被冷却物体上吸取的热量，而W应是致冷机在一循环中放热总和与吸热总和之差。

例　题

1.已知物态方程$f(P, V, T)=0$。试分别求以T, P；T, V为自变数的内能和焓的微分式。

解　i.由$dU(T,P)=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$

$$=\left[C_P-P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dT+\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP, \tag{1}$$

得　$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_P-P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$。

$$\text{所以}\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \frac{\left[C_P - C_V - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \qquad (2)$$

(2) 式代入(1) 式，得

$$dU(T,P) = \left[C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dT + \frac{\left[C_P - C_V - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}dP. \qquad (3)$$

同样可得

$$dH(T,P) = C_P dT + \left[\frac{C_P - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V\right]dP. \qquad (4)$$

ii. 由(3)式进行变数变换可以得到

$$dU(T,V) = \left[C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dT + \left[(C_P - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - P\right]\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP(T,V)$$

$$= C_V dT + \left[(C_P - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - P\right]dV. \qquad (5)$$

此结果也可仿照导(3)式的方法求得，但较麻烦。

求 $dH(T,V)$可用三种方法求得：一是利用(5)式与 $dH = dU(T,V) + PdV + VdP(T,V)$；二是仿照导(4)式的方法；三

是由(4)式经变数变换．结果是

$$dH(T,V)=\left[C_V+V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]dT-$$

$$-\left[\frac{C_P-C_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}-V\right]\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV.$$

2.设某弹簧为完全弹性体，其温度恒定．今使其分别在下列两个不同的过程中都伸长 l ：

i.以服从胡克定律 $\mathscr{F}_1=kx$ 的力拉弹簧；

ii.以恒力 $\mathscr{F}_2=kl$ 拉弹簧；

式中 k 为弹簧的弹性系数。求这两过程中外力作的功和弹簧内能的增量。

解 i.因为外力与弹性力时时处于平衡，所以这是准静态过程。外力作功为：

$$W_1'=\int_0^l \mathscr{F}_1 dx=\int_0^l kx dx=\frac{1}{2}kl^2 \quad . \tag{1}$$

因为是完全弹性体，在伸长过程中不会与外界交换热量，所以，弹簧的内能增量为：

$$\Delta U=W_1'=\frac{1}{2}kl^2 \quad . \tag{2}$$

ii.这是非静态过程，外力作的功虽不能用准静态过程的功公式来计算，但可按恒力作功来求：

$$W_2'=\mathscr{F}_2 l=kl^2 \tag{3}$$

因为内能只是状态的单值函数，所以当弹簧伸长 l 而处于平衡时，其内能增量仍为 $\frac{1}{2}kl^2$．当弹簧伸长 l 时，它并未达到平衡态，此时弹簧内部在急剧变化(如局部伸缩)，并向平衡态发展．在此过程中弹簧向外传出的热量为

$$Q = \Delta U + W_2 = -\frac{1}{2}kl^2.$$

3.一个装有活门的真空小匣置于大气中，扭开活门时，气体便冲入匣内．当冲入的气体达到大气的压强 P_0，但还没有与大气交换热量时，证明其内能与它在大气中的内能之差为 $U-U_0=P_0V_0$，式中 V_0 是它在大气中的体积。若是理想气体，求冲入匣内的气体的温度 T_1 和体积 V_1。

解 设进入小匣的那部分气体在大气中的状态为(P_0,V_0，T_0)．因为气体是绝热而等压地冲入匣内的，所以可设想用活塞等压地将气体压入匣中(图2—1)．在某一瞬间将压强为 P_0、温度为 T_0、体积为 dV_0 的气体压入匣内时压强仍为 P_0，温度和体积分别变为 T 和 dV．匣内的气体原在大气中的内能为 U_0，在匣内的内能为 U．压缩气体作的功为 P_0dV_0，依绝热过程的热力学第一定律，得

$$(U-U_0)+\int_{V_0}^{0} P_0dV_0=0 .$$

积分得

$$U-U_0=P_0V_0.$$

对于理想气体，上式变为

$$\nu c_V(T_1-T_0)=\nu RT_0.$$

故有 $$c_VT_1=(c_V+R)T_0$$

所以 $$T_1=\frac{c_P}{c_V}T_0=\gamma T_0$$

对于等压过程 $$V_1=\frac{V_0}{T_0}T_1=\gamma V_0.$$

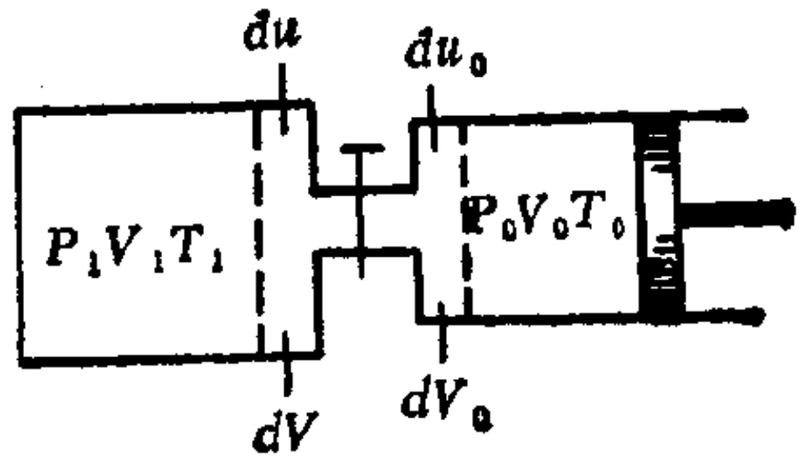


图2—1

4.一个具有绝热壁的金属容器内有 n_i 摩尔高压氦气，其压强为 P_i．此容器通过一活门和一个很大的气瓶相通，此瓶内的

气体压强保持 P_0，并和大气的压强非常接近。将活门打开，让氦缓慢地、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 是留在金属容器内的氦的摩尔数，u_i 是金属容器内 1 摩尔氦的初始内能，u_f 是它的最后内能，h' 是气瓶内 1 摩尔氦的焓。

解 方法一：以金属容器内原有的氦气为系统，则系统的初始内能为 n_iu_i。当活门打开后，氦气缓慢而等压地进入瓶内，进入的摩尔数为 (n_i-n_f)，它对瓶内原有气体作的功为 $(n_i-n_f)P_0v_0$，此处 v_0 为瓶内气体的摩尔体积(图2—2)。系统末态的内能为 $n_fu_f+(n_i-n_f)u_0$。

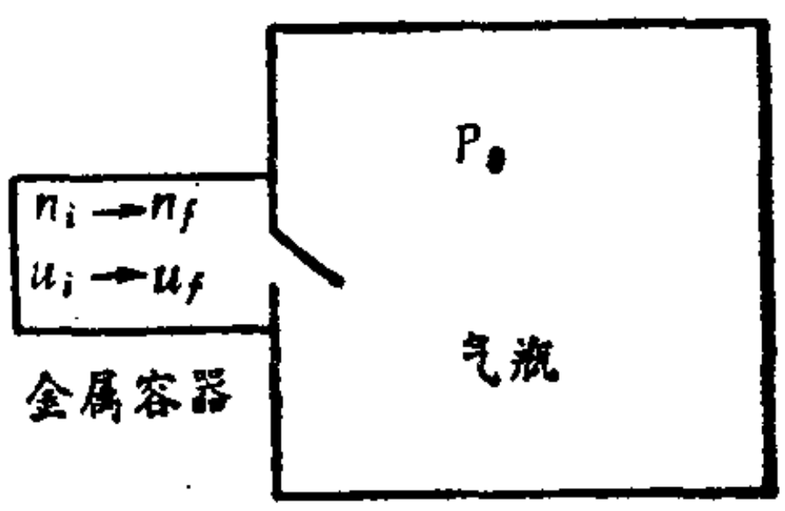


图2—2

由于过程是绝热的，依热力学第一定律，有

$$\{[n_fu_f+(n_i-n_f)u_0]-n_iu_i\}+(n_i-n_f)P_0v_0=0$$

因此 $$n_iu_i-n_fu_f=(n_i-n_f)h',$$

式中 $h'=u_0+P_0v_0$。由此得到

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

方法二：以气瓶内的气体为系统，设氦气未进入时瓶内气体的焓、内能、总体积分别为 H、U、V_0，则 $H=U+P_0V_0$，其增量为

$$\Delta H=\Delta U+P_0\Delta V_0+V_0\Delta P_0 \qquad (1)$$

因为气瓶很大，进入其内的氦气量可以忽略不计，则可认为 $\Delta V_0=0$。又依题意有 $\Delta P_0=0$。所以(1)式变为：

$$\Delta H=\Delta U.$$

设金属容器内氦气内能的增量为 $\Delta U'$，而容器、气瓶与外

界既无热量交换，也不作功，依热力学第一定律有$\Delta U' = -\Delta U$。

所以上式变为

$$\Delta H = -\Delta U',$$

即 $$(n_i - n_f)h' = -(n_f u_f - n_i u_i)。$$

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

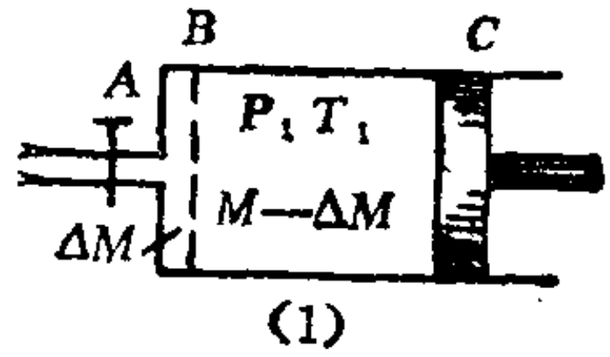


图2—3

5.克列门和德索姆测定$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$的实验是：先将容器中的气体压缩，(1)使其压强P_1略高于大气的压强P_0(图2—3(1))。(2)然后迅速开启活门A，又立即关闭它，在此过程中，容器内的气体准静态绝热膨胀降压到P_0(图2—3(2))。(3)经过一段时间，容器中气体的温度又恢复到与大气的温度相同。此时气体的压强升高到P_2(图2—3(3))。试导出用P_0, P_1, P_2表示γ的公式。

解 如果取整个容器作为系统，则这个系统中的气体质量是变化的，不便于求解。为了克服这个困难，采用下述两种方法取系统。

方法一：取容器中质量为$(M - \Delta M)$的那部分气体为系统，其中ΔM为从活门A跑出去的气体质量。这样由(1)→(2)是绝热过程；(2)→(3)是等容过程；(1)→(3)是等温过程，而且都可以用已知的公式计算。在这些过程中任选两个过程就可以导出γ。先选(1)→(2)和(2)→(3)两过程。由(1)→(2)得

$$\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{-\gamma}，即 (\gamma-1)\ln\frac{P_1}{P_0} = \gamma\ln\frac{T_1}{T_2}。$$

由(2)→(3)得 $$\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_2}{P_0}。$$

由上二式得到 $\gamma\left(\ln\frac{P_1}{P_0}-\ln\frac{P_2}{P_0}\right)=\ln\frac{P_1}{P_0}$。

所以 $$\gamma=\frac{\ln P_1-\ln P_0}{\ln P_1-\ln P_2}。$$

选(1)→(2)和(1)→(3)两过程。由(1)→(2)得到

$$P_1V_1^{\gamma}=P_0V_2^{\gamma},$$

式中 V_1 是质量 $M-\Delta M$ 的那部分气体在(1)中 的 体积，V_2 是容器的体积。由(1)→(3)得到

$$P_1V_1=P_2V_2。$$

由上二式消去 V_1 和 V_2 得

$$P_1^{\gamma-1}=P_0^{-1}P_2^{\gamma}$$

所以 $$\gamma=\frac{\ln P_1-\ln P_0}{\ln P_1-\ln P_2}。$$

方法二：取图2—3(1)中容器内的所有气体为系统.这时应设从 A 跑出去的气体与容器中的气体有相同的压强和温度，即相当于把活门向左移动,把跑出去的气体又包含在容器之内.因此图2—3(1)、(2)和(3)中气体的体积应为 V和V'。

(1)→(2)和(2)→(3)两过程的计算与方法一完全相同;(1)→(2)和(1)→(3)两过程的计算也与方法一的相应过程相同,只是将 V 代替 V_1，V' 代替 V_2。

6.对于只具有一个广义力 X 和一个 广 义 坐标 x 的简单系统，试求 i. 系统的多方过程方程的微分式;

ii.若系统是理想顺磁体(服从居里定律 $M=\frac{a}{T}\mathscr{H}$),求其绝热方程。

解 i.因为 $\bar{d}Q=dU(T,x)+Xdx$，

对于多方过程有 $\bar{d}Q=CdT$，C为多方过程热容量，对 于确定的

过程可令它为常数。由此得

$$(C-C_x)dT=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T+X\right]dx。 \tag{1}$$

又由 $$đQ=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x dT+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T+X\right]dx$$

和偏微商公式，得

$$C_X-C_x=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T+X\right]\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X, \tag{2}$$

式中 $C_X=\lim\limits_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_X$，$C_x=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x$，分别称为定广义力热容量，定广义坐标热容量。由(2)和(1)式得

$$(C-C_x)dT=(C_X-C_x)dx\Big/\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x \tag{3}$$

该系统的物态方程为 $f(x,X,T)=0$。又将

$$dT(x,X)=\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X dx+\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x dX$$

代入(3)式，得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x dX+\frac{C_X-C}{C_x-C}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X dx=0。 \tag{4}$$

此式就是所求的微分式。若已知物态方程的具体形式，则可求得$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x$和$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X$。再积分(4)式便可得到多方过程方程($C=0$时，得绝热方程)。

ii.对于理想顺磁质 $X=-\mathscr{H}$，$x=\mu_0 M$，并令 $C_x/C_M=\gamma$，$C=0$。由(4)式，得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_M d\mathscr{H}+\gamma\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_x dM=0。 \tag{5}$$

依居里定律得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_M = \frac{a}{M} \text{和} \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_{\mathscr{H}} = -a\mathscr{H}/M^2 .$$

代入(5)式得

$$\frac{a}{M}d\mathscr{H} + \gamma\left(-\frac{a\mathscr{H}}{M^2}\right)dM = 0 .$$

解出$\mathscr{H}M^{-\gamma} = \text{const}$，这就是所求的绝热方程。

7.试证明任意均匀系统的绝热压缩系数K_s与等温压缩系数K之间的关系为$\frac{K}{K_s} = \gamma$，其中γ为比热比。

解 均匀系统只有两个独立参量：力学参量(广义力)X和几何参量(广义坐标)x。温度T是(X,x)的函数。在应用时可取x、X、T中任意两个为独立变数。

绝热条件下的热力学第一定律为：

$$dU + Xdx = 0 .$$

取$U = U(T,x)$，则上式变为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T + X\right]dx = 0 . \qquad (1)$$

依(1)式与上题(2)式得

$$dT + \frac{C_X - C_x}{C_x}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X dx = 0 .$$

令$\frac{C_X}{C_x} = \gamma$，上式变为

$$dT + (\gamma - 1)\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X dx = 0 . \qquad (2)$$

又因
$$dT(x,X) = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X dx + \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x dX \qquad (3)$$

所以
$$\gamma\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X dx + \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x dX = 0,$$

$$dx=-\frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x dX\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X.$$

利用偏微商性质和循环关系，上式变为：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_s=\frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T,$$

或
$$-\frac{1}{x}\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T=\gamma\left[-\frac{1}{x}\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_s\right]. \tag{4}$$

所以 $K=\gamma K_s$ 或 $\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T=\frac{C_X}{C_x}\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_s$.

对于理想气体 $X=P$，$x=V$；对于理想弹性体 $X=-\mathscr{F}$（如拉力），$x=l$；对于理想顺磁质与理想电介质 X 分别为 $-\mathscr{H}$ 和 E，x分别为$\mu_0 M$ 和 $\mathscr{P}$，由(4)式可得相应结果.

8.用直接的变数变换法（利用函数行列式），把偏微分方程 $(C_P-C_V)\frac{\partial^2 T}{\partial P\partial V}+\frac{\partial C_P}{\partial P}\frac{\partial T}{\partial V}-\frac{\partial C_V}{\partial V}\frac{\partial T}{\partial P}=1$化为以 i.$T,V$；ii.$T$，$P$ 为独立变数的形式.

解 i.分别将式中各项的偏微商进行变换. 令 $f(T,V)=1/\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$，则

$$\frac{\partial^2 T}{\partial P\partial V}=\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left[1\Big/\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]\right\}_P=\frac{\partial(f,P)}{\partial(V,P)}$$

$$=\frac{\partial(f,P)}{\partial(V,T)}\cdot\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,P)}$$

$$=\left(\frac{\partial f}{\partial V}\frac{\partial P}{\partial T}-\frac{\partial f}{\partial T}\frac{\partial P}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

$$=\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left[1\Big/\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]\right\}_T-$$

$$-\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[1\Big/\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]\right\}_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

$$=\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^3\Big]-$$

$$-\left[\frac{\partial^2 P}{\partial V\partial T}\Big/\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2\right.. \tag{1}$$

又

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P=\frac{\partial(C_P,V)}{\partial(P,V)}\cdot\frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)}$$

$$=\frac{\partial(C_P,V)}{\partial(T,V)}\cdot\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)}\cdot\frac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)}\cdot\frac{\partial(T,V)}{\partial(V,P)}$$

$$=-\left(\frac{\partial C_P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2, \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V=\frac{(\partial C_V,P)}{\partial(V,P)}\cdot\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)}$$

$$=\frac{\partial(C_V,P)}{\partial(V,T)}\cdot\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,P)}\cdot\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)}$$

$$=\left[\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]\Big/\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^3$$

(3)

将(1)、(2)、(3)式都代入题中的偏微分方程中，得

$$(C_P-C_V)\left[\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\ \frac{\partial P}{\partial V}-\frac{\partial^2 P}{\partial V\partial T}\ \frac{\partial P}{\partial T}\right]-$$

$$-\frac{\partial(C_P-C_V)}{\partial T}\ \frac{\partial P}{\partial V}\ \frac{\partial P}{\partial T}-\frac{\partial C_V}{\partial V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)^2$$

$$=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^{\bullet}. \tag{4}$$

ii.引入函数$\varphi(T,P)=1\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$，并应用雅可比式的性质

可得

$$\frac{\partial^2 T}{\partial P\partial V}=\left\{\frac{\partial}{\partial P}\left[1\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\right\}=\left[\frac{\partial\varphi(T,P)}{\partial P}\right]_V$$

$$=\frac{\partial(\varphi,V)}{\partial(P,V)}=\frac{\partial(\varphi,V)}{\partial(T,P)}\cdot\frac{\partial(T,P)}{\partial(P,V)}$$

$$=-\frac{\partial\varphi}{\partial T}\frac{\partial V}{\partial P}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P+\frac{\partial\varphi}{\partial P}$$

$$=\left[\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T-\frac{\partial^2 V}{\partial P\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^{\bullet}, \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P=$$

$$=\left[\frac{\partial C_P}{\partial P}\frac{\partial V}{\partial T}-\frac{\partial C_P}{\partial T}\frac{\partial V}{\partial P}\right]\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^{\bullet}, \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V=-\frac{\partial C_V}{\partial T}\frac{\partial V}{\partial P}\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^{\bullet}. \tag{7}$$

将(5)、(6)、(7)式代入原偏微分方程中，得：

$$(C_V-C_P)\left[\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\frac{\partial V}{\partial P}-\frac{\partial^2 V}{\partial T\partial P}\frac{\partial V}{\partial T}\right]-$$

$$-\frac{\partial(C_V-C_P)}{\partial T}\frac{\partial V}{\partial P}\frac{\partial V}{\partial T}-\frac{\partial C_P}{\partial P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)^2=$$

$$= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^S. \tag{8}$$

(8)式与(4)式很相似，只是式中的 V 与 P 交换位置且等式右边变号.

9.一根内径均匀、底端封闭而竖直放着的长玻璃毛细管，管顶有一段高为 $h=10\text{cm}$ 的水银柱，将一定质量的空气封闭在管中，当水银柱平衡时，管内气柱高为 $L=60\text{cm}$。不计摩擦力；空气视为理想气体；由于水银柱的振动而引起空气体积的变化可视为绝热的。i.求证水银柱振动的周期为 $\tau=2\pi\left[L\Big/\gamma g\left(\frac{h_0}{h}+1\right)\right]^{\frac{1}{2}}$，其中 h_0 是当时的大气压强，单位为 cmHg。

ii.若已测得 $h_0=76\text{cmHg}$，$\tau=0.4480\text{s}$，试求空气的 γ 值。

解 i.将水银柱的平衡位置取为 $y=0$，并规定平衡位置以下的 y 为正。当水银柱的位移为 dy 时，管内气体压强改变 dp。为了找出 dy(或 dV)与 dp 的关系，利用绝热方程 $PV^\gamma=C$。求微分得

$$dP=-\gamma P\frac{sdy}{V}, \tag{1}$$

式中 s 为管的横截面积，P 和 V 是汞柱处于平衡位置时管内气体的压强和体积。汞柱所受的准弹性力为

$$dF=sdP=-\gamma P\frac{s^2}{V}dy.$$

汞柱的位移为 y 时，其准弹性力为：

$$F=\int dF=-\frac{\gamma Ps^2}{V}y. \tag{2}$$

依牛顿第二定律有

$$\ddot{y}+\frac{\gamma Ps^2}{mV}y=0, \tag{3}$$

这是简谐振动方程，其中 m 是汞柱质量，令正数 $\frac{\gamma Ps^2}{mV}=\omega^2$，

而 $\omega=\frac{2\pi}{\tau}$，所以得

$$\tau=2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma Ps^2}}. \tag{4}$$

若汞的密度为 ρ，则 $m=\rho hS$，$P=(h_0+h)\rho g$。代入(4)式得

$$\tau=2\pi\left[L\Big/\gamma g\left(\frac{h_0}{h}+1\right)\right]^{\frac{1}{2}}.$$

ii. 由上式得

$$\gamma=4\pi^2L\Big/\tau^2 g\left(\frac{h_0}{h}+1\right)=1.40.$$

10. 设有一气缸 A（图2—4）内装有无摩擦的活塞 B，缸底有一小孔 C，可以允许热辐射进入或离开气缸，小孔上配有一个不透热且反射良好的活门 D；缸壁、活塞、缸底等都由绝热材料制成，且热容量极小。设黑体 E 在温度 T_1 时 向气缸辐射能量，在温度 $T_2<T_1$ 时，吸收从缸内辐射出来的能 量。令这

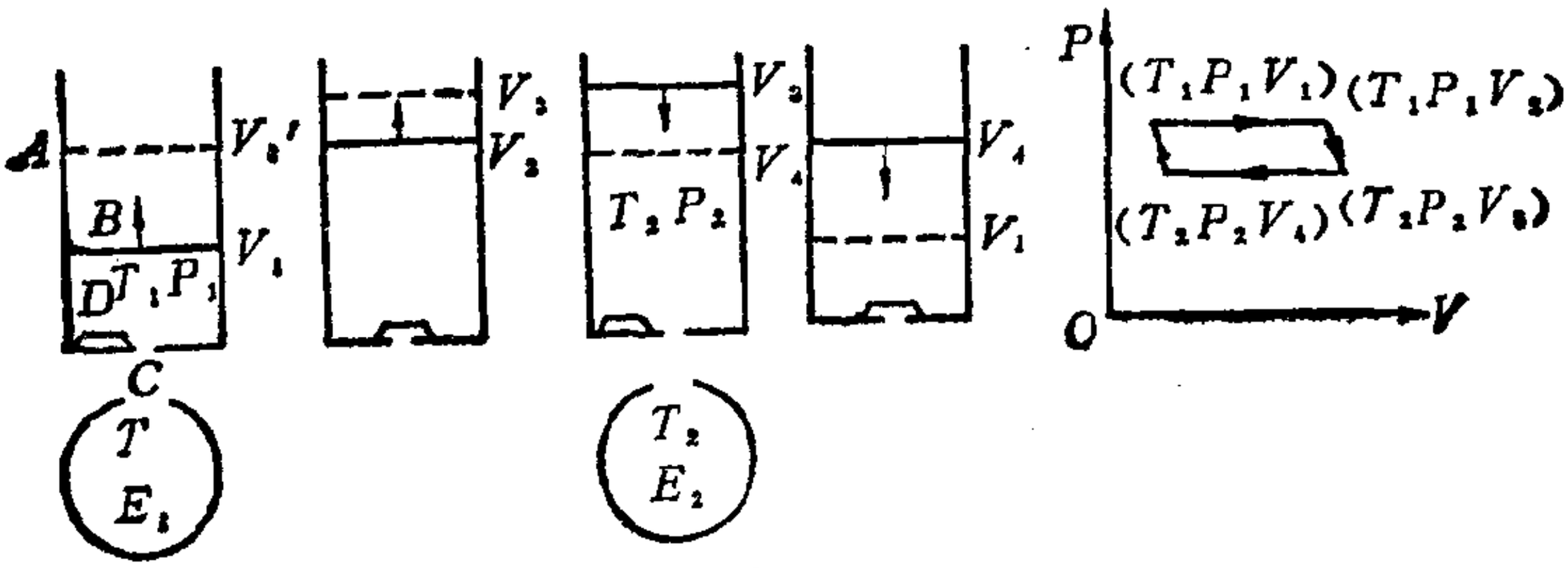


图2—4

套以热辐射为工作物质的热机进行的是准静态(平衡辐射)卡诺循环，已知辐射压强 $P=\frac{1}{3}u$。试证热辐射的能量密度为 $u=\sigma T^4$。

解 i.等温膨胀过程。设热机从黑体辐射场E_1中吸取辐射能。因气缸的热容量小，故气缸与黑体很快达到了热平衡，其温度为 T_1。在辐射压强作用下活塞等温等压(因为 P 只与T有关)地从 V_1 膨胀到 V_2，对外作功为

$$W_1=P(V_2-V_1)=\frac{1}{3}u(V_2-V_1)。\tag{1}$$

由于辐射场的体积扩大了(V_2-V_1)，又是平衡辐射，所以必须补充的内能为 $u(V_2-V_1)$。依热力学第一定律，从E_1吸取的辐射能应为

$$Q_1=W_1+u(V_2-V_1)=\frac{4}{3}u(V_2-V_1)。\tag{2}$$

ii.绝热膨胀过程。热机消耗缸内的辐射能对外作功，使辐射能量密度降为 u'，温度降为 T_2，压强也相应降为 P_2，体积由 V_2 扩大到 V_3。

iii.等温压缩过程。缸底小孔 C打开，靠外界作功使缸容积由 V_3 减为 V_4。

iV.绝热压缩过程。由外界作功使辐射场体积由 V_4 减为 V_1。能量密度由 u' 增为 u。

循环的净功由图2—5的$\square abcd$面积表示：

$$W=dP\cdot dV=\frac{1}{3}du\cdot dV。$$

$$\eta=\frac{dT}{T_1}=\frac{W}{Q_1}=\frac{\frac{1}{3}du\cdot dV}{\frac{4}{3}u\cdot dV}=\frac{1}{4}\frac{du}{u}。$$

T_1是任意取的，故有 $\dfrac{dT}{T}=\dfrac{1}{4}\dfrac{du}{u}$.

积分得 $\ln T=\dfrac{1}{4}\ln u+\ln C$,

即 $u=aT^4$,

其中 a 为常数. 由于辐射通量密度(单位时间内黑体的单位面积辐射的能量). $J=\dfrac{1}{4}cu$，所以 $J=\sigma T^4$，σ 称为斯忒藩常数. 此式表示平衡辐射的辐射通量密度与绝对温度的四次方成正比，称为斯忒藩-玻耳兹曼定律.

习　题

1. 一固体的物态方程为 $V=V_0-AP+BT$，内能为 $U=CT-BPT+\dfrac{AP^2}{2}$，其中 A,B,C 及 V_0 都是常数. 试求其定压热容量 C_P、定容热容量 C_V 及 (C_P-C_V).

2. 大气的温度随高度降低的主要原因是：在运流层中低处与高处之间的空气不断发生交换. 由于气压随高度增加而降低，使空气上升时膨胀、下降时收缩；又由于空气的导热性很差，可认为其膨胀和收缩过程是绝热的. 试求大气温度高度的变化率 $\dfrac{dT}{dz}$，并计算每升高 1km 的气温降低值. 设空气为理想气体，取其 $\gamma=1.41$，$\mu=2.90\times10^{-2}\text{kg/mol}$，并取 $g=9.80\text{m/s}^2$.

3. 某种磁性材料的总磁矩 M 和磁场强度 $\mathscr{H}$ 的关系为 $\dfrac{M}{V}=x_m\mathscr{H}$，其中 V 为材料的体积，x_m 为其磁化率，在弱磁场中

某一温度区间 内 $x_m=\frac{c}{T}$，c 为 常数。今欲通过如下两个过程使 M 增加为 $2M$：i.等温准静态地使$\mathscr{H}$增加为$2\mathscr{H}$；ii.$\mathscr{H}$恒定，使温度由T变为$1/2T$。在以上两过程中均保持 V 不变，试在$\mathscr{H}$—M 图上画出过程曲线，并确定环境所作的功。

4.当某物体表面上的一点 r 移动 $\delta\mathbf{r}$ 时，证明：i.由$V=\frac{1}{3}\oint\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}d\Sigma$，得 $\delta V=\oint\mathbf{n}\cdot\delta\mathbf{r}d\Sigma$；ii.外界对物体所作的功是(假设只有垂直于表面的压力)$W=-\oint P\mathbf{n}\cdot\delta\mathbf{r}d\Sigma$。若$P$ 是均匀的，则$W=-P\delta V$.上面公式中的n是表面法线向外的单位矢量，$d\Sigma$是表面的面积元，$\oint$是封闭表面的积分。

提示：i.用高斯公式求；ii. $W=\int\mathbf{F}\cdot\delta\mathbf{r}=-\oint Pd\Sigma\cdot\delta\mathbf{r}$

5.压缩着的空气，以2.5atm推动一直径为6cm的活塞无摩擦地移动8cm，试求在下列两种情况下空气反抗外界压力作的功：i.假定外压强与压缩空气的压强只差一无限小；

(ii) 外压强为1atm.

6.一定质量的理想气体从A态经准静态绝热过程到达B态，A，B两态的参量如图2—5所示。气体的绝热方程为 $P=\alpha V^{-\frac{5}{3}}$，式中$\alpha$为常数。试求气体分别沿下列三个过程从$A$到$B$时作的功和吸取的热量：

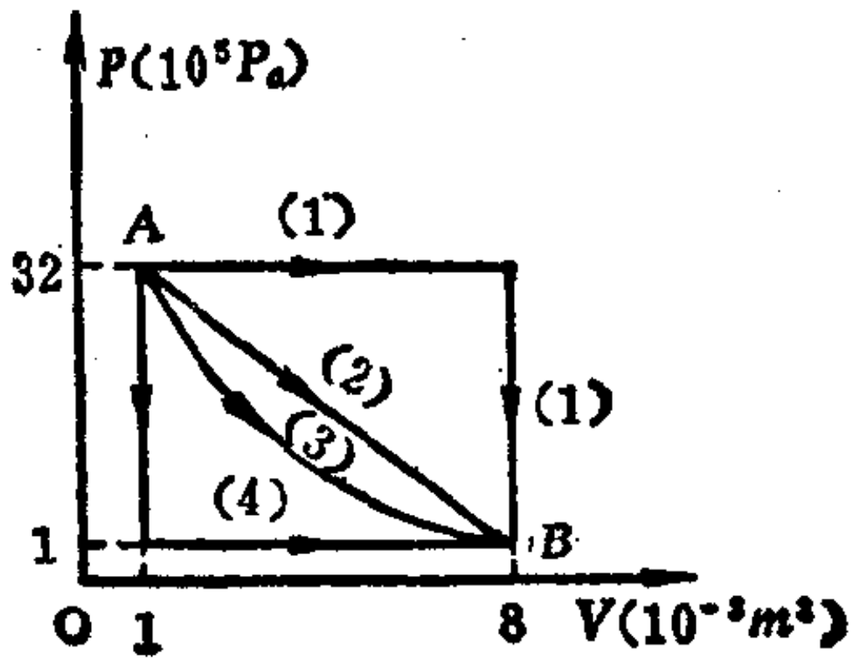


图2—5

i.先等压，后等容；

ii.将气体加热而使其P与V成线性变化；

iii.先等容，后等压.

7.i.用力拉一根张紧的金属丝，今使拉力由F_i加大到F_f，若金属丝经历的是准静态等温过程，并已知其长度、横截面积、等温杨氏模量分别为L、A、Y，而且都是常数．试证明：$W=-L(F_f^2-F_i^2)/2AY$.

ii.若是铜丝，且$L=1\text{m}$，$A=10^{-3}\text{cm}^2$，0℃时的$Y=1.23\times10^{11}\text{N/m}^2$，$F_i=10\text{N}$，$F_f=100\text{N}$．求0℃时铜丝作的功.

8.已知冰在0℃及1atm时的熔解热为$3.338\times10^5\text{J/kg}$，水在100℃及1atm时的汽化热为$2.257\times10^6\text{J/kg}$，此时水和蒸汽的比容分别为$1.043\times10^{-3}\text{m}^3/\text{kg}$和$1.673\text{m}^3/\text{kg}$．水在0℃→100℃之间的平均比热为$4.184\times10^3\text{J/kg}\cdot\text{K}$．今在1atm下将1mol 0℃的冰变为100℃的蒸汽，试计算其ΔU及ΔH.

提示： $\begin{bmatrix}0℃\\冰\end{bmatrix}\xrightarrow{(1)}\begin{bmatrix}0℃\\水\end{bmatrix}\xrightarrow{(2)}\begin{bmatrix}100℃\\水\end{bmatrix}\xrightarrow{(3)}\begin{bmatrix}100℃\\水蒸汽\end{bmatrix}$

（忽略0℃时冰水的比容差.）

9.在0℃和1atm下，空气的密度为1.29kg/m^3，$c_P=9.963\times10^2\text{J/(kg}\cdot\text{K)}$，$\gamma=1.41$，今有$27\text{m}^3$的空气，分别进行下述过程，试求所需的热量.

i.若空气体积不变，将它由0℃加热至20℃；

ii.若空气的压强不变，将它由0℃加热至20℃；

iii.若容器有裂缝，外界压强为1atm，使空气由0℃缓慢加热至20℃.

10.如果理想气体按 $V=\frac{\alpha}{\sqrt{P}}$ 的规律变化，α为常数．问

i．气体膨胀时的温度是升高还是降低？

ii．此过程中气体的比热是多少？

11.某容器内装有ν摩尔的高压(P_i)空气，并有开关使其与一个直立气缸相通．缸内有一个无摩擦的活塞，其上压着重物，重物对活塞的压强P_f略小于P_i．开始时，活塞位于缸底位置；当开关微开时，容器中的空气便缓慢地进入缸中，并把活塞向上推动，直至容器和缸内气体压强相等为止(图2—6)．假设所进行的过程是绝热的．试证明：$u_i=h'-\frac{n}{\nu}P_fv_f'$，其中$n$是容器中的气体处于终态时的摩尔数，$u_i$和$u_f$分别是容器中空气处于初态和终态时的摩尔内能，$v_f'$是缸内空气处于终态时的摩尔体积，而且$h'=U_f+P_fv_f'$．

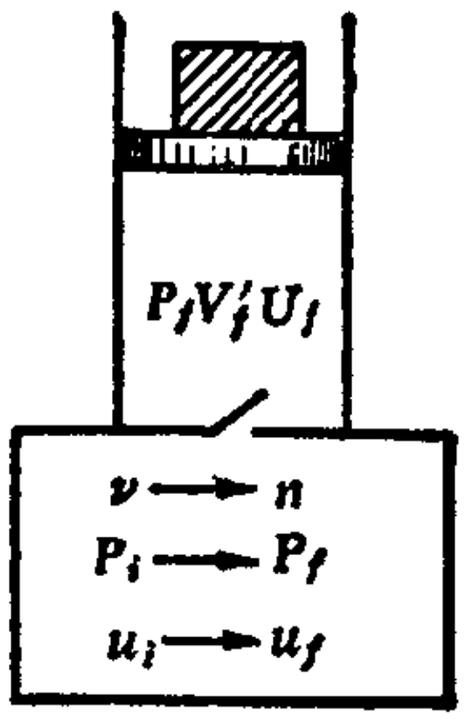


图2—6

12.一个容积为V_B的薄壳金属泡，其中装有n摩尔高压气体，气体可以穿过壳上的毛细孔道缓慢地流到大气中．若大气压强恒定为P_0，试证明：当可能流出的气体全部流出后，气体所作的总功为$W=P_0(n\nu_0-V_B)$，ν_0为气体在压强为P_0时的摩尔体积．

13.在大气中有一个封闭的绝热箱，其容积为V_0．在箱上刺一极小的孔，让空气缓慢地流入箱内．箱外空气的温度及压强分别为T_0及P，设空气为理想气体，并将其定容比热视为常数．若原来箱内已有ν_0摩尔空气，其温度为T_0，而压强为$P_1<$

P，当箱内、外压强相等时，试证明箱内空气的温度为$T=(\nu_0+\nu'\gamma)T_0/(\nu_0+\nu')$，其中$\nu'$为流入箱中的空气摩尔数，并导出其表达式$\nu'=[(PV_0/RT_0)-\nu_0]/\gamma$。

14.已知某气体的物态方程为$f(P,V,T)=0$，试求其多方热容量C_n。又若它可视为理想气体，再求C_n。

15.应用昂尼斯方程$PV=A+BP+CP^2+DP^3+\cdots$和$PV=A+\frac{B'}{V}+\frac{C'}{V^2}+\frac{D'}{V^3}+\cdots$分别求出非理想气体在准静态等温过程中由$V_1$到$V_2$时所作的功。

16.已知体积为V的顺磁质遵循居里定律$M=\frac{a}{T}\mathscr{H}$，试证明它在准静态等温磁化过程中所作的功为

$$W=\frac{V\mu_0 T}{2a}(M_1^2-M_2^2)=\frac{V\mu_0 a}{2T}(\mathscr{H}_1^2-\mathscr{H}_2^2),$$

式中a为居里常数。

17.若理想气体在任何多方过程中的γ和n均为常数，试证明气体在所吸取的热量中用于增加内能和用于作功的比为$(1-n):(\gamma-1)$。

18.若理想气体的热容量只是温度的函数，而当气体的体积在多方过程中作一微小变动时，其温度便由T_1变到T_2。试证明

i. 对于多方过程有$\ln\left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_n-C_V}{R}\frac{dT}{T}$，

其中C_n和C_V分别为多方和定容摩尔热容量；ii、对于绝热过程有

$$\ln\left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)=-\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V}{R}\frac{dT}{T}.$$

19.均匀杆被力矩M_φ扭转φ角，试求在绝热过程和等温过程中，杆的"扭转倔强系数"$\left(\frac{\partial M_\varphi}{\partial\varphi}\right)_S$和$\left(\frac{\partial M_\varphi}{\partial\varphi}\right)_T$之间的关系。

20.在离心机中以角速度ω转动的理想气体，其压强随离转轴的距离r的变化率为$\frac{dP}{dr}=\rho\omega^2 r$。试证明 i. $\frac{dP}{P}=\frac{\mu\omega^2}{RT}rdr$，其中$\mu$为气体的摩尔质量。

ii. 若气体在离心机中的膨胀是绝热的，则有$T_b-T_a=\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{\mu\omega^2}{2R}(b^2-a^2)$，其中$a$是旋转着的环状气体的内半径，$b$是其外半径。

iii. $\omega=\sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{2RT_b}{\mu}\frac{1}{(b^2-a^2)}\left[1-\left(\frac{P_a}{P_b}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]}$.

21.设某理想气体的绝热指数$\gamma=C_P/C_V$是温度的函数，i. 试求其在准静态绝热过程中 T 和 V 的关系式，式中要用到函数 $\ln F(T)=\int\frac{dT}{(\gamma-1)T}$；ii. 利用i的结果，证明该气体的准静态卡诺循环的效率仍为

$$\eta=1-\frac{T_2}{T_1}.$$

22.某理想气体经下列准静态循环：

$$P_2V_1 \xrightarrow{\text{等压膨胀}} P_2V_2 \xrightarrow{\text{等容降压}} P_1V_2 \xrightarrow{\text{等压压缩}} P_1V_1 \xrightarrow{\text{等容升压}} P_2V_1。$$

试求：i。循环对外作的净功；ii。气体吸取的净热；iii。气体比热为常数时的η。

23.i。0.2mol 刚性双原子分子理想气体，由初态 P_1，V_1 出发，在P—V图上经半圆形图线所示的过程到达第二态P_1，V_2 再经等压过程回到初态。已知 $P_1=2$atm，$V_1=2l$，$V_2=6l$，气体的最大压强为4atm，求循环的效率。ii。在i中，若气体是0.4 mol，且循环图线是正圆，气体的最小体积和压强分别为$2l$ 和2atm；最大体积和压强分别为$6l$和6atm，求循环的效率。

24.i。如何使一适用居里定律的顺磁体完成一个准静态卡诺循环？ii。若C_M是常数，试证明该循环满足$Q_2/Q_1=T_2/T_1$。

已知此类磁体的绝热方程为$T=Be^{\mu_0 M^2/2aC_M}$，其中B为常数，磁体的内能只是温度的函数。

25.试求一定质量理想气体经下列准静态循环(斯特林负循环)的致冷系数：由温度T_1的初态等温压缩到第二态，又经等容降温到温度T_2的第三态，再经等温膨胀到第四态，最后经等容过程回到初态。

第三章　热力学第二定律

提　　要

一、热力学第二定律的基本理论

（一）两种标准的表述

1.开尔文表述：不可能从单一热源取热使之完全变为有用的功而不产生其它影响。

2.克劳修斯表述：不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其它影响。

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。这两种表述在正的绝对温度区间内是等效的。

（二）卡诺定理

1.表述：所有工作于两个一定的温度之间的热机，以可逆机的效率最大。表示为

$$1-\frac{T_2}{T_1}>\frac{W}{Q_1},$$

式中T_1和T_2分别为高温热源和低温热源的绝对温度，W是不可逆热机作的功，Q_1是它在高温热源吸取的热量。

2.推论：所有工作于两个一定的温度之间的可逆热机，其效率均相等，表示为

$$1-\frac{T_2}{T_1}=\frac{W}{Q_1}=1-\frac{Q_2}{Q_1},$$

式中W和 Q_1 是任一可逆卡诺热机作的功和从高温热源吸取的热量，Q_2是它向低温热源放出的热量。

（三）克劳修斯等式与不等式为

$$\oint \frac{đQ}{T} \leqslant 0.$$

等式适用于任意可逆循环，不等式适用于任意不可逆循环。

$\frac{đQ}{T}$称为热温商。

若过程只经历两个热源，上式变为：

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0.$$

若过程经历 n 个热源，则为：

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leqslant 0.$$

（四）态函数熵，熵增加原理

1.熵的定义式

$$S - S_0 = \int_{(I)}^{(II)} \frac{đQ}{T}. \qquad (III-1)$$

式中(I)和(II)对应于系统的初态(平衡态)和终态(平衡态)；积分路径可以是任意的可逆过程；S_0是初态的熵，它可为任意常数.

熵是态函数，其微分一定是全微分，

$$dS = \frac{đQ}{T},$$

且 $$\oint dS = 0.$$

熵是广延量，

$$S=\sum_i S_i.$$

2.熵增加原理：系统从一平衡态经绝热过程到达另一平衡态，它的熵永不减少．如果过程是可逆的，则熵不变；如果过程是不可逆的，则熵增加．表示为

$$\Delta S=\sum_i \Delta s_i \geqslant 0,$$

式中的等号对应可逆绝热过程，不等号对应不可逆绝热过程。

由熵增加原理可知，在绝热系统中，系统的状态只能向熵增加的方向发展。但是在非绝热系统中，系统的熵可以减少。

（五）热力学第二定律的数学表达式

1.微分式：$dS \geqslant \frac{đQ}{T}$，

式中若为可逆微过程取等号；若为不可逆微过程取不等号。热力学第二定律可概述为：在可逆过程中系统的熵的增量等于该过程的热温商；在不可逆过程中，熵的增量大于过程的热温商。

2.积分式：若系统从平衡态（I）经有限过程到达平衡态(II)，则其熵增量为

$$\Delta S \geqslant \int_{(I)}^{(II)} \frac{đQ}{T}.$$

可逆过程取等号，不可逆过程取不等号。

（六）热力学基本方程

1.对于一般的热力学系统，

$$TdS \geqslant dU + đW.$$

可逆过程取等号，不可逆过程取不等号。对于可逆过程有 $đW = \sum_i X_i dx_i$，其热力学基本方程为：

$$TdS = dU + \sum_i X_i dx_i \text{。} \qquad \text{(III—2)}$$

2.对于只有体积功的简单系统，(III—2)式变为

$$TdS = dU + PdV \text{。} \qquad \text{(III—3)}$$

对于初、终态都是平衡态的微过程，若只讨论涉及这二态的态函数的差的问题，则可以不问这微过程是否可逆，均可用(III—2)式、(III—3)式来讨论。

二、解题中应注意的问题

(一)用熵增加原理解题时，一定要将所有参与过程的物体构成一个孤立系统(或将参与热传递的所有物体构成绝热系统)才能求解。如果将所知道的一切物体构成系统后算出的熵的总增量满足熵增加原理，则该系统中所述的过程可以自发进行；如果熵的总增量小于零，则该系统是非孤立(或非绝热)的，或者这过程不能自发进行。

(二)不可逆过程熵差的计算方法有以下三种：1.直接用始末两平衡态的参量计算，其依据是熵为态函数，两平衡态的熵差与其间的过程性质无关。值得注意的是在求不可逆过程始末(平衡)态的参量时，不能用同样条件的可逆过程方程来求，而要用状态方程或热力学第一定律的普遍表达式 $Q = \Delta U + W$ 来求。

2.在始末两平衡态之间设计一个(或几个)连接此二态的可逆过程来计算。过程的设计有其任意性，但应以计算简捷为宜。例如对于只有两个独立变数的系统常取两个过程：先设计一个过程，使其末态的某个参量（如 T）与系统在不可逆过程中终态的参量(T)相等，然后设计一个(等温)过程到达终态。

对于具有绝热过程方程的系统，也可以设计一个可逆绝热过程和另一等值过程将始末两平衡态连接起来。显然前一过程

的熵变为零。

3.若要计算系统在化学反应(不可逆过程)前后的熵差，但又找不到可逆过程来代替此不可逆过程以计算熵差时，则可用提要中的(III—1)式及热力学第三定律来完成。

例　题

1.当一个封闭系统由始态A分别经可逆与不可逆等温过程到达同温度的终态 B (图3—1)。试证明系统在可逆过程中吸取的热量最多，作的功也最大。

解　设系统由 A 态经可逆等温过程到达B态，吸热 Q_1，作功W_1；当经不可逆等温过程时，系统吸热Q_2，作功 W_2。由于都是等温过程，外界一定可以作为恒温(T)热源，所 以过程的热温商分别为 Q_1/T和Q_2/T。对于可逆过程有

$$\Delta S_{AB}=\frac{Q_1}{T}.$$

对于不可逆过程有

$$\Delta S_{AB}>\frac{Q_2}{T}.$$

因$T>0$，由以上二式得

$Q_1>Q_2$。

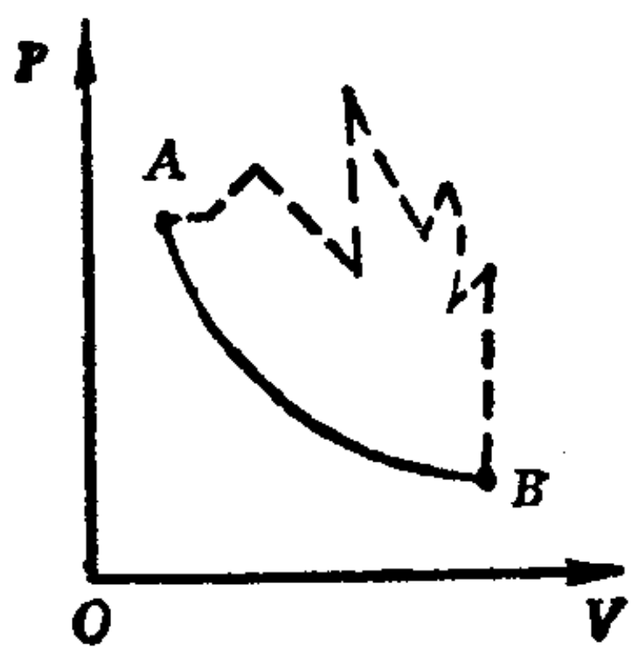


图3—1

又依热力学第一定律，得

$$Q_1-W_1=Q_2-W_2.$$

因$Q_1>Q_2$，由上式得$W_1>W_2$。

2.应用把函数方程化为微分方程的方法，证明函数方程$F(\theta_2,\theta_1)=F(\theta_2,\theta_3)/F(\theta_1,\theta_3)$的解是$F(\theta_2,\theta_1)=$

$=f(\theta_2)/f(\theta_1)$。

解 将函数方程两边取对数，得

$$\ln F(\theta_2,\theta_1)=\ln F(\theta_2,\theta_3)-\ln F(\theta_1,\theta_3)。 \tag{1}$$

求偏微商：$\dfrac{\partial}{\partial\theta_2}\ln F(\theta_2,\theta_1)=\dfrac{1}{F(\theta_2,\theta_3)}\dfrac{\partial}{\partial\theta_2}F(\theta_2,\theta_3)$， (2)

$$\frac{\partial}{\partial\theta_1}\left[\frac{\partial}{\partial\theta_2}\ln F(\theta_2,\theta_1)\right]=0。 \tag{3}$$

将(3)式积分，得

$$\frac{\partial}{\partial\theta_2}\ln F(\theta_2,\theta_1)=\Psi(\theta_2)。$$

令$\Psi(\theta_2)=\dfrac{\partial}{\partial\theta_2}\ln f(\theta_2)$，则上式变为

$$\frac{\partial}{\partial\theta_2}\ln F(\theta_2,\theta_1)=\frac{\partial}{\partial\theta_2}\ln f(\theta_2)。 \tag{4}$$

将(3) 式在θ_1恒定时对θ_2积分，得

$$\frac{\partial}{\partial\theta_1}\ln F(\theta_2,\theta_1)=\Psi(\theta_1)。$$

令$\Psi(\theta_1)=-\dfrac{\partial}{\partial\theta_1}\ln f(\theta_1)$，则上式变为

$$\frac{\partial}{\partial\theta_1}\ln F(\theta_2,\theta_1)=-\frac{\partial}{\partial\theta_1}\ln f(\theta_1)。 \tag{5}$$

对$\ln F(\theta_2,\theta_1)$求全微分：

$$d\ln F(\theta_2,\theta_1)=-\frac{\partial}{\partial\theta_1}\ln f(\theta_1)d\theta_1+$$

$$+\frac{\partial}{\partial\theta_2}\ln f(\theta_2)d\theta_2, \tag{6}$$

(6) 式中用到了(4)式和(5)式。将(6)式积分，得

$$\ln F(\theta_2,\ \theta_1)=\int\left[\frac{\partial}{\partial\theta_2}\ln f(\theta_2)\right]d\theta_2-\int\left[\frac{\partial}{\partial\theta_1}\ln f(\theta_1)\right]d\theta_1$$

$$=\ln f(\theta_2)-\ln f(\theta_1)=\ln\frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}.$$

所以　　$F(\theta_2,\ \theta_1)=\dfrac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$.

3.热容量为 C(常数)、温度为T_1的物体作为可逆热机的热源，由于热机吸热作功而使物体的温度降低。设冷源的温度为 T_0。试求当物体的温度降到 T_0 的过程中所放出的热量有多少转换成机械能？不能作功的热量又有多少？

解　方法一：在物体和冷源之间设计可逆卡诺机，工作于T和 T_0 之间，T是物体在放热过程中某一状态的温度。依卡诺定理有：

$$\eta=\frac{đW}{đQ_1}=1-\frac{T_0}{T}.$$

又　　$đQ_1=-CdT\quad(dT<0)$.

所以　　$đW=-C\left(1-\dfrac{T_0}{T}\right)dT$,

$$W=C(T_1-T_0)-CT_0\ln\frac{T_1}{T_0}.$$

W就是转换成机械能的部分。

在此过程中物体放出的热量为$Q_1=C(T_1-T_0)$。依热力学第一定律得到放给冷源的热量为

$$Q_2=Q_1-W=CT_0\ln\frac{T_1}{T_0}.$$

Q_2就是在此过程中不能作功的能量。

方法二：对无限小的卡诺循环有

$$\mathrm{d}Q_2 = T_0 \frac{\mathrm{d}Q_1}{T}.$$

积分得

$$Q_2 = T_0 \int_{T_1}^{T_0} \frac{-CdT}{T} = CT_0 \ln \frac{T_1}{T_0}.$$

4.应用热力学第二定律证明光压的存在。

解 设想图3—2所示的理想实验：A 和B 为黑体，温度分别为T_1和T_2，且$T_1 > T_2$。C为连接 A和B 的真空圆筒，其内壁是理想反光面。筒中有可滑动的平面 M和N，每个平面的两面也都是理想反光面。

先把平面M移到紧贴A的位置，并从圆筒中移出平面N，这时筒C中将充满黑体B的辐射能。当达到辐射平衡时，再将N插入到紧贴黑体B 的位置，并把平面M移到筒外。此后，将N向A移动，直到紧贴 A 为止。在此过程中，原来充满在筒中的黑体B的辐射能全部被A吸收。此时，筒中又充满了B的辐射能。以后便重复上述过程。随着过程的进行，黑体B 由于不断辐射能量而降温；黑体A由于不断吸收辐射能而升温。这显然是违背热力学第二定律的克劳修斯表述的。

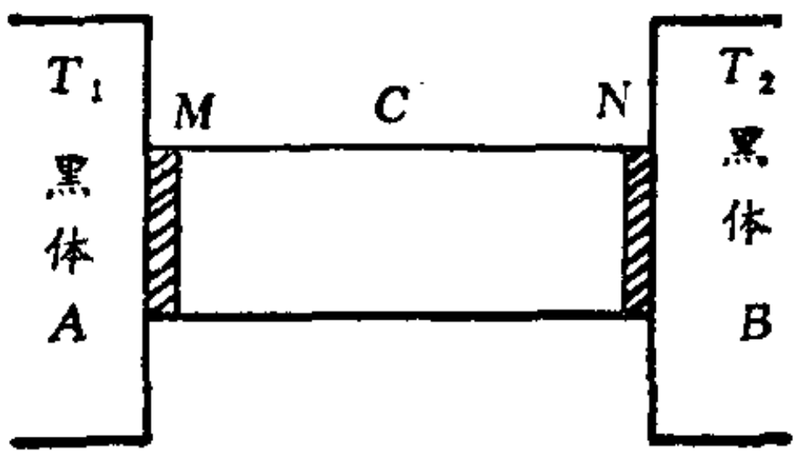


图3—2

上述实验装置和结果是正确的，但为什么理论上说不通呢？问题出在当平面M和 N 向A移动时没有考虑辐射对平面产生的压强。当计算这种光压时，在移动M、N 的过程中外界就必须作功。因此，光压必定存在了。

5.有两个完全一样的物体，初温各为 T_1 和 T_2。有一热机工作于这两物体之间，并使两者的温度都变为 T'.假设两物体处在定压下，热容量C_p是常数。试用熵增加原理证明热机所作的功为$W=C_p(T_1+T_2-2T')<C_p(T_1+T_2-2\sqrt{T_1T_2})$。

解 如图3—3所示，热机在一循环中从温度为 T_1 的物体吸热Q_1，向温度为T_2的物体放热Q_2，对外作功W。经n次循环后两物体达到同一温度T'。

在此过程中，高温物体放热$nQ_1=C_p(T_1-T')$；低温物体吸热$nQ_2=C_p(T'-T_2)$。所以热机作功为

$$W=C_p(T_1+T_2-2T'). \tag{1}$$

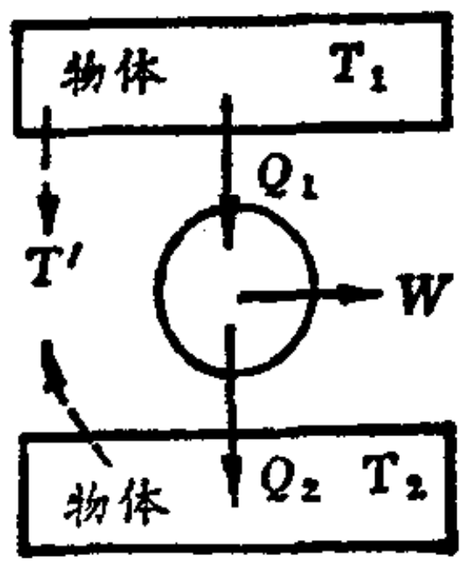


图3—3

高温物体的熵变：

$$\Delta S_1=\int_{T_1}^{T'}\frac{n\bar{d}Q_1}{T}=C_p\ln\frac{T'}{T_1}. \tag{2}$$

低温物体的熵变：

$$\Delta S_2=C_p\int_{T_2}^{T'}\frac{dT}{T}=C_p\ln\frac{T'}{T_2}. \tag{3}$$

热机的熵变为$\Delta S_3=0$。 (4)

将两物体和热机构成一个系统，其熵变为：

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3$$

$$=C_p\ln\frac{T'^2}{T_1T_2}. \tag{5}$$

因为上述过程是这个系统中的不可逆绝热过程，依熵增加原理，得

$$\Delta S=C_p\ln\frac{T'^2}{T_1T_2}>0.$$

所以有 $T'>\sqrt{T_1T_2}$。 (6)

以$\sqrt{T_1T_2}$ 替换(1)式中的T'，得

$$W'=C_p(T_1+T_2-2\sqrt{T_1T_2}\ )。\tag{7}$$

依(6)式，再比较(1)式与(7)式，则有$W<W'$。

所以　　$W=C_p(T_1+T_2-2T')<C_p(T_1+T_2-2\sqrt{T_1T_2}\ )$。

本题若不要求用熵增加原理证明，则可用卡诺定理证明，方法如下：

设经无限小的循环后，高温物体的温度由T变为$(T+dT)$，低温物体的温度由T''变为$(T''+dT'')$；循环从高温物体吸热$đQ$，向低温物体放热$đQ''$，作功$đW=đQ-đQ''$。在高温物体的温度由$T_1\to T'$、低温物体的温度由 $T_2\to T'$ 的过程中，热机作的净功为

$$W=Q-Q''=C_p(T_1+T_2-2T')\tag{8}$$

依卡诺定理有：

$$\frac{đQ''}{đQ}\geqslant\frac{T''}{T}。\tag{9}$$

在上述小循环中，高温物体放热为

$$đQ=-C_pdT\qquad(dT<0)。$$

低温物体吸热为$đQ''=C_pdT''\qquad(dT''>0)$。

代入(9)式，得

$$\frac{dT}{T}+\frac{dT''}{T''}\geqslant0。$$

积分得　$T'\geqslant\sqrt{T_1T_2}$。

对于可逆过程取 $T'=\sqrt{T_1T_2}$，　(10)

对于不可逆过程$T'>\sqrt{T_1T_2}$。　(11)

由(8)、(10)、(11)式可知，可逆循环作的功为最大：

$$W_{max}=C_p(T_1+T_2-2\sqrt{T_1T_2})。$$

在不可逆过程中，有

$$W=C_p(T_1+T_2-2T')<C_p(T_1+T_2-2\sqrt{T_1T_2})。$$

6.有一制冷机从一物体取热量Q，使物体的温度由T_1降到T_2，熵由S_1变为S_2，同时得到功W，并放热量$Q+W$给处在温度T_1的热源。用熵增加原理求出必须供给制冷机的最小功。

解 制冷机经若干循环后，外界对它作功W，同时从物体吸热Q，并使物体降温至T_2，向热源放热$(Q+W)$。将热源和物体及制冷机构成复合系统，则上述过程是该系统的绝热过程。令其熵变为ΔS，依熵增加原理有$\Delta S\geqslant 0$。其中

物体的熵变　　$\Delta S_1=S_2-S_1$；

热源的熵变　　$\Delta S_2=\dfrac{Q+W}{T_1}$；

制冷机的熵变　$\Delta S_3=0$。

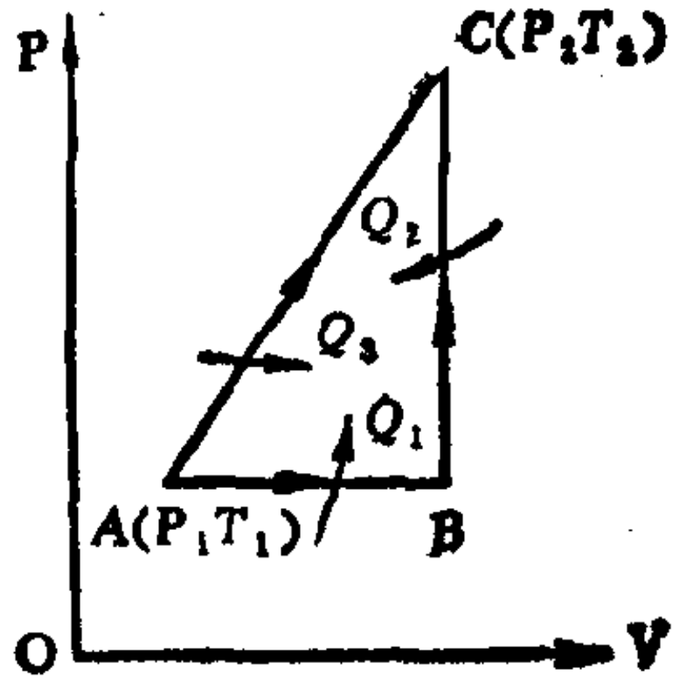


图3—4

所以　　$W\geqslant T_1(S_1-S_2)-Q$。

由此可知，所求的最小功为：$W_{min}=T_1(S_1-S_2)-Q$。

7.1摩尔理想气体，其初态为(P_1, T_1)，终态为(P_2, T_2)。试证明图3—4中的$Q_3\neq Q_1+Q_2$，而$\Delta S_3=\Delta S_1+\Delta S_2$。

解 由内能是态函数得

$$\Delta u_3=\Delta u_1+\Delta u_2,$$

即　　$$Q_3-W_3=(Q_1-W_1)+(Q_2-W_2)。\qquad(1)$$

由图可知$W_3-(W_1+W_2)=\Delta ABC$面积>0。　　(2)

由(1)式与(2)式即得 $Q_3 \neq Q_1 + Q_2$。

由熵是态函数得：$S_C = S_A + \Delta S_3$，$S_B = S_A + \Delta S_1$，$S_C = S_B + \Delta S_2$。由此三式得$\Delta S_3 = \Delta S_1 + \Delta S_2$。

8.利用热力学基本方程证明以(T,V)为独立变数的系统的两个重要公式：$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$和$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$。

解 由热力学基本方程得

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]dV。 \tag{1}$$

又
$$dS(T,V) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV。 \tag{2}$$

比较以上两式，得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]。 \tag{3}$$

依(1)式的全微分条件得

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V。 \tag{4}$$

因$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T^2}\right)_V$和$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T$为$T$，$V$的连续函数，所以必有$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$。由(4)式得：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]。 \tag{5}$$

比较(3)、(5)两式，得

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T。 \tag{6}$$

代入(3)式得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{7}$$

(6) 式为麦克斯韦关系式之一,(7)式称为内能(或能态)公式，它们在热力学中有重要的应用.

9.分别求范德瓦耳斯气体以T，V为独立变数和以P，V 为独立变数的绝热方程。设定容摩尔热容量为常数。

解 对1mol范氏气体有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}.$$

依上题结果，可得

$$dS(T,\ V) = c_V\frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b}dV.$$

用于可逆绝热过程，得

$$c_V\ \frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b}dV = 0.$$

积分得 $T(V-b)^{R/c_V} =$常数.

用范氏方程消去上式的T，得

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{1+\frac{R}{c_V}} =$$常数.

10.假设C_P和C_V均为常数，试分别求以T，V和P，V为独立变数的范氏气体的熵表达式.

解 由例题 8 可得

$$dS(T,\ V) = c_V\frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV. \tag{1}$$

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

求得 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$。

代入(1)式，再积分，得摩尔熵：

$$s = c_V \ln T + R\ln(V-b) + s_0, \tag{2}$$

其中s_0为积分常数。

(2) 式也可不用麦氏关系式求出。

因 $$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T dV。 \tag{3}$$

利用偏微商性质将(3) 式变换为

$$\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T,$$

得 $$\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$$

$$= \frac{1}{T}\left(c_P - c_V\right)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P。 \tag{4}$$

(4)式代入(3)式，得

$$ds = c_V \frac{dT}{T} + \frac{1}{T}\left(c_P - c_V\right)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

$$= c_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV。$$

这就是(1) 式。

为求$s(P, V)$，可将物态方程与(2)式联立消去 T，得

$$s(P,V) = c_V \ln\left[\left(P + \frac{a}{V^2}\right)\left(V - b\right)^{\frac{1}{R}}\right] + R\ln(V-b) + s_0$$

$$= c_V \ln\left(P + \frac{a}{V^2}\right) + (c_V + R)\ln(V-b) + s_0', \tag{5}$$

式中$s_0'=s_0-c_V\ln R$是另一常数。注意$c_V+R\neq c_P$。

(5) 式也可由 (1) 式与物态方程消$\frac{dT}{T}$求出。

11.克劳修斯气态方程为

$$\left[P+\frac{a}{T(v+c)^2}\right](v-b)=RT,$$

式中a、b、c均为常数。设c_v是T,V的函数。试求其熵的表达式。

解 由例题 8 得

$$ds=c_v\frac{dT}{T}+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv。 \tag{1}$$

由克氏气态方程得

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v=\frac{R}{v-b}+\frac{a}{T^2(v+c)^2}。$$

代入(1) 式得 $$ds=c_v\frac{dT}{T}+\frac{R}{v-b}dv+\frac{a}{T^2(v+c)^2}dv。 \tag{2}$$

因c_v是T,V的函数，故有

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T=\left\{\frac{\partial}{\partial v}\left[T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right]\right\}_T=T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\right]_v。$$

由例题8中(6)式得

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v=-\frac{2a}{T^2(v+c)^2}。$$

在T恒定时积分上式，得

$$c_v=\frac{2a}{T^2(v+c)}+c(T), \tag{3}$$

式中$c(T)$为由积分初始条件决定的常数。(3)式代入(2)式，并

积分得

$$s = s_0 - \frac{2a}{T^2(v+c)} + R\ln(v-b) + B(T),$$

其中 $B(T) = \int c(T)\frac{dT}{T}$.

12.1摩尔范德瓦耳斯气体向真空自由膨胀，其体积由V_1增加到$2V_1$。设c_V为常数，气体初温为T_1，试求其熵变。

解 这是不可逆过程，其熵变一般可用两种方法计算。

方法一：由状态参量计算。依上题(1)式和范氏气态方程得

$$ds = c_V\frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b}dV.$$

积分得 $$\Delta s = c_V\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{2V_1-b}{V_1-b}, \tag{1}$$

式中T_2是气体处于末态时的温度，可以用内能差来求它。由于是自由膨胀，其内能不变，即

$$\Delta u = c_V(T_2-T_1) + \frac{a}{V_1} - \frac{a}{2V_1} = 0,$$

所以 $$T_2 = T_1 - \frac{a}{2V_1c_V}. \tag{2}$$

代入(1)式得

$$\Delta s = c_V\ln\left(1 - \frac{a}{2T_1V_1c_V}\right) + R\ln\frac{2V_1-b}{V_1-b}.$$

方法二：在始末两平衡态之间设计某些可逆过程。因为已知 T_1，V_1，V_2，所以应该取可逆等温过程和可逆等容过程，最好是先等温后等容：$(T_1,V_1)\xrightarrow{\text{等温}}(T_1,V_2)\xrightarrow{\text{等容}}(T_2,V_2)$，

等温时　　$$\Delta s_1=\int_{V_1}^{2V_1}\frac{RdV}{V-b}=R\ln\frac{2V_1-b}{V_1-b},\tag{3}$$

等容时　　$$\Delta s_2=\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V dT=c_V\ln\frac{T_2}{T_1}.$$

依(2)式，得　　$$\Delta s_2=c_V\ln\left(1-\frac{a}{2T_1V_1c_V}\right).$$

总熵变　　$$\Delta s=R\ln\frac{2V_1-b}{V_1-b}+c_V\ln\left(1-\frac{a}{2T_1V_1c_V}\right).$$

也可取$(T_1,V_1)\xrightarrow{\text{绝热}}(T_x,2V_1)\xrightarrow{\text{等容}}(T_2,2V_1)$.

此时　　$$\Delta s=\int_{T_x}^{T_2}c_V\frac{dT}{T}=c_V\ln\frac{T_2}{T_x}.\tag{4}$$

依可逆绝热过程得　　$T_x=\left(\frac{V_1-b}{2V_1-b}\right)^{R/c_V}T_1$. 又利用(2)式得

$$\Delta s=c_V\ln\left(1-\frac{a}{2T_1V_1c_V}\right)+R\ln\frac{2V_1-b}{V_1-b}$$

对于理想气体，有$a=0$，$b=0$，于是

$$\Delta s=R\ln 2.$$

13. 一个绝热圆筒容器被一导热的活塞分隔成两部分，初始时活塞在容器的中部，左右两边的容积均为$V_1=0.001\text{m}^3$，左边所盛空气的温度为300K，压强为$P_1=2.0\times10^5\text{pa}$；右边所盛空气的温度也为300K，压强为$P_2=1.0\times10^5\text{pa}$. 设空气为理想气体，活塞可以自由移动. 试求当活塞达到平衡后系统的熵增加值.

解　这是一个不可逆过程，可以用下列两种方法求Δs. 方

法一：用状态参量求。因活塞导热，活塞两边气体的末态温度相同（均为T'）。设左右两边气体的摩尔数分别为 ν_1和ν_2，气体的初温为 T，定容摩尔比热为 c_V。整个容器与外界既不交换热量，也不作功，所以，系统的内能应不变，即

$$\nu_1 c_V(T'-T)+\nu_2 c_V(T'-T)=0.$$

所以　　$T'=T=300K$,

即初末两态的温度相等。为了用状态参量来求ΔS，应求出末态的体积(或压强)。设左右两边气体末态的体积分别为V_1'和V_2'，则有

$$\frac{V_1'}{V_2'}=\frac{P_1}{P_2}=2.$$

但$V_1'+V_2'=2V_1$，所以 $V_1'=\frac{4}{3}V_1$，$V_2'=\frac{2}{3}V_1$。

对于左边气体　　$\Delta S_1=\nu_1 R\ln\frac{V_1'}{V_1}=\frac{2P_2V_1}{T}\ln\frac{4}{3}$,

对于右边气体　　$\Delta S_2=\frac{P_2V_1}{T}\ln\frac{2}{3}$。

总的熵增加值　　$\Delta S=\frac{P_2V_1}{T}\ln\left[\left(\frac{4}{3}\right)^2\cdot\frac{2}{3}\right]$

$$=5.66\times10^{-2}\ (J/K).$$

方法二：设计可逆过程求。

对于左边气体，初态为(P_1,V_1,T)，末态为(P,V_1',T)，显然可用一个可逆等温过程将初末态连接起来。其熵增量为

$$\Delta S_1=\frac{Q}{T}=\nu_1 R\ln\frac{V_1'}{V_1}.$$

以下步骤类同，从略。

14. 一根均匀杆的温度一端为T_1，另一端为T_2，计算在到达均匀温度$\frac{1}{2}(T_1+T_2)$后熵的增加值。

解 这是一个不可逆的导热过程。同一小段的温度变化过程虽是不可逆的，但由于杆上各小段的初末两态是平衡态（整个杆子并非平衡态），所以可在每小段的初末两态之间设计一个可逆等压导热过程来计算各小段的熵增，再将各段的熵增相加，便得到整个杆的熵增。

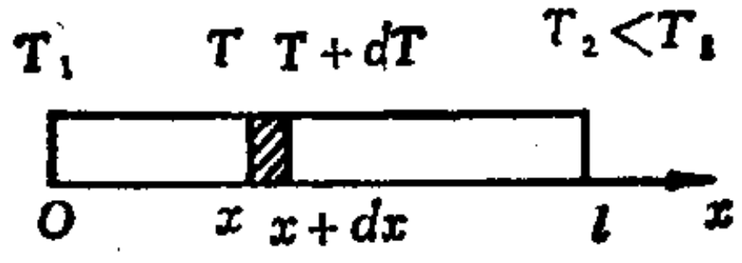


图3—5

设杆长为l（图3—5），单位长度的质量为m/l，杆的终温为$T'=\frac{1}{2}(T_1+T_2)$。在杆上取小段$x\longrightarrow x+dx$，其初温为T_x，

则它由$T_x\longrightarrow T'$时熵增为

$$dS_x=\int\frac{đQ}{T}=\int_{T_x}^{T'}\frac{dmc_P}{T}dT.$$

式中c_P为定压比热。整个杆子的熵增应为

$$\Delta S=\int_l dS_x=\int_l\int_{T_x}^{T'}dmc_P\frac{dT}{T}$$

$$=\int_0^l\int_{T_x}^{T'}\frac{m}{l}dxc_P\frac{dT}{T}=\frac{mc_P}{l}\int_0^l\ln\frac{T'}{T_x}dx. \qquad (1)$$

由于是均匀杆，有$(T_1-T_2)/l=-dT/dx$，代入(1)式得

$$\Delta S=\frac{-mc_P}{T_1-T_2}\int_{T_1}^{T_2}\ln\frac{T'}{T}dT. \qquad (2)$$

用分部积分法求得

$$\Delta S = C_P\left[\ln\frac{T_1+T_2}{2}+\frac{T_2\ln T_2-T_1\ln T_1}{T_1-T_2}+1\right],$$

式中C_P为整个杆的定压热容量。本题也可先对(1) 式中的T 积分，后对 x 积分得出结果，但要用到积分公式

$$\int\ln(a+bx)dx=\frac{1}{b}(a+bx)[\ln(a+bx)-1].$$

本题也可以直接用状态参量求解，但要注意杆的初态并非平衡态，对整个杆不能用这个方法求熵差。然而杆的每一小段的初态可视为平衡态，有一定的初温T_x，其终温也是定值，则可算出dS_x和ΔS_x。

15.一个密闭的圆筒形容器被导热的活塞分为左右两部分，它们之中分别装有n_1和n_2摩尔的同种理想气体，其初态分别为 P_1,V_1和 P_2,V_2。假设圆筒形容器与外界绝热，气体的C_V为常数。当活塞自由运动到使两部分气体达到平衡时，试求

i. 最后的共同温度和压强；

ii. 熵的增加值。

解 方法一：用状态参量求。

i. 设左边和右边的终态体积分别为V_1'和V_2'，温度均为T，压强均为 P。因为整个系统与外界绝热，且无其他能量交换，故

$$Q=Q_1+Q_2=0;$$

$$W=W_1+W_2=0.$$

所以整个系统的内能增加值

$$\Delta U=\Delta U_1+\Delta U_2=0,$$

即 $$n_1c_V(T-T_1)+n_2c_V(T-T_2)=0.$$

由此得 $$T=\frac{n_1T_1+n_2T_2}{n_1+n_2}=\frac{P_1V_1+P_2V_2}{R(n_1+n_2)}.\qquad(1)$$

由 $PV_1'=n_1RT$和$PV_2'=n_2RT$

相加得 $$P=\frac{n_1RT+n_2RT}{V_1'+V_2'}=\frac{n_1+n_2}{V_1+V_2}RT.$$

利用(1) 式，得

$$P=\frac{P_1V_1+P_2V_2}{V_1+V_2}.\qquad(2)$$

ii. 因为已知初态参量P_1，V_1；P_2，V_2和终态参量P,T，所以最好用以P，T为变数的熵增值公式。初态的熵：

$$S_1=n_1\int c_P\frac{dT}{T}-n_1R\ln P_1+n_1S_0,$$

$$S_2=n_2\int c_P\frac{dT}{T}-n_2R\ln P_2+n_2S_0.$$

(对于理想气体$c_P=c_V+R$，c_P也应为常数。) 初态的总熵

$$S=S_1+S_2$$

$$=c_P\left(n_1\ln\frac{P_1V_1}{n_1R}+n_2\ln\frac{P_2V_2}{n_2R}\right)-$$

$$-R(n_1\ln P_1+n_2\ln P_2)+(n_1+n_2)S_0.\qquad(3)$$

同样可得终态的熵

$$S'=S_1'+S_2'=(n_1+n_2)\left[c_P\ln\frac{P_1V_1+P_2V_2}{(n_1+n_2)R}-\right.$$

$$\left.-R\ln\frac{P_1V_1+P_2V_2}{V_1+V_2}+S_0\right]$$

因此系统的熵增

$$\Delta S=S'-S=n_1c_P\ln\left[\frac{n_1}{(n_1+n_2)}\ \frac{P_1V_1+P_2V_2}{P_1V_1}\right]+$$

$$+n_1R\ln\left[\frac{P_1(V_1+V_2)}{P_1V_1+P_2V_2}\right]$$

$$+n_2c_P\ln\left[\frac{n_2}{(n_1+n_2)}\ \frac{P_1V_1+P_2V_2}{P_2V_2}\right]$$

$$+n_2R\ln\left[\frac{P_2(V_1+V_2)}{P_1V_1+P_2V_2}\right]. \tag{4}$$

方法二：设计可逆过程如下：

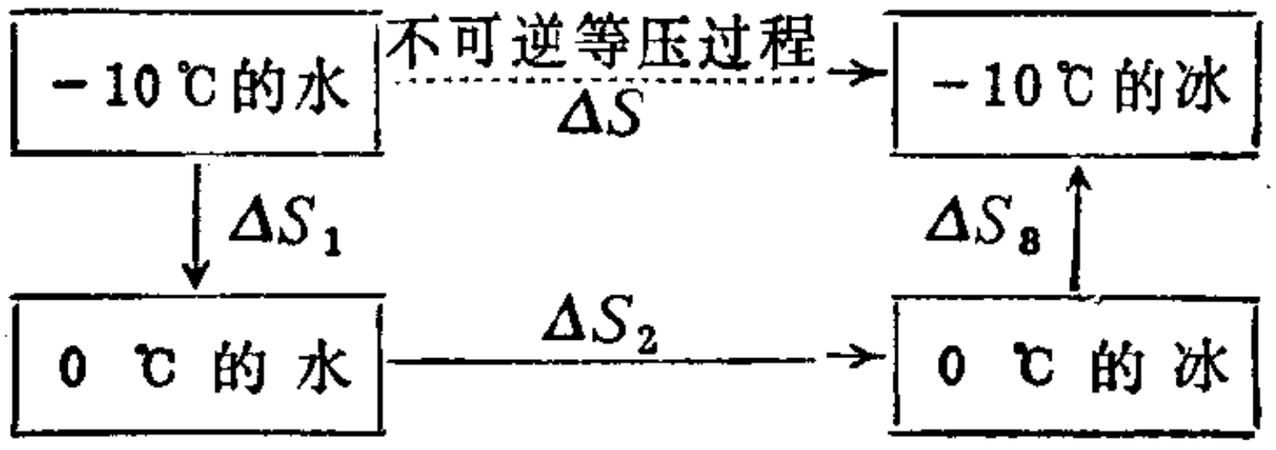
左边气体：$P_1,V_1\xrightarrow{\text{绝热}}P,V,\xrightarrow[\Delta S_1]{\text{等压}}P,\mathrm{T}$；

右边气体：$P_2,V_2\xrightarrow{\text{绝热}}P,V,\xrightarrow[\Delta S_2]{\text{等压}}P,T$。

先求ΔS_1和ΔS_2，再求$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2$便得(4)式。

16.在1 atm 和略低于0℃的条件下，水的比热为 $c_P=4222-22.6t\mathrm{J/(kg\cdot K)}$；冰的比热为$c_P'=2112+7.5t\mathrm{J/(kg\cdot K)}$，式中$t$为摄氏度。试计算温度为－10℃的1kg过冷水变为－10℃的冰时的熵增加值，并判定此过程能否自动进行？

解 这是实际的宏观热力学过程，显然是不可逆的，可以设计以下可逆等压过程来算ΔS



其中 $$\Delta S_1=\int\frac{\mathrm{d}Q}{T}=\int_{268}^{278}\frac{mc_PdT}{T}$$

$$=\int_{268}^{278}[4222-22.6(T-273)]\frac{dT}{T}$$

$$=162(\mathrm{J/K}),$$

$$\Delta S_2 = \frac{mL_f}{T} = -\frac{3.34\times10^5}{273} = -1.22\times10^3(\mathrm{J/K})$$

$$\Delta S_3 = \int_{273}^{268} mc_P' \frac{dT}{T} = \int_{273}^{268} [2112 + 7.5(T-273)]\frac{dT}{T}$$

$$= -77.4(\mathrm{J/K}).$$

所以 $$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -1.14\times10^3\ (\mathrm{J/K}). \quad (1)$$

环境的熵增加值

$$\Delta S' = \frac{Q'}{T} = \frac{1}{T}\left[-\int_{263}^{273} mc_P dT + mL_f' + \int_{263}^{273} mc_i' dT\right]$$

$$= 1.18\times10^3(\mathrm{J/K}), \quad (2)$$

系统和环境总的熵增加值

$$\Delta S_0 = \Delta S + \Delta S' = 40(\mathrm{J/K}) > 0. \quad (3)$$

(3)式满足熵增加原理，所以1 atm 下－10℃的水可以自发变成－10℃的冰。这结论也可以由水的三相图得到证实。由同样的计算可知，－10℃的冰变成－10℃的水(在1atm下)，其$\Delta S_0 < 0$，这违背熵增加原理。这说明要使此过程进行必须还要有别的影响(如增大压强)。

17．把卡诺循环的Q_1当作是温度θ_1和两条绝热曲线$\varphi=\varphi_1$及$\varphi=\varphi_2$的函数($\varphi=C$是$dU+PdV=0$的解)：$Q_1=G(\theta_1, \varphi_1, \varphi_2)$；同样有$Q_2=G(\theta_2, \varphi_1, \varphi_2)$。试由函数方程

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{G(\theta_2,\varphi_1,\varphi_2)}{G(\theta_1,\varphi_1,\varphi_2)} = F(\theta_1,\theta_2)$$

证明 $$G(\theta,\varphi_1,\varphi_2) = e^{\int g(\theta)d\theta} \cdot \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \Phi(\varphi)d\varphi,$$

其中 $$g(\theta) = \left[\frac{\partial F(\theta,\theta_2)}{\partial\theta_2}\right]_{\theta_2=\theta},$$

$$\Phi(\varphi) = \left[\frac{\partial G(\theta,\varphi_1,\varphi)}{\partial\varphi}\right]_{\varphi_1=\varphi} \cdot e^{-\int g(\theta)d\theta}.$$

解 依卡诺定理，比值$\frac{Q_2}{Q_1}$只与两个热源的温度有关，即

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{G(\theta_2,\varphi_1,\varphi_2)}{G(\theta_1,\varphi_1,\varphi_2)}=F(\theta_1,\theta_2)。\tag{1}$$

当其中一条绝热线不动(即φ_2不变) 时，Q_1 仅随另一条绝热线的变动而变化，即$\frac{\partial G(\theta_1,\varphi_1,\varphi_2)}{\partial\varphi_1}$与$\varphi_2$无关，

$$\frac{\partial^2 G(\theta_1,\varphi_1,\varphi_2)}{\partial\varphi_1\partial\varphi_2}=0。\tag{2}$$

两条绝热线合为一条时，$Q_1=0$，$Q_2=0$，即

$$G(\theta_1,\varphi_1,\varphi_2)\big|_{\varphi_1=\varphi_2}=0。\tag{3}$$

当高温热源的温度由θ_1变到θ时，依(1)式有

$$\frac{G(\theta_2,\varphi_1,\varphi_2)}{G(\theta,\varphi_1,\varphi_2)}=F(\theta,\theta_2)。$$

当低温热源的温度θ_2无限趋于高温热源的温度θ(对于微小可逆卡诺循环)时，系统放出的热量Q_2与θ_2的关系为

$$\frac{1}{G(\theta,\varphi_1,\varphi_2)}\left.\frac{\partial G(\theta_2,\varphi_1,\varphi_2)}{\partial\theta_2}\right|_{\theta_2=\theta}$$

$$=\frac{\partial}{\partial\theta_2}F(\theta,\theta_2)=g(\theta),$$

即 $$\frac{\partial}{\partial\theta}\ln G(\theta,\varphi_1,\varphi_2)=g(\theta),$$

积分得 $$G(\theta,\varphi_1,\varphi_2)=e^{\int g(\theta)d\theta}\cdot A(\varphi_1,\varphi_2),\tag{4}$$

其中$A(\varphi_1,\varphi_2)=e^{C(\varphi_1,\varphi_2)}$，$C$为积分常数。

利用(2)式和(4)式可得

$$\frac{\partial^2 A(\varphi_1,\varphi_2)}{\partial\varphi_1\partial\varphi_2}=0。$$

积分得 $\dfrac{\partial A(\varphi_1,\varphi_2)}{\partial\varphi_1}=B(\varphi_1)$

和 $$A(\varphi_1,\varphi_2)=\int B(\varphi_1)d\varphi_1+\psi(\varphi_2)=\omega(\varphi_1)+\psi(\varphi_2)。\tag{5}$$

因为$G(\theta,\varphi_1,\varphi_2)|_{\varphi_1=\varphi_2}=0$〔式(3)〕，$\exp\int g(\theta)d\theta\neq 0$，故由(4)式得

$$A(\varphi_1,\varphi_2)|_{\varphi_1=\varphi_2}=0。$$

又由(5)式得 $\omega(\varphi_1)=-\Psi(\varphi_1)$。

再代入(5)式得 $A(\varphi_1,\varphi_2)=-\Psi(\varphi_1)+\Psi(\varphi_2)$。

令 $\Phi\equiv\dfrac{d}{d\varphi}\psi(\varphi)$，则

$$\psi(\varphi_2)-\psi(\varphi_1)=\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}\Phi(\varphi)d\varphi,$$

即 $$A(\varphi_1,\varphi_2)=\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}\Phi(\varphi)d\varphi。\tag{6}$$

(6)式代入(4)式，得

$$G(\theta,\varphi_1,\varphi_2)=e^{\int g(\theta)d\theta}\cdot\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}\Phi(\varphi)d\varphi。$$

所以 $$\Phi(\varphi)=\left.\frac{\partial G(\theta,\varphi_1,\varphi_2)}{\partial\varphi}\right|_{\varphi_1=\varphi}\cdot e^{-\int g(\theta)d\theta}。$$

因为φ_2也是可变的，所以应有

$$\Phi(\varphi)=\left.\frac{\partial G(\theta,\varphi_1,\varphi)}{\partial\varphi}\right|_{\varphi_1=\varphi}e^{-\int g(\theta)d\theta}。$$

18. 长为l的杆(质量可忽略)，其一端固定着质量为m 的小球，另一端可以自由地绕竖直轴在水平面上旋转。此杆在单位时间内获得的热量为q。已知杆的线膨胀系数。弹性模量、恒定长度的热容量及截面积分别α、Y、C_l及A。试求杆的角速度ω、杆长l、温度T 与时间t的关系。

解 依第一定律，并以l和T为变量得

$$\begin{aligned}\mathbf{d}Q &= qdt = dU(l,T) - dE_k \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T dl + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l dT - d\left(\frac{1}{2}ml^2\omega^2\right) \\ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - ml\omega^2\right]dl + C_l dT. \end{aligned} \tag{1}$$

由动量矩守恒定律$l^2\omega =$常数，得

$$\frac{d\omega}{\omega} = -2\frac{dl}{l}. \tag{2}$$

将球给杆的力$ml\omega^2 = PA$ 代入(1)式，得

$$Tds = qdt = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - PA\right]dl + C_l dT, \tag{3}$$

式中P为杆的应力．由(3)式中$ds(T,l)$得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - PA = TA\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_l. \tag{4}$$

又由 $\alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_P$，$Y = l\left(\frac{\partial P}{\partial l}\right)_T$ 及

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_l\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_P\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_T = -1$$

得 $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_l = -\alpha Y. \tag{5}$$

由(3)式得到

$$C_P = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - PA\right]l\alpha + C_l. \tag{6}$$

(5)式代入(4)式得$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - PA = -ATY\alpha.$ (7)

(7)式代入(6)式得 $C_P = -ATYl\alpha^2 + C_l.$

由 $$dp = \frac{m}{A}d(l\omega^2)$$

和 $dl(T,P)=\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial l}{\partial p}\right)_T dp$，得

$$dl=\frac{l\alpha dT}{1+\frac{3ml\omega^2}{AY}}. \tag{8}$$

代入(3)式，再利用(7)式，得

$$dT=\frac{(AY+3ml\omega^2)q}{C_l(AY+3ml\omega^2)-(AY\alpha)^2 lT}dt.$$

代入(8)式得

$$dl=\frac{AY\alpha lq}{C_l(AY+3ml\omega^2)-lT(AY\alpha)^2}dt. \tag{9}$$

(9)式代入(2)式得

$$\frac{d\omega}{\omega}=-\frac{2AY\alpha q}{C_l(AY+3ml\omega^2)-lT(AY\alpha)^2}dt.$$

习　题

1.在T-S图上画出奥托循环与狄赛尔循环。若此二循环的工质相同，高温热源的温度相同，低温热源的温度也相同，工质放给低温热源的热量又相等，试由该图证明狄赛尔循环的效率大于奥托循环的效率。

2.若系统从A态出发经不可逆绝热过程到达B 态，试用熵增加原理证明该系统从A 态出发经可逆绝热过程不可能到达B态。

3.某温泉的温度为$T_1=343\mathrm{K}$，大气的温度为 $T_2=293\mathrm{K}$，若在两者之间设置一部可逆卡诺热机，且已知它在每一循环中从温泉吸取热量$Q_1=1000\mathrm{J}$。试求：i.热机的效率；ii.热机作的功；iii.热机、温泉、大气构成的系统的熵增量。

4.有体积恒定的两个物体，其热容量分别为C_1和C_2，温度分别为T_1和T_2。当它们达到热平衡时，试证明 $\alpha_1 T_1+\alpha_2 T_2>T_1^{\alpha_1}T_2^{\alpha_2}$，式中 $\alpha_1=\dfrac{C_1}{C_1+C_2}$，$\alpha_2=\dfrac{C_2}{C_1+C_2}$。

5.某理想气体从温度T_1可逆升温到T_2，i.若过程是等压的；ii. 若过程是等容的。试分别计算各过程始末两态的熵差。又若C_P与温度无关，再证明等压条件下的熵增量是等容条件下熵增量的$\gamma=C_P/C_V$倍。

6.有两个完全一样的物体处在温度 T_1。有一制冷机把一个物体降温至 T_2，把另一物体升温至 T'。用熵增加原理证明制冷机所需的功为

$$W=C_P(T'+T_2-2T_1)>C_P\left(\frac{T_1^2}{T_2}+T_2-2T_1\right),$$

而所需的最小功为$W_{min}=C_P\left(\dfrac{T_1^2}{T_2}+T_2-2T_1\right)$。假设两物体处在定压下，且$C_P$为常数。

7.有一热机从一物体取热量Q，使物体的温度由T_1降到T_2，熵由S_1变为S_2，同时作功W，并放热$(Q-W)$给处在温度为T_2的热源。用熵增加原理证明$W<Q+T_2(S_2-S_1)$，且最大功为$W_{max}=Q+T_2(S_2-S_1)$。

8.证明可逆电池的电动势$\mathscr{E}$与温度T的关系为

$$\mathscr{E}=q+T\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_P,$$

式中q是单位电量通过电池时，电池中发生的化学反应热。

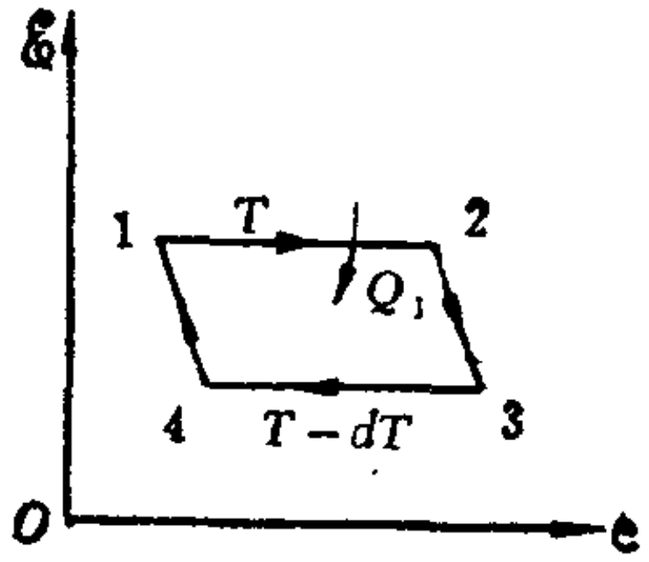


图3—6

提示：作图3—6，其中e是通过电池的电量。

9.若某物质的内能只是温度的函数，且$C_V = bT^3$，其中b为常数. 当压强恒定而温度由T_0升高到T时，试证明i. 摩尔内能的增量为

$$\triangle u = \frac{b}{4}(T^4 - T_0^4);$$

ii. 摩尔熵的增量为

$$\triangle S = \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3) + 3PV\alpha \ln \frac{T}{T_0},$$

其中α为系统的线膨胀系数，并令它为常数.

10.在较大的温度范围内，其固体的物态方程为 $v = v_0(1 + 3\alpha T - kP)$，式中 α为其线膨胀系数，k 为等温压缩系数. 若α、k、c_V为常数，证明

i. $u = u_0 + c_V T + \frac{1}{2kv_0}(v - v_0)^2$,

ii. $s = s_0 + c_V \ln T + \frac{3\alpha}{k}(v - v_0)$,

iii. $c_P = c_V + \frac{9\alpha^2 T v_0}{k}$.

11.试求范德瓦耳斯气体的$(c_P - c_V)$表达式，并证明它的c_V只是温度的函数，而c_P是T和V(或P)的函数.

12.若某物质的状态方程为$P = f(V)T$形式，试证明它的内能与体积无关.

13.已知某系统的内能与物态方程分别为

$$U = bVT^4 \quad 与 \quad P = \frac{1}{3}bT^4,$$

其中b为常数. 设$T = 0$K时的熵$s_0 = 0$. 求熵的表达式.

14.伯特洛方程为$\left(P + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT$. 证明其熵为

$$s = s_0 - \frac{2a}{T^2 v} + R\ln(v-b) + f(T).$$

15. $c_P = 29.6\text{J/(mol·K)}$ 的1摩尔理想气体进行以下可逆循环(图3—7)：

1→2可逆绝热膨胀。$T_1 = 550\text{K}$，$P_1 = 5.0\times10^6\text{N/m}^2$，$P_2 = 1.0\times10^6\text{N/m}^2$；

2→3可逆等容。$T_3 = T_1$；

3→1可逆等温。

试计算这三个过程的熵增量。

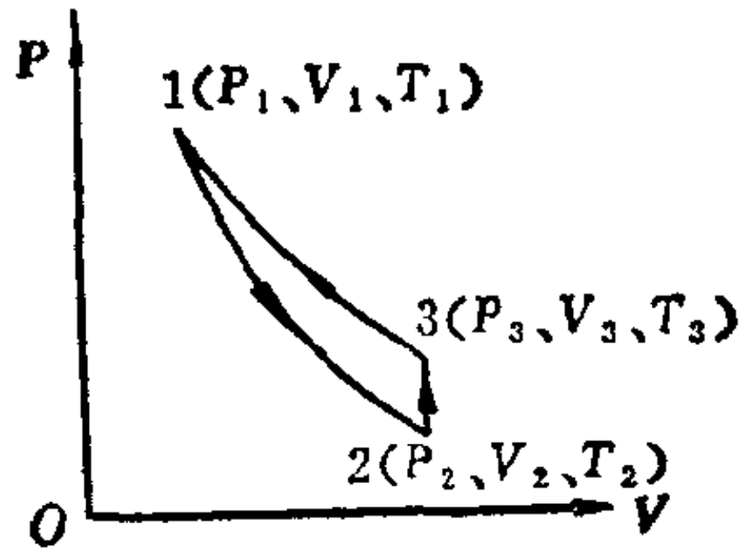


图3—7

16. 有一半径为b、高为L的圆筒形封闭容器，其中充满不可压缩的液体，液体的质量为m。当容器以角速度ω旋转时，液体在温度T的情况下缓慢地达到与容器相对静止状态。试证：i. 离转轴(圆筒的中心轴)r远处的液压为$P = P_0 + \frac{\rho\omega^2}{2}r^2$，其中$\rho$为液体密度，$\rho_0$为转轴处的压强。

ii. 若体元dV的熵变等于$-\alpha(P_0 - P)dV$，则液体的熵变为

$$\triangle S = \frac{1}{4}m\alpha\omega^2 b^2.$$

iii. 液体和环境的总熵变为$\triangle S = \frac{1}{4}m\omega^2 b^2\left(\alpha + \frac{1}{T}\right)$。

提示： 液层内外两表面的压强差$dP = \rho\omega^2 r dr$。

17. 温度为300K 的1摩尔理想气体，从10atm 自由膨胀到1atm，试计算其熵增量。

18. 证明理想气体在节流膨胀过程中的熵增量为

$$S_2 - S_1 = \nu R\ \ln\frac{P_1}{P_2},$$

式中ν为气体的摩尔数，P_1和P_2分别为膨胀前、后的气体压强。

19.某铜棒的一端与127℃ 的热库接触， 另一端与27℃ 的热库接触，当棒在稳定导热时传导的热量为5016J. 试求：

i.棒的熵增量；ii.热库与棒的熵的总增量。

20.一根均匀的铜杆，质量为 $m=0.5\text{kg}$，定压比热为 $c_P=385J/(kg\cdot K)$，试分别计算杆在下列四种情况下的熵增量和i、ii中热源的熵增量。

i.杆的一端与$T_1=400\text{K}$的热源接触，另一端的初温为 $T_2=300\text{K}$，使杆达到热平衡；

ii.杆的一端与$T_2=300\text{K}$的热源接触，另一端的初温为 $T_1=400\text{K}$，使杆达到热平衡；

iii.杆的两端分别与这两个热源接触而导热；

iv.杆两端的温度各为T_1和T_2，使杆达到热平衡。

21.某物质在固态的热容量为 C_s，在液态的热容量为 C_e，它们都可视为常数。 它在某压强下的熔点为 T_0，相变潜热为 L。若过冷液体的热容量也为C_e。求在温度T_1（低于熔点）时 1 摩尔过冷液体与同温度的固态之熵差。

若固态为冰， $c_s=c_P=37.6\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$， $C_e=75.2\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$，$L=6027\text{J/mol}$，系统的压强保持1atm，求－10℃的冰变成－10℃的过冷水的熵变。

22.已知水的质量为1kg，比热为$4.18\times10^3\text{J/(kg}\cdot\text{K)}$：i.将0℃的水与100℃ 的恒温热源接触，当水温达到100℃时，求水的熵变（忽略水的汽化）、热源的熵变以及水与热源的总熵变。

ii.若0℃的水先与50℃的热源接触，达到平衡后，再与100℃的热源接触达到平衡，求整个系统的熵变。

iii.由 ii 与 i 的计算结果比较看出， 欲使整个系统的熵不

变，应使水如何由0℃变成100℃？

23.10安培的电流通过一个250欧姆的电阻器，历时1秒。

i.若电阻器保持为室温27℃，求电阻器的熵增.

ii.若电阻器被一绝热壳包装起来，其初温为27℃，电阻器的质量为100克，比热为$c_P=8.37\times10^2\mathrm{J/(kg\cdot K)}$．求电阻器的熵增.

24.将质量为m_1、温度为T_1的水，与质量为m_2、温度为T_2的水均倒入绝热瓶内，已知水的比热为c.试证明水的熵增量为：

$$\triangle S=c\left[(m_1+m_2)\ln\frac{m_1T_1+m_2T_2}{m_1+m_2}-m_1\ln T_1-m_2\ln T_2\right],$$

当$m_1=m_2=m$时，简化为

$$\triangle S=mc\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}.$$

25.i.从热力学第二定律的数学表达式 $dS=\frac{\bar{d}Q}{T}$出发，导出以T，P为自变数的1摩尔理想气体的熵表达式．设c_P与温度无关．ii.用i的结果计算下列过程的熵增量：一绝热容器被隔板分为两部分，且各盛有1摩尔的同种理想气体，压强各为P_1和P_2，但它们的初温相同．今将隔板抽掉使气体均匀混合。

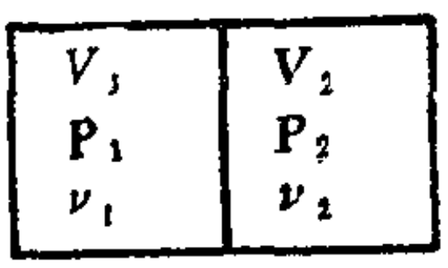


图3—8

26.体积相同的两个容器，各装有1摩尔的同种理想气体，令其热接触，并设其体积不变．已知气体的初温分别为300K和400K，摩

尔定容热容量为c_V，两容器与外界绝热。i.求整个系统的熵增量。取$c_V=\frac{3}{2}R$。

ii.若两容器的初温不相等，证明熵增量总是正的。

27.试以理想气体为例，证明气体扩散时熵必增加。图3—8中，扩散前两容器的气体温度相同，容器始终是绝热的。

第四章　均匀物质的热力学函数

提　要

本章是热力学的重点之一，其主要内容是用热力学函数及其与状态参量之间的变换关系来研究系统的热学平衡性质.

一、热力学函数

内能U、熵S、物态方程、焓H、自由能F、吉布斯函数G

定　义　式	微　分　式	偏微商公式	麦氏关系式
U	$dU=TdS-PdV$	$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$, $P=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ $=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$
$H=U+PV$	$dH=TdS+VdP$	$T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$, $V=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$	$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ $=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$
$P=U-TS$	$dF=-SdT-PdV$	$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, $P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ $=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
$G=U+PV-TS$	$dG=-SdT+VdP$	$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$, $V=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ $=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

是主要的热力学函数，其中U，S及物态方程是最基本的函数。

（一）函数间的关系式

1.表中八个偏微商公式可以构成四个（麦克斯韦）恒等式：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P,\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T.$$

2.麦氏关系式的倒置式也成立，如

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S.$$

表中各式虽均可由定义式导出，但由于在解题中要经常用到它们，因此以牢记为好。

(二)特性函数

特性函数在热力学中的重要作用在于：当均匀系的某个特性函数确定之后，系统的其它热力学函数（包括物态方程）就可以由它求微商而得到，从而使计算大为简化。任一特性函数都有自己特定的一组独立变数，如$U(S,\ V)$，$S(H,\ P)$，$H(S,\ P)$，$F(T,\ V)$，$G(T,\ P)$等。

二、热力学函数的物理意义

(一)将$dF\leqslant -SdT-đW$用于可逆等温过程，得$đW=-dF$。其意义是：在可逆等温过程中，系统对外所作的功等于其自由能的减少。

若过程不可逆，则$đW<-dF$。

由此得到等温过程的最大功定理：系统在等温过程中消耗一定的自由能所作的功，以可逆过程的功最大。

(二)将$dG\leqslant -SdT+VdP-đW_1$（$đW_1$是系统对外界作的非体积功）用于可逆等温等压过程，则$đW=-đG$。其意义是：在可逆等温等压过程中，系统对外作的非体积功等于其吉布斯

函数的减少．若过程不可逆，则$dW_1 < -dG$。

由此得到等温等压过程的最大功定理：系统在等温等压过程中减少一定的吉布斯函数作的功，以可逆过程的功最大。

三、热力学辅助方程

有时直接用以下辅助方程（或公式）可以简化计算步骤。

(一)吉布斯-亥姆霍兹方程：

$$U = F - T\frac{\partial F}{\partial T},\quad H = G - T\frac{\partial G}{\partial T}.$$

这两个方程也能适用于多个独立变数的系统。

(二)TdS方程：

分别以T，V和P，V及T，P为自变数：

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV;$$

$$TdS = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV;$$

$$TdS = C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP.$$

(三)能态公式：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

(四)焓态公式：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V.$$

(五)热容差公式：

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

(六)由物态方程和C_V（或C_P）求F(或G)的公式：

$$F=-\int PdV-\int dT\int C_V\frac{dT}{T},$$

$$G=\int VdP-\int dT\int C_P\frac{dT}{T}.$$

因为F和G是态函数，所以这两个公式适用于各个热力学过程。

四、具体物质的某些公式

解题中常涉及到一些具体物质和具体过程，有关公式归纳如下。

(一)液体

1.表面张力与温度的关系式：

$$u=\sigma-T\frac{\partial\sigma}{\partial T},$$

式中u为单位面积的表面能，σ为表面张力系数。

2.表面自由能：

$$F=\sigma A,$$

式中A为表面面积。

(二)可逆电池

1.电动势$\mathscr{E}$与温度的关系式：

$$\Delta H=-Z\mathscr{F}\left(\mathscr{E}-T\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial T}\right)\Delta N,$$

式中ΔH为电解液的焓增量，$\mathscr{F}$为法拉第电解常数，Z为离子的化合价，ΔN为电解液中同种离子的摩尔数。

2.1摩尔电解液的化学反应热：

$$q=-\frac{\Delta H}{\Delta N}.$$

(三)电介质的热力学性质

1.电介质的热力学基本方程：

$$TdS = dU + PdV - Ed\mathscr{P},$$

式中E为电介质所在处的电场强度．若$\mathscr{P}$为介质的电极化强度，则上式为单位体积的电介质基本方程；若$\mathscr{P}$为介质的总电极矩，则上式就是整个介质的基本方程。解题时应注意两者的区别。若不考虑介质体积的变化，则上式变为

$$TdS = dU - Ed\mathscr{P}.$$

将此式与$TdS = dU + PdV$比较可知：只要以$(-E)$代替P、以$\mathscr{P}$代替V，则由 $TdS = dU + PdV$ 经数学变换得出的结果也可以适用于电介质。如

$$C_E = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E,\quad C_{\mathscr{P}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{P}}\text{及}$$

$$C_E - C_{\mathscr{P}} = -T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathscr{P}}\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial T}\right)_E.$$

2.$\varepsilon = (1+\chi_e)\varepsilon_0 = \varepsilon_r\varepsilon_0$；$\mathscr{P} = \chi_e\varepsilon_0 E$，

式中 χ_e和ε_r 分别为介质的电极化率和相对介电常数，ε_0为真空介电常数，ε为介常电数。

3.电致伸缩$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_p$与压电效应$\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial P}\right)_E$之间的关系式：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_p = -\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial P}\right)_E.$$

4.电热效应$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S$与热电效应$\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial T}\right)_E$的关系式：

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

(四)磁介质的热力学性质

1.磁介质的热力学基本方程：

$$TdS = dU + PdV - \mu_0 \mathscr{H} dM,$$

式中$\mathscr{H}$为磁场强度，μ_0为真空的磁导率。若M为介质的总磁矩，则上式为整个介质的基本方程，此时式中S，U，V也是整个介质的量；若M为介质的磁化强度，则上式只适用于单位体积的介质，此时S，U，V也只是单位体积的量；若M为磁化强度，而S，U，V为整个介质的量，则整个介质的基本方程应为

$$TdS = dU + PdV - V\mu_0 \mathscr{H} dM.$$

各书所取基本方程的形式不尽相同，要注意其区别，否则解题时容易出错误。本书除特别声明外都用最后一种形式。

若忽略介质体积的变化，则上式变为

$$TdS = dU - V\mu_0 \mathscr{H} dM.$$

将该式与$TdS = dU + PdV$比较可知，若用$(-\mathscr{H})$和$(\mu_0 VM)$分别代替P和V，则由$TdS = dU + PdV$通过数学变换得到的结果也可适用于磁介质。如可得到$dF = -SdT + \mu_0 V \mathscr{H} dM$，

$$\frac{1}{\mu_0 V}\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = -\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M \quad \text{(麦氏关系式之一)}$$

及

$$C_x - C_M = -\mu_0 VT\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_x .$$

2.磁化强度$\mathbf{M} = \chi_m \mathscr{H}$，

磁感应强度$\mathbf{B} = \mu \mathscr{H} = \mu_0 \mu_r \mathscr{H}$，

式中χ_m为介质的磁化率，μ_r和μ分别为介质的相对磁导率和磁导率。

3.磁致伸缩效应$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathscr{H}}\right)_{T,p}$与压磁效应$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x}$之间的关系式：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathscr{H}}\right)_{T,p} = -\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} \quad (M\text{为总磁矩}).$$

4.磁热效应$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S$与热磁效应$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_x$的关系式：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S = -\frac{\mu_0 T}{C_x}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_x$$ （M为总磁矩）。

5.居里定律：$M=\frac{a}{T}\mathscr{H}$，式中a为居里常数。

（五）平衡热辐射

1.辐射能量密度：$u=aT^4$（a为常数）。

2.辐射压强：$P=\frac{1}{3}u$。

3.辐射通量密度：$J=\frac{1}{4}cu$（c为光速）。

4.斯特藩-玻耳兹曼辐射定律：$J=\sigma T^4$，其中斯特藩常数

$$\sigma=\frac{1}{4}ac.$$

5.辐射场的熵：$S=\frac{4}{3}aVT^3$（V为所研究的辐射场的体积）。

6.辐射场的可逆绝热方程：

$$VT^3=C_1 \text{或} PV^{\frac{4}{3}}=C_2,$$

式中C_1、C_2为常数。

五、解题中应注意的问题

在本章的习题中，恒等式的证明题很多，证题的技巧性也很强。

证明恒等式常用的公式有：麦氏关系式、麦氏恒等式、偏微商的循环关系式和链式及倒置式、全微分式及其判别式、雅可比式等几种，技巧也主要出在证明的每一步选择什么公式进行变换能使证明最简单。下面提供的方法可供初学者参考。

1.若等式两边的自变量相同，且等式的一边是某热力学函数的偏微商，则可直接用函数的微分式证明。如证 $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V = T - V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$，可取

$$dH(S,\ V) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_S dV,$$

和

$$dH(S,\ V) = TdS + VdP(S,\ V)$$
$$= \left[T - V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\right]dS + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S dV.$$

比较此两式即得到所需证明的等式。

2.若等式两边的自变量相同，且等式两边均无某函数的偏微商，则可用循环关系式变换为“1”类；或用全微分式及其判别式证明之。如证 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = T\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p - V\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p$，即

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$
$$= -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right]$$
$$= T\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p - V\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p$$

也可由 $dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP$ 的全微分判别式得到结果。

3.若等式两边的自变量不相同，或不全相同，则可用雅可比式或链式引进所缺少的变量(用前者可同时引进几个变量)，再用麦氏关系式、麦氏恒等式、循环关系式及 C_P，C_V，α，β，κ 的表达式消去多余的变量。如证

$$\left(\frac{\partial H}{\partial F}\right)_G=\frac{\left\{VC_P+S\left[V+T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]\right\}}{\left\{-V\left[S+P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]-PS\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right\}}$$

时，最好同时引进自变量T和P：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial F}\right)_G=\frac{\partial(H,\ G)}{\partial(F,\ G)}=\frac{\partial(H,\ G)}{\partial(T,\ P)}\Big/\frac{\partial(F,\ G)}{\partial(T,\ P)}$$

$$=-\frac{\left\{VC_P+S\left[V+T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]\right\}}{\left\{V\left[S+P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]+PS\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right\}}.$$

4.解题中若要将一项变成两项，则应采用全微分式，或雅可比式，或全微分判别式进行变换。仅用麦氏关系式、麦氏恒等式、循环关系式、链式等都不能达到此目的。

5.若恒等式含有二级偏微商，则应利用全微分判别式，或直接求二级偏微商，或将微分式变换成偏微商后，再变换之。

例　题

1.求证 i. $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H=\frac{T}{C_P}-\frac{T^2}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_P$，

ii $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_H=T\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_P-ST\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_F$.

解　i.引入自变量P：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H$$

$$=-\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H. \qquad (1)$$

由　　$dH(P,\ T)=TdS(P,\ T)+VdP$，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V. \tag{2}$$

(2)代入(1)，得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right]$$

$$= -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P \left[-\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_S \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P\right] \cdot$$

$$\cdot\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right]$$

$$= -\frac{1}{C_P}\left\{-\frac{T}{V}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right]\right\}$$

$$= \frac{T}{C_P} - \frac{T^2}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_P \cdot$$

ii. 用雅可比式引入自变量 S和P，并依次利用 dU、dH、dF的微分式，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_H = \frac{\partial(U,\ H)}{\partial(S,\ H)} = \frac{\partial(U,\ H)}{\partial(S,\ P)} \cdot \frac{\partial(S,\ P)}{\partial(S,\ H)}$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P - T\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_S$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P + TP\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_S$$

$$= T\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_P - T\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_S \cdot$$

$$\cdot\left[-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_F\right]$$

$$= T\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_P - ST\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_F \cdot$$

本题虽可由$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_H=\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_H\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H=\frac{T}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_P\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_U$，或由$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_H=T-P\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_H$出发证明，但均较复杂，原因是没有同时引入$dH$中的两个独立变量$S$和$P$。

2. 求证$(C_P-C_V)\frac{\partial^2 T}{\partial P\partial V}+\frac{\partial C_P}{\partial P}\cdot\frac{\partial T}{\partial V}-\frac{\partial C_V}{\partial V}\frac{\partial T}{\partial P}=1$。

解 因式中的自变量为P，V，又有C_V和C_P，所以最好取$U(P, V)$的微分式：

$$dU(P, V)=\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV$$

$$=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP+\left[\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P-P\right]dV$$

$$=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP+\left[C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P-P\right]dV. \quad (1)$$

因为原式中有二级偏微商，所以最好利用(1)式的全微分条件：

$$\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left[C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\right]\right\}_P=\left\{\frac{\partial}{\partial P}\left[C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P-P\right]\right\}_V.$$

由此得 $(C_P-C_V)\frac{\partial^2 T}{\partial P\partial V}+\frac{\partial C_P}{\partial P}\cdot\frac{\partial T}{\partial V}-\frac{\partial C_V}{\partial V}\frac{\partial T}{\partial P}=1$。

(1)式也可用$dU(P, V)=TdS(P, V)-PdV$求得。本题还可由$dH(P, V)=\left[C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V+V\right]dP+C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$的全微分条件求得。

3. 设(x, y)是两个任意的独立变量，

i. 求证$\frac{\partial(T,\ S)}{\partial(x,\ y)}=\frac{\partial(P,\ V)}{\partial(x,\ y)}$,

ii. 由此导出麦氏关系式。

解 本题显然不能用麦氏关系式来证，否则i和ii就成循环论证了。此时，一般应从热力学基本方程出发来证明。

i. 因x，y是独立变量，可取$U(x,\ y)$的微分式：

$$dU(x,\ y)=TdS(x,\ y)-PdV(x,\ y)$$

$$=\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y-P\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y\right]dx+$$

$$+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x-P\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x\right]dy.$$

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

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

依$dU(x,\ y)$是全微分的充要条件，得

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

$$=\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x-\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y,$$

即 $$\frac{\partial(T,\ S)}{\partial(x,\ y)}=\frac{\partial(P,\ V)}{\partial(x,\ y)}.$$

由本题结果可立即得出$\frac{\partial(T,\ S)}{\partial(P,\ V)}=1$。

ii. 在i的结果中，取

$x=S$，$y=V$，得$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$,

$x=S,\ y=P,$ 得$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$;

$x=T,\ y=V,$ 得$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$;

$x=T,\ y=P,$ 得$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

4.试由麦氏关系式之一如$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$，导出其余三个关系式.

解 因每个麦氏关系式两边的自变量都相同，而且是不同组的两个量（P,V一组；T,S一组），所以只要将题中自变量变换成不同组的两个变量，便可达到目的.

引进变量$S,\ V$：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=\frac{\partial(S,\ T)}{\partial(P,\ T)}$$

$$=\frac{\partial(S,\ T)}{\partial(S,\ V)}\cdot\frac{\partial(S,\ V)}{\partial(P,\ T)}=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

由后一等式得

$$\frac{\partial(S,\ T)}{\partial(S,\ V)}=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\frac{\partial(P,\ T)}{\partial(S,\ V)}$$

$$=-\frac{\partial(P,\ V)}{\partial(S,\ V)}=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \tag{1}$$

引进变量$S,\ P,$ 同样可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P. \tag{2}$$

引进变量$V,\ T,$ 可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{3}$$

因为每个麦氏关系式中都有P,V,S,T，而且等式的一边总有其中的三个，所以若从关系式的一边出发来推导时，只需要引进一个变量就行了。这个方法更简捷。如导(1) 式，可引入变量P：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

$$=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$$

$$=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

比较两种方法可知，由一项变换成另一项，用雅可比式一般还不如用偏微商链式简捷。

5.求证 $C_V=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S\Big/$

$$\left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S-\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S\partial P}\right)^2\right].$$

解 该式是有二级偏微商的分式，左边缺少自变量S和P。为此，最好用雅可比式引入S和P：

$$C_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=T\,\frac{\partial(S,V)}{\partial(S,P)}\Big/\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,P)}.$$

再利用麦氏恒等式 $T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ 和 $V=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$，便可得到结果。

6.求证 $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$，并由此导出

$$C_P=C_P^0-T\int_{P_0}^{P}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dP.$$

解 因两边自变量相同，故可以直接求证：

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T=\left\{\frac{\partial}{\partial P}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]\right\}_T=T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]_P$$

$$=T\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\right\}_P=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P\bullet$$

(1)

(1) 式也可由

$$dH=TdS\ (T,P)+VdP=C_PdT+\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP$$

的全微分条件得到。

取T,P为独立变量并利用(1)式，得

$$dC_P=\left(\frac{\partial C_P}{\partial T}\right)_P dT-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dP\bullet$$

在等温条件下积分上式即得

$$C_P=C_P^0\ (T)-T\int_{P_0}^{P}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dP,\qquad (2)$$

其中$C_P^0(T)$是压强为P_0时的C_P值。

7.应用上题(2)式证明：$G=\int VdP-\int dT\int C_P^0(T)\frac{dT}{T}\bullet$

解 在等温条件下积分$V=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$，得

$$G=\int VdP+f(T)\bullet\qquad (1)$$

为了求$f(T)$，先求C_P与G的关系式：

$$C_P=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=-T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P\bullet\qquad (2)$$

将(1)式代入(2)式，得

$$C_P=-T\int\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dP-\frac{d^2 f(T)}{dT^2}\bullet\qquad (3)$$

再用题中条件可得 $\frac{d^2f(T)}{dT^2}=-\frac{1}{T}C_P^0(T)$。

两次积分得

$$f(T)=-\int dT\int C_P^0(T)\frac{dT}{T}+C_1(T_0)+C_2。\qquad(4)$$

所以 $G=\int VdP-\int dT\int C_P^0(T)\frac{dT}{T}$,

式中已令$G_0(T_0)=C_1(T_0)+C_2=0$,T_0为初温。

本题也可取积分路线$(P_0,T_0)\to(P_0,T)\to(P,T)$而对$dG=-SdT+VdP$积分，并在$P=P_0$时积分$C_P^0=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$证明之。

8.i. 证明$H(S,P)$是特性函数；

ii. 由焓求液体、气体中的声速$a=\sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial\rho}\right)_s}$的表达式，

其中$\rho=\frac{m}{V}$为物质的密度。

解 i. 由 $T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ 和 $V=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_s$可知，当已知$H(S,P)$时，可求出$T$和$V$，并由此消去$S$即得物态方程$P(V,T)$；消去$T$即得$S(V,P)$；由$H,T,V,S,P$可求得U,$F$,$G$。这样全部热力学量就可由$H(S,P)$通过求微商算出。因此$H(S,P)$是特性函数。

ii. $$a=\sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial\rho}\right)_s}=1\Big/\sqrt{\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_s}=1\Big/\sqrt{-\frac{m}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_s}$$

$$=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_s\Big/\,m^{\frac{1}{2}}\sqrt{-\left(\frac{\partial^2H}{\partial P^2}\right)_s}$$

$$=\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s\Big/\sqrt{-\left(\frac{\partial^2h}{\partial P^2}\right)_s},$$

式中$h=\frac{H}{m}$为单位质量的焓(比焓)。

9.将ν摩尔理想气体从压强P_1等温膨胀到P_2，试求此过程的最大功。

解 取T，P为独立变量，则

$$dF(T,P)=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP. \quad (1)$$

由 $P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$，又因理想气体有$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=-\frac{\nu RT}{P^2}$，

得 $$dF=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P dT+\nu RT\frac{dP}{P}. \quad (2)$$

在等温条件下积分(2)式得

$$\Delta F=\nu RT\ln\frac{P_2}{P_1}.$$

根据等温过程最大功定理，

$$W_{max}=-\Delta F=\nu RT\ln\frac{P_1}{P_2}. \quad (3)$$

10.求范德瓦耳斯气体的特性函数$F(T,V)$，并由它导出其它热力学函数S,U,H,G。

解 设气体为ν摩尔。用两种方法计算F。

方法一：依例题6和7的方法可证明

$$F=-\int PdV-\int dT\int C_V'(T)\frac{dT}{T}-$$

$$=-\nu RT\ln(v-b)-\frac{\nu a}{v}-$$

$$-\int\left[\int C_V'(T)\frac{dT}{T}\right]dT+F_0. \qquad (1)$$

由分部积分法，得

$$F=\nu\left\{\int C_V dT-T\int C_V\frac{dT}{T}-RT\ln(v-b)-\right.$$

$$\left.-\frac{a}{v}+u_0-Ts_0\right\}.$$

方法二：因$f(T,v)=u(T,v)-TS(T,v)$，

而
$$u(T,v)=\int\left[C_V dT+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv\right]+u_0, \qquad (2)$$

$$s(T,v)=\int\frac{du+Pdv}{T}+s_0$$

$$=\int C_V\frac{dT}{T}+\int\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv+\int\frac{P}{T}dv+s_0. \qquad (3)$$

所以
$$f=\int C_V dT-T\int C_V\frac{dT}{T}-RT\ln(v-b)-\frac{a}{v}+$$

$$+u_0-Ts_0,$$

$$F=\nu\left\{\int C_V dT-T\int C_V\frac{dT}{T}-RT\ln(v-b)-\right.$$

$$\left.-\frac{a}{v}+u_0-Ts_0\right\}.$$

由此得

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v=\nu\left[\int C_V\frac{dT}{T}+R\ln(v-b)+s_0\right],$$

$$U=F+TS=\nu\left[\int C_V dT-\frac{a}{v}+u_0\right],$$

$$H = U + PV = \nu\left[\int C_V dT + \frac{RTv}{v-b} - \frac{2a}{v} + h_0\right],$$

$$G = \nu\left[\int C_V dT - T\int C_V \frac{dT}{T} - RT\ln(v-b) + \right.$$

$$\left. + \frac{RTv}{v-b} - \frac{2a}{v} + g_0\right].$$

若温度变化范围不大时，C_V可视为常数，则F,S,U,H, G中的积分均可直接求出。

11. 1摩尔CO_2(视为范氏气体)的压强为$P = 4\times10^5$Pa.今使其体积由$V_1 = 5\times10^{-3}m^3$等压膨胀到$V_2 = 2V_1$. 已知该气体的范德瓦耳斯修正数为$a = 0.3639$Pa·m^6/mol^2, $b = 4.267\times10^{-5}$ m^3/mol, 且知$c_V = 27.53$J/mol·K. 试求其ΔT,ΔS,ΔU,ΔH.

解 由 $$T = \frac{1}{R}\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b),$$

得 $$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{R}\left[\left(P + \frac{a}{v_2^2}\right)(v_2 - b) - \right.$$

$$\left. - \left(P + \frac{a}{v_1^2}\right)(v_1 - b)\right] = 236.2\text{K}.$$

应用例题10的结果，得

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 24.26\text{J/K},$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 6067\text{J},$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 8067\text{J}.$$

12. 遵守昂尼斯方程$PV = A + BP + CP^2 + \cdots$的大量气体向一抽空的小匣内冲去. 若冲入的部分已达到与匣外气体的压强相同，但还来不及与外界交换热量，问冲入的气体的温度改变多少?

解 设冲入小匣的气体质量为 M，压强为P_0，体积为V_0。为了便于计算，设计一个等效过程代替题中的过程：将质量M的气体装在绝热筒内，筒中装一个无摩擦的绝热活塞，并移动它使气体体积变为V_0，压强变为P_0，温度为T_0（与外界气体的温度相等）.然后使筒底经小孔与小匣连通，并使气体在等压下绝热压入匣内。在此过程中外界对匣内气体作功P_0V_0，内能增加$\Delta U=P_0V_0$。下面求ΔU。

将 $V=\frac{A}{P}+B+CP+DP^2+\cdots$代入公式

$G=\int VdP-\int dT\int C_P^0\frac{dT}{T}$中，并设$C_P^0$为常数，则得

$$G=A\ln P+BP+\frac{C}{2}P^2+\frac{D}{3}P^3+\cdots-$$

$$-C_P^0T\ln T+C_P^0T-\alpha C_P^0T+\beta \qquad (1)$$

所以 $$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P=-\nu R\ln P-P\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P-\frac{1}{2}P^2\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_P$$

$$-\frac{1}{3}P^3\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_P-\cdots+C_P^0\ln T+\alpha C_P^0\cdot \qquad (2)$$

因$B,C,D\cdots$均仅为T的函数，故(2)式变为

$$S=-\nu R\ln P-P\frac{dB}{dT}-\frac{1}{2}P^2\frac{dC}{dT}-$$

$$-\frac{1}{3}P^3\frac{dD}{dT}-\cdots+C_P^0\ln T+\alpha C_P^0. \qquad (3)$$

所以 $$H=G+TS=C_P^0T+\left[B-T\frac{dB}{dT}\right]P+$$

$$+\left[C-T\frac{dC}{dT}\right]\frac{P^2}{2}+\left[D-T\frac{dD}{dT}\right]\frac{P^3}{3}+$$

$$+\cdots+\beta, \tag{4}$$

$$U=H-PV=C_P^0T-\nu RT-TP\frac{dB}{dT}-$$

$$-\left[C+T\frac{dC}{dT}\right]\frac{P^2}{2}-\left[2D+T\frac{dD}{dT}\right]\frac{P^3}{3}+$$

$$+\cdots+\beta. \tag{5}$$

由(5)式取$P=P_0$，得

$$\Delta U=(C_P^0-\nu R)\ (T'-T_0)-P_0\left[T'\left(\frac{dB}{dT}\right)_{T'}-\right.$$

$$\left.-T_0\ \left(\frac{dB}{dT}\right)_{T_0}\right]-\frac{P_0^2}{2}\left\{\left[C+T'\left(\frac{dC}{dT}\right)_{T'}\right]\right.$$

$$\left.-\left[C+T_0\left(\frac{dC}{dT}\right)_{T_0}\right]\right\}+\cdots. \tag{6}$$

同时有　$\Delta U=P_0V_0=\nu RT_0+(BP_0+CP_0^2+DP_0^3+\cdots)_{T'}$. (7)

因$\frac{C_P^0}{C_V^0}=\gamma$，且当$P_0$很小时，有$C_P^0-C_V^0=\nu R$，故由(6)式与(7)式得到

$$T'-\frac{P_0}{C_V^0}\left(T'\ \frac{dB}{dT}\right)_{T'}-\frac{P_0}{2C_V^0}\left(C+T'\ \frac{dC}{dT}\right)+\cdots$$

$$=\gamma\ T_0+\frac{P_0}{C_V^0}\left(\ B-T_0\frac{dB}{dT}\right)_{T'}+$$

$$+\frac{P^2}{2C_V^0}\left(\ C-T_0\frac{dC}{dT}\right)_{T_0}+\cdots. \tag{8}$$

当$B(T)$，$C(T)$，…已知时，由(8)式可算出匣内气体的温度T'。若B，C，…均为零，则得$T'=\gamma T_0$，这就是理想气体的结果。若V较大时气体遵守范氏方程，其a，b与B的关系为

$B=b-\frac{a}{RT}$，则由(8)式得

$$T'=\gamma T_0+\frac{P_0}{C_V^0}\left(b-\frac{2a}{RT_0}\right).$$

13.设表面张力系数为温度的函数$\sigma(T)$，试求 i.表面膜在可逆等温膨胀中吸取的热量；

ii. 表面膜在可逆绝热膨胀中的温度变化由什么条件决定?

解 i. 液体表面由面积 A可逆等温膨胀到面积 B 所 吸取的热量为

$$Q=T(S_B-S_A) \tag{1}$$

由液体表面的热力学基本方程$dF=-SdT+\sigma dA$,

得 $$S_A=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A=-A\frac{d\sigma}{dT},\ S_B=-B\frac{d\sigma}{dT}.$$

所以 $$Q=(A-B)T\frac{d\sigma}{dT}, \tag{2}$$

式中$A-B<0$和$\frac{d\sigma}{dT}<0$，故$Q>0$，即表面吸热。

(ii)因可逆绝热过程熵不变，故有$A\frac{\Delta\sigma}{\Delta T}=B\frac{\Delta\sigma}{\Delta T'}$，这表明当$\Delta\sigma$相等时，$\Delta T$仅由表面大小决定。

14. 在0℃时测得水银 的 $c_p=27.99\text{J/mol}\cdot\text{k}$，$v=1.472\times10^{-5}\text{m}^3/\text{mol}$，等压膨胀系数$\alpha=1.81\times10^{-4}/\text{K}$，等温压缩系数$|\kappa|=3.88\times10^{-11}\text{m}^2/\text{N}$。设它们均为常数。令使1摩尔水银由0℃和1atm作可逆绝热压缩至1000atm。试求其ΔT，W，ΔU，ΔH。

解 i. 因为 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s = \left(\frac{\partial S}{\partial \upsilon}\right)_P$

$$= \frac{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P} = \frac{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\upsilon}{T\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = \frac{\alpha\gamma}{(\gamma-1)k'}$$

所以 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \frac{(\gamma-1)\kappa}{\alpha r}$.

积分得 $\Delta T = \int \frac{(\gamma-1)\kappa}{\alpha\gamma} dP + f(s) = \frac{(r-1)\kappa}{\alpha r}\Delta P + f(s)$.

在可逆绝热过程中$f(s)=$常数，令$f(s)=0$则得

$$\Delta T = \frac{(\gamma-1)\kappa}{\alpha\gamma}\Delta P. \tag{1}$$

又因 $c_P - c_V = T\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha^2 \upsilon T}{\kappa}$, (2)

而同时 $c_P - c_V = \frac{c_P - c_V}{c_P} c_P = \frac{\gamma-1}{\gamma} c_P$. (3)

将(2)式与(3)式代入(1)式得

$$\Delta T = \frac{\alpha \upsilon T}{c_P}\Delta P = 2.63\mathrm{K}.$$

ii. 由

$$\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_s\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s$$

$$= \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial s}\right)_T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\frac{\kappa\upsilon}{\gamma}$$

积分得 $\int \frac{d\upsilon}{\upsilon} = -\frac{\kappa}{\gamma}\int dP + C(s)$.

在可逆绝热过程中可令$C(s)=0$，得

$$\ln v = -\frac{\kappa}{\gamma}P + \ln C_1 \tag{4}$$

即 $$v = C_1 e^{-\frac{\kappa P}{\gamma}}, \tag{5}$$

C_1为积分常数.

(5)式中的γ可由(2)式得:

$$\gamma = \frac{C_p \kappa}{C_p \kappa - \alpha^2 v T} = 1.138.$$

因此$W = \int_{v_1}^{v_2} P dv = \int_{v_1}^{v_2} \left[\frac{\gamma}{\kappa} \ln \frac{C_1}{v}\right] dv$

$$= \frac{\gamma}{\kappa}\left[(v_2 - v_1)\ln C_1 - v_2 \ln v_2 + v_1 \ln v_1 + v_2 - v_1\right]$$

$$= -2.891\text{J}.$$

iii. $\Delta U = -W = 2.891\text{J}.$

iV. $dH = Tds + vdP = vdP = -\frac{\gamma}{\kappa} dv$

得 $$\Delta H = \frac{\gamma}{\kappa}(v_2 - v_1) = -586.6\text{J}.$$

15.原长为l_0的弹性弦，其弹性系数为$K(T)$，线膨胀系数为α，长度恒定时的热容量为C_l，试求i.弦的热力学基本方程；

ii.当将弦可逆等温地拉伸到l'时的W，ΔF，ΔS，ΔU及Q.

解 i.设弦的应力为$P(l, T)$，横截面积为A，弹性力为$\mathscr{F}$，则微功为

$$\mathrm{d}W = PAdl = \mathscr{F}dl.$$

所以 $$TdS = dU + \mathscr{F}dl. \tag{1}$$

由此得 $$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T + \mathscr{F}\right]dl. \tag{2}$$

(2)式的全微分条件是

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T\partial l}=\frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial l\partial T}+\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial T}\right)_l\right]-\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T+\mathscr{F}\right]$$

由此得 $$T\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial T}\right)_l=\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T+\mathscr{F} \qquad (3)$$

由$\mathscr{F}=-K(l'-l_0)$得

$$\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial T}\right)_l=-(l'-l_0)\left[\frac{\partial K(T)}{\partial T}\right]_l+\left(\frac{\partial l_0}{\partial T}\right)_l K(T).$$

因K、l_0仅为T的函数，所以有

$$\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial T}\right)_l=-(l'-l_0)\frac{dK(T)}{dT}+\frac{dl_0(T)}{dT}K(T). \qquad (4)$$

将(3)式和(4)式代入(2)式，并注意$\alpha=\frac{1}{l_0}\frac{dl_0}{dT}$，得

$$dS=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l dT+\left[-(l'-l_0)\frac{dK}{dT}+\frac{dl_0}{dT}K\right]dl$$

$$=\frac{1}{T}C_l dT-\left[(l'-l_0)\frac{dK}{dT}-K\alpha l_0\right]dl. \qquad (5)$$

由此得基本方程

$$TdS=C_l dT-T\left[(l'-l_0)\frac{dK}{dT}-K\alpha l_0\right]dl.$$

ii. $$W=\int_{l_0}^{l'}\mathscr{F}dl=-\int_{l_0}^{l'}K(l-l_0)dl$$

$$=-\frac{1}{2}K\cdot(l'-l_0)^2.$$

依最大功定理，得

$$\Delta F=-W=\frac{1}{2}K\cdot(l'-l_0)^2.$$

所以有 $\Delta S=\Delta\left[-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l\right]=-\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_l$

$$=K\,l_0(l'-l_0)\alpha-\frac{1}{2}(l'-l_0)^2\frac{dK}{dT}.$$

$$\Delta U=\Delta F+T\Delta S=TK(l'-l_0)l_0\alpha+\frac{1}{2}(l'-l_0)^2\cdot$$

$$\cdot\left(K-T\frac{dK}{dT}\right).$$

$$Q=T\Delta S=Tl_0K\alpha(l'-l_0)-\frac{1}{2}T(l'-l_0)^2\frac{dK}{dT}.$$

ΔS也可由(5)式在等温下积分得到。

16. 具有拉伸形变(遵守胡克定律)的弹性杆，其弹性系数为$K(T)$。试计算杆的F，S，U及(C_P-C_l)，其中C_P和C_l分别为杆在应力恒定和长度恒定时的热容量。

解 当杆形变dl时，杆作功$\mathrm{d}W=-K(T)ldl$。当温度恒定时，有

$$dF=-\mathrm{d}W=K(T)ldl.$$

积分得 $$F=F_0(T)+\frac{1}{2}K(T)l^2. \tag{1}$$

由 $$dF=-SdT+Kldl=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l dT+\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T dl$$

得 $$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l=S_0(T)-\frac{1}{2}l^2\left[\frac{\partial K(T)}{\partial T}\right]_l. \tag{2}$$

又由 $U=F+TS$ 和 $C_P-C_l=T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l\right]$

及 $$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l$$

得 $$C_P - C_l = T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_P . \tag{3}$$

由$dF = -SdT + K(T)ldl$的全微分条件，得

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left[\frac{\partial K(T)l}{\partial T}\right]_l = \left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial T}\right)_l ,$$

式中$\mathscr{F} = K(T)l$为杆的恢复力，所以(3)式变为

$$C_p - C_l = -T\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial T}\right)_l \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_P .$$

17. 可逆电池的热力学基本方程为

$$TdS = dU + PdV - \mathscr{E}de$$

试证：i. $dG = -SdT + VdP + \mathscr{E}de$,

$dH = TdS + VdP + \mathscr{E}de$,

$dF = -SdT - PdV + \mathscr{E}de$;

ii. $\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_{P,T} = -\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_{P,e}$;

iii. $\left(\frac{\partial H}{\partial e}\right)_{P,T} = \mathscr{E} - T\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_{P,e}$;

iv. $\left(\frac{\partial U}{\partial e}\right)_{P,T} = \mathscr{E} - P\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial P}\right)_{T,e} - T\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_{P,e}$.

解 i. 由$G = U - TS + PV$ 得

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP .$$

将基本方程代入上式，得

$$dG = -SdT + VdP + \mathscr{E}de . \tag{1}$$

将基本方程分别代入dH和dF的微分式，得

$$dH = TdS + VdP + \mathscr{E}de \tag{2}$$

和 $$dF = -SdT - PdV + \mathscr{E}de . \tag{3}$$

ii. 令$G=G(T,\ P,\ e)$，则得

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,e}dT+\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,e}dP+\left(\frac{\partial G}{\partial e}\right)_{P,T}de. \quad (4)$$

比较(1)式与(4)式，得

$$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,e},\quad V=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,e},\quad \mathscr{E}=\left(\frac{\partial G}{\partial e}\right)_{P,T}. \quad (5)$$

因此 $$\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_{P,T}=-\left[\frac{\partial}{\partial e}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,e}\right]_{PT}=-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial e\partial T}\right)_{P}.$$

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_{P,e}=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial e}\right)_{P,T}\right]_{P,e}=\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial e}\right)_{P},$$

由此得 $$\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_{P,T}=-\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_{P,e}. \quad (6)$$

iii. 令$H=H(T,\ P,\ e)$和$S=S(T,\ P,\ e)$，则(2)式变为

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,e}dT+\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,e}dP+\left(\frac{\partial H}{\partial e}\right)_{P,T}de$$

$$=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,e}dT+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,e}+V\right]dP+$$

$$+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_{P,T}+\mathscr{E}\right]de.$$

由此得 $$\left(\frac{\partial H}{\partial e}\right)_{P,T}=T\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_{P,T}+\mathscr{E}.$$

依(6)式，上式变为

$$\left(\frac{\partial H}{\partial e}\right)_{P,T}=\mathscr{E}-T\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_{P,e}. \quad (7)$$

iv. 依 $$dH(T,\ P,\ e)=dU(T,\ P,\ e)+PdV(T,\ P,e)+$$

$$+VdP$$

得 $$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,e}dT+\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,e}dP+\left(\frac{\partial H}{\partial e}\right)_{P,T}de$$

$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,e} + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,e}\right]dT +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T,e} + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,e} + V\right]dP +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial U}{\partial e}\right)_{P,T} + P\left(\frac{\partial V}{\partial e}\right)_{P,T}\right]de.$$

由此得 $$\left(\frac{\partial H}{\partial e}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial e}\right)_{P,T} + P\left(\frac{\partial V}{\partial e}\right)_{P,T}. \tag{8}$$

由(5)式的后两式分别得

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial P}\right)_{T,e} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial e}\right)_T \text{ 和 } \left(\frac{\partial V}{\partial e}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial e \partial P}\right)_T.$$

因此 $$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial P}\right)_{T,e} = \left(\frac{\partial V}{\partial e}\right)_{T,P}. \tag{9}$$

将(9)式代入(8)式，并利用(7)式，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial e}\right)_{P,T} = \mathscr{E} - T\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_{P,e} - P\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial P}\right)_{T,e}.$$

18. 设$\mathscr{P}$和E分别为介质的电极化强度和介质所在处的电场强度。当忽略介质的体积变化时，试证明单位体积的电介质有

i. $$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_s = -\frac{T}{C_E}\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial T}\right)_E = \left(1 - \frac{C_\mathscr{P}}{C_E}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_\mathscr{P},$$

ii. $$C_E - C_\mathscr{P} = \frac{\varepsilon_0 T}{\chi_e} E^2 \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial T}\right)_E \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial T}\right)_\mathscr{P}.$$

解 此电介质的热力学基本方程是

$$TdS = dU - Ed\mathscr{P} \tag{1}$$

i. 令$\mathscr{P} = \mathscr{P}(E, S)$，则有

$$dU=\left[T+E\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial S}\right)_E\right]dS+E\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial E}\right)_S dE\,. \tag{2}$$

由(2)式的全微分条件得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S+\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial S}\right)_E+E\,\frac{\partial^2\mathscr{P}}{\partial S\partial E}=\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_E\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial E}\right)_S+$$

$$+E\,\frac{\partial^2\mathscr{P}}{\partial E\partial S}\,.$$

由此得到此类电介质的一个麦氏关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S=-\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial S}\right)_E. \tag{3}$$

因为 $$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S=-\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial T}\right)_E\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_E=-\frac{T}{C_E}\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial T}\right)_E, \tag{4}$$

同时有 $$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S=\frac{\partial(T,S)}{\partial(E,S)}=\frac{\partial(T,S)}{\partial(E,\mathscr{P})}\cdot\frac{\partial(E,\mathscr{P})}{\partial(E,S)}$$

$$=\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{\mathscr{P}}\left[1-\frac{C_{\mathscr{P}}}{C_E}\right]. \tag{5}$$

故由(4)式和(5)式得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S=-\frac{T}{C_E}\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial T}\right)_E=\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{\mathscr{P}}\left[1-\frac{C_{\mathscr{P}}}{C_E}\right].$$

(这里若不用雅可比式进行变换，是较麻烦的.)

ii. 由上式得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S=-\frac{T}{C_E}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T,$$

$$C_E-C_{\mathscr{P}}=-T\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathscr{P}}. \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T=\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial T}\right)_E.$$

由 $dG=-SdT-\mathscr{P}dE$ 得

代入(6)式，得

$$C_E-C_{\mathscr{P}}=-T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathscr{P}}\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial T}\right)_E. \tag{7}$$

将$\mathscr{P}=\varepsilon_0\chi_e E$代入(7)式：

$$C_E-C_{\mathscr{P}}=\frac{T\varepsilon_0E^2}{\chi_e}\left(\frac{\partial\chi_e}{\partial T}\right)_{\mathscr{P}}\left(\frac{\partial\chi_e}{\partial T}\right)_E.$$

19. 已知某介质的介电常数只是温度的函数$\varepsilon(T)$，将其充满于平行板电容器中，电容器与恒定电动势的电池相接。试求电路闭合时介质的热容量与充电后再将电路断开时介质的热容量之差。

解 电路闭合时电容器的电场强度E不变，此时介质的热容量应为 $C_E=\left(\frac{đQ}{dT}\right)_E$. 电路断开时电容器上的电荷不变，因而介质的电位移D不变，此时介质的热容量应为$C_D=\left(\frac{đQ}{dT}\right)_D$.

由$U=U(D,T)$将热力学基本方程变为

$$TdS=dU-EdD$$

$$=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial D}\right)_T dD+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_D dT\right]-EdD. \tag{1}$$

由此得 $$C_E=\left(\frac{\partial U}{\partial D}\right)_T\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_D-E\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E \tag{2}$$

和 $$C_D=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_D.$$

将麦氏关系式$\left(\frac{\partial S}{\partial D}\right)_T=-\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D$代入(2)式，得

$$C_E - C_D = -T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E. \tag{3}$$

由$D=\varepsilon(T)E$求得

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = E\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_E 和 \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D = -\frac{\varepsilon}{E}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_D.$$

所以 $$C_E - C_D = \frac{TE^2}{\varepsilon}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_D\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_E.$$

因ε仅为温度的函数，故$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_D = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_E = \frac{d\varepsilon}{dT}$，最后得

$$C_E - C_D = \frac{TE^2}{\varepsilon}\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)^2.$$

20. 某介质的电极化强度$\mathscr{P}$是E和T的函数。若忽略介质的体积变化，试求

i. 能量密度$u(E,T)$的表达式；

ii. 相对介电常数为$\varepsilon(T)$的各向同性介质的能量密度。

解 i. 由 $$dS = \frac{1}{T}[du(E,T) - Ed\mathscr{P}(E,T)]$$

$$= \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial E}\right)_T - \frac{E}{T}\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial E}\right)_T\right]dE +$$

$$+\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_E - \frac{E}{T}\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial T}\right)_E\right]dT$$

的全微分条件，得

$$\left(\frac{\partial u}{\partial E}\right)_T = E\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial E}\right)_T + T\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial T}\right)_E. \tag{1}$$

在恒温下积分(1)式，得

$$u(E,T)=u(T)_{E=0}+\int_0^E\left[E\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial E}\right)_T+T\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial T}\right)_E\right]dE.$$

(2)

ii. 对于各向同性的电介质，有

$$\mathscr{P}=\chi_e\varepsilon_0 E=[\varepsilon(T)-\varepsilon_0]E.$$

由此求得$\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial E}\right)_T=\varepsilon(T)-\varepsilon_0$和$\left(\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial T}\right)_E=E\ \frac{d\varepsilon(T)}{dT}$.

代入(2)式得

$$u(E,T)=u(0,T)+\frac{1}{2}\varepsilon E^2-\frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2+$$

$$+\frac{1}{2}TE^2\frac{d\varepsilon(T)}{dT}.\qquad(3)$$

这就是介质的电极化能量密度．电介质所在处的总能量密度为

$$u_C=\frac{1}{2}\varepsilon E^2\left[1+\frac{T}{\varepsilon}\ \frac{d\varepsilon(T)}{dT}\right]+u(0,T).\qquad(4)$$

当$\varepsilon(T)-\varepsilon_0=\frac{C}{T}$时，(4)式变为

$$u_C=\frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2+u(0,T).\qquad(5)$$

对于真空$C=0$，此时$\varepsilon=\varepsilon_0$，则$u_C$也可写为

$$u_C=\frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2+u(E,T).\qquad(6)$$

比较(5)与(6)式得

$$u(E,T)=u(0,T).$$

上式表明：对于$\varepsilon(T)-\varepsilon_0=\frac{C}{T}$的电介质，其极化能量密度与电场强度无关.

21. 满足居里定律的磁介质处于作等温可逆变化的磁场中，求证介质吸取的热量为

$$Q=\frac{V\mu_0 a}{2T}(\mathscr{H}_i^2-\mathscr{H}_f^2),$$

式中a为居里常数，$\mathscr{H}_i$和$\mathscr{H}_f$分别为始末两态的磁场强度，V是介质的体积。

解 以$\mathscr{H}$和T为独立变数的热力学基本方程为

$$TdS=dU-V\mu_0\mathscr{H}\left[\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}dT+\left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T d\mathscr{H}\right].$$

对于可逆等温过程，则为

$$TdS=dU-V\mu_0\mathscr{H}\left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T d\mathscr{H}.$$

由磁介质的麦氏关系式$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T=V\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}$得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{H}}\right)_T=V\mu_0 T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}+V\mu_0\mathscr{H}\left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T. \tag{1}$$

由居里定律可求得

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}=-\frac{a\mathscr{H}}{T^2}\ \text{和}\ \left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T=\frac{a}{T}. \tag{2}$$

代入(1)式得 $\left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{H}}\right)_T=0$ (3)

和 $$\mathscr{H}\left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T=-T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}. \tag{4}$$

又由热力学基本方程及居里定律，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T+V\mu_0\mathscr{H}$$

$$=-V\mu_0 T\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M+V\mu_0\mathscr{H}=0. \tag{5}$$

由（3）式和（5）式可知，U仅是T的函数，所以有

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT=C_M dT.$$

显然，满足居里定律的磁介质的热力学基本方程应为

$$TdS=\left[C_M-V\mu_0\mathscr{H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}\right]dT+V\mu_0 T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}d\mathscr{H}.$$

将上式用于可逆等温过程，则

$$TdS=V\mu_0 T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}d\mathscr{H}. \tag{6}$$

用（2）式将(6)式变为

$$\mathrm{d}Q=-\frac{V\mu_0 a}{T}\mathscr{H}d\mathscr{H}.$$

积分得

$$Q=\frac{V\mu_0 a}{2T}(\mathscr{H}_i^2-\mathscr{H}_f^2).$$

上式表明：若可逆等温地减弱磁场，则介质吸热。由此推知，若绝热去磁，则介质必降温。

这类磁介质的$U=U(T)$，等温变化时必有$\triangle U=0$和$Q=W$。所以本题也可先算出W而得到Q，算W比算Q简单得多。

22. 受有压强P的磁介质，放在强度为$\mathscr{H}$的磁场中。i. 证明在可逆等温磁化过程中介质的体磁致伸缩与压磁效应之间的关系为

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathscr{H}}\right)_{P,T}=-\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{\mathscr{H},T}\quad(M\text{为总磁矩}).$$

ii. 若介质的体磁化密度处处相等，试证明当磁场强度由0增至$\mathscr{H}$（仍很弱）的过程中，由于磁致伸缩而产生的体积相对变化为

$$\frac{\triangle V}{V}=\frac{1}{2}\mathscr{H}^2\left(\kappa\chi_m-\frac{\partial\chi_m}{\partial P}\right),$$

式中κ是等温压缩系数，χ_m是磁化率。

解 i.将 $TdS=dU+PdV-\mu_0\mathscr{H}dM$

变换为 $$dG=-SdT+VdP-\mu_0Md\mathscr{H},$$

其中$G=U+PV-TS-\mu_0M\mathscr{H}$。对于等温过程有

$$dG=VdP-\mu_0Md\mathscr{H}. \tag{1}$$

由dG的全微分条件，得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial\mathscr{H}}\right)_{P,T}=-\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{\mathscr{H},T}. \tag{2}$$

ii. 由物态方程 $M=V\chi_m\mathscr{H}$ 得

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{\mathscr{H},T}=\mathscr{H}\left[\chi_m\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\mathscr{H},T}+V\left(\frac{\partial\chi_m}{\partial P}\right)_{\mathscr{H},T}\right]$$

$$=\mathscr{H}\left[-\chi_m\kappa V+V\frac{\partial\chi_m}{\partial P}\right]_{\mathscr{H},T}. \tag{3}$$

将（3）式代入（2）式，得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial\mathscr{H}}\right)_{T,P}=-\mu_0V\mathscr{H}\left[-\chi_m\kappa+\frac{\partial\chi_m}{\partial P}\right]_{\mathscr{H},T}. \tag{4}$$

在T和P恒定的条件下积分（4）式，得

$$\ln\frac{V+\Delta V}{V}=\left(\chi_m\kappa-\frac{\partial\chi_m}{\partial P}\right)_{\mathscr{H},T}\cdot\frac{1}{2}\mu_0\mathscr{H}^2.$$

在弱磁场中，$\frac{\Delta V}{V}<<1$，故$\ln\left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)\approx\frac{\Delta V}{V}$。

所以 $$\frac{\Delta V}{V}=\frac{1}{2}\mu_0\mathscr{H}^2\left[\chi_m\kappa-\left(\frac{\partial\chi_m}{\partial P}\right)_{\mathscr{H},T}\right].$$

23. i.试求温度为T的黑体辐射系统的 H, F, G, C_V, C_P。

ii 说明此时的G能否作为特性函数?

解　i. $H=U+PV=Vu+\frac{1}{3}uV=\frac{4}{3}aVT^4$.

$$F=U-TS=Vu-\frac{4}{3}aVT^4=-\frac{1}{3}aVT^4,$$

$$C=H-\frac{4}{3}aVT^4=0,$$

$$G_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=4aVT^3,$$

$$C_P=\lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_P.$$

因$P=\frac{4}{3}aT^4$，所以P恒定时，T亦恒定。依C_P的物理意义，必有$C_P\to\infty$。

ii.特性函数 $G(T、P)$ 中的T，P必须是独立变数，而此处的T，P并非独立，所以G不能作为特性函数。事实上，在平衡辐射中$G=0$。

24.i.试在P—V 图上画出以黑体平衡辐射为工质的可逆卡诺循环图。

ii.证明该系统在此循环中的$\Delta U=0$。

iii.求 i 中可逆卡诺循环的效率。

解　i.循环为：$a(P_1,\ V_1,\ T_1)\xrightarrow{\text{等温膨胀}}b(P_2,\ V_2,\ T_1)$

$$\xrightarrow{\text{绝热膨胀}}c(P_3,\ V_3,\ T_2)\xrightarrow{\text{等温压缩}}d(P_4,\ V_4,\ T_2)$$

$$\xrightarrow{\text{绝热压缩}}a(P_1,\ V_1,\ T_1).$$

因为 $P=\frac{1}{3}aT^4$，所以两个等温过程就是两个等压过程

(图4—1)．两条绝热线由方程

$$PV^{\frac{4}{3}}=C\ (常数)$$

确定。

ii． $\Delta U_{ab}=aT_1^4(V_2-V_1)$，

$$\Delta U_{bc}=U_b\left[\left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\frac{1}{3}}-1\right]$$

$$=aT_1^4V_2\left[\left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\frac{1}{3}}-1\right],$$

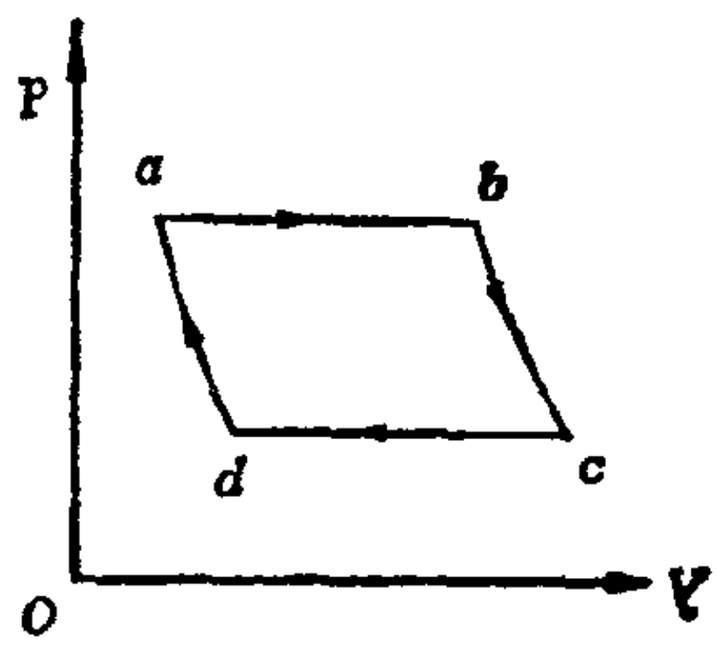


图4—1

$$\Delta U_{cd}=aT_2^4(V_4-V_3),$$

$$\Delta U_{da}=U_d\left[\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\frac{1}{3}}-1\right]=aT_2^4V_4\left[\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\frac{1}{3}}-1\right].$$

所以

$$\Delta U=aT_1^4\left[V_2\left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\frac{1}{3}}-V_1\right]+$$

$$+\ aT_2^4\left[V_4\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\frac{1}{3}}-V_3\right].$$

应用绝热方程$VT^3=C_1$可将上式变为$\Delta U=0$．由此可知，黑体平衡辐射系统的内能是态函数。

iii． $\eta=1-\dfrac{Q_{cd}}{Q_{ab}}=1-\dfrac{aT_2^4(V_3-V_4)}{aT_1^4(V_2-V_1)}$.

利用 $VT^3=C_1$，上式可变为

$$\eta=1-\frac{T_2(T_1^3V_2-T_1^3V_1)}{T_1(T_1^3V_2-T_1^3V_1)}=1-\frac{T_2}{T_1}.$$

此结果与卡诺定理是一致的。

习　题

1．求证两个二元函数$F(x,y)$和$G(x,y)$及第三个独立变数之间有如下关系

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial(F,\ G)}{\partial(x,\ y)}\right]=\frac{\partial\left(\frac{dF}{dt},\ G\right)}{\partial(x,\ y)}+\frac{\partial\left(F,\ \frac{dG}{dt}\right)}{\partial(x,\ y)}.$$

2.求证三个三元函数$F(x,\ y,\ z)$，$G(x,\ y,\ z)$，$H(x,\ y,\ z)$之间有如下关系

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{H,}=\frac{\partial(F,\ H)}{\partial(y,\ z)}\Big/\frac{\partial(G,\ H)}{\partial(y,\ z)}.$$

3.以α，β，κ，C_V，C_P，P，V，T，S中的某些量表示下列各偏微商：$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T$，$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_S$，$\left(\frac{\partial P}{\partial G}\right)_V$，$\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_P$，$\left(\frac{\partial U}{\partial F}\right)_T$，$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S$.

4.承上题，求$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_U$，$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_G$，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_H$，$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_F$，$\left(\frac{\partial U}{\partial F}\right)_G$，$\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_F$.

5.i. 试由麦氏关系式$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$导出其余三个关系式.

ii.求证：$dU=\frac{\kappa}{\alpha}C_V dP+\left(\frac{C_P}{\alpha}-PV\right)\frac{dV}{V}$，

$$dH=\left[C_V\ \frac{\kappa}{\alpha}+V\right]dP+\ \frac{C_P}{\alpha}\ \frac{dV}{V}.$$

6.求证：$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S-P$；　$\frac{\alpha}{\alpha_S}=1-\gamma$[其中$\alpha_S=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$，$\gamma=\frac{C_P}{C_V}$]；$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H<0$；$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U>0$.

7.求证：i. $U=G-T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P-P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$.

ii. $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S-\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S\partial P}\right)^2=\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$

$\times\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S$.

8.i. 用麦氏关系式证明$\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)}=\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}$和$\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)}=1$.

ii. 求证$\frac{\partial\left(\frac{1}{T},\ U\right)}{\partial(x,\ y)}=\frac{\partial\left(V,\ \frac{P}{T}\right)}{\partial(x,\ y)}$.

iii. 由ii 之等式导出公式$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$和$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$.

9.用五个参量P，V，T，Y，y描述的系统的热力学基本方程为

$$TdS=dU+PdV-Ydy.$$

试证明i. $dG=-SdT+VdP+Ydy$ 和$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,y}=-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,y}$；

ii. $\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_{P,T}=-\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,y}$和$\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{P,T}=\left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,y}$.

10.证明i. $\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln P}\right)_T=\frac{P}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$，$\frac{C_P}{C_V}=-\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln P}\right)_T\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_S$，

ii. $\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_H=\left[V\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_P-T\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_S\right]\Big/$

$$\left\{S\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P-\left(\frac{VT}{C_P}\right)\right]-VT\right\},$$

iii. $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$

$$= -\frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S - P\right]\right\}.$$

11. i. 分别以 S, V 和 S, P 为独立变数求出 F 的全微分表达式。

ii. 用 S, T 为独立变数分别求出 G 和 F 的全微分表达式。

12. i. 证明 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$, 并由此导出

$$C_V = C_V^0 + T\int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)dV.$$

ii. 利用 i 的结果证明 $F = -\int PdV - \int dT\int C_V^0\frac{dT}{T}$.

13. 证明 i. $S(P, H)$ 是特性函数;

ii. 物态方程 $V(T, P)$ 不是特性函数。

14. 求昂尼斯气体 $Pv = RT + BP + CP^2$ 的特性函数 $g(T, P)$, 并导出 s, h, u。

15. 若某气体的物态方程为

$$\left(P + \frac{a}{T^n v^2}\right)(v - b) = RT,$$

并设 c_V^0 和 c_P^0 分别是 $v\to\infty$ 时的 c_V 和 c_P 值, 且均为常数。求1摩尔气体的 f, g, u, s, h。

16.某气体的气态方程为 $PV=\nu RT+BP$，其中 B只是温度的函数。试证明 i. $U=-PT\frac{dB}{dT}+\varphi(T)$；

ii. $H=\nu RT+\left[B-T\frac{dB}{dT}\right]P+\varphi(T)$；

iii. $C_P-C_V=\nu R+2P\frac{dB}{dT}+\frac{P^2}{\nu R}\left(\frac{dB}{dT}\right)^2$。

17。某气体的性质为$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=\frac{1}{C_P}\ \frac{a}{T^2}$，其中 a 为常数。试求i.物态方程；

ii，G，S，H，U，F。

18。1 摩尔SO_2（视为范氏气体）的初态为 $T_1=300K$、$V_1=10^{-3}\ m^3$。已知其 $a=0.6794pa\cdot m^6/mol^2$，$b=5.639\times10^{-5}m^3/mol$，$C_V^0=27.58J/mol\cdot K$。分别求气体经 i.可逆等温膨胀到$V_2=20V_1$；

ii.可逆等压膨胀到$V_3=5V_1$；

两过程中的ΔT，W，Q，ΔU，ΔH，ΔS，ΔF，ΔG。

提示：先求 $F=-\int_{V_1}^{V_2}PdV-\int dT\int C_V^0\frac{dT}{T}$。

19。1摩尔伯特洛气体的状态方程为

$$\left(P+\frac{a'}{Tv^2}\right)(v-b)=RT。$$

试求它在 i.可逆等温过程中的ΔU，ΔS，Q；

ii.可逆等容过程中的ΔS，Q。

上式中 a'和 b均为常数，并令C_V也为常数。

20.分别求 ν摩尔范氏气体（C_V为常数）在

i. 自由膨胀中的ΔT，ΔS；

ii. 可逆等压过程中的Q，ΔS。

21. i. 证明液体在可逆等温过程中的功和热量分别为$W=-\frac{\kappa m}{2\rho}(P_2^2-P_1^2)$和$Q=-\frac{Tm}{\rho}\alpha(P_2-P_1)$，$m$为其质量，$\rho=10^3\text{kg/m}^3$，$\alpha=-6.7\times10^{-5}/\text{K}$，$\kappa=4.3\times10^{-10}\text{m}^2/\text{N}$。

ii. 1Kg水在0℃时由10^5pa可逆等温增大到10^8pa。试由i的结果按顺序计算Q，W，ΔU，ΔS，ΔF；

iii. 按ii 的逆顺序求解，并比较两种解法的适用条件。

22. 质量$m=10$克、直径$d=1$毫米、温度$T_1=273\text{K}$的张紧铜丝，其$\rho=8.93\times10^3$千克/米^3，$\alpha=1.68\times10^{-5}/\text{K}$，$Y=1.23\times10^{11}$牛顿/米^2，$C_{\mathscr{F}}=380$焦耳/(度·千克)。i. 若经可逆等温使其张力$\mathscr{F}$由零增为1000牛顿，求$Q$，$W$，$\Delta U$，$\Delta F$。

ii. 若所经历的是可逆绝热过程，求终温T_2。

提示： $\mathrm{d}Q=TdS(T,\ \mathscr{F})=C_{\mathscr{F}}dT+\alpha Tl_0d\mathscr{F}$。

23. 证明：i. 当电池内的化学反应所引起的体积变化不能忽略时，在等温反应中 电池电动势与压强的关系是 $\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial P}\right)_e=\frac{\Delta V}{Z\mathscr{F}}$，其中$\mathscr{F}$为法拉第常数，$\Delta V=\left(\frac{\partial V}{\partial\nu}\right)_P$是等压反应1摩尔物质时，电池各部分体积的变化；

ii. 在等温等容过程中有 $\Delta U=Z\mathscr{F}\left[T\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial T}\right)_V-\mathscr{E}\right]$。

24. 蓄电池在可逆充电时的热力学第一定律为 $\mathrm{d}Q=dU-\mathscr{E}de$，其中$\mathscr{E}$为外加电位差。试证明：i. $dS=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_e dT+$

$+\frac{e}{C^2}\frac{dC}{dT}de$，其中 C为电池的电容量，它只是温度的函数；

ii. 等温充电时有 $\Delta S=\frac{1}{2}\left(\frac{e}{C}\right)^2\frac{dC}{dT}$，

$$\Delta F=\frac{1}{2}\frac{e^2}{C},\qquad \Delta U=\frac{T}{2}\left(\frac{e}{C}\right)^2\frac{dC}{dT}+\frac{e^2}{2C}.$$

25. 当电介质的体积变化可以忽略时，证明：

i. $\left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{P}}\right)_T=E-T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathscr{P}}$和$\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_T=T\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial T}\right)_E+E\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial E}\right)_T$；

ii. $\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{P}}\right)_S=\frac{T}{C_{\mathscr{P}}}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathscr{P}}=\left(\frac{C_{\mathscr{P}}}{C_E}-1\right)\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{P}}\right)_E$；

iii. 当$\mathscr{P}=\varepsilon_0\chi_e(T)VE$ 时，有 $\frac{U}{V}=\frac{1}{2}\varepsilon_0E^2\left[\chi_e(T)+T\frac{d\chi_e(T)}{dT}\right]+\Psi(T)$；

iv. 顺电介质的物态方程为$\mathscr{P}=\frac{bVE}{T}$，其内能只是温度的函数。

27. 平行板电容器间充满着介电常数为$\varepsilon(T)$的介质，平板的面积为A，板间距离为 L。当板间电位差 $\mathscr{E}_i$ 可逆等温地变为 $\mathscr{E}_f$ 时，证明介质与外界交换的热量为 $Q=\frac{TA}{L}\left(\mathscr{E}_f^2-\mathscr{E}_i^2\right)\frac{de}{dT}$.

27. 若将一电介质置于强度为E的电场中，并施以压强P，则介质将产生电致伸缩现象和压电效应。i. 试证明它们之间的

关系为$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_P = -\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial P}\right)_E$。

ii.计算在弱电场中当场强由零增至E时，介质体积的相对变化。

28. 设$C_{D,V}$为电位移D和介质体积V均不变时的热容量。i.求各向同性介质的单位体积的$C_{D,V}$与场强E的关系式；

ii.已知水的$\varepsilon = a - b(T-273) + c(T-273)^2$，求水在匀强电场$E$中的$C_{D,V}$与无电场时的$C_V$之差。

29. 对于适用居里定律的磁介质，试证明：i.内能只是温度的函数；

ii. $\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial C_{\mathscr{H}}}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = \frac{2\mu_0 a}{T^2}\mathscr{H}$，$C_{\mathscr{H}} - C_M = \frac{\mu_0 M^2}{a}$。

iii. $U = \int C_M dT + U_0$，$S = \int C_M \frac{dT}{T} - \frac{\mu_0 T M^2}{2a} + S_0$，

$$F = \int C_M dT - T\int C_M \frac{dT}{T} + \mu_0 \frac{TM^2}{2a} + F_0。$$

各式中的$C_{\mathscr{H}}$和C_M都是整个介质的量，a是居里常数。

提示： i.应证明$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = 0$，$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = 0$，$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \neq 0$，

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M \neq 0$。

30. 承上题，证明：i. M是$\left(\frac{\mathscr{H}}{T}\right)$的函数；

ii.当绝热去磁时，有

$$T_2 - T_1 = T_1\left[\sqrt{1+\frac{a(\mathscr{H}_2^2-\mathscr{H}_1^2)\mu_0}{C_{\sigma}T_1^2}}-1\right],$$

其中T_1和T_2分别是初和末态的温度，$\mathscr{H}_1$和$\mathscr{H}_2$分别是初和末态的磁场强度；

iii.若忽略其体积变化，可逆绝热方程为

$$\mathscr{H} = B\frac{M}{a}e^{\mu_0 M^2/2aC_M}$$

其中B为常数；作功为$W_S = C_M(T_1 - T_2)$。

提示： i.由$TdS = dU - \mu_0\mathscr{H}dM$和$U(T)$，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = \mu_0 T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\sigma} + \mathscr{H}\left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = 0.$$

其通解为$M = \varphi(\mathscr{H}/T)$。

31. 适于居里定律的顺磁质 $0.01m^3$，处在场强 $\frac{1}{4\pi}\times 10^7 A/m$、温度27℃的磁场中，若场强经可逆等温减弱到零，且已知居里常数 $a = 0.2\pi K$，$C_{\sigma} = 4.18\times 10^3 J/(m^3\cdot K)$，i.求$Q$，$W$，$\Delta U$，$\Delta S$，$\Delta F$以及最大场强时的$(C_{\sigma}-C_M)V$；ii.若是可逆绝热去磁，求$\Delta T$和$W_S$。

32. 在超低温下，某些金属成了超导体，此时其磁感应强度B等于零；而当磁场超过某温度所确定的临界场强时，B不再为零。这临界场强值由$B = \mu_0(\mathscr{H}+M) = 0$决定，这表明超导体是强反磁质。对于超导体试证明：

i. $U = \int C_M dT - \frac{1}{2}\mu_0 M^2 + U_0$，$C_M = C\mathscr{H}$，$\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T = 0$；

ii. $U = \int C_{\sigma}dT - \mathscr{H}^2 + U_0'$，$S = \int C_M\frac{dT}{T} + S_0$。

33. 长为l的杆放在强度为$\mathscr{H}$的磁场中，杆与磁场方向平行。当作用在杆上的拉力$\mathscr{F}$足够强、而磁场足够弱时，由实验测得杆的磁矩为 $M_l=\frac{1}{\mathscr{F}}Cl\mathscr{H}$，$C$为常数。试计算在线磁致伸缩时杆长的相对变化。

提示： 引入态函数 $\Phi=U-l\mathscr{F}-TS-\mu_0 M_l\mathscr{H}$，令 $b=\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial \mathscr{F}}\right)_{\mathscr{H}}$。

34. 平衡辐射突然从具有理想反射硬壁的空腔辐射到具有同样器壁的另一空腔，两腔的容积分别为 V_1和 V_2。试证明：

i. $\Delta T=T_1\left[\left(\frac{V_1}{V_1+V_2}\right)^{\frac{1}{4}}-1\right]$;

ii. $\Delta S=\frac{4}{3}aT_1^3V_1\left[\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right)^{\frac{1}{4}}-1\right]$。

提示： 这是不可逆绝热过程。用$S=\frac{4a}{3}VT^3$ 算不出 i 的结果，而要用能量守恒：$V_1u_1=(V_1+V_2)u_2$。并设计可逆过程：

态(T_1, V_1) $\xrightarrow{\text{等温}}$ 态 (T_1, V_1+V_2) $\xrightarrow{\text{等容降温}}$ 态 (T_2, V_1+V_2)。

35. 一根涂黑的铜丝，其长为 130.2 厘米，直径为3.26×10^{-2}厘米。安装在真空管的轴线上，并将它与电源及电表构成回路。当丝两端的电压为 20.2 伏特，电流增加到 12.8 安培时，丝被熔断。若供给的全部能量被辐射掉，而管的辐射可忽略不计，求铜的熔点。

第五章　相平衡与化学平衡

提　　要

本章的主要内容是导出单元复相系的平衡判据、平衡相变条件及平衡稳定条件，并以此为基础研究多元复相系的平衡相变及化学平衡等问题。

一、单元系的复相平衡

(一) 平衡判据

由热力学基本等式与不等式 $TdS \geqslant dU + \mathrm{d}W$ 或 $S_B - S_A \geqslant \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}$，可导出只有体积功的系统的平衡判据。

1.熵判据：一个系统在体积和内能不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态的熵最大。

2.自由能判据：一个系统在温度和体积不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态的自由能最小。

3.吉布斯函数判据：一个系统在温度和压强不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态的吉布斯函数最小。

还可导出焓判据、能量判据，但上述三个是常用的，其中熵判据又是最基本的。

(二) 平衡条件与平衡稳定条件

1.平衡条件：系统的热动平衡分为力学平衡、热平衡、相平衡及化学平衡四类。由S、F、G判据可导出热平衡条件、力

学平衡条件、相平衡及化学平衡条件，即各相的温度相等，压强相等，每个组元在各相中的化学势相等。

2.开放系的热力学基本方程为

$$d\Phi = -SdT - PdV - \nu d\mu,$$

式中 $\Phi = F - G = -PV$ 称为巨热力势。$\Phi(T, V, \mu)$ 是特性函数。

3.均匀系的平衡稳定条件：

以T，V为自变量时，为$C_V > 0$，$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$；

以S，P为自变量时，为 $C_P > 0$，$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S < 0$；

以T，P为自变量时，为 $C_P > 0$，$\frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 < 0$；

其中 $C_V > 0$反映了系统的热动稳定性条件；$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$反映了系统的力学稳定性条件；对于处在给定外界中的系统，还应加上反映物质之量向外界扩散的稳定性条件：$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,p} > 0$。若平衡稳定条件不被满足，则系统不能保持在稳定的平衡态。

（三）单元系的复相平衡

1.一级相变的基本方程——克拉珀龙方程

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{u^\beta - u^\alpha} = \frac{L_{\alpha\beta}}{T(v^\beta - v^\alpha)},$$

其中$L_{\alpha\beta}$表示物质由α相变到β相的潜热——若v为比容，则 $L_{\alpha\beta}$为单位质量的相变潜热；若v为总体积，则$L_{\alpha\beta}$为总质量的相变潜热。因为相变一般是在等压下进行的，故有$L_{\alpha\beta} = h^\beta - h^\alpha$（$h^\alpha$和$h^\beta$分别为系统在$\alpha$和$\beta$相的焓）。

2.相变潜热与温度的关系式

$$\frac{dL}{dT}=c_P^{\alpha}-c_P^{\beta}+\frac{L}{T}-\left[\left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial v^{\beta}}{\partial T}\right)_P\right]\frac{L}{v^{\alpha}-v^{\beta}}.$$

3.蒸气压方程：蒸气为理想气体时，

$$\ln P=-\frac{h_0-h_0'}{RT}+\frac{c_P^0-c'^0_P}{R}\ln T+$$
$$+\int_0^T\frac{dT}{RT^2}\int_0^T(c_P-c_P'-c_P^0+c'^0_P)dT+i,$$

式中加“，”的量属于凝聚（固或液）相；$i=(s_0-s_0'-c_P^0+c'^0_P)/R$是蒸气压常数；$s_0$和$s_0'$是熵常数；$h_0$和$h_0'$是焓常数；$c_P^0=\lim_{T\to 0}c_P$；$c'^0_P=\lim_{T\to 0}c_P'$。若温度变化不大，则方程简化为$\ln P=A-\frac{B}{T}+C\ln T$，其中$A$、$B$、$C$均可由实验确定。

4.液滴的临界（中肯）半径r_c

i. 球液滴 $r_c=\frac{2\sigma v^{\alpha}}{(v^{\beta}-v^{\alpha})(P'-P)}$，

其中P'为液滴曲面处的饱和蒸气压，P是同温度的平液面处的饱和蒸气压，α表示液相。

ii. 当$(P'-P)$较小时：$r_c=\frac{2\sigma v^{\alpha}}{RT\ln(P'/P)}$。

iii. 带电液滴的凝结核半径：$r\geqslant r_c\left(1-\frac{r_1^3}{4r^3}\right)$，

其中$r_1^3=\frac{e^2}{16\pi^2\sigma}\left(\frac{1}{\varepsilon_0}-\frac{1}{\varepsilon}\right)$。

（四）二级相变

一般说来，第n级相变的特点是，相变时两相的化学势和其从一级直至$(n-1)$级的偏微商连续，但化学势的n级偏微商存在突变。

1.二级相变的特点：相变时两相的化学势和其一级偏微商连续，但化学势的二级偏微商存在突变。即 $\mu_1=\mu_2$，$\frac{\partial\mu_1}{\partial T}=\frac{\partial\mu_2}{\partial T}$（无相变潜热），$\frac{\partial\mu_1}{\partial P}=\frac{\partial\mu_2}{\partial P}$（比容无突变）；但

$$\frac{\partial^2\mu_1}{\partial T^2}\neq\frac{\partial^2\mu_2}{\partial T^2}\quad\text{（定压比热有突变），}$$

$$\frac{\partial^2\mu_1}{\partial P^2}\neq\frac{\partial^2\mu_2}{\partial P^2}\quad\text{（等温压缩系数有突变），}$$

$$\frac{\partial^2\mu_1}{\partial T\partial P}\neq\frac{\partial^2\mu_2}{\partial T\partial P}\quad\text{（等压膨胀系数有突变）。}$$

2.艾仑菲斯特方程：

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\alpha_2-\alpha_1}{\kappa_2-\kappa_1}\text{或}\frac{dP}{dT}=\frac{C_{P2}-C_{P1}}{TV(\alpha_2-\alpha_1)}.$$

它们是二级相变的重要方程。

3.超导体与正常导体在磁场中的平衡相变：

i. 迈斯纳效应：处在磁场中的超导体，其内部的磁感应强度为零：$\mathbf{B}=\mu_0(\mathscr{H}+\mathbf{M})=0$。

ii. 相变潜热：$L=-T\mu_0V''\mathscr{H}\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial T}\right)_P$，

当 $\mathscr{H}\neq0$时，$L\neq0$，必有$\frac{\partial\mu'}{\partial T}\neq\frac{\partial\mu''}{\partial T}$，这表明正常导体与超导体在磁场中的相变只能是一级相变；当 $\mathscr{H}=0$时，$L=0$，必有$\frac{\partial\mu'}{\partial T}=\frac{\partial\mu''}{\partial T}$，这表明不受磁场影响的超导体与正常导体的相变是二级相变。此处角标“，”和“„”分别表示正常导体和超导体。

iii. 阈磁场：满足

$$(S'-S'')dT-(V'-V'')dP+\mu_0 V''\mathscr{H}d\mathscr{H}=0$$

的磁场称为阈磁场。由此得

$$S'-S''=-\mu_0 V''\mathscr{H}\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial T}\right)_P$$

和 $$V'-V''=\mu_0 V''\mathscr{H}\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial P}\right)_T.$$

iv. 超导金属与普通金属的转变：若 T_0 为普通金属在无外磁场的情况下转变为超导金属时的温度，$\mathscr{H}_0$是绝对零度时恰能破坏金属超导性所施加的磁场，则在恒温下施加磁场$\mathscr{H}_T$时，金属的超导性便被破坏而转变成正常态，此时有

$$\mathscr{H}_T=\mathscr{H}_0\left(1-\frac{T^2}{T_0^2}\right).$$

v. 居里温度 T_C：当温度 $T>T_C$ 时，物质处于顺磁态，而当$T<T_C$时，处于铁磁态。

二、多元系的复相平衡

（一）多元复相系的热力学基本方程

1.系统平衡态的描述

i. 若具有k个组元、φ 个相的系统的独立变数为 T^α、P^α、$\{N_i^\alpha\}$，其中$i=1$、2、$\cdots k$，$\alpha=1$，2，$\cdots\varphi$，$\{N_i^\alpha\}$代表α相中各组元的摩尔数 N_1^α，$N_2^\alpha\cdots N_k^\alpha$，则这个系统中的一个相的三个基本热力学函数——物态方程、内能、熵分别为 T、P、N_1、$N_2\cdots N_k$的函数。

ii. 偏摩尔量是系统的态函数在等温等压下对摩尔数的偏微商。它是强度量。对于第i个组元，其偏摩尔体积、偏摩尔内能、偏摩尔熵、偏摩尔化学势分别为 $v_i=\left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T,P}$，

$$u_i=\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{T,P},\qquad s_i=\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,P},\qquad \mu_i=\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P}.$$

由此可得

$$V=\sum_i N_i v_i,\qquad U=\sum_i N_i u_i,\qquad S=\sum_i N_i s_i,$$

$$G=\sum_i N_i \mu_i.$$

iii. 摩尔分数：第i组元的摩尔分数(在α相中)为

$x_i=\dfrac{N_i^\alpha}{\sum_i N_i^\alpha}=\dfrac{N_i^\alpha}{N^\alpha}$。(对于二元系，本书令$x$代表第二组元的摩尔分数。)

2.热力学基本方程为

$$TdS=dU+PdV-\sum_i \mu_i dN_i.$$

因为相变一般是在等温等压下进行的，所以常用

$$dG=-SdT+VdP+\sum_i \mu_i dN_i.$$

3.吉布斯关系：$(k+2)$ 个强度量 T，P，μ_1，$\mu_2\cdots\mu_k$ 之间有下列关系式：

$$SdT-VdP+\sum_i N_i d\mu_i=0.$$

(二) 多元复相系的普遍平衡条件　相律

1.平衡条件：力学平衡和热平衡条件为

$P^\alpha=C_1$（常数）和　$T^\alpha=C_2$（常数）。

其中$\alpha=1,\ 2,\ \cdots,\ \varphi$。

相变平衡条件为$\mu_i^\alpha=\lambda_i$，λ_i是仅与第i组元有关的常数。此式表明：在一定的温度和压强下，多元系各相达到平衡时，其中每个组元在各相中的化学势都相等。

在等温等压过程中，多元复相平衡的条件为

$$\sum_{\alpha}\sum_{i}\mu_i^{\alpha}dN_i^{\alpha}=0.$$

2.吉布斯相律：$D=k+2-\varphi$

即多元复相系的（$k+2$）个强度量中的独立变量数目（自由度数），等于其组元数减去相数再加2。

由$D\geqslant 0$得$\varphi\leqslant k+2$，这表明多元系平衡共存的相数，最多不能超过其组元数加2。单元系的$\varphi\leqslant 3$，即单元系平衡共存的相数最多不能超过三个，因而也只有唯一的一个三相点。

3.混合理想气体的性质：

i．组元i的化学势$\mu_i=RT[\varphi_i+\ln(x_iP)]$，

其中 $$\varphi_i=\frac{h_{i0}}{RT}-\frac{c_{Pi}^0}{R}\ln T-\int_0^T\frac{dT}{RT^2}\int_0^T(c_{Pi}-c_{Pi}^0)dT+$$

$$+\frac{c_{Pi}^0-s_{i0}}{R},$$

c_{Pi}为第i组元的摩尔定压热容量，h_{i0}和s_{i0}分别为该组元的焓常数和熵常数，$c_{Pi}^0=\lim_{T\to 0}c_{Pi}$。

ii．一个能通过半透膜的组元在膜两边平衡时的分压强相等；当各组元的T、V和混合气的T、V相等时，移动半透膜进行可逆混合与分离，均不需作功。

iii．吉布斯定理：$S=\sum_i N_i\left[\int c_{Pi}\frac{dT}{T}-R\ln P_i+s_{i0}\right]$即混合理想气体的熵等于各组元的分熵之和。组元$i$的分熵，是它的$N_i$摩尔以化学纯的状态存在，且与混合气体有相同温度和相同体积时的熵。

（三）二元二相系的平衡方程(相当于单元系的克拉珀龙方程)：

$$(x^{\alpha}-x^{\beta})\varphi^{\alpha}dx^{\alpha}=[(1-x^{\beta})(v_1^{\alpha}-v_1^{\beta})+x^{\beta}(v_2^{\alpha}-v_1^{\beta})]dP$$

$$-[(1-x^{\beta})(s_1^{\alpha}-s_1^{\beta})+x^{\beta}(s_2^{\alpha}-s_2^{\beta})]dT,$$

式中α和β分别代表二相；角标1和2分别代表二组元；函数

$$\varphi=\frac{N}{x(x-1)}\frac{\partial\mu_2}{\partial N_1}=\frac{N}{(1-x)^2}\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}.$$

三、化学反应平衡

化学反应的普遍方程为

$$\sum_{i,\ \alpha}\nu_{i;\ \alpha}A_i^{\alpha}=0,$$

其中A_i^{α}代表α相的组元i，$\nu_{i,\ \alpha}$代表α相的组元i在化学反应中所改变的摩尔数。

（一）反应热Q_P——化学反应中，1摩尔物质的变化所吸收（或放出）的热量。

1.热化学的重要公式

$$Q_P=\Delta H=\sum_{i;\ \alpha}\nu_{i\alpha}h_i^{\alpha},$$

式中h_i^{α}是α相中组元i的摩尔焓。

2.赫斯定律：若某个化学反应可以经过两组不同的中间过程达到，则这两组不同的中间过程的反应热之和相等。

3.基尔霍夫方程：

i. $\frac{d}{dT}(\Delta H)=\sum_i\nu_i c_{pi}$,

ii. $\left(\frac{\partial}{\partial T}\Delta H\right)_P=\sum_{i,\ \alpha}\nu_{i\alpha}c_{P\ i}^{\alpha}$.

（二）质量作用定律：

1.化学平衡条件：$\sum_{i,\ \alpha}\nu_{i\alpha}\mu_i^{\alpha}=0$

2.质量作用定律：有以下三种形式

i. $\prod_i p_i^{\nu_i} = K_P$, 而 $\ln K_P = -\sum_i \nu_i \varphi_i$,

K_P为定压平衡恒量，它是温度的函数。

ii. $\prod_i c_i^{\nu_i} = K_c = (RT)^{-\nu} K_P$,

式中 $\nu = \sum_i \nu_i$； K_c为定容平衡恒量，它只是温度的函数；c_i是组元i的浓度。

iii. $\prod_i x_i^{\nu_i} = K = P^{-\nu} K_P$,

式中K为平衡恒量，它是T和P的函数。

3.勒夏忒列原理：一个处于平衡态的系统被外界的某一作用扰动后，系统的一个直接反响是产生一种反作用，以抵消(或减弱）外界对系统的作用，使系统达到一个新的平衡态。

范托夫公式：$\frac{d}{dT}\ln K_P = \frac{Q_P}{RT^2}$

是勒夏忒列原理的直接结果，它把K_P、Q_P、T联系起来了。

4.分解度ξ：某物质已分解的质量M'（或摩尔数N_0'）与其总质量M（或总摩尔数N_0）之比

$$\xi = \frac{M'}{M} = \frac{N_0'}{N_0}.$$

显然未分解的量为 $(1-\xi)M$或者$(1-\xi)N_0$。

四、解题中应注意的问题

（一）对于平衡条件、平衡稳定条件，常用S、U、F、G等判据和拉格朗日待定乘子理论及物质守恒、能量守恒等联络方程来证明。证明时要注意所用判据的条件，以便进行变数变换。

（二）关于一级相变的习题，一般可用三条途径求解：一是

用克拉珀龙方程，二是用相平衡条件，三是用态函数(如S、G)和最大功定理及熵增加原理。计算题常用前者。求解时应注意$L_{\alpha\beta}=h^{\beta}-h^{\alpha}$常起着沟通第一、二途径的作用。

对于二级相变的习题，常用两条途径求解：一是直接用艾仑菲斯特方程，二是用二级相变的特点。计算题常用前者。

(三) 对于多元系的习题，要注意用欧勒齐次函数定理、偏摩尔量及平衡条件求解。对于理想气体和理想溶液要注意直接用公式和结论求解。对于二元系要注意用相应的克拉珀龙方程求解。

(四) 关于化学平衡的习题，一般离不开用化学平衡条件和质量作用定律求解。一般步骤是：1，依化学反应写出平衡方程$\sum_i \nu_i A_i=0$；

2.写出各反应物的摩尔数ν_i(注意取“+，－”号)，并求出参与反应的总摩尔数$\nu=\sum\nu_i$；

3.求各组元的摩尔浓度$x_i=\frac{\nu_i}{\nu}$和$P_i=x_iP$；

4.依条件选用公式计算所要的平衡恒量；

5.应用质量作用定律（注意选用何种形式）得出结果。

例　题

1.在只有体积功的情况下证明：

i.P与H不变时，平衡态的S最大；

ii.S与U不变时，平衡态的V最小；

iii.T与F不变时，平衡态的V最小；

iv.S与V不变时，平衡态的U最小。这就是能量判据。

解　由　$dU\leqslant TdS-PdV-\bar{d}W$，　(1)

出发证明，其中$đW_1$为非体积功。

i．由（1）式与$H=U+PV$得

$$dH\leqslant TdS+VdP-đW_1.$$

当$đW_1=0$，$dP=0$，$dH=0$时，得$dS\geqslant 0$。这表明只有体积功的系统，在P和H不变时向着熵增加的方向变化，到达平衡态时S为最大。

ii．由（1）式，当 $đW_1=0$，$dS=0$，$dU=0$时，得$dV\leqslant 0$。这表明只有体积功的系统，在S和U 不变时向着体积减小的方向变化，到达平衡态时V为最小。

iii．由（1）式与$F=U-TS$ 得

$$dF\leqslant -SdT-PdV-đW_1.$$

当$đW_1=0$和T与F不变时，有$dV\leqslant 0$，即平衡态的V最小。

iv．由（1）式，当 $đW_1=0$，$dS=0$，$dV=0$时，有$dU\leqslant 0$。这表明只有体积功的系统，在S和V 不变时向着能量减小的方向变化，到达平衡态时其能量最小。

2.从能量判据出发，证明单元复相系的平衡条件是各相的温度相等和压强相等及化学势相等。

解 为了用能量判据，依拉乘子理论写出U 的极值条件

$$\delta U+\alpha\delta S+\beta\delta V+\gamma\delta N=0. \tag{1}$$

为了求解(1) 式，利用联络方程

$$\begin{cases} N=\sum_i N_i, & V=\sum_i N_i v_i, \\ S=\sum_i N_i s_i, & U=\sum_i N_i u_i, \end{cases} \tag{2}$$

和

$$\delta N=\sum_i \delta N_i; \tag{3}$$

$$\delta V=\sum_i (N_i\delta v_i+v_i\delta N_i), \tag{4}$$

$$\delta S=\sum_i (N_i\delta s_i+s_i\delta N)_i, \tag{5}$$

$$\delta U=\sum_i (N_i\delta u_i+u_i\delta N_i). \tag{6}$$

再利用任意一相的热力学基本方程

$$\delta u_i=T_i\delta s_i-P_i\delta v_i. \tag{7}$$

将(7) 式代入(6) 式，得

$$\delta U=\sum_i (N_iT_i\delta s_i-N_iP_i\delta v_i+u_i\delta N_i). \tag{8}$$

将 (3)、(4)、(5)、(8)式均代入(1)式，得

$$\sum_i (T_i+\alpha)\ N_i\delta s_i-\sum_i (P_i-\beta)N_i\delta v_i+$$

$$+\sum_i [(u_i-T_is_i+P_iv_i)+\gamma]\delta N_i=0, \tag{9}$$

式中 $u_i-T_is_i+P_iv_i=\mu_i$ 是第i相的化学势。因为各s_i，v_i，N_i都是独立变数，所以必有：

$$T_1+\alpha=0,\ T_2+\alpha=0,\ T_3+\alpha=0, \tag{10}$$

$$P_1-\beta=0,\ P_2-\beta=0,\ P_3-\beta=0; \tag{11}$$

$$\mu_1+\gamma=0,\ \mu_2+\gamma=0,\ \mu_3+\gamma=0. \tag{12}$$

由此得到单元复相系的平衡条件为

$T_1=T_2=T_3=-\alpha=T$，各相温度相等；

$P_1=P_2=P_3=\beta=P$，　各相压强相等；

$\mu_1=\mu_2=\mu_3=-\gamma=\mu$，各相化学势相等。

本题不能先证明任意二相平衡条件，再类推到三相平衡条件。这是因为对任意二相来说，(3)、(4)、(5)、(6)式都不一定成立。

3．从能量判据出发，证明单元系的平衡稳定条件是$c_V>0$

和$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T<0$.

解 依该判据和拉氏乘子理论，U有极小值的条件是

$$\delta U+\alpha\delta S+\beta\delta V+\gamma\delta N=0 \tag{1}$$

和

$$\delta^2 U+\alpha\delta^2 S+\beta\delta^2 V+\gamma\delta^2 N>0. \tag{2}$$

将上题求出的平衡条件代入(2) 式，得

$$\delta^2 U-T\delta^2 S+P\delta^2 V-\mu\delta^2 N>0. \tag{3}$$

由联络方程可得

$$\delta^2 N=\sum_i \delta^2 N_i; \tag{4}$$

$$\delta^2 V=\sum_i (N_i\delta^2 v_i+2\delta N_i\delta v_i+v_i\delta^2 N_i); \tag{5}$$

$$\delta^2 S=\sum_i (N_i\delta^2 s_i+2\delta N_i\delta s_i+s_i\delta^2 N_i); \tag{6}$$

$$\delta^2 U=\sum_i (N_i\delta^2 u_i+2\delta N_i\delta u_i+u_i\delta^2 N_i). \tag{7}$$

为了将(4)(5)(6)(7)式代入(3) 式后能消去δu_i和$\delta^2 u_i$，可利用任一相的基本方程，由此得

$$\delta^2 u_i=T_i\delta^2 s_i+\delta T_i\delta s_i-P_i\delta^2 v_i-\delta P_i\delta v_i. \tag{8}$$

同时(3) 式变为

$$\sum_i N_i[(T_i-T)\delta^2 s_i-(P_i-P)\delta^2 v_i+\delta T_i\delta s_i-\delta P_i\delta v_i]+$$

$$+2\sum_i [(T_i-T)\delta s_i-(P_i-P)\delta v_i]\delta N_i+$$

$$+\sum_i (u_i-Ts_i+Pv_i-\mu)\delta^2 N_i>0. \tag{9}$$

由平衡条件有$T_i=T$，$P_i=P$，$\mu_i=\mu$，故(9) 式变为

$$\sum_i N_i(\delta T_i \delta s_i - \delta P_i \delta v_i) > 0.$$

因$N_i > 0$，i又代表任意一个平衡相，故上式可写为

$$\delta T \delta s - \delta P \delta v > 0. \tag{10}$$

在(10)式中取T，V为独立变数，得

$$\frac{c_V}{T}(\delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T (\delta v)^2 > 0. \tag{11}$$

由于(11)式是从普遍的能量判据得到的结果，因此能适用于单元系的任何稳定的平衡态；又因$(\delta T)^2 > 0$和$(\delta v)^2 > 0$，故必有$c_V > 0$和$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$.

4.应用变数变换法则证明以下关于单元系的三组平衡稳定条件是等效的：i.$C_P > 0$和$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S < 0$；ii.$\frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2 < 0$；iii.$C_V > 0$和$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$.

解 若平衡稳定条件 i 和 ii 也能从上题（10）式导出，则这三组条件就是等效的.

i.取s，P为独立变数，则上题（10）式变为

$$\left[\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P \delta s + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \delta P\right]\delta s - \left[\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P \delta s + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_S \delta P\right]\delta P$$

$$= \frac{T}{c_P}(\delta s)^2 + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P - \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P\right]\delta P \delta s - \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_S (\delta P)^2$$

$$= \frac{T}{c_P}(\delta s)^2 - \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_S (\delta P)^2 > 0. \tag{1}$$

因$T>0$，$(\delta S)^2>0$，$(\delta P)^2>0$，故必有

$$c_P>0 \text{ 和} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s<0. \tag{2}$$

ii.将(2) 式进行变换：

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s=\frac{\partial(v,\ s)}{\partial(P,\ s)}=\frac{\partial(v,\ s)}{\partial(P,\ T)}\cdot\frac{\partial(P,\ T)}{\partial(P,\ s)}$$

$$=\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T+\frac{T}{c_P}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]^2<0.$$

因$T>0$，依(2) 式又有$c_P>0$，所以上式变为

$$\frac{c_P}{T}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T+\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]^2<0.$$

5.i.用自由能证明：在图5—1中的范德瓦耳斯等温线上的B态，与其在实验等温线上的等温等容的A态比较，B为亚稳态。

ii.已知均匀物质在α相和β相的自由能F_α和F_β都是T和V的函数。试证明处于相平衡的任意两态x_α和x_β一定位于F—V图中F_α和F_β曲线的公切线上。

解　i.因DA和DB均为等温过程，又依自由能的物理意义有$W=-\Delta F$，故有

$$W_{DA}=\int_D^A PdV=F_D-F_A$$

和

$$W_{DB}=\int_D^B PdV=F_D-F_B.$$

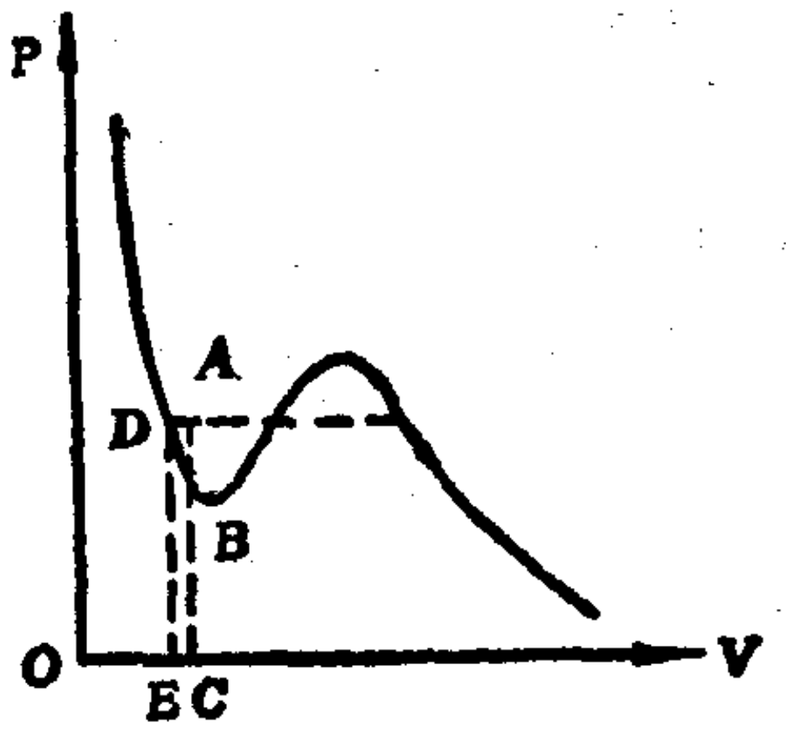


图5—1

由面积$DACED>DBCED$可知，$W_{DA}>W_{DB}$。所以$F_B>F_A$。依自由能判据得知：T和V恒定时，平衡态的F最小。因此，B态与A态相比，B是亚稳态。

ii.因α和β两相已达到平衡，则必有共同的温度T和压强P；

又因 $P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ 则必有

$$\left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial F_\beta}{\partial V}\right)_T.$$

此式表明：通过相平衡的两个任意状态x_α和x_β的F—V曲线，在这两点有相同的斜率(图5—2)。又因x_α和x_β的温度相同，所以它们一定在曲线F_α和F_β的公切线上。

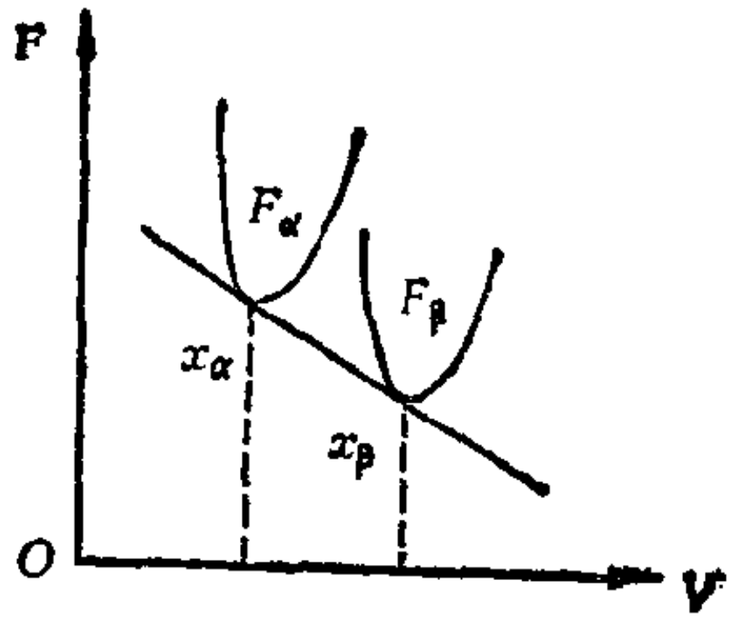


图5—2

6.处于熔点T_i，并受有压强P_i的冰，经可逆绝热压缩到状态$(T_f,\ P_f)$。 i. 证明在此过程中已熔解的冰的质量占其总质量的百分比为

$$x=-(s'_f-s'_i)/(s''_f-s'_f),$$

其中s'_i和s'_f是冰在初态和末态的摩尔熵；s''_f 是水在末态的摩尔熵。

ii.在什么条件下上式可写成

$$x=-[c'_P(T_f-T_i)-T_f v'\alpha'(P_f-P_i)]/L_f,$$

式中 c'_P，v'，α'，分别为冰的定压比热，比容，体膨胀系数，L_f为其末态的熔解热。

解 i. 取初态的冰1摩尔，其熵为 s'_i。它在相变中任一态的水的熵为xs''_f，冰的熵为 $(1-x)s'_f$。对于可逆绝热过程有

$$s'_i=xs''_f+(1-x)s'_f,$$

所以 $$x=-(s'_f-s'_i)/(s''_f-s'_f).$$

ii.1摩尔冰在末态时的相变潜热为

$$L_f=\Delta Q=T_f\,\Delta s_f=T_f(s''_f-s'_f). \tag{1}$$

而 $$ds'=\left(\frac{\partial s'}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial s'}{\partial P}\right)_T dP$$

$$= \frac{c'_P}{T} dT - \alpha' v' dP。$$

积分得　$s'_f - s'_i = \int_{T_i}^{T_f} c'_P \frac{dT}{T} - \int_{P_i}^{P_f} \alpha' v' dP。$　　(2)

当相变满足$T_f/T_i \approx 1$时，c'_P、α'、v'均可视为常数，则(2) 式变为

$$s'_f - s'_i = c'_P \ln \frac{T_f}{T_i} - \alpha' v' (P_f - P_i)。$$　　(3)

又因　$\ln \frac{T_f}{T_i} = \ln\left(1 + \frac{T_f - T_i}{T_i}\right) \approx \frac{T_f - T_i}{T_f}$,

代入(3) 式，得

$$s'_f - s'_i = c'_P \frac{T_f - T_i}{T_f} - \alpha' v' (P_f - P_i)。$$　　(4)

将(1) 式与(4) 式代入 i 的结果中，得

$$x = [\alpha' v' T_f (P_f - P_i) - c'_P (T_f - T_i)]/L_f。$$

7. 从计算下述循环的焓变和熵变出发，求：i.相变潜热；ii.蒸气压方程。

循环为：①1摩尔凝聚相在T_1，P_1时完全蒸发；②蒸气作等温膨胀，压强由P_1降为P_2；③气体等压冷却到饱和状态T_2，P_2；④蒸气在T_2，P_2时完全凝聚；⑤凝聚相由T_2，P_2经加热回复到初态T_1，P_1。

解　先在P—T图上画出该循环，以弄清题意，利于计算。如图5—3所示：①$A \to A'$（实际是无限贴近汽化曲线的两点）是在P_1和T_1下的汽化过程；②A'

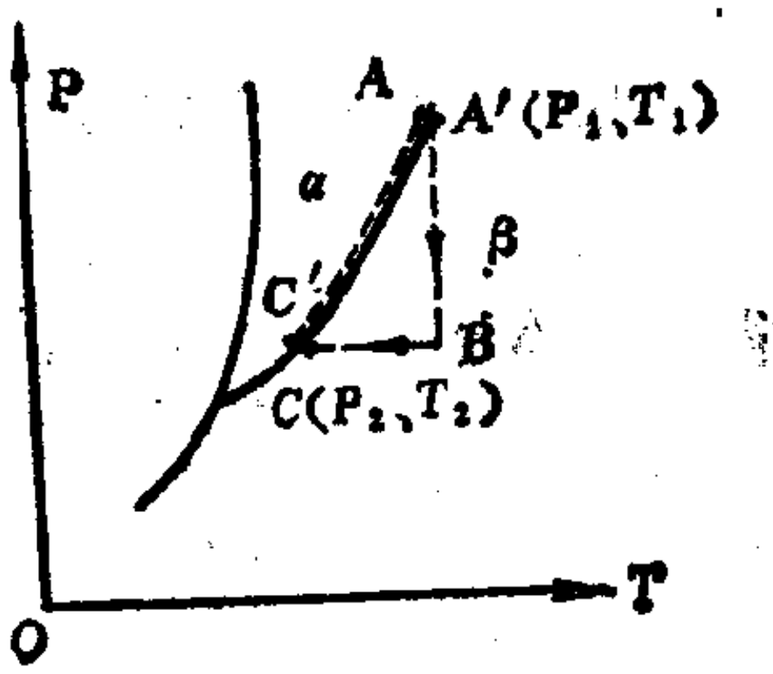


图5—3

→B是等温膨胀过程；③ $B\to C$ 是等压降温过程，C 态为（P_2，T_2）；④$C\to C'$是在 P_2和T_2下完全凝聚的过程；⑤$C'\to A$ 是液体的升温升压过程．其次，焓和熵都是态函数，而且具有可加性．

i.求潜热：令α和β分别表示液相和气相，$\alpha\beta$ 表示由α相变到β相．

a.焓变：$\Delta h_1 = h_{A'} - h_A = L^{\alpha\beta}_{T_1}$；

$$\Delta h_2 = \left(\frac{\partial h^\beta}{\partial P}\right)_T \Delta P = \left(\frac{\partial h^\beta}{\partial P}\right)_T (P_2 - P_1)$$

$$= \left[\, v^\beta - T\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_P\right](P_2 - P_1)\,;$$

$$\Delta h_3 = \left(\frac{\partial h^\beta}{\partial T}\right)_P (T_2 - T_1) = c_P^\beta (T_2 - T_1)\,;$$

$$\Delta h_4 = L^{\beta\alpha}_{T_2}\,;$$

$$\Delta h_5 = \left(\frac{\partial h^\alpha}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial h^\alpha}{\partial P}\right)_T \Delta P$$

$$= c_P^\alpha (T_1 - T_2) + \left[v^\alpha - T\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_P\right](P_1 - P_2)\,.$$

循环的焓变：$\Delta H = \sum_i (\Delta h_i) = 0$。

因 $L^{\alpha\beta}_{T_1} = -L^{\beta\alpha}_{T_1}$ 和 $(L^{\beta\alpha}_{T_2} - L^{\beta\alpha}_{T_1}) = \dfrac{dL^{\beta\alpha}}{dT}(T_2 - T_1)$，

得 $$\Delta H = \frac{dL^{\beta\alpha}}{dT}(T_2 - T_1) + (c_P^\beta - c_P^\alpha)(T_2 - T_1) +$$

$$+ (v^\beta - v^\alpha)(P_2 - P_1) + T\left[\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_P\right]\cdot$$

$$\cdot(P_2 - P_1) = 0\,. \qquad (1)$$

理论上可将循环取得无限小，故(1) 式可变为

$$\frac{dL^{\beta\alpha}}{dT}=(c_P^{\alpha}-c_P^{\beta})+(v^{\alpha}-v^{\beta})\frac{dP}{dT}+T\left[\left(\frac{\partial v^{\beta}}{\partial T}\right)_P-\right.$$

$$\left.-\left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T}\right)_P\right]\frac{dP}{dT}. \tag{2}$$

b. 熵变： $\Delta s_1=\frac{L_{T_1}^{\alpha\beta}}{T_1}$；

$$\Delta s_2=\left(\frac{\partial s^{\beta}}{\partial P}\right)_T(P_2-P_1)=-\left(\frac{\partial v^{\beta}}{\partial T}\right)_P(P_2-P_1);$$

$$\Delta s_3=\left(\frac{\partial s^{\beta}}{\partial T}\right)_P(T_2-T_1)=\frac{1}{T}c_P^{\beta}(T_2-T_1);$$

$$\Delta s_4=\frac{L_{T_1}^{\beta\alpha}}{T_2};$$

$$\Delta s_5=\left(\frac{\partial s^{\alpha}}{\partial T}\right)_P(T_1-T_2)+\left(\frac{\partial s^{\alpha}}{\partial P}\right)_T(P_1-P_2)$$

$$=\frac{1}{T}c_P^{\alpha}(T_1-T_2)-\left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T}\right)_P(P_1-P_2).$$

循环的熵变， $\Delta S=\sum_i \Delta s_i=\frac{L_{T_1}^{\alpha\beta}}{T_1}+\frac{L_{T_1}^{\beta\alpha}}{T_2}+\frac{1}{T}c_P^{\beta}(T_2-T_1)$

$$+\frac{1}{T}c_P^{\alpha}(T_1-T_2)+\left[\left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial v^{\beta}}{\partial T}\right)_P\right.\cdot$$

$$\cdot(P_2-P_1)=0. \tag{3}$$

当循环无限小时，由(3) 式得

$$\frac{dL^{\beta\alpha}}{dT}=\frac{L^{\beta\alpha}}{T}+(c_P^{\alpha}-c_P^{\beta})+T\left[\left(\frac{\partial v^{\beta}}{\partial T}\right)_P-\right.$$

$$\left.-\left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T}\right)_P\right]\frac{dP}{dT}. \tag{4}$$

比较(2) 式和(4) 式，得

$$\frac{dP}{dT}=\frac{L^{\beta\alpha}}{T(v^{\alpha}-v^{\beta})}, \tag{5}$$

这就是克拉珀龙方程。(5) 式代入(4) 式，得

$$\frac{dL^{\beta\alpha}}{dT}=\frac{L^{\beta\alpha}}{T}+(c_P^{\alpha}-c_P^{\beta})+\left[\left(\frac{\partial v^{\beta}}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T}\right)_P\right]\frac{L^{\beta\alpha}}{(v^{\alpha}-v^{\beta})}. \tag{6}$$

设β相为理想气体，则$v^{\beta}=\frac{RT}{P}$，$v^{\alpha}\ll v^{\beta}$，且有

$\left(\frac{\partial v^{\beta}}{\partial T}\right)_P=\frac{R}{P}$，$\left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T}\right)_P\to 0$。代入(6)式，得

$$\frac{dL^{\beta\alpha}}{dT}=\frac{L^{\beta\alpha}}{T}+(c_P^{\alpha}-c_P^{\beta})-\frac{L^{\beta\alpha}}{T}=c_P^{\alpha}-c_P^{\beta}$$

或 $$\frac{dL^{\alpha\beta}}{dT}=c_P^{\beta}-c_P^{\alpha}.$$

只保留凝聚相的标记α，则

$$\frac{dL}{dT}=c_P-c_P^{\alpha}. \tag{7}$$

积分得

$$L-L_0=\int_0^T[(c_P-c_P^{\alpha})+(c_P^0-c_P^{0\alpha})-(c_P^0-c_P^{0\alpha})]dT, \tag{8}$$

式中L_0为积分常数；且$c_P^0=\lim_{T\to 0}c_P$和$c_P^{0\alpha}=\lim_{T\to 0}c_P^{\alpha}$均为常数。由(8) 式得到潜热公式：

$$L-L_0=(c_P^0-c_P^{0\alpha})T+\int_0^T(c_P-c_P^{\alpha}-c_P^0+a_P^{0\alpha})dT. \tag{9}$$

ii.导出蒸气压方程：由(5) 式得

$$\frac{dP}{dT}=\frac{L^{\beta a}}{T(v^a-v^\beta)}=\frac{L}{RT^2}P. \tag{10}$$

(9) 式代入(10)式，得

$$\frac{dP}{dT}=\frac{P}{RT^2}\left\{L_0+T(c_P^0-c_P^{0\,a})+\right.$$

$$\left.+\int_0^T(c_P-c_P^a-c_P^0+c_P^{0\,a})dT\right\} \tag{11}$$

(11)式分离变量后，再积分就得到蒸气压方程：

$$\ln P=-\frac{L_0}{RT}+\frac{c_P^0-c_P^{0\,a}}{R}\ln T+$$

$$+\int_0^T\frac{dT}{RT^2}\int_0^T(c_P-c_P^a+c_P^{0\,a}-c_P^0)dT+i,$$

式中 i 为积分常数，称为蒸气压常数。

8.已知1摩尔物质的相变潜热L为常数，气相可视为理想气体，且其比容远大于凝聚相的比容。试证明：i.饱和蒸气压与温度的关系为$P=Ae^{-\frac{L}{RT}}$ (A为常数)；

ii.蒸气的“两相平衡膨胀系数”为

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dT}=\frac{1}{v}\left(1-\frac{L}{RT}\right),$$

并说明在什么条件下$\frac{dv}{dT}<0$，为什么？

iii.蒸气的“两相平衡摩尔热容量”为 $c=c_P-\frac{L}{T}$；

iv.相变时其内能的变化为$u_2-u_1=L\left(1-\frac{d\ln T}{d\ln P}\right)$.

解 这是单元复相的一级相变，常用克拉珀龙方程求解。

i.依题意，克拉珀龙方程变为$\frac{dP}{dT}=\frac{L}{RT^2}P$，积分后得

$$P=Ae^{-\frac{L}{RT}},$$

式中A 为积分常数。

ii.由$v[T,\ P(T)]$和 $\frac{dP}{dT}=\frac{L}{Tv}$及$Pv=RT$，

得 $$\frac{1}{v}\frac{dv}{dT}=\frac{1}{T}\left(1-\frac{L}{RT}\right).$$

当 $T<\frac{L}{R}$时，$\frac{dv}{dT}<0$。这表明，在 $T<\frac{L}{R}$ 的温度范围内，蒸气比容随温度升高而减小。其原因是，比容既要随温度升高而增大，又要随压强增加而减小。虽然饱和气压要随温度升高而增大，但增大后的饱和气压使比容减小的量，超过了温度升高使比容增加的量。所以尽管温度升高，比容仍会减小。

iii. $$c=T\left(\frac{ds}{dT}\right)=T\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T\frac{dP}{dT}\right]$$

$$=c_P-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\cdot\frac{L}{Tv}=c_P-\frac{L}{T}.$$

iv.令1摩尔物质由α相变为β相，依热力学第一定律，有

$$u_2-u_1=\Delta Q-P(v^\beta-v^\alpha).$$

因$\Delta Q=L$和$v^\beta-v^\alpha=L\Big/T\left(\frac{dP}{dT}\right)$，上式变为

$$u_2-u_1=L\left(1-\frac{d\ln T}{d\ln P}\right).$$

9.试用吉布斯函数判据导出有曲液面分界的两相之力学平

衡条件。

解 设系统的状态由 P、T 和α相的质量 m_α、比容v_α及 β相的比容v_β决定，则

$$G(P,\ T,\ m_\alpha,\ v_\alpha,\ v_\beta)=F+PV$$

$$=F+P(m_\alpha v_\alpha+m_\beta v_\beta)。\qquad(1)$$

因为所研究的两相的线度不仅比分子间相互作用距离大得多，而且比其相的性质发生变化的表面层厚度大得多，所以两相的自由能应为

$$F=m_\alpha f_\alpha(v_\alpha,\ T)+m_\beta f_\beta(v_\beta,\ T)+\sigma A_\alpha。\qquad(2)$$

式中σA_α为表面自由能。将(2)式代入(1)式，得

$$G=m_\alpha(f_\alpha+Pv_\alpha)+m_\beta(f_\beta+Pv_\beta)+\sigma A_\alpha。\qquad(3)$$

根据吉布斯函数判据，应有

$$\left(\frac{\partial G}{\partial v_\alpha}\right)=m_\alpha\left[\left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial v_\alpha}\right)+P\right]+\sigma\left(\frac{\partial A_\alpha}{\partial v_\alpha}\right)$$

$$=m_\alpha(-P^\alpha+P)+\sigma\left(\frac{\partial A_\alpha}{\partial v_\alpha}\right)=0,$$

及 $$\left(\frac{\partial G}{\partial v_\beta}\right)=m_\beta\left[\left(\frac{\partial f_\beta}{\partial v_\beta}\right)+P\right]=0。$$

由此得 $$P^\alpha=P+\frac{\sigma}{m_\alpha}\left(\frac{\partial A_\alpha}{\partial v_\alpha}\right)\qquad(4)$$

及 $$P^\beta=P。\qquad(5)$$

由(4)式与(5)式便得到曲液面的力学平衡条件：

$$P^\alpha-P^\beta=\frac{\sigma}{m_\alpha}\left(\frac{\partial A_\alpha}{\partial v_\alpha}\right)。\qquad(6)$$

对于半径为R的球形液面有$A=4\pi R^2$和$m_\alpha v_\alpha=\frac{4}{3}\pi R^3$，代入(6)式得：

$$P^{\alpha}-P^{\beta}=\frac{\sigma}{m_{\alpha}}\left(\frac{\partial A}{\partial R_{\alpha}}\right)\frac{1}{\left(\frac{\partial v_{\alpha}}{\partial R}\right)}=\frac{2\sigma}{R}.$$

10. 证明：i.齐次函数的欧勒定理：齐次函数的偏微商，与其相应的变数乘积的和等于这函数乘上它的次数，即

$$\sum_{i=1}x_i\frac{\partial f}{\partial x_i}=mf(x_1,\ x_2,\ \cdots x_i,\ \cdots x_n);$$

ii.μ_i是N_1，N_2，$\cdots N_k$的零次齐次函数，由此导出

$$\sum_j N_j\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,P}=0$$

和

$$\sum_j N_j\left(\frac{\partial\mu_j}{\partial N_i}\right)_{T,P}=0.$$

解 i.对于m次齐次函数 $f(x_1,\ x_2,\ \cdots,\ x_i,\ \cdots,\ x_n)$ 有

$$f(\lambda x_1\cdots,\ \lambda x_i,\ \cdots,\ \lambda x_n)=\lambda^m f(x_1,\ \cdots,\ x_i,\ \cdots,\ x_n).\quad(1)$$

令 $y_1=\lambda x_1$，$y_2=\lambda x_2$，$\cdots$，$y_i=\lambda x_i$，$\cdots$，$y_n=\lambda x_n$，并代入(1)式，再对λ求微商，得

$$\frac{\partial f}{\partial y_1}\cdot\frac{dy_1}{d\lambda}+\frac{\partial f}{\partial y_2}\ \frac{dy_2}{d\lambda}+\cdots+\frac{\partial f}{\partial y_i}\ \frac{dy_i}{d\lambda}+\cdots$$

$$+\frac{\partial f}{\partial y_n}\ \frac{dy_n}{d\lambda}=m\lambda^{m-1}\ f(x_1,x_2,\cdots,x_i,\ \cdots,\ x_n).\quad(2)$$

令式中的$\lambda=1$，则(2)式变为：

$$\sum_{i=1}x_i\frac{\partial f}{\partial x_i}=mf(x_1,\ x_2,\ \cdots,\ x_i,\cdots,x_n).$$

ii.在T和P恒定的条件下，系统的总质量增到λ倍，各组分的摩尔数亦必增到λ倍，因而系统的广延量G便增到λG.即

$$G(T,\ P,\ \lambda N_1,\ \cdots\lambda N_i\cdots\lambda N_k)=\lambda G(T,\ P,\ N_1,\cdots N_i\cdots N_k).$$

由此求得

$$\frac{\partial G(T,\ P,\lambda N_1,\cdots,\lambda N_i,\ \cdots,\lambda N_k)}{\partial(\lambda N_i)}\cdot\frac{\partial(\lambda N_i)}{\partial N_i}$$

$$=\lambda\ \frac{\partial G(T,\ P,\ N_1,\ \cdots,\ N_i,\ \cdots,\ N_k)}{\partial N_i}. \tag{3}$$

由 $$\frac{\partial G(T,\ P,\ \lambda N_1,\ \cdots,\ \lambda N_i,\cdots,\lambda N_k)}{\partial(\lambda N_i)}$$

$$=\mu_i(T,\ P,\ \lambda N_1,\ \cdots,\ \lambda N_i,\ \cdots,\ \lambda N_k),$$

和 $$\frac{\partial G(T,\ P,\ \lambda N_1,\ \cdots,\ \lambda N_i,\cdots,\lambda N_k)}{\partial N_i}$$

$$=\mu_i(T,\ P,\ N_1,\ \cdots,\ N_i,\ \cdots,\ N_k),$$

将(3) 式变为

$$\mu_i(T,\ P,\ \lambda N_1,\ \cdots,\ \lambda N_i,\ \cdots,\ \lambda N_k)\cdot\lambda$$

$$=\lambda\mu_i(T,\ P,\ N_1,\ \cdots,\ N_i,\cdots,N_k),$$

即 $$\mu_i(T,\ P,\ \lambda N_1,\ \cdots,\ \lambda N_i,\ \cdots,\ \lambda N_k)$$

$$=\lambda^0\mu_i(T,\ P,\ N_1,\ \cdots,\ N_i,\ \cdots,\ N_k).$$

这就是所要证明的结果.

将上式对λ求微商，并令λ=1，得

$$\sum_j N_j\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,P}=0.$$

又因 $$\frac{\partial\mu_i}{\partial N_j}=\frac{\partial^2 G}{\partial N_i\partial N_j}=\frac{\partial\mu_j}{\partial N_i},$$

所以，$$\sum_j N_j\left(\frac{\partial\mu_j}{\partial N_i}\right)_{T,P}=0.$$

11. 证明：i. $\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{V,\nu}=-\left(\frac{\partial S}{\partial\nu}\right)_{V,T}$；

ii. $\left(\frac{\partial U}{\partial\nu}\right)_{V,T}-\mu=-T\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{V,\nu}$；

iii. $\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}} = \left(\frac{\partial \nu}{\partial \mu}\right)_{V,T} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{V,T} \Big/ T$.

解 i. 由$dF = -SdT - PdV + \mu d\nu$的全微分条件，得

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,\nu} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \nu}\right)_{V,T}.$$

ii. 因为$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\nu} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\nu} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{T,V} d\nu$,

又因 $$dU = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\nu} dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial \nu}\right)_{T,V} + \mu\right] d\nu +$$

$$+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\nu} - P\right] dV .$$

两式相较，得$\left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{T,V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial \nu}\right)_{T,V} + \mu$.

利用 i 的结果，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{T,V} - \mu = -T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,\nu}.$$

iii. 令 $Z = -\Phi/T$, 则

$$dZ = -\frac{1}{T} d\Phi - \Phi d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$= -\frac{1}{T}(-SdT - PdV - \nu d\mu) + PVd\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$= -STd\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{P}{T} dV + \left(\nu T \frac{d\mu}{T^2} - \nu\mu \frac{dT}{T^2}\right) +$$

$$+ \nu\mu \frac{dT}{T^2} + PVd\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$= (-ST + PV - \nu\mu) d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{P}{T} dV + \nu d\left(\frac{\mu}{T}\right)$$

$$= -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{P}{T}dV + \nu d\left(\frac{\mu}{T}\right).$$

因为上式是全微分，故有

$$\left[\frac{\partial \nu}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_{V,\frac{\mu}{T}} = -\left[\frac{\partial U}{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}\right]_{V,\frac{1}{T}}. \tag{1}$$

因为

$$\left[\frac{\partial \nu}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_{V,\frac{\mu}{T}} = \frac{1}{\left[\frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial \nu}\right]_{V,\frac{\mu}{T}}} = -T^2\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}},$$

而

$$-\left[\frac{\partial U}{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}\right]_{V,\frac{1}{T}} = -\frac{1}{\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial U}\right]_{V,\frac{1}{T}}}$$

$$= -\frac{T^2}{\left[T\left(\frac{\partial \mu}{\partial U}\right)_{V,\frac{1}{T}} - \mu\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,\frac{1}{T}}\right]}$$

$$= -T\left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{V,\frac{1}{T}}$$

$$= -T\left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{V,T} \cdot \left(\frac{\partial \nu}{\partial \mu}\right)_{V,T}.$$

因此(1)式可变为：

$$\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{V,T} \cdot \left(\frac{\partial \nu}{\partial \mu}\right)_{V,T}.$$

12. 理想溶液含有两种组元，其摩尔分数分别为x_1和x_2。当它们处于化学纯时的摩尔吉布斯函数分别为g_1和g_2。已知一

组元的化学势为 $\mu_1 = g_1(T,\ P) + RT\ln x_1$。i. 用吉布斯关系式证明另一组元的化学势必为$\mu_2 = g_2(T,\ P) + RT\ln x_2$。

ii.若溶质是难挥发的，证明溶液和溶剂的蒸气达到平衡时的相平衡条件为$g''' = g'' + RT\ln(1-x)$，其中 g'''和 g''分别是蒸气和纯溶剂的摩尔吉布斯函数，x 为溶质在溶液中的摩尔分数。

解 i.取$\mu_i(T,\ P,\ x_i)$，并由$T,\ P, x_i$ 是独立变数，依吉布斯关系式，得

$$N_1\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,P}dx_1 + N_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,P}dx_2 = 0。$$

所以
$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} = -\frac{N_1}{N_2}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,P}\frac{dx_1}{dx_2}$$

$$= \frac{N_1}{N_2}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,P}。 \tag{1}$$

由$\mu_1 = g_1(T,\ P) + RT\ln x_1$，得

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} = RT\frac{\partial\ln x_1}{\partial x_1} = \frac{RT}{x_1}。$$

代入(1)式，得 $\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} = \frac{N_1}{N_2}\frac{RT}{x_1} = \frac{RT}{x_2}$

积分得 $\mu_2 = g_2(T,\ P) + RT\ln x_2$。

ii.设μ'''和 μ''分别为溶剂在气相和液相时的化学势，则溶剂的相平衡条件为 $\mu''' = \mu''$。因溶质难挥发，所以气相为纯溶剂的蒸气。此时有

$$\mu''' = g'''(T,\ P) + RT\ln 1 = g'''(T,\ P);$$

而 $\mu'' = g''(T,\ P) + RT\ln(1-x) = \mu'''$。

由此得到 $g''' = g'' + RT\ln(1-x)$。 (2)

13. 承上题：i. 证明恒温时溶剂的饱和蒸气压随溶液浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_T = \frac{P}{x-1};$$

蒸气可视为理想气体。

ii. 证明压强恒定时，溶剂沸点随溶液浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P = \frac{RT^2}{L(1-x)},$$

其中L 为溶剂的汽化热。

iii. 若$x \ll 1$，证明溶液沸点的变化与溶液浓度的关系为

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L}x.$$

解 i. 微分上题(2)式，

得
$$dg''' = dg'' + RTd\ln(1-x) + R\ln(1-x)dT. \quad (1)$$

又由 $dg = -sdT + vdP$，得

$$dg''' = -s'''dT + v'''dP,$$

$$dg'' = -s''dT + v''dP.$$

代入(1)式得
$$(v''' - v'')dP = [(S''' - S'') + R\ln(1-x)]dT + RTd\ln(1-x). \quad (2)$$

恒温时，(2) 式变为

$$(v''' - v'')dP = -RT\frac{dx}{1-x}.$$

因$v'' \ll v'''$，且$Pv''' = RT$，故上式可化为

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_T = -\frac{RT}{v'''}\ \frac{1}{1-x} = \frac{P}{x-1}.$$

ii. 恒压时，(2) 式变为

$$[(s'' - s''') + R\ln(1-x)]dT + RT\frac{dx}{x-1} = 0.$$

所以$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P=\frac{RT^2}{1-x}\ \frac{1}{[T(S'''-S'')+RT\ln(1-x)]}$。 (3)

因为是理想溶液($x\ll1$)，又只有溶剂发生相变，所以相变潜热为$L=T(S'''-S'')$。于是(3)式变为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P=\frac{RT^2}{L(1-x)}。 \tag{4}$$

iii.积分(4)式，并利用$T\Delta T\ll T^2$和$x\ll1$，得

$$\Delta T=\frac{RT^2}{L}x。$$

14. 在星球间的气层中存在着很强的热电离金属蒸气，并在进行着电离与复合反应。试用电子气、离子气、中性的原子气平衡的质量作用定律，求出一次电离度ξ与温度T及总压强P的关系。

解 设元素A，化学量系数ν_i，依反应式 $A-e-A^+=0$，得$\nu_1=1$，$\nu_2=-1$，$\nu_3=-1$，所以

$$\sum_i\nu_i=-1。$$

若反应开始时的中性原子数为N，三种气体的摩尔浓度分别为 x_1，x_2，x_3；平衡时的粒子数分别为 $n_A=(1-\xi)N$，$n_{A^+}=\xi N$，$n_e=\xi N$，则有 $\sum n_i=(1+\xi)N$；

$$x_1=\frac{n_A}{\sum n_i}=\frac{1-\xi}{1+\xi},$$

$$x_2=x_3=\frac{\xi}{1+\xi}。$$

依质量作用定律$x_1^{\nu_1}\cdot x_2^{\nu_2}\cdot x_3^{\nu_3}=K(P,\ T)$，得

$$\frac{1-\xi}{1+\xi}\left(\frac{\xi}{1+\xi}\right)^{-2}=K(P,T), \tag{1}$$

式中P是三种气体的总压强。平衡常数$K(P, T)$可由下式确定，

$$\ln K(P,T) = -\sum \nu_i \ln P + \frac{\Delta H}{RT} - \frac{1}{R}\int \frac{\Delta c_P}{T} dT + c, \qquad (2)$$

其中 ΔH 为反应热，它约等于 1 摩尔原子的电离能 W，而 $\Delta c_P = -\sum \nu_i c_{Pi} = -C_P \sum \nu_i = \frac{5}{2}R$（三种气体均视为单原子理想气体）。于是(2) 式变为

$$K(P, T) = PT^{-\frac{5}{2}} e^{\frac{W}{RT}+C} = C_1 PT^{-\frac{5}{2}} e^{\frac{W}{RT}}. \qquad (3)$$

(3)式代入(1)式，得

$$P = \frac{1-\xi^2}{C_1 \xi^2} T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{W}{RT}}.$$

15. 若最初时HI和I_2的摩尔数分别为n_0和αn_0，当HI和 I_2 同时分解时，i. 证明平衡条件为

$$K_P^{(1)} = \frac{\xi_1(2\alpha+\xi_1)(1-\xi_2)}{4(1-\xi_1)^2} \text{和}$$

$$K_P^{(2)} = \frac{2\xi_2^2(2\alpha+\xi_1)P}{(1+\alpha+\alpha\xi_2+\frac{1}{2}\xi_1\xi_2)(1-\xi_2)}.$$

ii. 已知 $\lg K_P^{(1)} = -\frac{540.4}{T} + 0.503 \lg T - 2.350$，当$I_2$不分解时，求HI在273.2K和2000K的分解度。

iii. 已知 $\lg K_P^{(2)} = -\frac{7550}{T} + 1.750 \lg T - 4.090 \times 10^{-4} T + 4.726 \times 10^{-8} T^2 + 0.162$，且$\alpha = 0$，求$P = 1$atm和0.1atm时 HI 在上述两温度时的分解度。

iv. 用对平衡量求微商的方法，求 $H_2 + I_2 - 2HI = 0$ 在

$T=273.2$K时的反应热与温度的关系，并计算ΔH。

解 i.化学反应式为

$$H_2+I_2-2HI=0 \quad 和 \quad 2I-I_2=0.$$

令A_1、A_2、A_3、A_4分别代表H_2、I_2、HI、I；HI和I_2的分解度分别为ξ_1和ξ_2。最初时的摩尔数为

$$n_{H_2}=\frac{1}{2}n_0\xi_1, \qquad n_{I_2}=\left(\alpha n_0+\frac{1}{2}n_0\xi_1\right)(1-\xi_2),$$

$$n_{HI}=n_0(1-\xi_1), \qquad n_I=2\left(\alpha n_0+\frac{1}{2}n_0\xi_1\right)\xi_2.$$

所以 $$n=\Sigma n_i=(1+\alpha+\alpha\xi_2+\frac{1}{2}\xi_1\xi_2)n_0.$$

依$K=\prod_i x_i^{\nu_i}$和$K=P^{-\Sigma\nu_i}K_P$，并用于HI和I_2，得平衡条件

$$K_P^{(1)}=\frac{x_1\cdot x_2}{P^0x_3^2}=\frac{n_{H_2}\cdot n_{I_2}}{n_{HI}^2}=\frac{\xi_1(2\alpha+\xi_1)(1-\xi_2)}{4(1-\xi_1)^2}, \tag{1}$$

$$K_P^{(2)}=\frac{K}{P^{-\Sigma\nu_i}}=\frac{x_4^2}{x_2}P=P\frac{\left(\frac{n_I}{n}\right)^2}{\left(\frac{n_{I_2}}{n}\right)}$$

$$=\frac{4(2\alpha+\xi_1)P\xi_2^2}{(2+2\alpha+2\alpha\xi_2+\xi_1\xi_2)(1-\xi_2)}. \tag{2}$$

ii.当I_2不分解时，(1)式中$\alpha=0$和$\xi_2=0$，所以

$$K_P^{(1)}=\frac{\xi_{10}^2}{4(1-\xi_{10})^2}. \tag{3}$$

由题中的公式算得

$T_1 = 273.2$K时，$K^{(1)}_{P_1} = 7.8979 \times 10^{-4}$；

$T_2 = 2000$K时，$K^{(1)}_{P_2} = 0.1097$。

分别代入(3)式，得$\xi_{10} = 0.532$，$\xi_{10} = 0.3985$。

iii. 因$\alpha = 0$，(1)式和(2)式变为

$$K^{(1)}_P = \frac{\xi_1^2(1-\xi_2)}{4(1-\xi_1)^2}, \quad K^{(2)}_P = \frac{2\xi_1\xi_2^2 P}{\left(1+\frac{1}{2}\xi_1\xi_2\right)(1-\xi_2)}.$$

算得$K^{(2)}_{P\ 1} = 4.8105 \times 10^{-24}$，$K^{(2)}_{P\ 2} = 34.264$。

将$K^{(1)}_{P_1}$，$K^{(1)}_{P_2}$，$K^{(2)}_{P_1}$，$K^{(2)}_{P_2}$代入(1)式与(2)式，得出ξ_{11}，ξ_{21}，ξ_{12}，ξ_{22}列入表内：

T (K)	$P_1 = 1$atm		$P_2 = 0.1$atm	
	ξ_{11}	ξ_{21}	ξ_{12}	ξ_{22}
273.2	0.0532	6.70×10^{-12}	0.0532	2.12×10^{-11}
2000	0.7892	0.9687	0.9067	0.9964

由此可知，分解度随温度升高而增加；随压强升高而减小。

iv. $\Delta H = RT^2 \frac{d}{dT} \ln K_P = 1.148 \times 10^4$ (J/mol)。

16.若二元系在两相平衡时有$x^\alpha = x^\beta$，则两个曲面$x^\alpha(T, P)$和$x^\beta(T, P)$在接触处必有一共同的切面：

$$(s^\alpha - s^\beta)(T - T_0) - (v^\alpha - v^\beta)(P - P_0) = 0,$$

其中(T_0, P_0, x_0)是公共切点，且$x^\alpha = x^\beta = x_0$。

解 引入平均摩尔熵和平均摩尔体积：

$$s = \Sigma x_i s_i \quad 和 \quad v = \Sigma x_i v_i,$$

式中x_i是第i组元的相对摩尔数，S_i和v_i是第i组元的摩尔熵和摩尔体积。对于二元系的β相有

$$s^\beta = (1 - x^\beta)s_1^\beta + x^\beta s_2^\beta$$

和　　$v^\beta = (1-x^\beta)v_1^\beta + x^\beta v_2^\beta$。

代入二元二相系的平衡方程，得到

$$(x^\alpha - x^\beta)\varphi^\alpha dx^\alpha = [(1-x^\beta)v_1^\alpha + x^\beta v_2^\alpha - v^\beta]dP -$$

$$-[(1-x^\beta)S_1^\alpha + x^\beta S_2^\alpha - S^\beta]dT。$$

由二元系的两相平衡，得$dx^\alpha = 0$，又$x^\alpha = x^\beta = x_0$，上式变为：

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_0 = \frac{(1-x_0)S_1^\alpha + x_0 S_2^\alpha - S^\beta}{(1-x_0)v_1^\alpha + x_0 v_2^\alpha - v^\beta} = \frac{S^\alpha - S^\beta}{v^\alpha - v^\beta}。$$

依解析几何理论可知，在P—T图中过点（T_0，P_0）的切平面方程为　$(P-P_0) = \left(\frac{dP}{dT}\right)_0 (T-T_0)$。所以公共切平面必为

$$(s^\alpha - s^\beta)_0 (T-T_0) = (v^\alpha - v^\beta)_0 (P-P_0)。$$

习　题

1.在只有体积功的情况下，证明：i.焓判据：S与P不变时，平衡态的H最小；

ii.V与F不变时，平衡态的T最小；

iii.P与G不变时，平衡态的T最小；

iv.T与G不变时，平衡态的P最大；

v.S与H不变时，平衡态的P最大。

2.用熵判据导出：i.最大功定理；ii.自由能判据；iii.吉布斯函数判据。

3.从熵判据出发，导出单元复相系的平衡条件是：各相的温度相等、压强相等、化学势相等。

4.证明：i.$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V > 0$；　ii.$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P > 0$；

iii. $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T<0$；　　iv. $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S<0$。

5.用吉布斯函数判据导出已达到热平衡的两相（分界面为平面）平衡条件是：压强相等、化学势相等。

提示：先导出两相平衡时的吉布斯函数：

$$G(T,P,v_1,v_2,m_1)=m_1(f_1+Pv_1)+m_2(f_2+Pv_2)。$$

6.用熵判据证明单元系的平衡稳定条件是 $c_V>0$ 和 $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T<0$。

提示： $\delta S=\sum_{i=2}N_i\left(\frac{1}{T_i}-\frac{1}{T_1}\right)\delta u_i+\sum_{i=2}N_i\left(\frac{P_i}{T_i}-\frac{P_1}{T_1}\right)\delta v_i$

$$+\sum_{i=2}\left[s_i-s_1-\frac{u_i-u_1+P_1(v_i-v_1)}{T_1}\right]\delta N_i,$$

7.用熵判据证明单元系的平衡稳定条件是 $c_P>0$ 和 $\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s>0$；并将其变换为 $C_P>0$ 和 $\frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T+\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2<0$。

8.1摩尔物质作图5—4所示的卡诺循环，两条等温线的温度分别为 $T_1=300\text{K}$，$T_2=150\text{K}$，$v_A=0.5$升，$v_B=1.0$升，$v_C=e$（自然对数的底）升，在 T_1 时的潜热为840焦耳/摩尔。设物质的气相为理想气体。i.说明图中A、B、C、D、E、F 各是什么状态。

ii.在T—S图上画出该循环。

iii.计算该循环的功。

9.一个高强度的钢瓶内装满着处于凝固点 T_i 的水，其压强

为P_i。今使水的温度等容降低到T_f，而压强升高到P_f。i. 证明已凝固成冰的水百分比为

$$Y=\frac{v_f''-v_i''}{v_f''-v_f'},$$

其中v_i''和v_f''分别为水在初态和终态的比容，v_f'为冰在终态的比容。ii.什么条件下Y可写成

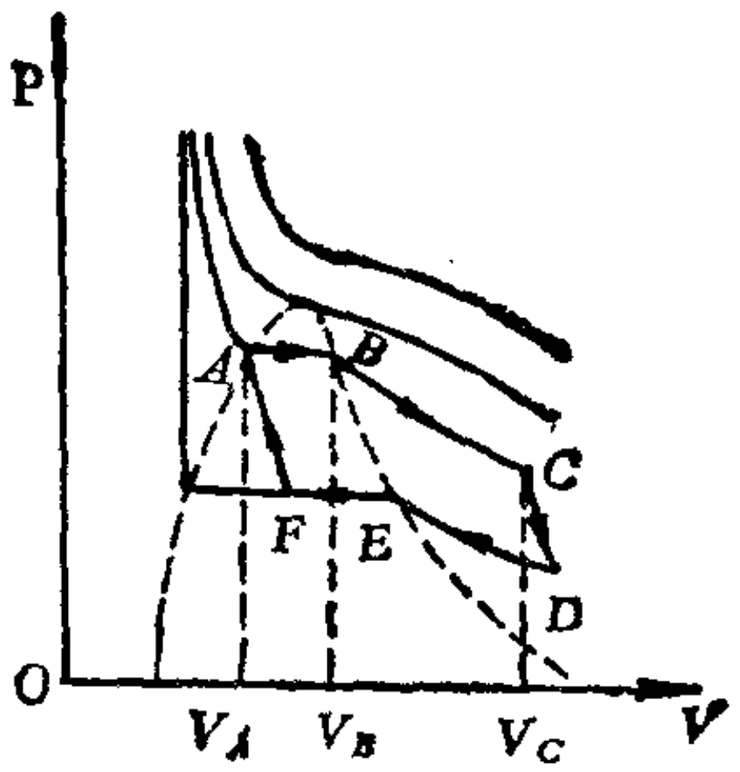


图5—4

$$Y=\frac{v_i''[\alpha''(T_f-T_i)-\kappa''(P_f-P_i)]}{v_f''-v_f'},$$

式中α''和κ''分别为水的膨胀系数和压缩系数。

10. 由计算下列循环每一步内能及熵的变化，求：i. 饱和气压随温度的变化率$\frac{dP}{dT}$，ii. 相变潜热随温度的变化率$\frac{dL}{dT}$。

循环为：①在(T,P)态时由α相转变为β相；②由(T,P)态变为$(T+dT,P+dP)$态，并保持两相平衡；③由$(T+dT,\ P+dP)$态冷却到初态。

11. 试求在P—V图中的范德瓦耳斯各等温线的极小点与极大点的轨迹方程，并说明由这条曲线分割出来的区域I、II、III相应于物质的什么状态(图5—5)。

12. 用微分几何学证明

$$\delta A=\int\delta r\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)dA,$$

其中δr是垂直于表面元dA、且由α相变到β相的表面的微移动；

R_1和R_2为曲面的两个主曲率半径，以曲率中心在α相内为正。(图5—6)，

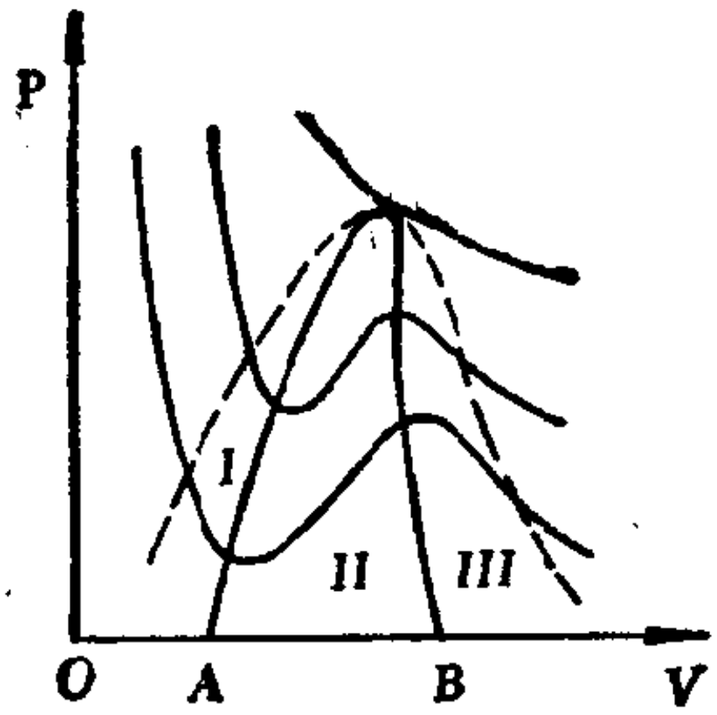


图5—5

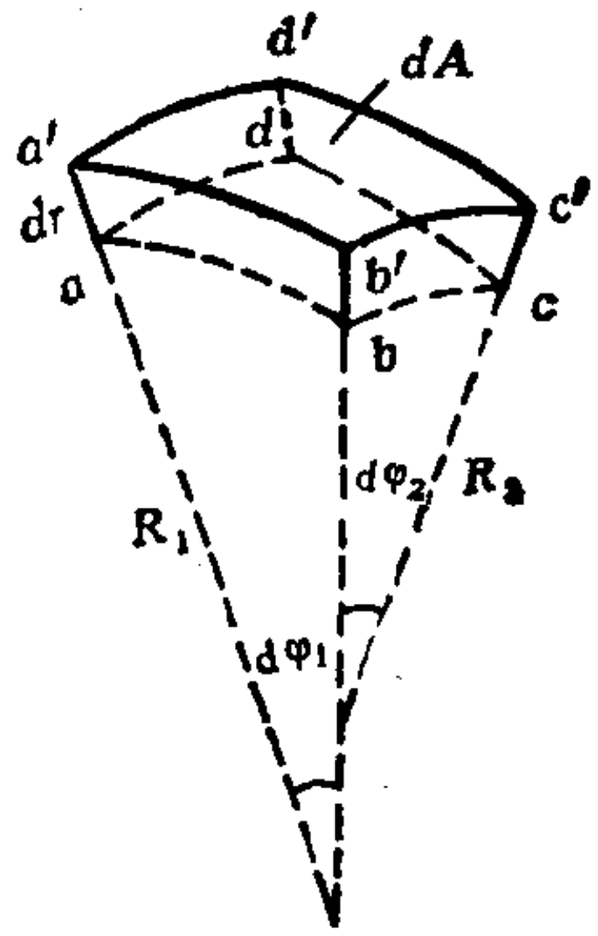


图5—6

13.水和水蒸汽在蒸汽机中经历兰金循环：① 等温(T_1)等压（P_1）汽化膨胀；②绝热膨胀到（T_2,P_2)；③ 等温（T_2）等压(P_2)凝结为水；④等容加热，使水回到初态(T_1,P_1)。计算该循环的效率。

14.证明在有曲面分界的情况下，相变潜热仍为

$$L_{\alpha\beta}=h^{\beta}-h^{\alpha}=T(s^{\beta}-s^{\alpha})。$$

15.求证：i. $\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{N,T}=\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,T}$;

ii. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\frac{\mu}{T}}-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{V,T}\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)^{2}_{T,V}$。

两式中的N为摩尔数，μ为化学势。

16. 镍在居里点(631K) 发生二级相变，并从铁磁体变成顺磁体。在相变中摩尔定压比热改变6.699J/(mol·K)，体膨胀系数改变5.50×10^{-6}/K。取镍的摩尔比容为$6.60\times10^{-6}m^3$/mol。试计算压强对居里点的影响。

17. 锡在$T_0=3.72$K时发生从超导相到正常相的二级相变，比容保持 $8.37cm^3$/mol。 由实验测 得 $c_P'-c_P''=-1.21\times10^{-2}$ J/(mol·K)，$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{T0}=-6.0\times10^8$N/(K·m²)，求$(\alpha'-\alpha'')$。

18. 若内能U是独立变数T，V，$\{N_k\}$的函数。

i. 证明 $u_i=\frac{\partial U}{\partial N_i}+v_i\frac{\partial U}{\partial V}$；

ii. 由i 导出$U=\sum_i N_i\frac{\partial U}{\partial N_i}+V\frac{\partial U}{\partial V}$；

式中u_i与v_i是偏摩尔内能与偏摩尔体积。

19. i. 依H、F、G的定义式，用微分学理论由$\mu_i=\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V}$导出$\mu_i=\left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,P}=\left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P}$。

ii. 已知特性函 数 $F=\Sigma N_iRT\left[\varphi_i-1+\ln\frac{N_iRT}{V}\right]$。其中$\varphi_i=\frac{h_{i0}}{RT}-\int\frac{dT}{RT^2}\int c_{Pi}dT-\frac{s_{i0}}{R}$。试求混合理想气体的物态方程及其它热力学函数。

20. 设有1 摩尔空气，温度为27℃，压强为 1atm。今将其

分离为O_2和N_2(体积各占$\frac{1}{5}$和$\frac{4}{5}$),分离后气体的温度仍为27℃压强也为1atm。i.求分离时所需要的最小功W_{min};

ii.已知用半透膜分离混合气(分离前后体积不变)不需要作功,而本题却要作功,为什么?

21.考虑混合定容比热均为常数、但又各不相等的两种理想气体的两个方法:

方法一:一个热孤立的容器分成两个室,左室充纯气体A,右室充纯气体B,在隔墙上开一个小孔而混合(图5—7)。混合前气体A和B的温度分别为T_A和T_B。

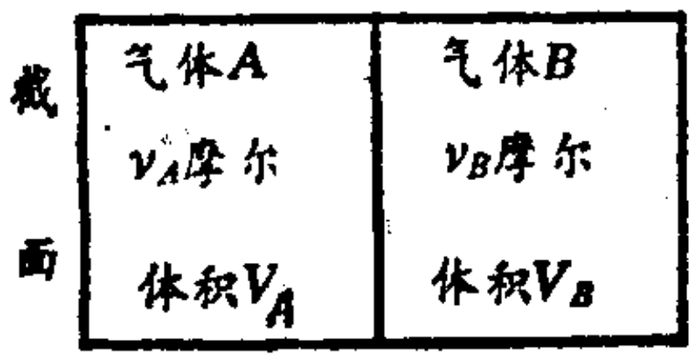


图5—7

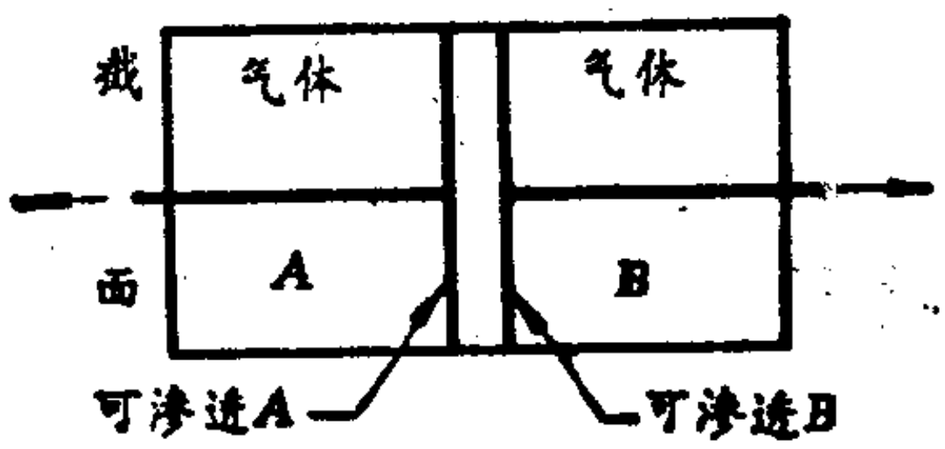


图5—8

方法二:用两个刚性的半透膜把容器分成两室。左边的半透膜只许气体A通过,而不许气体B通过。右边的半透膜恰相反。两个膜上的杆伸到室外,整个容器与恒温热库接触。通过向左缓慢地拉动左边的膜,向右缓慢地拉动右边的膜而使气体混合(图5—8),并且不考虑摩擦。试求:

i.方法一中气体的熵变和焓变;

ii.方法二中气体的熵变和焓变;

iii.题ii.中热库的熵变。

22.i.将ν_0摩尔NH_3分解为N_2和H_2,证明在平衡时有

$K_P=\frac{\sqrt{27}}{4}\ \frac{\xi^2}{1-\xi^2}P$，其中$\xi$为分解度。

ii. 应当以什么比例(摩尔数的比)混合N_2和H_2（均视为理想气体)，能使其在给定的温度和压强下获得最多的NH_3？

23. ν_1摩尔气体A_1和ν_2摩尔气体A_2的混合物在温度T和某压强下所占的体积为V_0。若发生化学反应

$$\nu_1A_1+\nu_2A_2\rightleftharpoons\nu_3A_3+\nu_4A_4$$

时，在同样温度和压强下达到平衡，其体积为V_e。设气体为理想气体。证明反应度为

$$\xi=\frac{V_e-V_0}{V_0}\ \frac{\nu_1+\nu_2}{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2}.$$

24. 若HI和 HBr 同时分解，并设开始分解时其摩尔数各为ν_0和$\alpha\nu_0$。已知HI和HBr的平衡恒量分别为K_{P1}和K_{P2}：

$$lgK_{P1}=-\frac{540.4}{T}+0.503lgT-2.350$$

和 $$lgK_{P2}=lg\frac{P_{H_2}\cdot P_{Br}}{P_{HBr}^2}=-\frac{5223}{T}+0.553lgT-2.72.$$

试计算当$\alpha=1$时，在$T=273.2$K和1000K下的 HI、HBr 各自的分解度。

第六章　热力学第三定律

提　　要

一、致冷效应

(一)节流膨胀致冷

1.气体的节流过程是等焓过程。

2.节流过程的焦耳-汤姆孙系数为

$$\mu=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H。$$

i.　当$\mu>0$时为焦-汤正效应，即致冷效应。

ii. 当$\mu<0$时为焦-汤负效应，即致温效应。

iii.当$\mu=0$时为焦-汤零效应。此时气体温度称转换温度。

3.焦——汤系数的常用表达式

$$\mu=\frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-V\right]$$

和

$$\mu=-\frac{V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T+T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

由物态方程 $P(V,\ T)$和C_P可求出μ。

(二)绝热膨胀致冷

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=\frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P。$$

(三)绝热去磁致冷

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S = \frac{a\mu_0 \mathscr{H} V}{TC_x}$$ (其中a为居里常数)。

二、热力学第三定律及其推论

(一)热力学第三定律：不能用有限的手续使系统的温度达到绝对零度。

(二)能斯脱定理：当温度趋于绝对零度时，系统在等温过程中的熵不改变：

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T = 0。$$

(三)推论

1.当温度趋于绝对零度时，物质的膨胀系数和压强系数都趋于零：

$$\alpha = \lim_{T\to 0}\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\lim_{T\to 0}\frac{1}{V}\int_0^T\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T\frac{dT}{T}\to 0,$$

$$\beta = \lim_{T\to 0}\frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0}\frac{1}{P}\int_0^T\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T\frac{dT}{T}\to 0,$$

2.当温度趋于绝对零度时，任意过程的比热（或热容量）趋于零：

$$\lim_{T\to 0} C_{x_i} = 0,\quad \lim_{T\to 0} C_{X_i} = 0,$$

式中x与X应满足热力学的基本方程$TdS = dU + \Sigma X_i dx_i$。当$x_i = V$时，$\lim_{T\to 0} C_V = 0$；当$X_i = P$时，$\lim_{T\to 0} C_p = 0$。

三、热力学第三定律的某些应用

(一)计算化学平衡常数K_P

$$\ln K_P = -\frac{\sum_i \nu_i h_{i0}}{RT} + \frac{1}{R}\sum_i \nu_i \int\frac{dT}{T^2}\int C_{Pi}dT + \frac{\sum_i \nu_i S_{i0}}{R},$$

(VI—1)

式中ν_i、C_{Pi}、h_{i0}、S_{i0}分别是组元i在化学反应中所改变的摩尔数、组元i的摩尔定压热容量、摩尔焓常数、摩尔熵常数。若气体的温度变化范围不大，其热容量可视为常量，则(VI—1)式简化为

$$\ln K_P = -\frac{A}{T} + B + C\ln T, \qquad \text{(VI—2)}$$

其中 $A = \sum_i \nu_i h_{i0}/R$, $B = \sum_i \nu_i (S_{i0} - C_{Pi})/R$,

$$C = \sum_i \nu_i C_{Pi}/R.$$

(二)计算化学亲合势A

等温等压过程的化学亲合势等于该过程中吉布斯函数增量的负值：$A = -\Delta G$，而

$$A = Q_0 - T\int_0^T \frac{Q - Q_0}{T^2} dT. \qquad \text{(VI—3)}$$

若已知化学反应热Q与温度的函数关系，则可由上式算出A。Q_0是绝对零度时的化学反应热。

(三)确定化学反应热与化学亲合势的关系

$$Q = A - T\frac{\partial A}{\partial T}. \qquad \text{(VI—4)}$$

当温度趋于绝对零度时，有

$$\lim_{T\to 0} Q = \lim_{T\to 0} A$$

和 $$\lim_{T\to 0} \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = -\lim_{T\to 0} \frac{\partial A}{\partial T} = 0.$$

(四)计算绝对熵：

$$S = \int_0^T C_. \frac{dT}{T}, \qquad \text{(VI—5)}$$

式中 x 是仅有两个独立变数的系统中除 T以外的另一个独立变数。

1.固体的熵（不适用于液体和气体），

$$S=\int_0^T C_P\frac{dT}{T}.$$

2.液体的摩尔熵（$T>T'$时）：

$$s'=\frac{L'}{T'}+\int_0^{T'}c_P\frac{dT}{T}+\int_{T'}^{T}c_p'\frac{dT}{T},$$

式中T'是在一定压强P下由固体转变到液体时的温度，c_P'和L'是液体的摩尔定压热容量和相变潜热。

3.气体(视为理想气体)的摩尔熵($T>T''$时)：

$$s''=C_p^0\ln T+\int_0^T(C_P''-C_P^0)\frac{dT}{T}-R\ln P+S_0'',$$

式中T''是在恒压P下，由液体转变到气体时的温度；C_P''是气体的摩尔定压比热；熵常数S_0''可由蒸气压常数i确定，$S_0''=iR+C_P^0$，i可以测定；$C_P^0=\lim_{T\to 0}C_P''$。

(五)计算不可逆过程的熵变

当要计算某些不可逆过程（如化学反应）的熵差时，若找不到可逆过程来代替它进行计算，则可用公式

$$S_B-S_A=\int_A^B\frac{đQ}{T}\qquad\text{(VI—6)}$$

配合热力学第三定律来计算。

四、解题时应注意的问题

用(VI—6) 式配合热力学第三定律计算不可逆过程熵差的方法：若α摩尔的A物质与β摩尔的B物质发生化学反应，并产生γ摩尔的D物质和δ摩尔的E物质，则可分别将反应物A、B和生

成物D、E都可逆等压降温到绝对零度，并以绝对零度的态作为这两个过程的参考态来计算化学反应前后的熵差。图示为：

$$\begin{array}{ccc} \alpha A+\beta B & \xrightarrow[\Delta S]{\text{等温}(T)、\text{等压}(P)} & \gamma D+\delta E \\ \Delta S_1 \downarrow \text{可逆等压降温} & & \text{可逆等压降温} \downarrow \Delta S_2 \\ \alpha A+\beta B & \xrightarrow[\Delta S^0]{T=0\text{K}，\ \text{等压}(P)} & \gamma D+\delta E \end{array}$$

依热力学第二定律得出

$$\Delta S_1 = S_{AB}(T) - S_{AB}(0) = \int_0^T \frac{\alpha C_P(A) + \beta C_P(B)}{T} dT,$$

$$\Delta S_2 = S_{DE}(T) - S_{DE}(0) = \int_0^T \frac{\gamma C_P(D) + \delta C_P(E)}{T} dT,$$

所以 $\Delta S = S_{DE}(T) - S_{AB}(T)$

$$= [S_{DE}(T) - S_{DE}(0)] - [S_{AB}(T) - S_{AB}(0)] +$$

$$+ [S_{DE}(0) - S_{AB}(0)] = \Delta S_2 - \Delta S_1 + \Delta S^0.$$

依热力学第三定律，$\Delta S^0 = S_{DE}(0) - S_{AB}(0)$，则上式变为，

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\gamma C_P(D) + \delta C_P(E)}{T} dT -$$

$$- \int_0^T \frac{\alpha C_P(A) + \beta C_P(\beta)}{T} dT \qquad \text{(VI—7)}$$

或 $$\Delta S = \sum_i S_i' - \sum_j S_j.$$

(VI—7) 式表示反应前后的熵差等于反应后产物的总熵与反应前反应物的总熵的差。S_i'和各S_j可由有关手册或图表查出，从而算出ΔS。

由此可知，由热力学第三定律可确定一个比较系统任意两态熵的大小的公共基准态——绝对零度的状态。

例　　题

1. 某气体有下列性质：$\mu=\frac{a}{T^2}$，且 $\lim_{P\to 0}c_P=c$(常数)，求此气体的物态方程和焓。

解　本题是要用$\lim_{p\to 0}c_P=c$(常数)将$\mu=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=\frac{a}{T^2}$变换成$P$、$V$、$T$、$c$的关系式，所以应先找出这四个量之间的微分关系式。

由　$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=\frac{1}{c_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-V\right]=\frac{a}{T^2}$

得　$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{ac_P}{T^2}+V$。

又由　$\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\right\}_P=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{ac_P}{T^2}+V\right]\right\}_P$

得　$T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P=\frac{a}{T^2}\left(\frac{\partial c_P}{\partial T}\right)_P-\frac{2ac_P}{T^3}$。　(1)

由　$dH(T,P)=c_PdT+\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP$

的全微分条件，得

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\right\}_P=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P。\quad(2)$$

将(2) 式代入(1) 式，得

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T+\frac{a}{T^2}\left(\frac{\partial c_P}{\partial T}\right)_P-\frac{2ac_P}{T^3}=0。\quad(3)$$

依线性偏微分方程的拉格朗日解法，写出(3) 式的特征方程：

$$\frac{dP}{1}=\frac{dT}{a/T^2}=\frac{dc_P}{2ac_P/T^3}. \tag{4}$$

对(4) 式的前、后等式分别积分得

$$T^3-3aP=-3ac_0=\alpha\ (\text{常数}),$$

$$\ln T^2=\ln c_P-\ln\beta,$$

式中待定常数β应是α的某个函数。令$\beta=f(\alpha)$，得

$$f(\alpha)=\frac{c_P}{T^2}.$$

由此得方程(4) 的通解为：

$$c_P=T^2f(\alpha)=T^2f(T^3-3aP), \tag{5}$$

即

$$f(T^3-3aP)=\frac{c_P}{T^2}. \tag{6}$$

依$\lim\limits_{P\to 0}c_P=c$（常数），(6)式变为 $f(T^3)=\frac{c}{T^2}$.

令$x=T^3$，则 $f(x)=\frac{c}{x^{\frac{2}{3}}}$；当$x=T^3-3aP$时，有

$$f(T^3-3aP)=\frac{c}{(T^3-3aP)^{\frac{2}{3}}}.$$

将此式代入(5) 式，得

$$c_P=\frac{cT^2}{(T^3-3aP)^{\frac{2}{3}}}. \tag{7}$$

然后将 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=\frac{a}{T^2}$变换为

$$\frac{1}{T^2}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-V\right]=\frac{d}{dT}\left(\frac{V}{T}\right)=\frac{ac_P}{T^4}.$$

将(7) 式代入上式，并积分，得

$$\frac{V}{T}=ac\int\frac{dT}{T^4\left[1-(3aP/T^3)\right]^{2/3}} \tag{8}$$

查积分表，得

$$PV=\frac{1}{3}cT\left[\left(1-\frac{3aP}{T^3}\right)+B\right]. \tag{9}$$

当$P\to 0$时，$PV=\frac{1}{3}cT(1+B)=RT$，所以

$$B=\frac{3R}{c}-1.$$

由此得物态方程

$$PV=RT+\frac{1}{3}cT\left[(T^3-3aP)^{\frac{1}{3}}-1\right].$$

将 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=c_P$ 代入(7) 式，并在恒定P时积分，得

$$H=c\int\frac{T^2dT}{(T^3-3aP)^{\frac{2}{3}}}+\psi(P)$$

$$=c(T^3-3aP)^{\frac{1}{3}}+\psi(P). \tag{10}$$

令$T=0$时，$H=0$，则$\psi(P)=c(3aP)^{\frac{1}{3}}$，

所以 $H=c\left[(T^3-3aP)^{\frac{1}{3}}+(3aP)^{\frac{1}{3}}\right]$.

本题也可先求 H，后求物态方程.

2.i.证明 在$T=0$K附近，Q和A两条曲线必位于公共切线的两边(图6—1)。

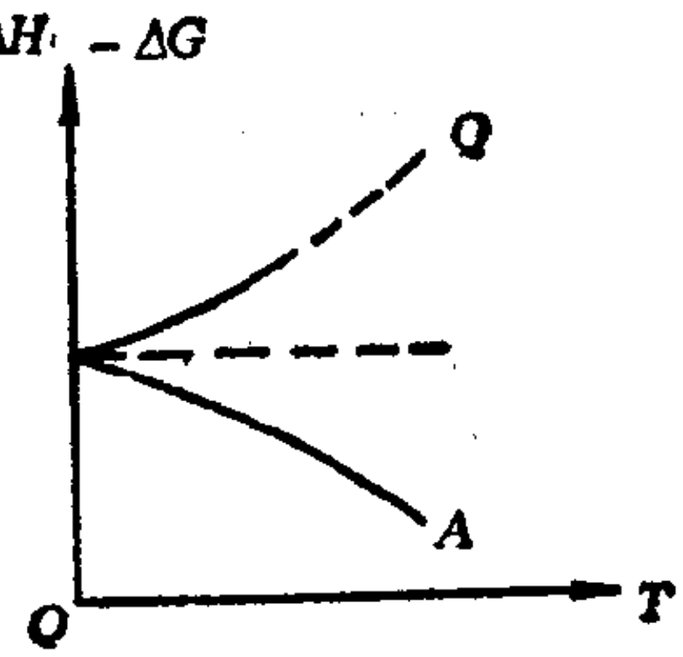


图6—1

曲线满足$Q_0=A_0$，$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_0=\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0$.

ii.分别求金属固体和非金属 固体$\left|\frac{\partial Q}{\partial T}\Big/\frac{\partial A}{\partial T}\right|$的值.

解 i. 从数学上来说，此题就是要 证明在 $T=0$ K附近有 $\frac{\partial Q}{\partial T}\approx -b\frac{\partial A}{\partial T}$，其中$b$为正数。 由公式 (VI—4)得

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = -T\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}. \tag{1}$$

若$\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}>0$，则 $\frac{\partial Q}{\partial T}<0$(渐减) 和$\frac{\partial A}{\partial T}>0$(渐增)；

若$\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}<0$，则 $\frac{\partial Q}{\partial T}>0$(渐增) 和$\frac{\partial A}{\partial T}<0$(渐减)。

因此，曲线Q和A的斜率间的关系可表示为$\frac{\partial Q}{\partial T}\approx -b\frac{\partial A}{\partial T}$，其中$b$为正数.这表明在$T=0$K附近，曲线$Q$和$A$必位于公切线的两边。

ii.对于金属固体有$C_V=AT$，由 $C_V=\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$得

$$Q-Q_0=\int_0^T C_V dT=\frac{1}{2}AT^2. \tag{2}$$

由此得 $$\frac{\partial Q}{\partial T}=AT. \tag{3}$$

又由(2) 式可得 $$\int_0^T \frac{Q-Q_0}{T^2}\,dT=\frac{1}{2}AT.$$

代入公式(VI—3) 得 $$A=Q_0-\frac{1}{2}AT^2. \tag{4}$$

由(4) 式求出 $$\frac{\partial A}{\partial T}=-AT. \tag{5}$$

将(3) 与(5) 式代入 $\frac{\partial Q}{\partial T}\approx -b\frac{\partial A}{\partial T}$，得$b=1$。

对于非金属固体有$C_V = BT^3$，用同样步骤得$\frac{\partial Q}{\partial T} = BT^3$和$\frac{\partial A}{\partial T} = -\frac{1}{3}BT^3$，则得 $b = \frac{1}{3}$.

3.规定纯物质的完整晶体在绝对零度时的熵值为零。以此值为基准的任何纯物质在TK时的熵值称为规定熵。1摩尔物质在1atm 时的规定熵称为标准熵。温度为TK时气体的标准熵值S_T^0，指的是1摩尔该气体在1atm 时处于理想气体状态的熵。S_T为实际气体在TK和1atm的摩尔熵。当压强不太高时，实际气体遵守伯特洛方程

$$P\upsilon = RT\left[1 + \frac{9}{128}\frac{PT_K}{P_K T}\left(1 - 6\frac{T_K^2}{T^2}\right)\right],$$

其中υ为摩尔体积，T_K和P_K分别为临界温度和临界压强。试证明：

$$S_T^0 - S_T = \frac{27}{32}\frac{R}{P_K}\left(\frac{T_K}{T}\right)^3.$$

解 依题意，$(S_T^0 - S_T)$是温度为T，压强为1atm的1摩尔实际气体与同温度、同压强的 1 摩尔理想气体的熵差。它可由以下三个步骤计算：①实际气体由态 (T,1atm) 可逆等温降压到零，其熵变为ΔS_1；②由实际气体的 (T，P_0) 态变为理想气体的 (T，P_0) 态 ($P_0 = 0$)，其熵变为$\Delta S_2 = 0$；③由理想气体的 (T，P_0)态可逆等温升压到理想气体的 (T，1atm) 态，其熵变为ΔS_3。因为①步和③步均为等温过程，故有

$$\Delta S_1 = \int_0^1 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = \int_0^1 \left[\frac{R}{P} + \frac{108}{128}\frac{R}{T^3}\frac{T_k^3}{P_k}\right]dP$$

和

$$\Delta S_3 = \int_1^0 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = -\int_0^1 \frac{R}{P}dP .$$

所以　　$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_3=\dfrac{27RT_K^3}{32P_KT^3}$。

4. 在低温时，某些物质(如石英）的稳定相是结晶固体。但由于过冷，其液相在远低于熔点T_0时也能处于亚稳平衡，因此其熔点很难直接测定。试用热力学第三定律确定此类物质的熔点。

解　由自由能F的定义及公式(VI—5)得

$$F=U-T\int_0^T c_V\frac{dT}{T_0},\qquad (1)$$

式中的积分应在等容下进行。

若固相和液相的定容比热c_V能在某个温度范围内测定，则两者之差Δc_V（只是温度的函数）必为已知量。由此可求出两相的单位质量的内能差

$$\Delta u=\int(\Delta c_V)dT \qquad (2)$$

积分也应在等容下进行。由(1)和(2)式可求出两相的单位质量的自由能之差

$$\Delta f=\Delta u-T\int_0^T\frac{\Delta c_V}{T_0}dT=\int_0^T\Delta c_V dT-T\int_0^T\frac{\Delta c_V}{T_0}dT。\qquad (3)$$

在定容下，Δf和Δu作为T的函数可用图6—2表出。因为当T和V不变时，相平衡条件就是每单位质量的自由能相等，即$\Delta f=0$。在熔点处两相处于平衡，所以熔点T_0就应是$\Delta f=0$时的温度，它可由（3）

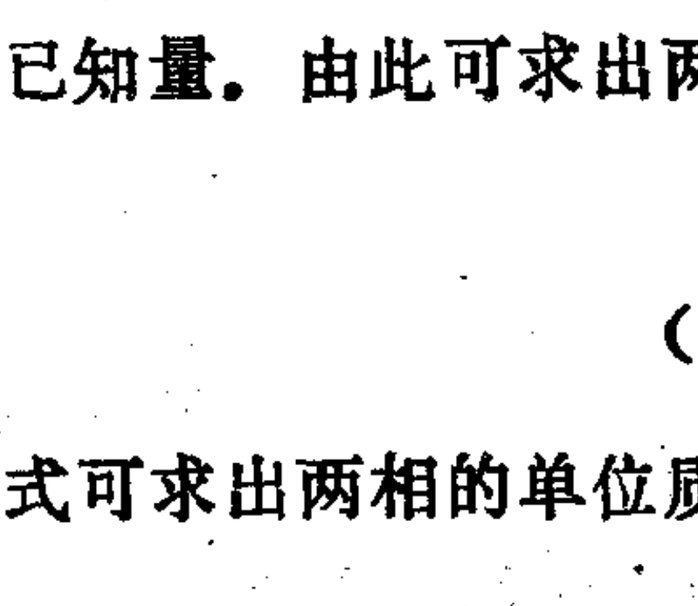


图6—2

式确定.

5.求在1000K和1atm时以下化学反应前后的熵差和其化学平衡常数$K(T)$:

$$NO+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow NO_2.$$

解 以A、B、D分别代表NO、O_2、NO_2; 而有$\alpha=1$, $\beta=\frac{1}{2}$, $\gamma=1$; $T=1000K$, $P=1atm$;

则
$$\Delta S(T,P)=S_D(T,P)-\left[S_A(T,P)+\frac{1}{2}S_B(T,P)\right]$$

$$=[S_D(T,P)-S_D(0,P)]-$$
$$-[S_A(T,P)-S_A(0,P)]-$$
$$-\frac{1}{2}[S_B(T,P)-S_B(0,P)]+$$
$$+\left[S_D(0,P)-S_A(0,P)-\frac{1}{2}S_B(0,P)\right].$$

依热力学第三定律: $S_D(0,P)=S_A(0,P)=S_B(0,P)=0$.

查表得 $S_D(T,P)-S_D(0,P)=293.92J/K$,

$S_A(T,P)-S_A(0,P)=248.55J/K$,

$S_B(T,P)-S_B(0,P)=243.59J/K$.

所以 $\Delta S=-76.427J/K$.

依 $$\ln K(T)=-\frac{\Delta G(T,P)}{RT},$$

其中$\Delta G(T,P)=G_D-(G_A+G_B)$是反应前后的吉布斯函数的差.

而因

$$\Delta G(T,P)=\Delta H-T\Delta S$$

查表得　$\Delta H = H_D - \left(H_A + \frac{1}{2}H_B\right) = -58767\text{J}$

所以　$\Delta G = -58767 + 76427 = 17660\text{J}$

由此得　$\ln K(T) = \frac{-17660}{8314.4} = -2.1240,$

$K(T) = 0.1196.$

习　题

1.证明：i. 焦耳系数$\lambda = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$和焦-汤系数$\mu$之间的关系为$\lambda C_V = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left\{\mu C_P + \left[\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right]_T\right\}$;

ii. 物质处于临界态时的$C_P \to \infty$;

iii. 范德瓦耳斯气体的玻意耳温度为 $T_B = \frac{a}{Rb}$.

2.由$PV = A + BP + CP^2 + \cdots$和$\mu = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]$求出$\mu$的哪一部分是由于与玻意耳定律的差异?哪一部分是由于与焦耳定律（内能与体积无关）的差异?

3.对于范德瓦耳斯气体，若a/v和b/v均很小，试证明：

i. 节流过程的焦-汤系数为

$$\mu = \frac{1}{c_P}\left(\frac{2a}{RT} - b\right);$$

ii. 设c_P为常数，气体由(P_1, T_1)态节流膨胀到T_2时，其相应的压强为

$$P_2 = P_1 + \frac{c_P}{b}(T_1 - T_2) - \frac{2ac_P}{Rb^2}\ln\frac{2a - RbT_2}{2a - RbT_1}.$$

4. 一个绝热容器装着$T_i = 10\mathrm{K}$（高于其临界温度）的氦气，今让气体通过毛细管缓慢地逸出，直到容器内的压强$P_f = 1\mathrm{atm}$、温度$T_f = 4.2\mathrm{K}$（氦的沸点）为止。若将氦视为理想气体，试求出使容器内最后完全变成液体的过程的初始压强P_i的表达式；又已知氦在 4.2K 时的汽化潜热 $L = 83.72\mathrm{J/mol}$，求 P_i 是多少atm。

5.i. 证明气体液化时的理论最小功为

$$W_{\min} = T_i(S_i - S_L) - (H_i - H_L),$$

式中T_i、S_i及H_i分别为气体在初态时的温度、熵及焓；S_L 和H_L是其液态的熵和焓。

ii. 若上述液化过程是用节流膨胀实现的，已知膨胀后未被液化的气体的摩尔焓为h_f，求液化系数（已液化的摩尔数占总摩尔数的百分比）。

6. 由$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ 和 $\mu_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$证明：

i. $\mu_S - \mu = \frac{V}{C_P}$；

ii. 对于等容过程有 $\mu_V = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{P}{C_V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$，

iii. 对于等内能过程有

$$\mu_U = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_U = -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S,$$

iv. $\mu_S=\mu_V+\mu_U=-\frac{1}{C_V}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$;

v. 对于范德瓦耳斯气体有$\frac{\mu_U}{\mu_S}=1-\frac{(V-b)}{RT}P$。

7.某气体有下列性质(1) $\mu=\frac{a}{nT^{n-1}}$,其中a为常数，$n>1$；

(2) $\lim_{P\to 0}C_P=C$(常数)。 试用$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$求该气体的物态方程和焓。

8.i. 将公式 $S=\int_0^T C_V\frac{dT}{T}$ 的积分路线由 V 不变改成 P 不变，导出 $S=\int_0^T C_P\frac{dT}{T}$。

ii. 用热力学第三定律证明：当$T\to 0$时，任意热力学过程的比热都变成零。

iii. 试判定在极低温度下范德瓦耳斯物态方程是否仍然有效？

9.若某种物质的热容量C可表达为 $C=AT^q$，且A为常数，$q>0$。试证明当$T\to 0$时，熵$S\to 0$。

10.试用能斯脱定理证明：当温度趋于绝对零度时，电介质的介电常数 ε 随温度的变化率也趋于零。并说明电极化强度$\mathscr{P}$与绝对温度成反比的公式在极低温度下不适用。

第七章　不可逆过程热力学简介

提　　要

一、局域熵产生率

进行不可逆过程的系统在一定时间内的熵变为

$$dS = d_eS + d_iS = \frac{\bar{d}Q}{T} + d_iS,$$

其中 $d_eS = \frac{\bar{d}Q}{T}$ 是由于系统从外界吸取热量 $\bar{d}Q$ 而引起的熵变，它的正、负符号由 $\bar{d}Q$ 决定；d_iS 是系统内部发生不可逆过程而引起的熵变，称为熵产生，它总是正的。单位时间内系统内部因发生不可逆过程而引起的熵产生，称为熵产生率。单位体积的熵产生率称为熵密度产生率。熵产生率或熵密度产生率是不可逆过程热力学中一个最基本的概念，它们都是反映系统内部不可逆过程进行速率的物理量。

单位时间内通过物体单位截面所迁移的物理量（如质量、能量、动量、电量）统称为“流”或“通量”，以J表示；引起迁移现象的原因（如浓度梯度、温度梯度、速度梯度、电位梯度）统称为“力”或“动力”，以X表示。当系统中有多个不可逆过程存在时，其熵密度产生率 σ 可表示为各种不可逆过程的“流”和“力”的双线性函数：

$$\sigma = \frac{d_iS}{dt} = \sum_k \mathrm{J}_k\mathrm{X}_k \quad (k = 1, 2, \cdots n), \qquad \text{(VII—1)}$$

式中$\mathbf{J}_k$和$\mathbf{X}_k$称为熵密度产生率的共轭量。

（一）热传导过程中的熵密度产生率

$$\sigma = -\frac{1}{T^2}\mathbf{J}_q \cdot \nabla T,$$

式中$\mathbf{J}_q$是热流矢量（单位时间内通过单位截面沿温度梯度的负方向迁移的热量），它满足能量守恒。若$\mathbf{J}_q$遵守傅里叶定律：$\mathbf{J}_q = -K \cdot \nabla T$，则上式变为

$$\sigma = K\frac{(\nabla T)^2}{T^2} > 0,$$

式中K为物质的导热系数。

熵密度增加率

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\nabla\frac{\mathbf{J}_q}{T} + \mathbf{J}_q \cdot \nabla\frac{1}{T} - \frac{\mathbf{J}_n}{T}\nabla\mu \,. \qquad \text{(VII—2)}$$

它可分为两部分：第一项是从体元外流入的热量所引起的局部熵密度增加率，$\mathbf{J}_q/T$称为熵流密度；第二、三项是体元中因能量、物质输运过程所引起的熵密度产生率。

（二）同时存在热传导和物质输运时的局域熵密度产生率

$$\sigma = \mathbf{J}_q\mathbf{X}_q + \mathbf{J}_n\mathbf{X}_n$$

式中$\mathbf{J}_q$和$\mathbf{J}_n$分别称为“热流”和“物质流”，$\mathbf{X}_q$和$\mathbf{X}_n$分别称为“热流动力”和“物质流动力”。

二、动力方程、昂色格关系

（一）动力方程

对于一般系统的不可逆过程，往往有多个不可逆效应存在，它们之间相互干扰，从而引起交叉现象。当非平衡系统偏离平衡不太远（即动力较弱）时，不可逆过程的力和流之间遵循线性关系，称为线性不可逆过程。表示为

$$J_k = \sum_l L_{kl}X_l \quad (k,l = 1,2,\cdots n), \qquad \text{(VII—3)}$$

式中L_{kl}称为唯象（或动力）系数，它表示一个单位的第l种动力所引起的第k个量的迁移。(VII—3)式称为不可逆过程的动力方程，它表明：对于任一种流（固定某个J_k)的产生，所有的力都有贡献。(VII—3)式也可以写成矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdots & L_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{pmatrix}.$$

唯象系数矩阵中的对角元素L_{11}，L_{22}，…，L_{nn}称为自唯象系数；非对角元素称为互唯象系数，它们反映了不可逆效应之间的相互干扰的特点。如取$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2$和$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$，$J_1$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；$L_{12}$称为热扩散系数，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。

（二）昂色格倒易关系

只要对流J_k和力X_k作适当的选择，唯象系数矩阵是对称的，即

$$\begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdots & L_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdots & L_{nn} \end{pmatrix}^*,$$

式中右边是转置矩阵，其中的元素满足

$$L_{kl} = L_{lk} \quad (k,l = 1,2,\cdots,n), \qquad \text{(VII—4)}$$

此式称为昂色格倒易关系，它表明动力系数具有对称性。(VII—4)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，从而使(VII—3)式有确定的解；也只有这样才能建立线性不可逆过程的热力学理论。所以(VII—3)和(VII—4)式是

线性不可逆过程热力学的基本关系式。

对于同一物质处在不同状态而存在质量流和能量流时，其力和相应的流为

$$X_1 = -\nabla(\mu/T),\quad X_2 = \nabla(1/T)$$

$$J_1 = dM''/dt = -dM'/dt,\quad J_2 = \frac{d_i u''}{dt} = -du'/dt,$$

其中μ为化学势，M'与M''分别为两状态的质量，$d_i u'$和$d_i u''$分别为两状态交换的内能。依动力方程，得

$$\begin{cases} J_1 = -L_{11}\nabla\left(\frac{\mu}{T}\right) + L_{12}\nabla\left(\frac{1}{T}\right), \\ J_2 = -L_{21}\nabla\left(\frac{\mu}{T}\right) + L_{22}\nabla\left(\frac{1}{T}\right), \end{cases}$$

其中J_1为质量流，J_2为能量流。

三、解答不可逆过程热力学习题的大致步骤

总的是要注意运用(VII—1)、(VII--3)、(VII—4)式。常用的步骤是：

1.写出线性动力方程（VII—3）式，用昂色格倒易关系式(VII—4)减少方程中动力系数的数目。

2.分析物理效应，计算熵密度产生率，注意力X_k的选择不是唯一的，如热传导中可选$(-\nabla T)$，也可选$\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$，应以计算简捷为宜；找出相应的方程（其数目应与动力方程中的动力系数数目相等），并求出实验常数与动力系数的关系，从而将动力方程中的系数用实验常数表出。

3.再分析其它物理效应，并找出实验常数间的关系，使所求的结果尽可能用实验常数以简单的形式表示出来。

例　　题

1.试用动力方程导出：i.热分子压差效应；ii.热机械效应；iii.液氦II的喷泉效应.

解　将$\mu = h - Ts$和$\Delta\mu = -s\Delta T + v\Delta P$代入公式(V11－3)，得

$$J_1 = -L_{11}\frac{v\Delta P}{T} + \frac{L_{11}h - L_{12}}{T^2}\Delta T, \tag{1}$$

$$J_2 = -L_{21}\frac{v\Delta P}{T} + \frac{L_{21}h - L_{22}}{T^2}\Delta T. \tag{2}$$

i.在(1) 式中，当 $J_1 = 0$(物质停止流动)时，产生“热分子压差效应” ——由于温度差而引起压强差的现象。压强随温度的变化率为

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{L_{11}h - L_{12}}{L_{11}vT}.$$

ii.在(1)式与(2)式中，当$\Delta T = 0$时，若$\Delta P \neq 0$，则有

$$J_2 = J_1 u^*,$$

其中$u^* = \frac{L_{21}}{L_{11}}$是由于物质流动时，每单位质量所携带的能量。

上式表示仅由于压强差而引起的能量迁移，称为“热机械效应”。

iii.在(1)式中，当$\Delta P = 0$，$\Delta T \neq 0$时有

$$J_{11} = \frac{L_{11}h - L_{12}}{T^2}\Delta T.$$

它表明：当压强差为零时，仍有物质流，常称为“热逸流”。对于液氦II称为“喷泉效应”。

2.普里高金首先证明了以下定理：如果被n个独立的力X_1，

X_2，…，X_n所表征的系统，处在有固定的力 X_1，X_2，…，X_l 和最小熵产生率的态中，则带有标记的 $k=l+1$，$l+2$，…n的流J_k皆变为零。试证明之。

解 为了利用最小熵产生率的条件，应求熵密度产生率

$$\sigma=\sum_{k=1}^{n}J_kX_k。 \tag{1}$$

为了求J_k，利用动力方程

$$J_k=\sum_{i=1}^{n}L_{ki}X_i \qquad (k=1,2,\cdots n)。 \tag{2}$$

代入(1)式：

$$\sigma=\sum_{k,i=1}^{n}L_{ki}X_kX_i。 \tag{3}$$

当X_1，X_2，…，X_l固定时，最小熵产生率的条件是

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial X_k}\right)=0 \qquad (k=l+1,\ l+2,\ \cdots n)。 \tag{4}$$

为了求出(4)式的结果，将(3)式展开为

$$\begin{aligned}\sigma=&\sum_{i=1}^{n}\Big[\sum_{k=1}^{l}L_{ki}X_kX_i+L_{(l+1)i}X_{(l+1)}X_i\\&+\sum_{k=l+2}^{n}L_{ki}X_kX_i\Big]\\=&\sum_{i=1}^{l}\Big[\sum_{k=1}^{l}L_{ki}X_kX_i+L_{(l+1)i}X_{(l+1)}X_i\\&+\sum_{k=l+2}^{n}L_{ki}X_kX_i\Big]+\Big[\sum_{k=1}^{l}L_{k(l+1)}X_kX_{(l+1)}\\&+L_{(l+1)(l+1)}X_{(l+1)}^2+\sum_{k=l+2}^{n}L_{k(l+1)}X_kX_{(l+1)}\Big]\\&+\sum_{i=l+2}^{n}\Big[\sum_{k=1}^{l}L_{ki}X_kX_i+L_{(l+1)i}X_{(l+1)}X_i\end{aligned}$$

$$+\sum_{k-l+2}^{n} L_{ki}X_kX_i\Big]$$

$$=\Big\{\sum_{i=1}^{l} L_{(l+1)i}X_{(l+1)}X_i + L_{(l+1),(l+1)}X_{(l+1)}^2$$

$$+\sum_{i=l+2}^{n} L_{(l+1)i}X_{(l+1)}X_i + \sum_{k=1}^{l} L_{k(l+1)}X_kX_{(l+1)}$$

$$+\sum_{k=l+2}^{n} L_{k(l+1)}X_kX_{(l+1)}\Big\} + \Big\{\sum_{i,k=1}^{l} L_{ki}X_kX_i$$

$$+\sum_{i=1}^{l}\sum_{k=l+2}^{n} L_{ki}X_kX_i + \sum_{i=l+2,}^{n}\sum_{k=1}^{l} L_{ki}X_kX_i$$

$$+\sum_{i,k=l+2}^{n} L_{ki}X_kX_i\Big\}. \qquad (5)$$

(5) 式第一个括号中的每一项都含有$X_{(l+1)}$，而第二个括号中的各项却都不含$X_{(l+1)}$，各X_i又相互独立，各X_k也相互独立，所以当求$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial X_{(l+1)}}\right)$时，第二个括号内的偏微商全为零。于是得到：

$$\left[\frac{\partial\sigma}{\partial X_{(l+1)}}\right] = \sum_{i=1}^{l} L_{(l+1)}X_i + 2L_{(l+1)(l+1)}X_{(l+1)}$$

$$+\sum_{i=l+2}^{n} L_{(l+1)i}X_i + \sum_{k=1}^{l} L_{k(l+1)}X_k$$

$$+\sum_{k=l+2}^{n} L_{k(l+1)}X_k$$

$$=\sum_{i=1}^{n} L_{(l+1)}X_i + \sum_{k=1}^{n} L_{k(l+1)}X_k = 0. \qquad (6)$$

(6)式中两个求和的区间完全相同，可合写为

$$\left[\frac{\partial\sigma}{\partial X_{(l+1)}}\right] = \sum_{i=1}^{n}\left[L_{(l+1)i} + L_{i(l+1)}\right]X_i = 0. \qquad (7)$$

同样可得：

$$\left[\frac{\partial\sigma}{\partial X_{(l+2)}}\right]=\sum_{i=1}^{n}[L_{(l+2)i}+L_{i(l+2)}]X_i=0。$$

……

当$k=l+1,\ l+2,\ \cdots,\ n$时，(7)式的一般形式应为

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial X_k}\right)=\sum_{i=1}^{n}[L_{ki}+L_{ik}]X_i=0。\tag{8}$$

用(VII—4)式将(8)式变为

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial X_k}\right)=\sum_{i=1}^{n}2L_{ki}X_i=0\tag{9}$$

将(2)式代入(9)式；得到

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial X_k}\right)=2J_k=0\quad(k=l+1,\ l+2,\cdots n)$$

所以得到 $J_k=0\quad(k=l+1,\ l+2,\ \cdots n)$。

3.在平衡的邻近区域，对任一种流而言，各种力都有贡献，即流是各种力的函数：

$$J_k=J_k\{X_l\}\qquad(l,k=1,\ 2,\ \cdots n)。$$

$J_k\{X_l\}$ 在平衡态附近可展开成幂级数。试证明：当$n=2$时，唯象系数满足下列关系：

$$L_{11}>0,\ L_{22}>0,\ (L_{12}+L_{21})^2<4L_{11}L_{22}。$$

解 $$J_k\{X_l\}=(J_k)_0+\sum_{l=1}^{n}\left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l}\right)_0X_l$$

$$=\sum_{l=1}^{n}\left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l}\right)_0X_l\tag{1}$$

依题意，应将(1)式与唯象系数联系起来，则必须利用动

力方程

$$J_k = \sum_l L_{kl} X_l, \tag{2}$$

比较(1)式与(2)式得

$$\begin{cases} L_{11} = \left(\dfrac{\partial J_1}{\partial X_1}\right)_0, & L_{12} = \left(\dfrac{\partial J_1}{\partial X_2}\right)_0, \\ L_{21} = \left(\dfrac{\partial J_2}{\partial X_1}\right)_0, & L_{22} = \left(\dfrac{\partial J_2}{\partial X_2}\right)_0. \end{cases} \tag{3}$$

依(2)式有：

$$\frac{d_i s}{dt} = \sum_k J_k X_k = \sum_k \sum_l L_{kl} X_l X_k > 0, \tag{4}$$

式中$k, l = 1, 2, \cdots, n$。当$n = 2$时，(4)式变为

$$\begin{aligned} \frac{d_i s}{dt} &= J_1 X_1 + J_2 X_2 \\ &= \left[\sum_{l=1}^{2} L_{1l} X_l\right] X_1 + \left[\sum_{l=1}^{2} L_{2l} X_l\right] X_2 \\ &= (L_{11} X_1 + L_{12} X_2) X_1 + (L_{21} X_1 + L_{22} X_2) X_2 \\ &= L_{11} X_1^2 + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 > 0。 \end{aligned} \tag{5}$$

(5)式是正定二次型。由线性代数可知，$\sum_{l,\ k} a_{lk} X_l X_k$为正定二次型的充要条件是各系数构成的一切主行列式都应为正。用于(5)式，得

$$L_{11} > 0,\ L_{22} > 0,\ \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} = L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21} > 0。$$

由昂色格倒易关系$L_{12} = L_{21}$，将$L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21} > 0$变成$4 L_{11} L_{22} > L_{12}^2 + 2 L_{11} L_{22} + L_{21}^2$，又因$L_{11} L_{22} > L_{12} L_{21}$，所以

$$(L_{12}+L_{21})^2-4L_1L_2<0.$$

或者将(5)式写成矩阵形式：

$$\sigma=(X_1,\ X_2)\begin{pmatrix} L_{11}, & \dfrac{L_{12}+L_{21}}{2} \\ \dfrac{L_{12}+L_{21}}{2}, & L_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}>0.$$

依正定二次型的充要条件，有行列式：

$$|L_{11}|>0 \quad 和 \quad \begin{vmatrix} L_{11}, & \dfrac{L_{12}+L_{21}}{2} \\ \dfrac{L_{12}+L_{21}}{2}, & L_{22} \end{vmatrix}>0$$

由此分别得

$$L_{11}>0 \quad 和 \quad L_{11}L_{22}-\frac{1}{4}(L_{12}+L_{21})^2>0.$$

因$(L_{12}+L_{21})^2>0$，由上边第二式得$L_{22}>0$。

习　题

1.试求热机械效应 $J_2=J_1u^*$与热分子压差效应$\dfrac{\Delta P}{\Delta T}=\dfrac{L_{11}h-L_{12}}{L_{11}vT}$之间的关系。$u^*$是单位物质的“迁移能量”。

2.容器A和B均装有同种理想气体，今用毛细管将A和B接通，毛细管的直径比气体分子的平均自由程小。这种情况下的理想气体称为克鲁曾气体，反之（管直径远大于分子的平均自由程）称为寻常的玻意耳气体。由计算得到克鲁曾气体的$u^*=\dfrac{2RT}{\mu}$，μ为气体的摩尔质量，u^*为每单位质量的“迁移能

量”。试证明克鲁曾气体和寻常玻意耳气体分别有：

$$P_1/P_2=\sqrt{T_1/T_2}\ \text{和}\ P_1=P_2。$$

3.设在 n 种物质$k(k=1,2,\cdots n)$ 之间可能有r个化学反应 $J(J=1,2,\cdots r)$。试证明它们的质量平衡方程是

$$\frac{\partial\rho_k}{\partial t}=-\mathrm{div}\rho_k\mathbf{v}_k+\sum_{J=1}^{r}\upsilon_{kJ}w_J,$$

式中υ_{kT}是第k种组元在第J个化学反应中的计量系数，w_J是其单位体积的物质的反应速率，$\mathbf{v}_k$为物质流速。

提示：分别用 $dM_k=d_eM_k+d_iM_k$，$\frac{d_eM_k}{dt}=-\int_A\rho_k\mathbf{v}_k\cdot\mathbf{n}dA$

（连续性方程）、$\int_A\rho_k\mathbf{v}_k\cdot\mathbf{n}dA=\int_V\mathrm{div}(\rho_k\mathbf{v}_k)dV$（高斯公式）。

第二篇　统计物理学

统计物理是从物质的微观结构出发，依据粒子所遵从的力学规律，运用统计方法来研究系统的宏观热性质及其变化规律的。统计规律不描述任何粒子的个别性质，而是描述大量粒子的综合性质。统计规律并不单值地预言某一时刻系统出现何种运动状态，而是认为系统在一定的条件下各种运动状态均有一定的出现的几率。只要系统所处的条件一定，这种几率的分布是完全确定的。

第八章　气体分子运动论

提　　要

一、统计方法的基本概念

(一)几率：在某一条件组多次实现时，发现处于某一状态的次数为 n，它与观察总次数m之比称为频率 (n/m)。随着观察次数的增加，如果这个频率处于稳定的数值，就称这个常数为这个状态出现的几率。

(二)几种常见的几率分布：

二项式分布：若给定N 个统计独立事件，每一事件发生的几率为p，而不发生的几率为 $q=1-p$，则N个事件中有 n 个事件发生的几率是

$$P(n)=\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n}.$$

泊松分布：当$p\ll 1$、$n\ll N$时，上式变成

$$P(n)=\frac{(\bar{n})^n}{n!}e^{-\bar{n}}.$$

高斯分布：当$(n-\bar{n})\ll\bar{n}$时，上式变成

$$P(n)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{n}}}e^{-(n-\bar{n})^2/2\bar{n}}.$$

（三）几率密度（分布函数）：$\rho(u)du$表示连续随机变量ξ取值在u与$u+du$之间的几率。则$\rho(u)$表示量ξ取值在u附近单位间隔内的几率，称为几率密度或分布函数。几率密度是非负的，$\rho(u)\geqslant 0$。并且满足归一化条件：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\rho(u)du=1.$$

若ξ是离散型变量，则

$$\sum_i P_i(u_i)=1.$$

（四）统计平均值：描述系统性质的宏观量是相应微观量的统计平均值。

$$\overline{M}=\int M(A)\rho(A)dA,\qquad (A\text{为系统状态}).$$

或 $$\overline{M}=\sum_i M_i P_i.$$

上式是对变量M的所有可能值求和，P_i表示其特殊值M_i出现的几率。

（五）涨落和相对涨落：统计规律的一个特点是永远伴随着

涨落现象。即任一瞬间，描述处于平衡态的系统的物理量所取的值，总是发生偏离平均值的现象。

涨落：$\overline{(\Delta u)^2}=\overline{(u-\bar{u})^2}=\overline{u^2}-(\bar{u})^2$，

相对涨落：$\gamma=\overline{(\Delta u)^2}/(\bar{u})^2$。

二、气体分子运动论

气体分子运动论是统计力学的先导。在研究粒子相互作用的某些问题上，气体分子运动论是很有用处的。

(一)理想气体的压强公式：

$$P=\frac{1}{3}nm\overline{v^2}。$$

(二)麦克斯韦速度分布律：

在平衡状态下，气体分子速度分布在 v_x 与 v_x+dv_x，v_y 与 v_y+dv_y，v_z 与 v_z+dv_z 之间的分子数的比率是

$$\frac{dN_{v_xv_yv_z}}{N}=f(v_x,v_y,v_z)dv_xdv_ydv_z$$

$$=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}\cdot dv_xdv_ydv_z。$$

如果将上式对 v_y、v_z 积分(从 $-\infty$ 到 $+\infty$) 后，得到气体分子分速度分布在 v_x 与 v_x+dv_x 之间的分子数占总分子数的比率(v_y，v_z 不受限制，取一切可能的值)：

$$\frac{dN_{v_x}}{N}=f(v_x)dv_x$$

$$=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}dv_x。$$

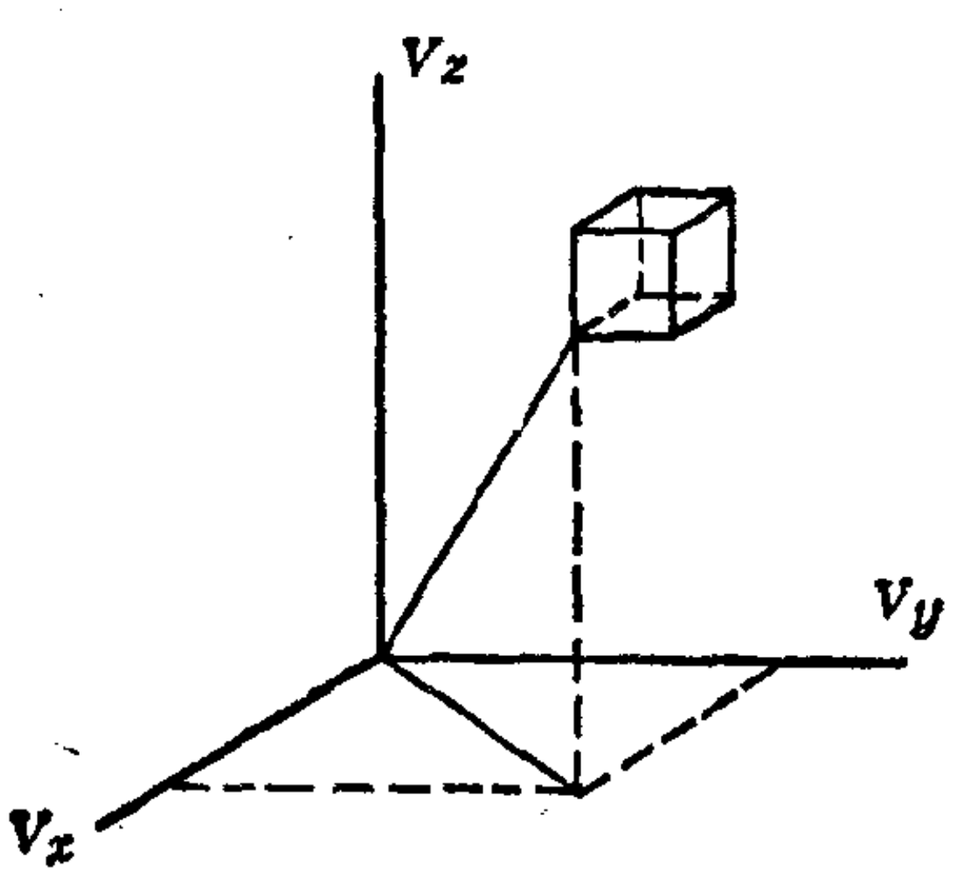
如果将以 v_x、v_y、v_z 为轴的直角坐标系，换成以 v、θ、φ 为坐标的球坐标系。因为有 $dv_xdv_ydv_z=v^2\sin\theta dvd\theta d\varphi$，所以气体

分子速度大小处于v与$v+dv$之间，方向处于θ与$\theta+d\theta$、φ与$\varphi+d\varphi$之间的分子数比率：

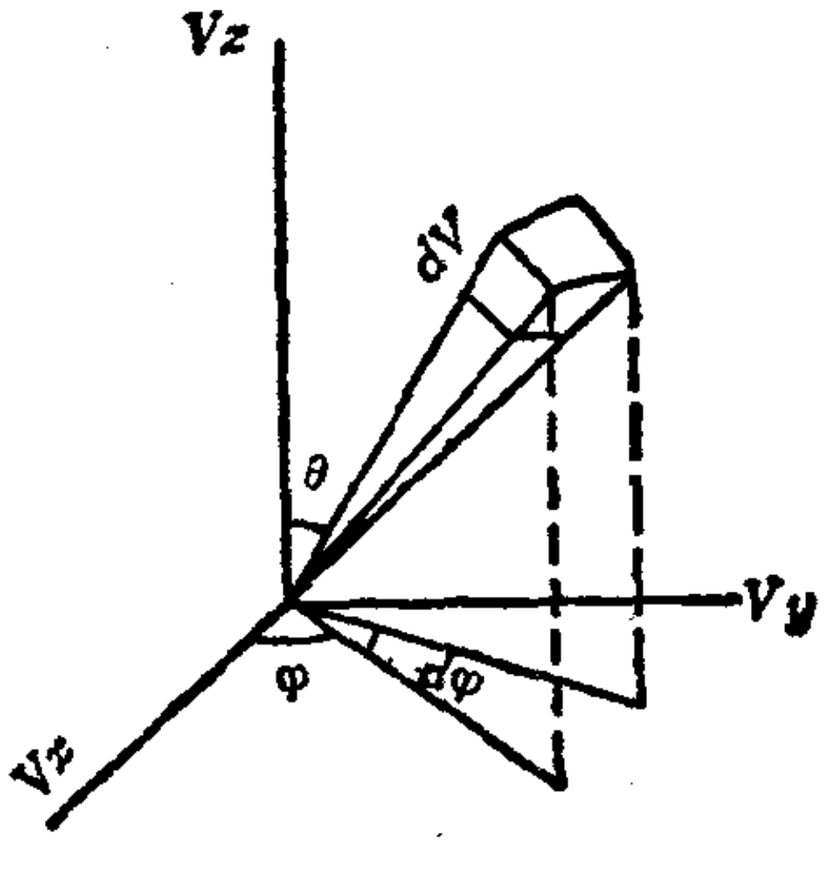
$$\frac{dN_{v\theta\varphi}}{N}=f(v、\theta、\varphi)dvd\theta d\varphi$$

$$=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2\sin\theta dvd\theta d\varphi。$$

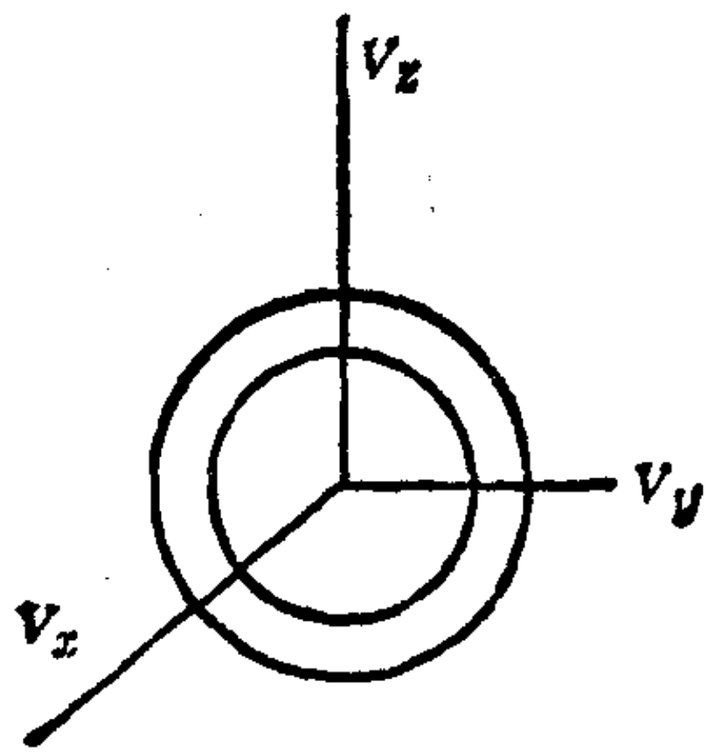
如果将上式对θ自0到π和φ自0到2π积分，从而得到气体分子速率处于v与$v+dv$之间的分子数比率（即麦克斯韦速率分布律）：



$$d\omega=dv_x,dv_y,dv_z,$$



$$d\omega=v^2\sin\vartheta dvd\theta d\varphi,$$



$$d\omega=4\pi v^2dv$$

图　8—1

$$\frac{dN_v}{N}=f(v)dv$$

$$=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2dv.$$

以上各式中的比率 dN/N 可以理解为一个分子速度具有相应间隔的几率(图8—1)。速度分布函数$f(v_x、v_y、v_z)$也可以理解为一个分子的分速度分布在 v_x、v_y、v_z 附近单位间隔内的几率。其它如$f(v_x)$、$f(v,\theta,\varphi)$、$f(v)$均可作相应的理解。

(三) 气体分子单位时间内碰撞单位面积器壁的数目:

$$\Gamma=\frac{1}{4}n\overline{v}.$$

这一结果值得记忆。在没有特殊假设时，气体分子在单位时间内碰在单位面积器壁上的数目都应采用这一结果。

三、解题中要注意的问题

(一)根据几率的定义,在处理具体问题时,常以时间比dt/T、体积比v/V、分子数比 dN/N、立体角比 $d\Omega/4\pi$ 等表示几率的大小。在几率密度中出现的常数可以利用归一化条件确定。在计算统计平均值时，不要以为$\overline{u^2}=\left(\sum_i u_iP_i\right)^2$，这是初学者易犯的错误。

(二) 解涉及分子碰撞数问题(如推导气体压强公式、讨论小孔泄流等) 的一般步骤为：1.依据麦氏速度分布律确定单位体积中处于一定的速度大小和方向间隔内的分子数；2.在一定时间内，能与之碰撞的分子一定位于以速度 v 为轴线的一斜柱体内，从而可确定此斜柱体中处于一定速度大小和方向间隔内的分子数；3.考虑可以发生碰撞的各种可能的速度大小和方向的分子，进行积分运算。

（三）在计算中，速率分布函数有时就用$f(v)$表示，它在对v的积分中往往能直接写成有关v的平均值，使得过程较为简捷。

例　　题

1. 一质点按$x=A\sin(\omega t+\varphi)$的规律作简谐振动，求偶然测量其位置时质点位置在$(x,x+dx)$间隔内的几率。

解　以T表示振动周期，dt表示质点由x运动至$x+dx$经历的时间，所求的几率$\rho(x)dx$等于

$$\rho(x)dx=2dt/T.$$

其所以引入因子2，是因为在周期T内，质点进入上述间隔两次。由于

$$x=A\sin(\omega t+\varphi),$$

故
$$dx=\frac{2\pi}{T}\sqrt{A^2-x^2}\,dt.$$

因此
$$\rho(x)dx=\frac{dx}{\pi\sqrt{A^2-x^2}}.$$

此几率分布满足归一化条件，即

$$\int\rho(x)dx=\int_{-A}^{A}\frac{dx}{\pi\sqrt{A^2-x^2}}=1.$$

2. 一个自旋为1/2的磁矩，它向上的分量μ等于μ_0的几率为p，向下的分量μ等于$-\mu_0$的几率为$q=1-p$，试求$\overline{(\Delta\mu)^2}$。

解　$\overline{(\Delta\mu)^2}=\overline{(\mu-\bar{\mu})^2}=\overline{\mu^2}-(\bar{\mu})^2$.

由于
$$\bar{\mu}=\sum\mu_iW_i=\mu_0p+(-\mu_0)q$$

$$=\mu_0(p-q)=\mu_0(2p-1),$$

$$\overline{\mu^2}=\sum\mu_i^2W_i=\mu_0^2p+(-\mu_0)^2q=\mu_0^2.$$

所以　　$\overline{(\Delta\mu)^2}=4\mu_0^2pq$。

3.总电动势为$\mathscr{E}$的电池是由N节电池串联而成的，但并非所有电池都处于良好状态，而是任何一节电池具有正常电动势e的几率为p，电动势为零的几率是$(1-p)$，各节电池彼此统计独立。若把总的电动势$\mathscr{E}$加到电阻R上，试计算R中所消耗的平均功率$\overline{P}$。

解　每节电池的平均电动势$\overline{e}$：

$$\overline{e}=pe+(1-p)\cdot 0=pe。$$

N节电池串联的平均电动势$\overline{\mathscr{E}}$：

$$\overline{\mathscr{E}}=N\overline{e}=Npe。$$

由于$e^2=pe^2$，所以

$$\overline{(\Delta\mathscr{E})^2}=N(\overline{e^2}-\overline{e}^2)=\overline{\mathscr{E}^2}-\overline{\mathscr{E}}^2。$$

故得　　$\overline{\mathscr{E}^2}=Npe^2(1-p)+(Npe)^2$。

因此在电阻R上消耗的平均功率$\overline{P}$：

$$\overline{P}=\frac{1}{R}\overline{\mathscr{E}^2}=\frac{1}{R}(Npe)^2\left[1+\frac{1-p}{Np}\right]。$$

4.体积为V的容器内含有N个经典粒子，v是V中的一部分体积，试证明在体积v内含有n个粒子的几率为：

$$P(n)=\frac{N!}{n!\ (N-n)!}\left(\frac{v}{V}\right)^n\left(1-\frac{v}{V}\right)^{N-n}。$$

解　1.指定某个分子出现在v中的几率为v/V，因而指定的n个分子出现在v中的几率为$(v/V)^n$。其余的$(N-n)$个分子不出

现在v中的几率为$\left(1-\frac{v}{V}\right)^{N-n}$。

ii.指定的n个分子出现在v中，同时其余的$(N-n)$个分子不出现在v中的几率是

$$\left(\frac{v}{V}\right)^{n}\left(1-\frac{v}{V}\right)^{N-n}。$$

iii.由于本题只要求有n个分子出现在v中，不论哪些分子出现均可，故应乘以组合数，最后的结果为：

$$P(n)=\frac{n!(N-n)!}{N!}\left(\frac{v}{V}\right)^{n}\left(1-\frac{v}{V}\right)^{N-n}。$$

这个分布称为二项式分布.

讨论：(1) 二项式分布 $P(n)$满足归一化条件。根据二项式定理知道，对于任意的数p和q来说，有

$$(p+q)^{N}=\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!(N-n)!}p^{n}q^{N-n}。$$

若令$p=\frac{v}{V}$，$q=1-\frac{v}{V}$，则$p+q=1$，即

$$\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!(N-n)!}\left(\frac{v}{V}\right)^{n}\left(1-\frac{v}{V}\right)^{N-n}=1。$$

(2) 在二项式分布下，n的平均值$\overline{n}=\frac{v}{V}N$。因为根据平均值的定义有：

$$\overline{n}=\sum_{n=0}^{N}nP(n)=\sum_{n=0}^{N}n\frac{N!}{n!(N-n)!}p^{n}q^{N-n}$$

$$=p\frac{\partial}{\partial p}\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!(N-n)!}p^{n}q^{N-n}=p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^{N}$$

$$=Np\ (p+q)^{N-1}=Np=N\frac{v}{V}.$$

(3) 若把容器分为相等的a、b二部分，则在a中有$\left(\frac{N}{2}+n\right)$个分子的几率为

$$P\left(\frac{N}{2}+n\right)=\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}+n\right)!\left(\frac{N}{2}-n\right)!}\left(\frac{1}{2}\right)^{N}.$$

在a、b中各有$\frac{N}{2}$个分子的几率为

$$P\left(\frac{N}{2}\right)=\frac{N!}{\frac{N}{2}!\frac{N}{2}!}\left(\frac{1}{2}\right)^{N}\approx\sqrt{\frac{2}{\pi N}}.$$

5. 体积为V 的容器内有N 个气体分子，指定的一个分子处于分体积v内的几率$p=v/V$。

i. 证明在分体积v内的分子的最可几数n_P等于其平均值$\overline{n}$。

ii. 求处于分体积v 内的分子数的涨落$\overline{(\Delta n)^2}$及相对涨落$\overline{(\Delta n)^2}/\bar{n}^2$。

iii. 当$v\ll V$及$v\to V$时，ii的结果如何？

解 i. 在分体积v中出现n个分子的几率

$$P\ (n)=\frac{N!}{n!(N-n)!}\left(\frac{v}{V}\right)^{n}\left(1-\frac{v}{V}\right)^{N-n}.$$

由此得 $\ln P(n)=\ln N!-n\ln n+n-(N-n)\ln(N-n)+$

$$+(N-n)+n\ \ln\frac{v}{V}+(N-n)\ \ln\left(1-\frac{v}{V}\right).$$

求分体积v中出现分子的最可几数n_P，可令

$$\frac{d\ln P(n)}{dn} = -\ln n + \ln (N-n) - \ln\left(\frac{V}{v} - 1\right) = 0.$$

故有 $$\frac{N}{n_P} - 1 = \frac{V}{v} - 1,$$

即 $$n_P = N\frac{v}{V} = \overline{n}.$$

这个结果表明分子按体积均匀分布的几率最大，其他任何分布的几率都较小。

ii. 因为

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - \overline{n}^2 = \overline{n(n-1)} + \overline{n} - \overline{n}^2.$$

已知 $\overline{n} = Np$, $\overline{n}^2 = N^2p^2$, $p = v/V$, 且

$$\overline{n(n-1)} = \sum_{n=0}^{N} n(n-1)\ \frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n}$$

$$= p^2\frac{\partial^2}{\partial p^2}\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n}$$

$$= p^2\frac{\partial^2}{\partial p^2}(p+q)^N = N(N-1)p^2.$$

所以得到分体积v内分子数的涨落为

$$\overline{(\Delta n)^2} = Np(1-p) = N\frac{v}{V}\left(1 - \frac{v}{V}\right),$$

其相对涨落为

$$\frac{\overline{(\Delta n)^2}}{\overline{n}^2} = \frac{1}{N}\left(\frac{V}{v} - 1\right).$$

iii. 当$v \ll V$时，有

$$\overline{(\Delta n)^2} = N\frac{v}{V}, \quad \frac{\overline{(\Delta n)^2}}{\overline{n}^2} = \frac{V}{Nv};$$

当$v\to V$ 时，有

$$\overline{(\Delta n)^2}\to 0,\quad [\overline{(\Delta n)^2}\Big/\overline{n}^2]\to 0.$$

6.证明当$N\gg n$，$p\ll 1$时，二项式分布

$$P\ (n)=\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n(1-p)^{N-n}$$

可化成泊松分布，即

$$P\ (n)=\frac{(\overline{n})^n e^{-\overline{n}}}{n!}.$$

并证明泊松分布是归一化的，且其n的涨落等于$\overline{n}$。

解 二项式分布可以写成：

$$P\ (n)=\frac{N\ (N-1)\cdots(N-n+1)}{n!}p^n(1-p)^{N-n}.$$

当$N\gg n$时，上式可近似地写成：

$$P\ (n)=\frac{N^n}{n!}p^n(1-p)^N.$$

当$p\ll 1$时，有$(1-p)^N\approx e^{-Np}$，则上式为

$$P\ (n)=\frac{(Np)^n}{n!}e^{-Np}.$$

令 $Np=\overline{n}$，则上式成为

$$P\ (n)=\frac{\overline{n}^n}{n!}e^{-\overline{n}}.$$

上式满足归一化条件，即

$$\sum_n P\ (n)=\sum_n\frac{\overline{n}^n e^{-\overline{n}}}{n!}=e^{-\overline{n}}\cdot e^{\overline{n}}=1,$$

$$\overline{(\Delta n)^2} = \sum_n P(n)\ (n-\overline{n})^2 = \sum_n \frac{\overline{n}^n e^{-\overline{n}}}{n!}(n-\overline{n})^2$$

$$= e^{-\overline{n}}\left[\overline{n}^2 + \overline{n}(1-\overline{n})^2 + \frac{\overline{n}^2}{2!}(2-\overline{n})^2 + \cdots\right]$$

$$= e^{-\overline{n}} \cdot \overline{n} e^{\overline{n}} = \overline{n}.$$

7. 已知离散型随机变量n服从泊松分布

$$P(n) = \frac{\lambda^n}{n!}e^{-\lambda} \qquad (n=0, 1, \cdots).$$

试计算量n的四阶以前的原点矩与中心矩。

解 因为K阶的原点矩 $\overline{n^K} = \sum n^K P(n)$,

K 阶的中心矩 $\overline{(n-\overline{n})^K} = \sum (n-\overline{n})^K P(n)$。

故一阶原点矩为

$$\overline{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n\frac{\lambda^n}{n!}e^{-\lambda} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!}e^{-\lambda}\lambda = \lambda,$$

一阶中心矩为

$$\overline{(n-\overline{n})} = \sum_{n=0}^{\infty}(n-\overline{n})\frac{\lambda^n}{n!}e^{-\lambda} = 0;$$

二阶原点矩为

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^{\infty} n^2\frac{\lambda^n}{n!}e^{-\lambda} = \lambda\sum_{n=1}^{\infty} n\frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!}e^{-\lambda}$$

$$= \lambda\sum_{n=1}^{\infty}(n-1)\frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!}e^{-\lambda} + \lambda\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!}e^{-\lambda}$$

$$= \lambda^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\lambda^{n-2}}{(n-2)!} e^{-\lambda} + \lambda = \lambda^2 + \lambda,$$

二阶中心矩为

$$\overline{(n-\bar{n})^2} = \sum_{n=0}^{\infty} (n-\bar{n})^2 \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} (n^2 - \bar{n}^2) \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = \lambda.$$

三阶原点矩为

$$\overline{n^3} = \sum_{n=0}^{\infty} n^3 \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = \lambda \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\lambda}$$

$$= \lambda \sum_{n=1}^{\infty} \left[(n-1)^2 + 2(n-1) + 1 \right] \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\lambda}$$

$$= \lambda^3 + 3\lambda^2 + \lambda,$$

三阶中心矩为

$$\overline{(n-\bar{n})^3} = \sum_{n=0}^{\infty} (n-\bar{n})^3 \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = \lambda,$$

四阶原点矩为

$$\overline{n^4} = \sum_{n=0}^{\infty} n^4 \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = \lambda \sum_{n=1}^{\infty} n^3 \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\lambda}$$

$$= \lambda \sum_{n=1}^{\infty} \left[(n-1)^3 + 3(n-1)^2 + 3(n-1) + 1 \right] \cdot$$

$$\cdot \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\lambda} = \lambda^4 + 6\lambda^3 + 7\lambda^2 + \lambda,$$

四阶中心矩为

$$\overline{(n-\overline{n})^4}=\sum_{n=0}^{\infty}(n-\overline{n})^4\frac{\lambda^n}{n!}e^{-\lambda}=3\lambda^2+\lambda.$$

8. 若连续型随机变量ξ的几率密度为

$$P(\xi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}e^{-\frac{(\xi-\mu)^2}{2\sigma}},$$

则称ξ为服从正态分布或高斯分布。试计算ξ的统计平均值和均方涨落。

解 设$\eta=\xi-\mu$，则

$$\overline{\xi}=\int_{-\infty}^{\infty}\xi P(\xi)d\xi=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\int_{-\infty}^{\infty}(\eta+\mu)e^{-\frac{\eta^2}{2\sigma}}d\eta=\mu.$$

$$\overline{(\xi-\overline{\xi})^2}=\overline{(\xi-\mu)^2}=\frac{2}{\sqrt{2\pi\sigma}}\int_0^{\infty}\eta^2e^{-\frac{\eta^2}{2\sigma}}d\eta=\sigma.$$

9. 一个系统的几率分布为

$$\rho(x,y)dxdy\propto xydxdy$$

其中$0\leqslant x\leqslant a$，$0\leqslant y\leqslant b$。i.试将几率分布函数归一化；ii. 求y为任意值，而x在x到$x+dx$之间的几率。

解 i.设比例常数为C，则

$$\rho(x,y)dxdy=C\,xydxdy.$$

将其归一化，即

$$C\int_0^a xdx\int_0^b ydy=C\frac{a^2}{2}\cdot\frac{b^2}{2}=1,$$

得到 $C=4/a^2b^2$。

因此 $\rho(x,y)dxdy=\frac{4}{a^2b^2}xydxdy$。

ii. $\rho(x)\,dx=\frac{4}{a^2b^2}xdx\int_0^b ydy=\frac{2}{a^2}xdx$。

10.试从麦克斯韦速率分布出发，推导理想气体的压强公式。

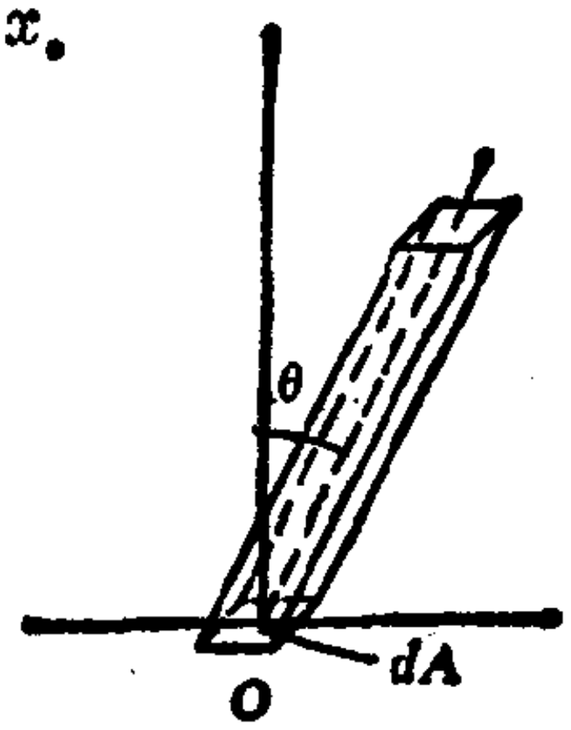


图8—2

解 如图8—2所示，设某分子以速度v向面元dA运动，面元dA的法线为OZ。碰撞后该分子的动量改变为$2mv\cos\theta$。

若单位体积内的分子数为n，则速率在v与$v+dv$之间，方向在立体角$d\Omega$内的分子数为 $nf(v)dv\cdot\frac{1}{4\pi}\sin\theta d\theta d\varphi$。

在dt时间内容器中能与dA碰撞的分子必定处在底为dA、高为$v\cos\theta dt$的斜柱体内，斜柱体体积为$v\cos\theta\,dtdA$。因此在dt时间内，容器中速率在v与$v+dv$之间、方向在$d\Omega$内、能与dA相碰的分子数为

$$nf(v)\,dv\cdot\frac{1}{4\pi}\sin\theta d\theta d\varphi\cdot v\cos\theta dtdA。$$

这些分子与dA碰后的动量改变为

$$2mv\cos\theta\cdot nf(v)\,dv\cdot\frac{1}{4\pi}\sin\theta d\theta d\varphi\cdot v\cos\theta dtdA。$$

在dt内与dA碰撞的全部分子的动量改变为ΔM，即

$$\Delta M=\frac{1}{2\pi}mn\,dtdA\cdot$$
$$\cdot\int_0^\infty v^2f(v)dv\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi$$
$$=\frac{1}{3}mn\,\overline{v^2}dtdA。$$

最后得到理想气体的压强为

$$P=\frac{\Delta M}{dtdA}=\frac{1}{3}mn\overline{v^2}=\frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_K}.$$

11.设有某种粒子，动能同动量的关系是$\varepsilon=\alpha P^l$，今有N个这种粒子组成的理想气体，其平衡分布函数为

$$dW=4\pi Vf(P)P^2dP,$$

式中$f(P)$为任何函数。试求气体压强与单位体积的能量的普遍关系式。

解 该理想气体的平均能量

$$E=N\overline{\varepsilon}=4\pi NV\int_0^\infty \varepsilon f(P)\,P^2dP.$$

气体的压强P是分子碰撞器壁产生的。取x轴垂直器壁面元，则有

$$P=\int 2mv_x^2dn$$

$$=\int 2mv_x^2\cdot ndW.$$

而 $$dW=4\pi Vf(P)P^2dP,$$

换成球坐标表示，则有

$$dW=Vf(P)P^2\sin\theta d\theta d\varphi dP.$$

又 $$2mv_x^2=2P\cos\theta\cdot v\cos\theta.$$

故 $$P=2Vn\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2}P^3vf(P)dP\cos^2\theta\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$=\frac{4\pi}{3}Vn\int_0^\infty P^3vf(P)\,dP.$$

又因 $v=\partial\varepsilon/\partial P$，$\varepsilon=\alpha P^l$，所以

$$P=\frac{4\pi}{3}Vnl\int_0^\infty\varepsilon f(P)\,P^2dP=\frac{l}{3}u.$$

12.试计算从薄器壁上的一个细孔泄流出来的分子的平均能量．为什么它不等于容器内分子的平均平动能$\frac{3}{2}kT$?

解 设容器内分子数密度为n，器壁上细孔的面积为dA，取x轴垂直dA(图8—3)。

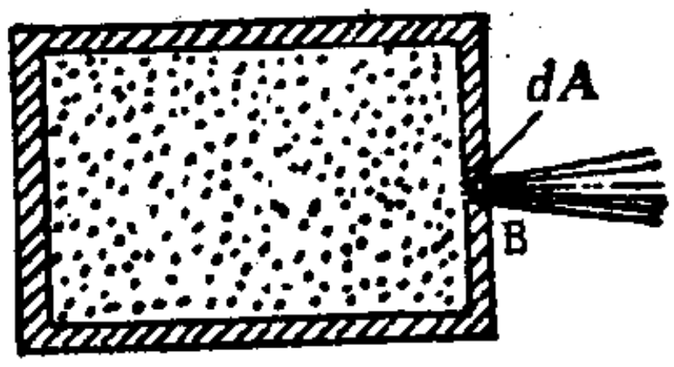


图8—3

i.计算速率处于v与$v+dv$之间的分子在dt时间内能与dA相碰的数目。因为单位体积内处于dv、$d\theta$、$d\varphi$内的分子数为

$$n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2\sin\theta dvd\theta d\varphi$$

$$=nf(v)\ dv\cdot\frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi}.$$

dt时间内能与dA相碰的速率在v与$v+dv$之间的分子数是

$$dN=nf(v)\,vdv\cdot\frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi dtdA$$

$$=\frac{1}{4}nf(v)vdvdtdA,$$

式中$f(v)$为麦氏速率分布函数。

ii.计算在细孔B处泄出、速率在v与$v+dv$之间的分子的几率。在dt时间内能与dA相碰的分子总数是

$$N=\frac{1}{4}n\bar{v}\,dtdA,\quad \bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

因此能从细孔B处泄出、速率在v与$v+dv$之间的分子的几率应是

$$dW_B=\frac{dN}{N}=f(v)\frac{v}{\bar{v}}dv$$

$$= 2\left(\frac{m}{2kT}\right)^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv.$$

能从细孔中泄出的分子的速率分布函数是

$$f_B(v) = 2\left(\frac{m}{2kT}\right)^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3.$$

iii. 从细孔中泄出的分子的平均能量：

$$\bar{\varepsilon}_B = \int_0^\infty \frac{1}{2} m v^2 dW_B = m\left(\frac{m}{2kT}\right)^2 \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^5 dv$$

$$= 2kT.$$

iv. 为什么$\bar{\varepsilon}_B > \frac{3}{2}kT$？比较以下两个分布即可得知。

在容器中：

$$dW = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv,$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT.$$

在细孔处：

$$dW_B = 4\pi \frac{v^3}{\bar{v}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv,$$

$$\bar{\varepsilon}_B = 2kT.$$

可见，当$v > \bar{v}$时，碰在细孔处的几率大于容器中给出的几率；当$v < \bar{v}$时，碰在细孔处的几率小于容器中给出的几率。所以在细孔处泄出的分子的平均能量要大些。

13. 由炽热灯丝所发射出的电子，形成密度为n的气体，这些电子通过一系列狭缝而形成定向的射线束，其截面积为

$1cm^2$，射线束通过一个电压为V的减速电场，这个电场使部分电子停止下来。试求单位时间内能通过这个减速电场的电子数。

解 由上题可知，单位时间内能通过单位面积的狭缝、速率介于v与$v+dv$之间的电子数目为

$$d\Gamma = \frac{1}{4}nf(v)vdv.$$

能够通过减速电场的电子数目为

$$\Gamma = \int_{v_0}^{\infty} d\Gamma$$

式中v_0由下列公式决定

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = eV.$$

最后可以得到

$$\Gamma = n\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_{v_0}^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^3dv$$

$$= n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\left(\frac{eV}{kT}+1\right)e^{-\frac{eV}{kT}}.$$

14. 在圆柱形的汽缸内，气体进行可逆的绝热膨胀，假设活塞移动的速度u比气体分子的平均速度小得多.试证明与活塞碰撞的所有分子弹回后所损失的动能恰等于气体膨胀所作的功。这是符合能量守恒定律的。

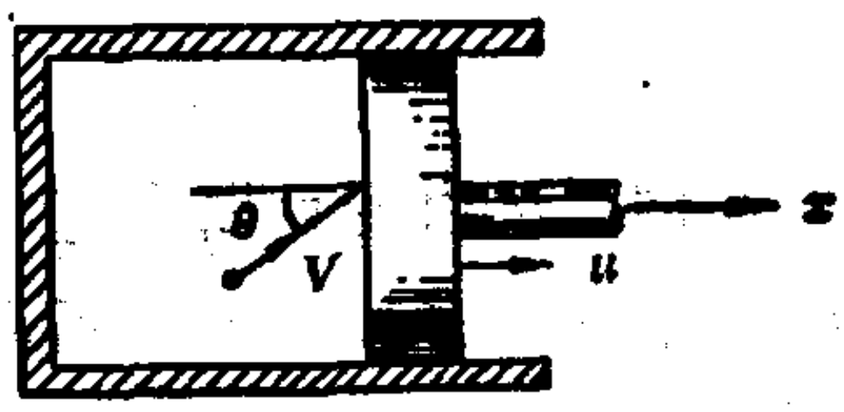


图8—4

解 如图8—4所示。分子碰撞活塞以前，沿x轴的速度分量是$v\cos\theta$，θ是v与x轴的夹角。碰撞以后，其速度分量是$v'\cos\theta'$，它等于$v\cos\theta-2u$。因此速度v的一个分子碰撞活塞一次所损失的动能：

$$\Delta u_1 = \frac{1}{2}m(v'\cos\theta')^2 - \frac{1}{2}m(v\cos\theta)^2$$

$$\approx -2mu v\cos\theta.$$

单位体积内处于v与$v+dv$之间的分子数为

$$nf(v)dv = 4\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2dv.$$

设活塞面积为A，在dt时间内速率在v与$v+dv$之间、方向在立体角$d\Omega$内、能与活塞相碰的分子数为

$$nf(v)dv \cdot v\cos\theta A dt \cdot \frac{d\Omega}{4\pi},$$

式中 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$.

这些分子所损失的动能为

$$dU = -nf(v)dv \cdot v\cos\theta A dt \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot 2muv\cos\theta.$$

考虑各个方向、各种速率的分子碰撞的结果，最后得到：

$$\Delta U = -\frac{mn}{2\pi}Audt\int_0^\infty f(v)v^2dv\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi$$

$$= -\frac{1}{3}mn\overline{v^2} \cdot Audt = -P \cdot \Delta V.$$

15. 试由麦克斯韦速率分布律导出理想气体分子按平动能的分布律。并找出分子平动能的最可几值、平均值及其相对涨落。

解 根据麦克斯韦速率分布，分子速率在v与$v+dv$之间的几率为

$$dW_v = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2dv.$$

因为平动能$\varepsilon = mv^2/2$，$d\varepsilon = mvdv$，因此分子平动能在ε与$\varepsilon + d\varepsilon$之间的几率为

$$dW_\varepsilon = f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon/kT}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon。$$

由　　$df(\varepsilon)/d\varepsilon = 0$，

得分子平动能的最可几值$\varepsilon_p = \frac{1}{2}kT$。

应该注意：$\varepsilon_p \neq \frac{1}{2}mv_p^2 = kT$，这表明在相等的动能间隔内比较，$\varepsilon = \frac{1}{2}kT$的分子数比率最大；而在相等的速率间隔内比较，$\varepsilon = kT$的分子数比率最大，两者并不矛盾。

为了求分子平动能的平均值，令$x = \varepsilon/kT$，$dx = d\varepsilon/kT$，则

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}(kT)^{5/2}\int_0^\infty e^{-x}x^{\frac{3}{2}}dx$$

$$= \frac{2kT}{\sqrt{\pi}} \cdot \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}kT。$$

分子平动能的方均值为

$$\overline{\varepsilon^2} = \int_0^\infty \varepsilon^2 f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT}\varepsilon^{5/2}d\varepsilon$$

$$= \frac{2(kT)^2}{\sqrt{\pi}} \cdot \Gamma\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{15}{4}(kT)^2。$$

因此分子平动能的涨落和相对涨落分别为

$$\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = \frac{3}{2}(kT)^2，$$

和　　$$\frac{\overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2}{\bar{\varepsilon}^2} = \frac{2}{3}。$$

上述结果表明，单个分子的动能可能和平均值 $\bar{\varepsilon}$ 偏差很大，即相对涨落不小。但是下面将证明：当分子数N很大时，整个气体能量的涨落是极微小的。理想气体的平均能量为：

$$\bar{E}=N\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}NkT,$$

$$\overline{(\Delta E)^2}=\overline{[\Delta(\Sigma\varepsilon)]^2}=\Sigma\overline{(\Delta\varepsilon)^2}=N\frac{3}{2}(kT)^2.$$

整个气体能量的相对涨落

$$\frac{\overline{(\Delta E)^2}}{\bar{E}^2}=\frac{2}{3N}.$$

16. 某气体的一个原子辐射出波长为λ_0的光，这原子相对于观察者以$v_.$的速率运动，由于多普勒效应，观察者观察到的波长为

$$\lambda=\lambda_0\left(1+\frac{v_.}{c}\right),$$

其中 c 为光速。如果原子的运动满足麦克斯韦速度分布律，试求该气体的辐射强度随波长的分布律。并求出多普勒宽度 $\sqrt{\overline{(\lambda-\lambda_0)^2}}$ 的表达式。

解 由于多普勒效应有

$$v_.=\frac{c}{\lambda_0}(\lambda-\lambda_0).$$

若一个原子发出的波长在λ与$\lambda+d\lambda$之间的光对辐射强度 I 的贡献为a；如果气体中处于$v_.$与$v_.+dv_.$的原子数为$n_{v_.}$，所发射的波长在λ与$\lambda+d\lambda$之间，则辐射强度随波长的分布是：

$$Id\lambda=an_{v_.}.$$

令N是气体中原子总数，则

$$n_{v_x}=N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}dv_x,$$

因此有

$$Id\lambda=aN\left(\frac{\mathrm{m}}{2\pi kT}\right)^{1/2}e^{-\frac{mc^2(\lambda-\lambda_0)^2}{2\lambda_0^2kT}}\frac{c}{\lambda_0}d\lambda$$

$$=I_0e^{-(\lambda-\lambda_0)^2/\delta^2}d\lambda,$$

式中$\delta=\left(\frac{2\lambda_0^2kT}{mc^2}\right)^{\frac{1}{2}}$，由此得

$$I=I_0e^{-(\lambda-\lambda_0)^2/\delta^2}.$$

可见 $\lambda=\lambda_0$ 时，$I=I_0$，辐射光强度极大；当 $\lambda=\lambda_0\pm\delta$ 时，$I=I_0/e$，辐射光强度减为e分之一。而且有

$$\overline{(\lambda-\lambda_0)^2}=\int_0^\infty(\lambda-\lambda_0)^2e^{-(\lambda-\lambda_0)^2/\delta^2}d\lambda\Big/\int_0^\infty e^{-(\lambda-\lambda_0)^2/\delta^2}d\lambda$$

$$=\delta^2/2=kT\lambda_0^2/mc^2,$$

故得多普勒宽度为

$$\sqrt{\overline{(\lambda-\lambda_0)^2}}=\delta/\sqrt{2}=(kT/mc^2)^{1/2}\lambda_0.$$

习　题

1.已知几率分布$\rho(x)dx=Ae^{-ax}dx$，x的变化范围是0到∞，试求

i. $\overline{x^n}$，

ii.x的均方涨落和相对涨落。

2.已知连续变量 x 的分布函数为

$$\begin{cases}f(x)=A(1-x^2), & -1\leqslant x\leqslant 1,\\ f(x)=0, & |x|>1.\end{cases}$$

i. 画出大致的$f(x)$—x的图形；

ii.计算归一化常数；

iii.计算 $\bar{x}$、$\bar{x^2}$。

3. 如果质点的位移x与时间t的关系为

$$x = 1 + \cos^2 \omega t .$$

试求：i.它的位置在x与$x+dx$之间的几率；

ii. $\bar{x}$、$\overline{x^2}$。

4. 已知泊松分布为

$$P(n) = \frac{(\bar{n})^n}{n!} e^{-\bar{n}} .$$

若$\frac{\Delta n}{n} = \frac{n - \bar{n}}{n} \ll 1$，试证明泊松分布可以化为高斯分布

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\bar{n}}} .$$

5. 考虑自旋为1的一个原子核（即自旋角动量为$\hbar$），那么沿给定方向的磁矩分量μ有三个可能值，即$+\mu_0$、0、$-\mu_0$；若原子核是椭球形的，其主轴倾向于与核所处结晶固体中的特定方向平行。这时，$\mu=\mu_0$的几率为p，$\mu=-\mu_0$。的几率也是p，$\mu=0$的几率为$1-2p$，试求：

i. $\bar{\mu}$和$\bar{\mu^2}$；

ii. $\overline{(\Delta\mu)^2}$；

iii.若该固体由N个原子核组成，核间的相互作用可以

忽略，用M表示这些核的总磁矩沿特定方向的分量，试求$\overline{M}$和它的涨落。

6。试证明速率小于最可几速率的分子数占总分子数的比率与温度无关，并计算其数值。

7。试由麦克斯韦速度分布律证明分子速率的涨落为

$$\overline{(v-\bar{v})^2}=\frac{kT}{m}\left(3-\frac{8}{\pi}\right)。$$

8。应用麦克斯韦速度分布律，试求下列平均值：

$$\bar{v}_x,\quad \overline{v_x^2}\quad \overline{(v_x+bv_y)^2}。$$

9。试求垂直壁面的速度分量大于某一给定值v_0的分子，在单位时间内碰撞单位面积器壁的分子数。

10。试求：i.单位时间内来自与壁面法线夹角在θ与$\theta+d\theta$之间能碰在单位面积器壁上的分子数；ii。单位时间内碰单位面积器壁的分子数。

11。已知水与其上方的蒸汽平衡，水蒸汽可看为理想气体，并设凡打到水面上的分子都能反射。水温25℃相应的饱和气压为23.8mmHg，试计算单位时间内从液体单位表面积上蒸发出来的分子数。

12。从盛有气体的容器壁上的细孔中泄流出一束分子，试

求此束中粒子的平均速率和方均根速率。

13. 一容器被隔板分成两部分，其中气体的压强，分子数密度分别为P_1，n_1和P_2，n_2；两部分气体温度相同，都等于T；摩尔质量也相同，均为μ。试证明：如隔板上有一面积为A的小孔，则每秒通过小孔的气体质量为

$$M=\sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}}A(P_1-P_2)。$$

14. 假设分子与器壁的碰撞是非弹性碰撞，分子只能把能量的α部分传递给器壁，试证明气体分子在1秒内传递给$1cm^2$壁面的能量是

$$\alpha\frac{\pi nm}{2}\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{\frac{3}{2}}$$

15. 试求气体中分子平动能大于某值ε_0的分子数目。

16. 试求只能作二维运动的理想气体的压强公式。

17. 试求只能作二维运动的理想气体，其分子动能处于ε与$\varepsilon+d\varepsilon$之间的分子数目；并计算分子能量的平均值和方均值。

18. 试利用两个粒子相对运动的几率分布，证明气体分子的平均相对速率与平均速率的关系是

$$\bar{v}_{相}=\sqrt{2}\,\bar{v}。$$

19. 体积为V的薄壁容器，装有气体，温度保持恒定为T，气体通过面积为A的小孔泄漏，且外面压强足够低，试求气体

压强减低到一半所需的时间为

$$t = 4V\ln 2/A\,\bar{v}\,,$$

$\bar{v}$ 为气体分子平均速率。

20. 气体以恒定速度v_0沿 x 方向作整体运动，试求分子的平均平运能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}KT + \frac{1}{2}mv_0^2\,.$$

第九章　玻耳兹曼统计理论

提　要

玻耳兹曼统计常称为麦克斯韦—玻耳兹曼统计。它是讨论遵从经典力学规律的近独立粒子组成的孤立系统处于平衡态时，粒子数按能量的分布规律。

一、分布和系统微观态

设粒子的自由度为r，粒子在任一时刻的力学运动状态由r个广义坐标q_1，…，q_r和相应的r个广义动量p_1，…，p_r在该时刻的数值确定。μ空间(粒子相空间)就是用q_i，p_i（$i=1\cdots$，r）共$2r$个变量为直角坐标所构成的$2r$维空间。在μ空间中，一个代表点表示粒子在某时刻的力学运动状态。

为了表达μ空间中N个代表点的分布。可以把μ空间中N点出现的区域分为许多μ体元$\Delta\tau_i$（$i=1$，…，k），这些$\Delta\tau_i$很小，可以认为在$\Delta\tau_i$中各粒子的能量都近似相等。如果在各个$\Delta\tau_i$中的一套粒子数目$\{N_i\}$确定了，就是给定了一个分布。

当组成系统的N个粒子在某一时刻的力学运动状态都确定时，也就确定了系统在该时刻的微观态。因此当分布$\{N_i\}$给定后，由于没有确定是哪些粒子落在$\Delta\tau_i$内，若将不同μ体元中的两个粒子交换，虽然分布不变，但系统的状态不同，产生了不同的微观态。可见系统的每一个分布都可以由一系列的微观态去体现它。

二、等几率原理

对于处在平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观态出现的几率是相等的。这是统计物理学中的基本假设。

三、玻耳兹曼分布(亦称麦-玻分布)

(一) 麦-玻分布律：

由近独立粒子组成的孤立系统处于平衡态时，其粒子的最可几分布是：分布在能量为ε_i的$d\tau_i$中的粒子数为

$$n_i = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}\, d\tau_i = \frac{N}{z} e^{-\beta\varepsilon_i}\, d\tau_i,$$

式中 $N = \sum_i n_i$，为系统中的粒子数；z 为粒子配分函数；

$$\beta = 1/kT;\ d\tau_i = \prod_{i=1}^{r} dq_i dp_i.$$

分布在能量为ε_i的状态的平均粒子数

$$f = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} = \frac{N}{z} e^{-\beta\varepsilon_i}.$$

分布在能量为ε的$d\tau$中的粒子数比率，亦即一个粒子分布在能量为ε的$d\tau$中的几率是

$$dW = \frac{1}{z} e^{-\beta\varepsilon}\, d\tau.$$

(二) 配分函数：

配分函数是决定系统热力学函数的函数，具有特性函数的性质.

$$z = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i};$$

或者

$$z = \int\cdots\int e^{-\beta\varepsilon}\, dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r.$$

可见z是按粒子各个状态的贡献来取和的，其贡献大小由相对几率$e^{-\beta\varepsilon_i}$决定，因此常称它为“统计和”、“状态和”。

配分函数和热力学函数有下列关系：

自由能　$F=-\frac{N}{\beta}\ln z$；

内能　$U=N\bar{\varepsilon}=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z$；

熵　$S=Nk\left[\ln z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z\right]$；

压强　$P=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln z$。

四、玻耳兹曼关系式

一个分布的几率和它所含微观态数W成正比，因此称W为该分布的热力学几率。则玻耳兹曼关系为

$$S=k\ln W。$$

应当指出，大量粒子的系统在平衡态下，最可几分布的微观态数W非常接近全部可能的微观态数ΣW_i，因此上式中系统的熵与最可几分布所含的微观态数W相联系。

五、解题中应注意的问题

（一）要正确表达粒子的能量函数。如单原子分子的

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)。$$

又如双原子分子的(准弹性)

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+\frac{1}{2I}\left(p_\theta^2+\frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)+$$

$$+\left(\frac{p_r^2}{2\mu}+\frac{\mu\omega^2}{2}r^2\right),$$

式中第一项是质心的平动能，m 是分子质量；第二项是绕分子质心的转动能，I是其转动惯量；第三项是分子的振动能，折合质量 $\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$，$r$是原子间的距离。

（二）相体元 $d\tau=\prod^{r}dq_idp_i$，p_i 是指与广义坐标q_i共轭的广义动量。如单原子分子的

$$d\tau=dxdydzdp_xdp_ydp_z;$$

如直线转子用球坐标表示的

$$d\tau=d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi.$$

如果坐标与动量不是共轭的，则应用雅可比行列式进行变数变换。$d\tau$表达式中采用的q、p都要与能量函数中所采用的相一致，计算才方便。

（三）配分函数具有析因性质。即粒子配分函数可等于其平动、转动、振动三个配分函数相乘：

$$z=z_{平}\cdot z_{转}\cdot z_{振}.$$

（四）如无特殊声明，n_i 和粒子 i 的能量 ε_i 可以连续变化。玻耳兹曼分布虽不考虑粒子间相互作用的能量，但仍适用于有外场作用的情况。

（五）在处理有关麦-玻分布的问题时，由于其中的负指数函数收敛很快，实际上分布较窄。但在对一切可能的运动状态积分时，对动量大小的积分限取$0\rightarrow\infty$；对动量分量的积分限取$-\infty\rightarrow+\infty$，而对坐标的积分限则要根据容器等条件来具体考虑。

（六）麦-玻分布应用到某些量子系统时，其配分函数应采用下列形式：

$$z=\sum\omega_le^{-\beta\varepsilon_l};\ (\omega_l\text{为能级简并度})$$

或者 $$z=\int\cdots\int e^{-\beta\varepsilon}\frac{dq_1\cdots dq_r dp_1\cdots dp_r}{h^r}.$$

例　题

1. 试证质点在笛卡儿坐标系和极坐标系中的子相体元是相等的，即

$$dxdydzdp_xdp_ydp_z=drd\theta d\varphi dP_r dP_\theta dP_\varphi.$$

解　在笛卡儿坐标系中，质点的动能、动量分别为

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}(P_x^2+P_y^2+P_z^2);$$

$$P_x=\partial\varepsilon/\partial\dot{x}=m\dot{x},\quad P_y=m\dot{y},\quad P_z=m\dot{z}.$$

在极坐标系中

$$\varepsilon=\frac{m}{2}(\dot{r}^2+r^2\dot{\theta}^2+r^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}^2);$$

$$P_r=\partial\varepsilon/\partial\dot{r}=m\dot{r},$$

$$P_\theta=\partial\varepsilon/\partial\dot{\theta}=mr^2\dot{\theta},$$

$$P_\varphi=\partial\varepsilon/\partial\dot{\varphi}=mr^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}.$$

根据多重积分的变数变换法则，有

$$dxdydzdP_xdP_ydP_z=\frac{\partial(x,y,z,P_x,P_y,P_z)}{\partial(r,\theta,\varphi,P_r,P_\theta,P_\varphi)}\cdot drd\theta d\varphi dP_r dP_\theta dP_\varphi,$$

$$dxdydz=\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(r,\theta,\varphi)}drd\theta d\varphi,$$

$$dP_xdP_ydP_z=\frac{\partial(P_x,P_y,P_z)}{\partial(P_r,P_\theta,P_\varphi)}dP_r dP_\theta dP_\varphi.$$

从笛卡儿坐标到极坐标，坐标和动量的变换关系是：

$$x=r\sin\theta\cos\varphi,\quad y=r\sin\theta\sin\varphi,\quad z=r\cos\theta.$$

$$p_x=(\sin\theta\cos\varphi)p_r+\left(\frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\right)p_\theta-\left(\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\right)p_\varphi,$$

$$p_y=(\sin\theta\sin\varphi)p_r+\left(\frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\right)p_\theta+\left(\frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\right)p_\varphi,$$

$$p_z=\cos\theta p_r-\left(\frac{\sin\theta}{r}\right)p_\theta.$$

因为 $$\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(r,\theta,\varphi)}=r^2\sin\theta,\quad \frac{\partial(p_x,p_y,p_z)}{\partial(p_r,p_\theta,p_\varphi)}=\frac{1}{r^2\sin\theta},$$

故得 $$\frac{\partial(x,y,z,p_x,p_y,p_z)}{\partial(r,\theta,\varphi,p_r,p_\theta,p_\varphi)}=\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(r,\theta,\varphi)}\cdot\frac{\partial(p_x,p_y,p_z)}{\partial(p_r,p_\theta,p_\varphi)}=1.$$

2. 根据熵S和热力学几率W之间的关系

$$S=k\ln W,$$

计算理想气体在自由膨胀中熵的变化。

解 设系统中的分子数目为N，膨胀前的体积为V_1，膨胀后的体积为V_2。为了将热力学几率W用V_1、V_2表示，我们把V_1、V_2分成n_1、n_2个体积为v的小体元，即

$$n_1=\frac{V_1}{v},\qquad n_2=\frac{V_2}{v}.$$

膨胀前系统处于平衡态，分子按空间均匀分布。每个分子落在小体元v中的几率为v/V_1，N个分子落在小体元v中的个数为$N\frac{v}{V_1}$，共有n_1个小体元，因此膨胀前的热力学几率W_1是

$$W_1=\frac{N_1}{\prod_{i=1}^{n_1}N_i!}.$$

因为 $N_1=N_2=\cdots=N_i=Nv/V_1$，所以

$$W_1=\frac{N!}{\left[\left(N\frac{v}{V}\right)!\right]^{n_1}}=\frac{N!}{\left[\left(N\frac{v}{V}\right)!\right]^{V_1/v}}.$$

故膨胀前系统的熵为

$$S_1=k\ln W_1=k\left[\ln N!-\frac{V_1}{v}\ln\left(N\frac{v}{V_1}\right)!\right]$$

$$=k\left\{N\ln N-N-\frac{V_1}{v}\left[\frac{Nv}{V_1}\ln\frac{Nv}{V_1}-\frac{Nv}{V_1}\right]\right\}$$

$$=Nk\ln\frac{V_1}{v}.$$

膨胀后系统有n_2个小体元，其热力学几率为

$$W_2=\frac{N!}{\left[\left(N\frac{v}{V_2}\right)!\right]^{V_2/v}}.$$

膨胀后系统的熵为

$$S_2=k\ln W_2=Nk\ln\frac{V_2}{v}.$$

综上所述，理想气体自由膨胀后熵的变化是

$$S_2-S_1=Nk\left(\ln\frac{V_2}{v}-\ln\frac{V_1}{v}\right)$$

$$=Nk\ln\frac{V_2}{V_1}.$$

3．一高度为h、截面积为A的气柱，处于重力场中，试计算此气柱的内能和热容量。

解 气柱中分子的能量为

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+mgz.$$

玻耳兹曼分布的配分函数

$$z=\int\cdots\int e^{-\beta\left[\frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)+mgz\right]}dp_x dp_y dp_z dxdydz$$

$$=\left[\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2}dp_x\right]^3\cdot\int_0^h e^{-\beta mgz}dz\cdot\iint_A dxdy$$

$$=V(2\pi mkT)^{3/2}\frac{kT}{mgh}(1-e^{-mgh/kT}).$$

因此气柱的内能和热容量分别为

$$U=-N\frac{\partial\ln z}{\partial\beta}=-\frac{N}{z}\frac{\partial z}{\partial\beta}$$

$$=\frac{5}{2}NkT-Nmgh[e^{mgh/kT}-1]^{-1},$$

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{5}{2}Nk-\frac{N}{k}\left(\frac{mgh}{T}\right)^2\frac{e^{mgh/kT}}{(e^{mgh/kT}-1)^2}.$$

4. 应用玻耳兹曼分布计算双原子分子振动能量的平均值以及振动内能和熵.

解 双原子分子的振动能量是

$$\varepsilon^v=\frac{1}{2\mu}p^2+\frac{\mu\omega^2}{2}q^2.$$

双原子分子的振动配分函数是

$$z^v=\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{2\mu kT}p^2}dp\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{\mu\omega^2}{2kT}q^2}dq=\frac{2\pi kT}{\omega}.$$

分子处于dp、dq内的几率为

$$dW=\frac{1}{z^v}e^{-\beta\varepsilon^v}d\tau$$

$$=\frac{\omega}{2\pi kT}e^{-\beta\left(\frac{1}{2\mu}p^2+\frac{\mu\omega^2}{2}q^2\right)}dpdq.$$

又
$$\overline{p^2}=\frac{\omega}{2\pi kT}\int_{-\infty}^{\infty}p^2e^{-\frac{\beta}{2\mu}p^2}dp\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\beta\frac{\mu\omega^2}{2}q^2}dq=\mu kT,$$

$$\overline{q^2}=\frac{\omega}{2\pi kT}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{\beta}{2\mu}p^2}dp\int_{-\infty}^{\infty}q^2e^{-\beta\frac{\mu\omega^2}{2}q^2}dq$$

$$=kT/\mu\omega^2.$$

这样，双原子分子振动的平均能量为：

$$\overline{\varepsilon^v}=\frac{1}{2\mu}\overline{p^2}+\frac{\mu\omega^2}{2}\overline{q^2}=kT.$$

系统振动的内能和熵分别为

$$U^v=N\overline{\varepsilon^v}=NkT,$$

$$S^v=k(N\ln z^v+\beta U^v)=Nk\left(\ln\frac{2\pi kT}{\omega}+1\right).$$

5. 对于理想气体有 $PV=\frac{2}{3}E_k$，E_k 为气体的平动动能，试应用玻耳兹曼分布导出理想气体的压强公式。

解 先求气体的平动动能E_k，将气体分子的能量写成

$$\varepsilon=\varepsilon^t+\varepsilon^i,$$

ε^i是除分子平动能ε^t以外的其它能量。因此有

$$dW=\frac{1}{z}e^{-\beta\varepsilon}d\tau=\frac{1}{z}e^{-\beta(\varepsilon^t+\varepsilon^i)}d\tau^td\tau^i.$$

分子的平均平动动能

$$\overline{\varepsilon^t}=\frac{1}{z}\int\varepsilon^te^{-\beta(\varepsilon^t+\varepsilon^i)}d\tau^td\tau^i$$

$$=\frac{\int\varepsilon^te^{-\beta\varepsilon^t}d\tau^t\int e^{-\beta\varepsilon^i}d\tau^i}{\int e^{-\beta\varepsilon^t}d\tau^t\int e^{-\beta\varepsilon^i}d\tau^i}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\int e^{-\beta\varepsilon'}d\tau' = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z'.$$

而气体分子的平动配分函数：

$$z' = \int e^{-\beta\varepsilon'}d\tau' = \int\cdots\int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x'^2+p_y'^2+p_z'^2)}\,dp_x dp_y dp_z dx dy dz$$

$$= V(2\pi mkT)^{3/2}.$$

故得气体的平动动能

$$E_k = N\overline{\varepsilon'} = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z' = \frac{3}{2}NkT.$$

代入题给等式即得气体压强公式：

$$P = nkT.$$

6. 表面活性物质的分子在液面上作二维自由运动，可视为一种二维的理想气体，试由玻耳兹曼分布导出其速度分布和速率分布。

解 根据玻耳兹曼分布，有

$$dN_\tau = \frac{N}{z}e^{-\beta\varepsilon}d\tau,$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2).$$

因为

$$z = \int_{-\infty}^{\infty}\int e^{-\beta\frac{1}{2m}(p_x'^2+p_y'^2)}\,dp_x dp_y \int_A dx dy$$

$$= A(2\pi mkT),$$

所以

$$dN_\tau = \frac{N}{A(2\pi mkT)}e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2)}\,dp_x dp_y dx dy.$$

处于v_x与v_x+dv_x、v_y与v_y+dv_y间隔内的分子数目为

$$dN_{v_x v_y} = \frac{N}{A}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2)}\,dv_x dv_y \iint_A dxdy.$$

因此二维理想气体分子的速度分布

$$dN = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2)}\,dv_x dv_y,$$

其速率分布的表达式为

$$dN_v = 2\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v\,dv.$$

7. 试根据玻耳兹曼分布求出刚性双原子分子按转动角速度的分布律以及转动能的平均值。

解 在一定的原子间距下，双原子分子的转动动能是

$$\varepsilon' = \frac{I\omega_1^2}{2} + \frac{I\omega_2^2}{2} = \frac{M_1^2}{2I} + \frac{M_2^2}{2I},$$

式中ω_1，ω_2为分子的角速度，M_1，M_2为动量矩，分子的转动惯量I是

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}a^2,$$

a是原子间矩，m_1，m_2是原子质量。

根据玻耳兹曼分布，有

$$dN = \frac{N}{z^r}e^{-\beta\varepsilon^r}d\tau^r.$$

取$d\tau^r = dM_1 dM_2 d\tau'$，上式可以写成

$$dN = \frac{N}{z^r}e^{-\frac{1}{2IkT}(M_1^2+M_2^2)}dM_1 dM_2 d\tau'.$$

分子的动量矩分布在M_1—M_1+dM_1、M_2—M_2+dM_2间隔内的数目为

$$dN_{M_1M_2}=\frac{Ne^{-\frac{1}{2IkT}(M_1^2+M_2^2)}dM_1dM_2\int d\tau'}{\iint_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{2IkT}(M_1^2+M_2^2)}dM_1dM_2\int d\tau'}$$

$$=\frac{N}{2\pi IkT}e^{-\frac{1}{2IkT}(M_1^2+M_2^2)}dM_1dM_2.$$

因此刚性双原子分子按角速度的分布律的表达式是

$$dN_{\omega_1\omega_2}=N\left(\frac{I}{2\pi kT}\right)e^{-\frac{I}{2kT}(\omega_1^2+\omega_2^2)}d\omega_1d\omega_2,$$

或者刚性双原子分子的角速度分布在ω_1—$\omega_1+d\omega_1$、ω_2—$\omega_2+d\omega_2$内的几率为

$$dW=\left(\frac{I}{2\pi kT}\right)e^{-\frac{I}{2kT}(\omega_1^2+\omega_2^2)}d\omega_1d\omega_2.$$

因为分子的平均转动能

$$\overline{\varepsilon^r}=\frac{1}{2}I\overline{\omega_1^2}+\frac{1}{2}I\overline{\omega_2^2},$$

而 $$\overline{\omega_1^2}=\frac{I}{2\pi kT}\int_{-\infty}^{\infty}\omega_1^2e^{-\frac{I}{2kT}\omega_1^2}d\omega_1\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{I}{2kT}\omega_2^2}d\omega_2=kT/I,$$

同样 $$\overline{\omega_2^2}=kT/I,$$

所以 $$\overline{\varepsilon^r}=kT.$$

这是符合能量均分定理的。

8。多原子分子的转动坐标为三个欧勒角φ、θ、ψ，相应的广义动量为P_φ、P_θ、P_ψ，它们可以表为：

$$\begin{cases}P_\varphi=A\omega_x\sin\theta\sin\psi+B\omega_y\sin\theta\cos\psi+C\omega_z\cos\theta,\\P_\theta=A\omega_x\cos\psi-B\omega_y\sin\psi,\\P_\psi=C\omega_z,\end{cases}$$

其中A、B、C是三个主转动惯量，ω_x、ω_y、ω_z是转动角速度。分子的转动能为

$$\varepsilon^r=\frac{1}{2}(A\omega_x^2+B\omega_y^2+C\omega_z^2)。$$

试求气体分子按角速度的分布，并计算其转动配分函数和转动能量的平均值。

解 先求刚性转子的配分函数。

由P_φ、P_θ、P_ψ三式可以得到：

$$\begin{cases}P_A=A\omega_x=\cos\psi\cdot P_\theta+\dfrac{\sin\psi}{\sin\theta}(P_\varphi-\cos\theta\cdot P_\psi),\\ P_B=B\omega_y=\sin\psi\cdot P_\theta-\dfrac{\cos\psi}{\sin\theta}(P_\varphi-\cos\theta\cdot P_\psi),\\ P_C=C\omega_z=P_\psi。\end{cases}$$

又
$$\varepsilon'=\frac{1}{2}\left(\frac{P_A^2}{A}+\frac{P_B^2}{B}+\frac{P_C^2}{C}\right)。$$

故其配分函数为：

$$z=\int\cdots\int e^{-\varepsilon^r/kT}dP_\varphi dP_\theta dP_\psi d\varphi d\theta d\psi$$

$$=\int\cdots\int e^{-\left(\frac{P_A^2}{A}+\frac{P_B^2}{B}+\frac{P_C^2}{C}\right)/2kT}dP_\varphi dP_\theta dP_\psi d\varphi d\theta d\psi。$$

而
$$dP_AdP_BdP_C=\frac{\partial(P_A、P_B、P_C)}{\partial(P_\varphi、P_\theta、P_\psi)}dP_\varphi dP_\theta dP_\psi,$$

$$J=\frac{\partial(P_A、P_B、P_C)}{\partial(P_\varphi、P_\theta、P_\psi)}=\begin{vmatrix}\dfrac{\sin\psi}{\sin\theta} & \cos\psi & -\dfrac{\sin\psi\cos\theta}{\sin\theta}\\ -\dfrac{\cos\psi}{\cos\theta} & \sin\psi & \dfrac{\cos\psi\cos\theta}{\sin\theta}\\ 0 & 0 & 1\end{vmatrix}$$

$$=1/\sin\theta。$$

于是可以求得：

$$z=\int\cdots\int e^{-\left(\frac{P_A^2}{A}+\frac{P_B^2}{B}+\frac{P_C^2}{C}\right)/2kT}\sin\theta dP_AdP_BdP_Cd\varphi d\theta d\psi$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_A^2}{2AkT}} dP_A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_B^2}{2BkT}} dP_B \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_C^2}{2CkT}} dP_C$$

$$\cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin\theta d\varphi d\theta d\psi$$

$$= \sqrt{\pi} (8\pi^2 kT)^{3/2} (ABC)^{1/2} .$$

再求气体分子按角速度的分布。根据玻耳兹曼分布，有

$$dN_r = \frac{N}{z} e^{-\beta\varepsilon^r} d\tau = \frac{N}{\sqrt{\pi}(8\pi^2 kT)^{3/2}(ABC)^{1/2}}$$

$$\cdot e^{-(\frac{p_A^2}{A}+\frac{p_B^2}{B}+\frac{p_C^2}{C})/2kT} \sin\theta dP_A dP_B dP_C d\varphi d\theta d\psi$$

将上式对φ、θ、ψ积分，得

$$dN_p = \frac{N}{(2\pi kT)^{3/2}(ABC)^{1/2}} e^{-(\frac{p_A^2}{A}+\frac{p_B^2}{B}+\frac{p_C^2}{C})/2kT}$$

$$\cdot dP_A dP_B dP_C .$$

故得气体分子按角速度分布的表达式：

$$dN = N\frac{(ABC)^{1/2}}{(2\pi kT)^{3/2}} e^{-\frac{1}{2kT}(A\omega_x^2 + B\omega_y^2 + C\omega_z^2)} d\omega_x d\omega_y d\omega_z .$$

再求得气体分子的平均转动能量为

$$\overline{\varepsilon^r} = kT^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} = \frac{3}{2} kT .$$

9. 试由麦—玻分布推导等温气压公式。

解 在重力场中质点的能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + mgz .$$

考虑截面积为A的直立气柱。根据麦-玻分布，

$$dN_r = \frac{N}{z} e^{-\beta\varepsilon^r} d\tau$$

$$= \frac{Ne^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)-\frac{mgz}{kT}}dP_xdP_ydP_zdxdydz}{\iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}dP_xdP_ydP_z\int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}}dz\iint_A dxdy}.$$

再将上式的分子部分对x, y, P_x, P_y, P_z积分，可得分布在截面积为A、高 为z—$z+dz$内具有一切可能动量的粒子数为

$$dN=\frac{Ne^{-mgz/kT}dz}{\int_0^{\infty}e^{-mgz/kT}dz}=N\frac{mg}{kT}e^{-\frac{mgz}{kT}}dz.$$

因此在重力场中气体密度按高度的分布是

$$n=\frac{dN}{Adz}=\frac{Nmg}{AkT}e^{-mgz/kT}=n_0e^{-mgz/kT}.$$

故等温气压公式为

$$P=nkT=P_0e^{-mgz/kT},$$

式中 $P_0=Nmg/A$，这表明地面上的压强P_0等于单位面积上所承受的气体分子的总重量.

10. 离心机中的气体分子受到一径向惯性离心力 $mr\omega^2$ 作用，m 为分子质量，ω为离心机的角速度，试将气体密度表为半径r的函数.

解 在离心机中，惯性离心力是保守力，分子处于保守力场中，可以认为分子具有惯性离心势能 $-\frac{1}{2}mr^2\omega^2$.

在r 处气体分子的数密度 $n(r)$， 按照上题所讨论的结果，可以表为

$$n(r)=n_0e^{-(\frac{1}{2}mr^2\omega^2)}=n_0e^{\frac{mr^2\omega^2}{2kT}}.$$

离心机中气体分子总数为

$$N=\int_0^r n(r)2\pi rl\,dr,$$

式中l为机中气柱的高度。将$n(r)$代入上式积分，可得

$$N=\int_0^R 2\pi lr\,e^{\frac{m\gamma^2\omega^2}{2kT}}dr=\frac{n_0 2\pi lkT}{m\omega^2}\left(e^{\frac{mR^2\omega^2}{2kT}}-1\right).$$

因此 $$n_0=\frac{Nm\omega^2}{2\pi kTl}\left[e^{mR^2\omega^2/2kT}-1\right]^{-1}.$$

故得离心机中气体分子数密度的表达式为

$$n(r)=\frac{Nm\omega^2}{2\pi kTl}\cdot\frac{e^{m\omega^2\gamma^2/2kT}}{\left[e^{mR^2\omega^2/2kT}-1\right]}.$$

可见气体分子数密度n随r的增大而增加。

11. 通过测量被电弧炬加热的氮的光谱线的相对强度，得到各种受激分子数目相对基态的分布为：

能级	0	1	2	3
N_n/N_0	1.000	0.261	0.069	0.018

证明在火焰中的氮气处于热力学平衡态，并计算其温度（已知$\Theta_0=h\nu/k=3350K$）。

解 要证明氮气处于平衡态，只需证明上述比例与玻耳兹曼分布是一致的。这分布可以表为

$$N_n=N_0e^{-n\,h\nu/kT}.$$

故有 $$\ln\frac{N_n}{N_0}=-n\frac{h\nu}{kT}.$$

由于$h\nu/kT$是个定值，若 $\ln\frac{N_n}{N_0}$按$\frac{h\nu}{kT}$的整数倍变化，则该题得证。

$n=1$, $\ln0.261=-1.34$,

$n=2$, $\ln0.069=-2.674\approx-2\times1.34$,

$n=3$，$\ln 0.018=-4.02\approx-3\times1.34$。

可见　　$h\nu/kT=1.34$。

因为　$\Theta_0=h\nu/k=3350\mathrm{K}$，故得

$$T=\frac{h\nu}{k}\cdot\frac{1}{1.34}=\frac{3350}{1.34}=2500\mathrm{K}。$$

12. 假设双原子分子在平衡位置附近作简谐振动，试证明分子的平均线度等于平衡时原子的间距。

解　设平衡时原子的间距为 a，在简谐振动的近似下，分子的平均线度 $l=a+\overline{q}$，而

$$\overline{q}=\int_{-\infty}^{\infty}qe^{-\frac{\mu\omega^2}{2kT}q^2}dq\Big/\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{\mu\omega^2}{2kT}q^2}dq=0。$$

这就是说，分子的平均线度等于平衡下原子的间距。可见，作简谐振动的分子不会发生热膨胀，这一结论对晶体也适用。因此，晶体的热膨胀以及分子线度的增加，都是由于热振动简谐性的破坏所造成的。

讨论：设分子线度偏离平衡长度时，其作用力 f 为

$$f=-cq+3aq^2,$$

式中 q 为长度的增量。在统计平衡下，平均力等于零，即

$$\overline{f}=-c\,\overline{q}+3a\overline{q^2}=0。$$

由此得　$\overline{q}=3a\overline{q^2}/c$。

同时，$\overline{q^2}$ 这个微小的量可在简谐振动的近似条件（$f\approx-cq$）下算出为

$$\overline{q^2}=kT/c。$$

由此得

$$\overline{q} = 3akT/c^2 .$$

于是分子的线度

$$l = a + \overline{q} = a(1 + 3kT/c^2) .$$

因此，线膨胀系数

$$\beta = 3k/c^2 .$$

在上述近似条件下，线膨胀系数与温度无关。

13. 假设双原子分子作非简谐振动，振动能量的经典表达式为

$$\varepsilon^v = \frac{1}{2\mu}p^2 + \frac{c}{2}q^2 - aq^3 + bq^4 ,$$

式中最后两项是非简谐的修正项，其数值远小于前两项。试证明其振动内能和振动热容量分别为：

$$U^v = NkT + N(kT)^2\delta ,$$

$$C^v = Nk + 2Nk^2T\delta ,$$

其中 $$\delta = \frac{15}{2}\cdot\frac{a^2}{c^3} - \frac{3b}{c^2} .$$

解 求分子振动的配分函数Z^v：

由 $$\varepsilon^v = \frac{1}{2\mu}p^2 + \frac{c}{2}q^2 - aq^3 + bq^4 ,$$

得 $$z^v = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2\mu kT}p^2}dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{c}{2}q^2 - aq^3 + bq^4\right)}dq$$

$$= (2\pi\mu kT)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{c}{2kT}q^2} e^{\frac{a}{kT}q^3} e^{-\frac{b}{kT}q^4}dq .$$

按级数展开，得

$$e^{\frac{a}{kT}q^3} = 1 + \frac{a}{kT}q^3 + \frac{a^2}{2(kT)^2}q^6 + \cdots ,$$

$$e^{-\frac{b}{kT}q^4}=1-\frac{b}{kT}q^4-\cdots.$$

上二式相乘，有

$$e^{\frac{a}{kT}q^3}\cdot e^{-\frac{b}{kT}q^4}=1+\frac{a}{kT}q^3-\frac{b}{kT}q^4+\frac{a^2}{2(kT)^2}q^6\cdots.$$

代入Z^v中并逐项积分得

$$z^v\doteq(2\pi\mu kT)^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{cq^2}{2kT}}\left[1+\frac{a}{kT}q^3-\frac{b}{kT}q^4+\right.$$

$$\left.+\frac{a^2}{2(kT)^2}q^6\right]dq$$

$$\doteq\frac{2\pi kT}{\omega}\left(1-\frac{3bkT}{c^2}+\frac{15}{2}\cdot\frac{a^2kT}{c^3}\right),$$

式中$c=\mu\omega^2$.

因此，振动内能和热容量分别是：

$$U^v=NkT^2\partial\ln z^v/\partial T=NkT+N(kT)^2\delta,$$

$$C^v=(\partial U^v/\partial T)_V=Nk+2Nk^2T\delta,$$

式中 $$\delta=\frac{15}{2}\cdot\frac{a^2}{c^3}-\frac{3b}{c^2}.$$

由此可知，热容量的改正项与温度成正比。在高温下，其值很大。

14. 服从玻耳兹曼分布的某理想气体，粒子的能量与动量关系为 $\varepsilon=cp$，c为光速，气体体积为V，试求此气体的热容量C_V.

解 粒子在ε与$\varepsilon+d\varepsilon$之间的相体积为

$$d\tau=\iiint_V dxdydz\cdot 4\pi p^2dp=\frac{4\pi V}{c^3}\varepsilon^2d\varepsilon.$$

粒子的配分函数为

$$z=\int e^{-\beta\varepsilon}\,d\tau=8\pi V/\beta^3c^3\,.$$

所以 $$U=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z=3N/\beta=3NkT,$$

$$C_V=3Nk.$$

根据玻耳兹曼分布 $dW=\frac{1}{2}e^{-\beta\varepsilon}\,d\tau$，粒子能量分布在 ε 与 $\varepsilon+d\varepsilon$之间的几率为

$$dW(\varepsilon)=\frac{1}{2(kT)^3}e^{-\beta\varepsilon}\,\varepsilon^2d\varepsilon.$$

15. 一维线性谐振子，能谱为 $\varepsilon_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$，$n=0,1,\cdots$，且系统的温度足够低 $(h\nu\gg kT)$.

i.求振子处于第一激发态与基态的几率之比；

ii.若振子仅占据第一激发态与基态，试计算其平均能量.

解 i. 一维振子服从玻耳兹曼分布，

因 $$\varepsilon_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu.\qquad(n=0.1\cdots).$$

故几率表达式为

$$W(\varepsilon_n)=\frac{1}{z}e^{-\beta\varepsilon n}=\frac{1}{z}e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu/kT}.$$

因此，$n=0$(基态)时，$W(\varepsilon_0)=\frac{1}{z}e^{-h\nu/2kT}$.

$n=1$(第一激发态)时，$W(\varepsilon_1)=\frac{1}{z}e^{-3h\nu/2kT}$.

故得 $$\frac{W(\varepsilon_1)}{W(\varepsilon_0)}=e^{-h\nu/kT}.$$

ii. 平均能量：

$$\overline{\varepsilon}=\frac{\sum_{n=0}^{1}\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{1}e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu/kT}}$$

$$=\frac{1+3e^{-h\nu/kT}}{1+e^{-h\nu/kT}}\cdot\frac{1}{2}h\nu.$$

16. 由单原子分子组成的顺磁气体，每单位体积有N_0个原子，当温度不太高时可看成每个原子都处于基态，其固有磁矩在外磁场H中只能取平行和反平行于H的两种取向，气体服从玻耳兹曼统计，试计算：

i. 一个原子处于μ与H平行状态的几率；

ii. 一个原子处于μ与H反平行状态的几率；

iii. 一个原子的平均磁矩$\overline{\mu}_H$；

iv. 写出气体的磁化强度。并讨论$\mu H\ll kT$和$\mu H\gg kT$两种极限情况。

解 每个原子有两个可能的状态：(+)态表示与H平行的状态；(一)态表示与H反平行的状态。

i. 一个原子处于μ与H的平行的状态时，原子磁矩平行于H，$\mu_H=\mu$，相应的能量为$\varepsilon_+=-\mu H$。原子处于这个状态的几率

$$W_+=\frac{1}{z}e^{-\beta\varepsilon_+}=\frac{1}{z}e^{\beta\mu H}.$$

这是较低能量的状态。

ii. 一个原子处于μ与H反平行的状态时，则$\mu_H=-\mu$，$\varepsilon_-=+\mu H$，其几率

$$W_- = \frac{1}{z} e^{-\beta\mu H}.$$

这是较高能量的状态。因为$\mu>0$，可见原子磁矩与外场方向一致的几率较大，$W_+ > W_-$。式中的配分函数：$z = e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}$。

iii. 原子的平均磁 矩$\overline{\mu}_H$一定指向外场H的方向。

$$\overline{\mu}_H = \frac{\mu W_+ + (-\mu) W_-}{W_+ + W_-} = \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right).$$

iv. 气体的磁化强度即每单位体积的平均磁矩。

$$M_0 = N_0 \overline{\mu}_H = N_0 \mu \tanh(\mu H / kT).$$

讨论： 当$\mu H/kT \ll 1$时，$\tanh\frac{\mu H}{kT} \approx \frac{\mu H}{kT}$，

故有 $$\overline{\mu}_H = \frac{\mu^2 H}{kT};$$

$$M_0 = \chi_m H = \frac{N_0 \mu^2}{kT} H.$$

磁化率$\chi_m \propto T^{-1}$，这称为居里定律。

在温度很高时，μ平行于和反平行于H的几率几乎相等，故有$\overline{\mu}_H \approx 0$，$M_0 \approx 0$。

当$\mu H/kT \gg 1$时，$\tanh\frac{\mu H}{kT} \approx 1$，得

$$\overline{\mu}_H = \mu, \quad M_0 \approx N_0 \mu.$$

这表明温度很低时，μ平行于H的几率远大于它反平行于H的几率。这时磁化强度与H无关，显示物质已达到饱和磁化的程度。

17. 设一个双原子分子具有电偶极矩$\mathbf{P}_0$，则在电场$\mathbf{E}$ 中的转动能量的经典表达式为

$$\varepsilon^r = \frac{1}{2I}\left(P_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} P_\varphi^2 \right) - P_0 E\cos\theta,$$

其中θ为电偶极矩 $\mathbf{P}_0$ 与电场 $\mathbf{E}$ 的夹角。试计算其转动配分函数 $\mathbf{Z}^r$，并导出电极化强度$\mathscr{P}$为

$$\mathscr{P} = n\overline{P_0\cos\theta} = nP_0\left(\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x}\right),$$

其中$x = P_0E/kT$，n为单位体积的分子数。当$x \ll 1$时，则有

$$\mathscr{P} = \chi_e E,\quad \chi_e = nP_0^2/3kT.$$

解 i。由分子的转动配分函数

$$\varepsilon^r = (P_\theta^2 + P_\varphi^2/\sin^2\theta)/2I - P_0E\cos\theta,$$

得

$$z^r = \int \exp\left[-\frac{1}{2IkT}\left(P_\theta^2 + \frac{P_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{P_0E}{kT}\cos\theta \right] dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_\theta^2}{2IkT}} dp_\theta \int_0^\pi e^{\frac{p_0E}{kT}\cos\theta} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_\varphi^2}{2IkT\sin^2\theta}} dp_\varphi \right] d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= 4\pi^2 IkT\int_0^\pi e^{x\cos\theta}\sin\theta d\theta$$

$$= -4\pi^2 IkT\int_1^{-1} e^{x\cos\theta} d\cos\theta$$

$$= 8\pi^2 IkT(\sinh x)/x.$$

ii。分子在电场方向的平均电偶极矩为 $\overline{P_0\cos\theta}$，单位体积的电偶极矩称为电极化强度，即

$$\mathscr{P} = n\overline{P_0\cos\theta} = \frac{n}{Z^r}\int P_0\cos\theta e^{-\varepsilon\beta^r} dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi$$

$$= \frac{nP_0}{2x\sinh x}\int_{-1}^{1} \cos\theta e^{x\cos\theta} d\cos\theta$$

$$= np_0[\coth x - (1/x)].$$

iii. 当$x = P_0E/kT \ll 1$时，有

$$\coth x \approx (1 + x^2/3)/x.$$

所以 $$\mathscr{P} = nP_0x/3 = nP_0^2E/3kT = \chi_eE,$$

式中χ_e为电极化率，E为电场强度。因此介电常数

$$\varepsilon = 1 + \chi_e = 1 + nP_0^2/3kT$$

这就是具有刚性电偶极矩的稀薄气体的介电常数与温度的关系。

18. 试证明对于遵从玻耳兹曼分布的系统，熵函数可表为

$$S = -Nk\sum_s P_s \ln P_s,$$

式中P_s是粒子处在量子态 s 的几率，$\sum_s$是对所有量子态取和。

解 因为 $$W = N!\prod_l \omega_l^{a_l}/\prod_l a_l!,$$

故有 $$\ln W = \ln N! + \sum_l a_l \ln\omega_l - \sum_l \ln a_l!$$

$$= N\ln N + \sum_l a_l \ln\omega_l - \sum_l a_l \ln a_l$$

$$= \sum_l a_l \ln N - \sum_l a_l \ln(a_l/\omega_l)$$

$$= -N\sum_l \omega_l \frac{(a_l/\omega_l)}{N} \ln\frac{(a_l/\omega_l)}{N},$$

式中 a_l/ω_l 是分布在能量为ε_l 的每一量子态上的平均粒子数，$(a_l/\omega_l)/N$是粒子处在能量为ε_l 的一个量子态上的几率。若将按能级求和换为按量子态求和，$\sum_l \omega_l \to \sum_s$，得

$$S \approx k\ln W = -Nk\sum_s P_s \ln P_s \text{。}$$

习　　题

1。平面极坐标和笛卡儿坐标的换算公式为

$x = r\cos\varphi$，　$y = r\sin\varphi$。

试导出：i. $dxdy = rdrd\varphi$，

ii. $dxdydp_r dp_\varphi = drd\varphi dp_r dp_\varphi$

2。1mol理想气体由体积V自由膨胀到$2V$，试求这气体自动收缩到体积V的几率。

3。试由玻耳兹曼分布推导气体分子在重力场中的速度分布规律。

4。试由麦-玻分布导出：处于热平衡状态的经典系统，粒子能量ε中的每一个平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}KT$。

5。试求位于地球表面上、高为h的垂直圆柱体中理想气体分子的平均势能。

6。试计算 1mol 单原子分子理想气体、在重力场中的内能、自由能和热容量。

7。设距地球表面相当高的范围内均为恒温($T=300$K)，由实验测出高空某处的CO_2密度为其在地面密度的0.02，试求

该处高度。

8．将N个理想气体分子盛入体积为V的容器（底面积A，高h）中，在重力场的作用下。试求：

i.气体分子密度按高度的分布律；

ii.在容器的上底处开面积为ΔA的小孔，求单位时间内通过小孔逸出的分子数。

9．试求转动的离心机中理想气体分子的平均势能。

10．用半径为R的离心机分离分子质量为m_1和m_2的混合气体，其角速度为ω，其分离系数定义为离心机转筒内壁和轴附近的单位体积中两种气体粒子数之比的比值，即

$$q=\left(\frac{n_1}{n_2}\right)_{r=R}\Big/\left(\frac{n_1}{n_2}\right)_{r=0}.$$

试求q的表达式，并解释为什么q随温度的降低而增加。

11．经典转子的能量为

$$\varepsilon^r=\frac{1}{2I}p_\theta^2+\frac{1}{2I\sin^2\theta}p_\varphi^2.$$

试计算其配分函数及转子系统的内能和热容量。

12．质量为m、倔强系数为f的一维谐振子的能量函数为

$$\varepsilon=p_x^2/2m+fx^2/2.$$

试求振子的配分函数及平均能量。

13．若经典的非谐振子的势能为

$$u(x)=cx^2-gx^3-fx^4.$$

试证明这种非谐振子贡献的热容量可近似写成

$$C_V\approx k\left\{1+\left(\frac{3f}{2c^2}+\frac{15g^2}{8c^3}\right)kT\right\}.$$

此处常数$g\ll c^{3/2}/(kT)^{1/2}$，$f\ll c^2/kT$。

14. 如果原子离开平衡位置，位移x后的势能为

$$u=u_0+\frac{1}{2}\alpha x^2-\frac{1}{3}\beta x^3,$$

试证其离开平衡位置的平均位移

$$\bar{x}=\frac{\beta}{\alpha^2}kT.$$

15. 设非谐振子遵从玻耳兹曼分布，振子的振动势能与位移x之间有下列关系：

$$u=\alpha x^2+\beta x^4.$$

求振子的平均势能。

16. 试证明由N个线谐振子组成的系统。在温度T时，能量等于或大于给定能量$\varepsilon_i=\left(i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$的振子数为

$$n_{\varepsilon\geq\varepsilon_i}=Ne^{-i\hbar\omega/KT}$$

17. 当选择不同的能量零点时，粒子第i个能级的能量可以取为ε_i或ε_i'。以Δ表示二者之差$\Delta=\varepsilon_i'-\varepsilon_i$。试证明相应的配分函数存在以下关系$z^*=e^{-\beta\Delta}z$，并讨论由配分函数$z$和$z^*$求得

的热力学函数有何差异。

18。 一系统中各粒子有等距的能级：

$$\varepsilon_n = n\varepsilon_0 \qquad (n = 1,\ 2,\ \cdots)$$

试求系统的能量和热容量。

19. 由N个近独立粒子所组成的系统，每个粒子只能处于能量为ε_1、ε_2的两个状态的任一态中，且$\varepsilon_1 < \varepsilon_2$。

i.不必详细计算，定出在低温及高温两种极限情况下系统的平均能量$\bar{E}_i$通过定性分析画出$\bar{E}$–T曲线的大致形状。

ii.根据$\bar{E}$–T曲线画出C_V–T曲线的大致形状；

iii.计算平均能量$\bar{E}$及热容量C_V，证明它们具有i与ii中呈现的特点。

20. 在一次重力沉积实验中，皮兰观察到20℃的水中藤黄树脂颗粒数目随高度的变化，得到以下资料：

高　度 h	0	25	50	75	100
平均粒子数	203	166	136	112	91

假定藤黄树脂颗粒的平均体积为$9.78\times10^{-21}\mathrm{m}^3$，密度为1351 $\mathrm{kg/m}^3$，试计算玻耳兹曼常数k。

第十章　系综理论

提　要

系综理论是平衡态统计理论中最系统、最完整、最具有代表性的理论，它原则上可适用于任何物质组成的系统。

对于粒子之间存在相互作用的系统，不能把单个粒子的能量从整个系统的能量中分离出来，整个系统的能量也不再是各个粒子能量的总和。在这种情况下，必须把系统作为一个整体来考虑。

一、Γ空间和统计系综

(一) Γ空间(系统相空间)

如果系统是由N个粒子组成的，每个粒子的自由度为r，则整个系统的自由度数为 $f=Nr$。系统在任一时刻的微观运动状态由f个广义坐标q_1，q_2，$\cdots q_f$ 和f个相应的广义动量p_1，p_2，$\cdots$，p_f的数值所确定。所谓Γ空间（即系统相空间），就是以确定系统中所有粒子运动状态的广义坐标和广义动量为坐标轴所构成的$2f$ 维正交数学空间。Γ 空间中的一点称为系统代表点，它代表整个系统在某一时刻的运动状态。

代表点在Γ空间的运动遵从哈密顿正则方程即

$$\dot{q}_i=\frac{\partial H}{\partial p_i},\qquad \dot{p}_i=-\frac{\partial H}{\partial q_i}\qquad (i=1,2,\cdots f)$$

式中$H(q_1,\ \cdots q_f,\ p_1,\ \cdots p_f)$是系统的哈密顿量。

(二) 统计系综

1.系综的概念

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假想系统的集合。系综中每一个系统的状态都可用 Γ 空间中的一点来代表。某一时刻系综中各系统的代表点在 Γ 空间的分布就是系综按微观状态的分布。

2.系综平均值

在系综理论中，不去研究实际系统在不同时刻的所有可能的微观运动状态的平均值，而是求微观量对系综的平均值。若以D表示Γ空间中代表点的密度，$Dd\Gamma$ 为相体元 $d\Gamma$ 中的代表点数，$\int Dd\Gamma=\mathcal{N}$为代表点总数，则$\rho=D/\mathcal{N}$为系统的微观运动状态的几率密度。因为$\rho$是广义坐标和广义动量的函数，所以$\rho$也称为系综分布函数。若已知系综分布函数$\rho$，则某物理量$M$的系综平均可由下式求得

$$\overline{M}=\int M\rho d\Gamma,$$

其中

$$d\Gamma=dq_1\cdots dq_f\cdot dp_1\cdots dp_f=dqdp,$$

且满足归一化条件

$$\int\rho d\Gamma=1.$$

ρ的具体形式与系统的宏观条件有关。

二、刘维定理

当系综中各系统的微观状态发生变化时，各系统的代表点也将在 Γ 空间运动。可以证明：代表点在运动过程中遵循刘维定理——系综在Γ空间中的代表点密度在运动过程中保持不变，表示为

$$\frac{dD}{dt}=\frac{\partial D}{\partial t}+\sum_i\left(\frac{\partial D}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial D}{\partial p_i}\dot{p}_i\right)=0.$$

由代表点的密度D与几率密度ρ的关系得

$$\frac{d\rho}{dt}=0.$$

刘维定理的另一表述形式是相体积不变定理——相宇的体积元在坐标和相应动量的变换中不变。可以证明它与前一种表述是等价的。

三、三种统计分布

(一) 微正则分布

对处于平衡态的孤立系统，能量在E到$E+\Delta E$之间的每一可能的微观状态出现的几率相等；在上述能量间隔以外出现的几率为零。表示为

$$\begin{cases}\rho(q,\ p)=\text{常数}, & \text{当}E\leqslant H(q,\ p)\leqslant E+\Delta E;\\ \rho(q,\ p)=0, & \text{当}H(q,\ p)<E\text{或}H(q,\ p)>E+\Delta E.\end{cases}$$

这一几率分布称为微正则分布，相应的系综称为微正则系综。微正则分布也称做等几率原理，它是平衡态统计理论的基本假设。

若以Ω表示E到$E+\Delta E$之间系统可能的微观状态数，则等几率原理亦可表示为

$$\rho_s=\frac{1}{\Omega}$$

其中ρ_s为第s个状态出现的几率。

当孤立系统达到统计平衡时，Γ空间中各处的代表点密度D不再随时间发生变化，所以等几率原理既是统计物理学中的基本假设，又是孤立系统达到统计平衡的充要条件。

(二) 正则分布

1．正则分布是用来研究与大热源接触且处于热平衡时，具有确定的粒子数N、温度T、体积V的系统的宏观性质的。若系统有Nr个自由度，则正则分布的表达式为：

$$\rho(q,p)dqdp=\frac{1}{N!h^{Nr}}\frac{1}{Z}e^{-\beta E(q,p)}dqdp$$

如果考虑能量的不连续性，则正则分布可写成

$$\rho_s=\frac{1}{Z}e^{-\beta E_s}.$$

两式中的h为普朗克常数，$\beta=1/(kT)$，E_s为与微观状态s对应的能量。Z为配分函数，其表达式为

$$Z=\frac{1}{N!h^{Nr}}\int e^{-\beta E(q,p)}dqdp,\text{(能量连续)}$$

和

$$Z=\sum_s e^{-\beta E_s},\qquad\text{(能量不连续)}.$$

2．正则分布的热力学公式：

系统的内能 $U=\frac{1}{Z}\sum_s E_s e^{-\beta E_s}$，

$$=\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_s e^{-\beta E_s}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z.$$

广义力 $Y=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z$，　当外参量为$V$ 时，压强为

$$P=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z,$$

自由能 $F=-kT\ln Z$；

熵 $S=k\left(\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)$.

由以上各式可以看出：若已知 Z 就能导出系统的全部热力学函数以及状态方程，因而系统的全部热力学性质也就完全确定了。由此可知，配分函数Z是系统的特性函数。

（三）巨正则分布

当系统与热源、粒子源相接触，其体积 V、温度T 以及化学势μ具有确定值时，则系统服从巨正则分布：

$$\rho_N dqdp = \frac{1}{N!h^{N_r}} \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E(q,p)} dqdp$$

或

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s},$$

其中Ξ为巨配分函数，其具体形式是

$$\Xi = \sum_N \frac{e^{-\alpha N}}{N!h^{N_r}} \int e^{-\beta E(q,p)} dqdp$$

或

$$\Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s},$$

其中

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}, \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

（四）三种分布之间的关系

在上述三种分布中，微正则分布是作为基本假设提出的，正则分布和巨正则分布是在这一假设的基础上导出的，并且与这三种分布对应的系综的宏观条件各不相同。但是在确定系统的统计性质时，这三种分布是完全等效的。

从涨落的角度看，正则分布是巨正则分布忽略粒子数N 的涨落的结果，而微正则分布是正则分布忽略能量E 的涨落的结

果。由于实际系统中所包含的粒子数N非常大，由系综平均求出的宏观量的相对涨落总是很小的，在处理实际问题中，三种系综宏观条件的差别并不表现出来。

虽然如此，在理论上巨正则分布仍然是统计物理中最有代表性的分布，其它分布都可由巨正则分布直接导出，从这一角度来说，其它分布是巨正则分布在一定条件下的特殊情况。

四、非理想气体的物态方程与维里定理

(一) 非理想气体的物态方程

对于由N个单原子分子组成的系统，其能量表达式为

$$E=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}+\sum_{i<j}\Phi(r_{ij}),$$

式中第一项为分子的动能之和，第二项为分子间的相互作用势能之和。对于单原子分子，$d\Gamma$可以写成

$$d\Gamma=dp_{x1}\cdot dp_{y1}\cdot dp_{z1}\cdots dp_{xN}\cdot dp_{yN}\cdot dp_{zN}$$
$$\cdot dx_1\cdot dy_1\cdot dz_1\cdots dx_N\cdot dy_N\cdot dz_N.$$

所以正则配分函数为

$$Z=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int e^{-\beta\sum_i\frac{p_i^2}{2m}}dp_{x1}dp_{y1}dp_{z1}\cdots dp_{xN}dp_{yN}dp_{zN}$$
$$\cdot\int\cdots\int e^{-\beta\sum_{i<j}\Phi(r_{ij})}dx_1dy_1dz_1\cdots dx_Ndy_Ndz_N$$
$$=\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}Q,$$

其中 $$Q=\int\cdots\int e^{-\beta\sum_{i<j}\Phi(r_{ij})}dx_1dy_1dz_1\cdots dx_Ndy_Ndz_N$$

为位形配分函数或位形积分。

若引入函数

$$f_{ij}=e^{-\beta\Phi(r_{ij})}-1,$$

则
$$Q=\int\cdots\int\left(1+\sum_{i<j}f_{ij}+\sum_{i<j}\sum_{i<j},f_{ij}f_{i'j'}+\cdots\right)$$

$$\cdot d\tau_1\cdots d\tau_i\cdots d\tau_N,$$

此处$d\tau_i=dx_idy_idz_i$。在作些简化假设后，利用

$$P=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Q$$

可得到实际气体物态方程的近似表达式

$$PV=NkT\left[1+\frac{B(T)}{V}\right],$$

式中

$$B(T)=\frac{N}{2}\int_0^\infty(1-e^{-\frac{(\Phi r)}{kT}})\cdot 4\pi r^2dr$$

为第二维里系数。

（二）维里定理

维里定理又叫均功定理，可以用它来导出气体状态方程。

设x、y、z为一个分子的质心坐标，X，Y，Z为一个分子所受力F（包括分子间的作用力和器壁的压力）在x，y，z三方向的分量。除F外，一个以速度v运动的分子还受有$-\alpha\mathbf{v}=-(\alpha v_x,\ \alpha v_y,\ \alpha v_z)$的阻力。依牛顿定律，一个分子的运动方程是

$$m\ddot{x}=X-\alpha\dot{x},\quad m\ddot{y}=Y-\alpha\dot{y},\quad m\ddot{z}=Z-\alpha\dot{z}。$$

由此得到维里定理：

$$\frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}m(x^2+y^2+z^2)-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)$$

$$=(xX+yY+zZ)-\frac{\alpha}{2}\frac{d}{dt}(x^2+y^2+z^2)。$$

对所有分子求和，得

$$\frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}\sum mr^2-\sum mv^2=\sum(\mathbf{r}\cdot\mathbf{F})-\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\sum ar^2.$$

对于平衡态下的气体系统，将上式对时间求平均后，左边第一项和右边第二项均为零，故

$$\frac{1}{2}\overline{\sum mv^2}=-\frac{1}{2}\overline{\sum(\mathbf{r}\cdot\mathbf{F})},$$

$-\frac{1}{2}\sum(\mathbf{r}\cdot\mathbf{F})$为系统的“维里”或“均功”.所以在平衡态下，所有气体分子总的平动动能等于气体分子所受力的“均功”。

五、解题中应注意的问题

（一）由近独立子系组成的系统，本来可用麦-玻分布来处理，但因麦-玻分布是正则分布的特殊情况，所以当用正则分布来处理近独立子系时，必然得到相同的结果。应该注意，只有近独立子系因其粒子间无相互作用能，才有 $E=\sum\varepsilon_i$、$Z=z^N$、$F=-kT\ln Z=-NkT\ln z$。

（二）系综理论中的$H(q_1,\ \cdots q_f,\ q_1,\ \cdots q_f)$对于保守力学体系来说就是系统的总能量$E$。若粒子间有相互作用，一般应将总能量写成两部分：

$$E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i+\sum_{i<j}\Phi(r_{ij}),$$

其中$\sum_{i<j}\Phi(r_{ij})$是所有粒子间相互作用能的总和。但在某些习题中，可将其中的一部分能量从总能量中分出，并将所有其它能量放在一起；与此同时，将$d\Gamma$也写成相应的两部分之积。这样就变成可以按麦-玻分布的计算方法来处理了，从而使难以计算的问题得到解决。

(三) 系综理论虽然讨论了三种分布，但在解决实际问题时很少应用微正则分布。这不仅是因为自然界没有完全孤立的系统，更重要的是它的计算复杂而笨拙，所以除理想气体以外，很少有用微正则分布来进行计算的。实际上都是用容易变换的指数函数表述的正则分布和巨正则分布来处理问题。

(四) 在系综理论中，可以把经典统计理解为量子统计的极限，并用量子理论的测不准关系来改造粒子的经典描述方法。根据测不准关系，在一个$2Nr$维的Γ空间中，代表系统的一个量子态的相空间体积为h^{Nr}。再考虑到全同粒子的不可辨别性，粒子间的相互交换不引起新的微观状态，所以能量在E与 $E+\Delta B$之间系统的微观状态数为

$$\Omega(E)=\frac{1}{N!h^{Nr}}\int_{E<H<E+\Delta E}dqdp.$$

在分布函数中也同样出现了因子$1/(N!h^{Nr})$。当然，在纯粹经典统计的公式中是不应该出现普朗克常数h的，但是对确定的系统来说，因子$1/(N!h^{Nr})$仅仅是一个常数，它对计算结果并无影响。

例　题

1. 系统的哈密顿量H中的参量q_i和p_i $(i=1, 2, \cdots f)$都是时间t的函数。证明：

1.当H不显含t时，H是一个运动积分；

ii.若系统的总动能T是广义速度$\dot{q}_i$的二次齐次函数，即系统处于稳定约束下，则H就是系统的总能量B。

解 1. $H=H(q_1, \cdots q_f, p_1, \cdots p_f, t)$，

故 $$\frac{dH}{dt}=\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{q_i p_i}+\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial q_i}{\partial t}+\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial p_i}{\partial t}\right).(1)$$

将哈密顿正则方程

$$\dot{q}_i=\frac{\partial H}{\partial p_i},\quad \dot{p}_i=-\frac{\partial H}{\partial q_i},\quad (i=1,\ 2,\ \cdots f)$$

代入(1)式得

$$\frac{dH}{dt}=\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{q_i p_i}+\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right).\quad (2)$$

当H不显含t时，$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{q_i p_i}=0$，得$\frac{dH}{dt}=0$。

所以　　$H=C$(常数)。　　(3)

ii.应用拉格朗日函数$L=T-V$，其中V为系统的总势能，则

$$H=-L+\sum_{i=1}^{f}p_i\dot{q}_i=-(T-V)+\sum_{i=1}^{f}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\dot{q}_i.\quad (4)$$

由欧勒齐次函数定理可知，当总动能T是广义速度$\dot{q}_i$的二次齐次函数时，则

$$\sum_{i=1}^{f}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\dot{q}_i=2T.$$

代入(4)式，得

$$H=-(T-V)+2T=E.$$

2．若相空间用q_i，$\dot{q}_i$为坐标，证明刘维定理在这个相空间不成立。

解　设经过一无穷小的时间dt后，代表点由地点$(q_i,\ \dot{q}_i)$到了新的地点$(p_i',\ \dot{q}_i')$：

$$q_i'=q_i+\dot{q}_i dt,\qquad \dot{q}_i'=\dot{q}_i+\ddot{q}_i dt.$$

这相当于一个无穷小的正则变换，可用雅可比行列式来计算：

$$J=\frac{\partial(q_1', \cdots q_s', \dot{q}_1', \cdots \dot{q}_s')}{\partial(q_1, \cdots q_s, \dot{q}_1, \cdots \dot{q}_s)}$$

$$=\begin{vmatrix} \frac{\partial q_1'}{\partial q_1}, \cdots \frac{\partial q_1'}{\partial q_s}, & \frac{\partial q_1'}{\partial \dot{q}_1} \cdots \frac{\partial q_1'}{\partial \dot{q}_s} \\ \frac{\partial q_2'}{\partial q_1}, \cdots \frac{\partial q_2'}{\partial q_s}, & \frac{\partial q_2'}{\partial \dot{q}_1} \cdots \frac{\partial q_2'}{\partial \dot{q}_s} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial \dot{q}_1'}{\partial q_1}, \cdots \frac{\partial \dot{q}_1'}{\partial q_s}, & \frac{\partial \dot{q}_1'}{\partial \dot{q}_1} \cdots \frac{\partial \dot{q}_1'}{\partial \dot{q}_s} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial \dot{q}_s'}{\partial q}, \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \frac{\partial \dot{q}_s'}{\partial \dot{q}_s} \end{vmatrix}.$$

对行列式中以下各项进行运算：

$$\frac{\partial q_i'}{\partial q_i}=1+\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}dt\right)=1+\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial H}{\dot{\partial p_i}}\right)=1;$$

$$\frac{\partial \dot{q}_i'}{\partial \dot{q}_i}=1+\frac{\partial \ddot{q}_i}{\partial \ddot{q}_i}=2\neq 1;$$

$$\frac{\partial q_i'}{\partial q_j}=\frac{\partial}{\partial q_j}\left(\frac{\partial H}{\dot{\partial p_i}}\right)=0;\quad \frac{\partial q_i'}{\dot{\partial q_i}}=dt\neq 0.$$

由此可知，行列式$J\neq 1$。这表明刘维定理在以q_i，$\dot{q}_i$为坐标的相空间中不成立。

3．频率均为ν的N个独立谐振子组成一个系统。将系统视为经典的，求：

i.系统能量为E时的状态数；

ii.系统的温度与能量之间的关系。

解　i.该系统的哈密顿量为

$$H=\sum_{i}^{N}\left\{\frac{1}{2}p_i^2+\frac{1}{2}(2\pi\nu)^2q_i^2\right\},$$

因此，相积分为

$$\Omega(E)=\frac{1}{h^N}\int_{H<E}\prod_i dq_i dp_i.$$

按 $x_i\equiv p_i/\sqrt{2}$，$x_{N+i}\equiv 2\pi\nu q_i/\sqrt{2}$ 进行变换，则哈密顿量可缩写为

$$H=\sum_{i=1}^{2N}x_i^2.$$

因此，

$$\Omega(E)=\frac{1}{(\pi h\nu)^N}\int_{\sum x_i^2<E}\prod_i^{2N}dx_i,$$

这是半径为E的$2N$维相体积。积分得。

$$\Omega(E)=\frac{\pi^N E^N}{(\pi h\nu)^N\Gamma(N+1)}=\frac{1}{N!}\left(\frac{E}{h\nu}\right)^N.$$

ii.应用斯特林公式，得

$$S=k\ln\Omega(E)=Nk\ln\frac{E}{h\nu}-Nk\ln\frac{N}{e}.$$

因此

$$\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}=\frac{Nk}{E}\quad\text{或}\quad E=NkT.$$

4. 一固体包含N个自旋为1的非相互作用的核，每个核均可处在由量子数 $m=0$，±1的三个态中的任一个态。由于固体内电荷与内部场的相互作用，一个核在 $m=1$态或 $m=-1$态具有相同的能量 $\varepsilon(\varepsilon>0)$，而在 $m=0$态时其能量为零。试导出N

个核的熵与温度T的函数关系以及 $\frac{\varepsilon}{kT}\ll 1$ 的极限情况下热容量的表达式。

解 因 $m=\pm 1$ 和0时，核的能量分别为 ε 和0；又因核与核之间无相互作用，所以系统的正则配分函数为

$$Z=\sum e^{\mp E/kT}=(1+2e^{\mp\varepsilon/kT})^N.$$

系统的自由能、熵与温度的关系分别为

$$F=-kT\ln Z=-NkT\ln(1+2e^{-\varepsilon/kT}),$$

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}=Nk\ln(1+2e^{-\frac{\varepsilon}{kT}})+$$

$$+[2N\varepsilon\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}/T\,(1+2e^{-\frac{\varepsilon}{kT}})].$$

系统的能量为

$$E=kT^2\frac{\partial\ln Z}{\partial T}=\frac{2N\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}}{1+2e^{-\varepsilon/kT}}\approx\frac{2N\varepsilon}{3}\left(1-\frac{e}{kT}\right).$$

所以当 $\frac{\varepsilon}{kT}\ll 1$ 时，热容量为

$$C=\frac{\partial E}{\partial T}=\frac{2}{3}Nk\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2.$$

8. 1. 在下列条件下分别计算一个质量为 m、角频率为 ω 的谐振子的配分函数：①认为振子是经典的；②认为振子是量子力学的。

ii. 求由N个这种振子组成的系统的内能、热容量和熵。

解 i. ①因为振子的哈密顿量是

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2q^2,$$

所以其经典配分函数为

$$Z_\mu = \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{H}{kT}} \frac{1}{h} dqdp$$

$$= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\omega^2 q^2}{2kT}} dq$$

$$= \frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m\omega^2}} = \frac{kT}{\hbar\omega}.$$

②在量子力学中振子的能级为 $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$，其配分函数应为

$$Z_\mu = \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right\}^n$$

$$= \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{2kT}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}} = \frac{1}{2\sinh\left\{\frac{\hbar\omega}{2kT}\right\}}.$$

ii. 因经典配分函数是量子配分函数在 $\frac{\hbar\omega}{kT} \to 0$ 的极限，下面仅考虑量子力学的情况。

因N个独立谐振子组成的系统的配分函数 Z 等于各单个振子配分函数 z_μ 的乘积，故得

$$Z = z_\mu^N = \left[2\sinh \frac{\hbar\omega}{2kT} \right]^{-N}.$$

因 $\beta = 1/kT$，故系统的内能为

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = N\left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right].$$

热容量和自由能分别为

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,\omega} = Nk \frac{1}{\left[e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right]^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

$$F=-kT\ln Z=N\left\{\frac{1}{2}\hbar\omega+kT\ln\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)\right\}.$$

因此熵

$$S=\frac{U-F}{T}=Nk\left\{\frac{\hbar\omega}{2kT}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right.$$
$$\left.-\ln\left[2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2KT}\right)\right]\right\}.$$

6. 证明使得正则系综的分布几率为极大时的能量E满足下列关系：

$$\frac{\Omega''(E)}{\Omega'(E)}=\beta.$$

当应用于单原子理想气体时，得

$$E=\left(\frac{3N}{2}-1\right)\frac{1}{\beta}\approx\frac{3N}{2\beta}.$$

此结果说明什么？

解 由正则分布 $\rho=\frac{1}{Z}e^{-\beta E}$得

$$\rho d\Omega(E)=dP(E)=\frac{1}{Z}e^{-\beta E}\Omega'(E)dE.$$

最可几能量应满足

$$\frac{d}{dE}\left[\frac{dP(E)}{dE}\right]=\frac{1}{Z}e^{-\beta E}\Omega''(E)-\beta\frac{1}{Z}e^{-\beta E}\Omega'(E)=0.$$

所以，

$$\frac{\Omega''(E)}{\Omega'(E)}=\beta.$$

对于单原子理想气体，有

$$\Omega(E)=\frac{1}{N!h^{3N}}\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}V^N(2mE)^{\frac{3N}{2}},$$

$$\Omega'(E)=\frac{1}{N!h^{3N}}\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}\frac{3}{2}NV^N(2mE)^{\frac{3N}{2}-1}\cdot 2m,$$

$$\Omega''(E)=\frac{1}{N!h^{3N}}\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}$$

$$\cdot\frac{3}{2}N\left(\frac{3N}{2}-1\right)V^N(2mE)^{\frac{3N}{2}-2}\cdot(2m)^2,$$

$$\beta=\frac{\Omega''(E)}{\Omega'(E)}=\left(\frac{3}{2}N-1\right)\cdot\frac{1}{E_P}.$$

所以 $$E_P=\left(\frac{3}{2}N-1\right)kT\approx\frac{3}{2}NkT=\overline{E}.$$

这一结果说明：当N很大时，正则系综中系统的最可几能量等于其平均能量.

7. 对于一个与温度为T的大热源接触的经典系统，证明推广的能量均分定理

$$\overline{p_i\frac{\partial E}{\partial p_i}}=\overline{q_i\frac{\partial E}{\partial q_i}}=kT$$

成立，式中p_i为广义坐标q_i所对应的广义动量，E为系统的总能量. 利用这个结果求出单原子理想气体的平均能量.

解 利用正则分布对$p_i\frac{\partial E}{\partial p_i}$求平均，得到

$$\overline{p_i\frac{\partial E}{\partial p_i}}=\int p_i\frac{\partial E}{\partial p_i}\frac{1}{z}e^{-\beta E}d\Gamma\ .$$

而

$$d\Gamma=dp_i\,dp_1\cdots dp_{i-1}\,dp_{i+1}\cdots dp_f\cdot dq_1\cdots dq_f$$
$$=dp_i d\Gamma',$$

因此

$$\overline{p_i\frac{\partial E}{\partial p_i}}=\int\frac{1}{Z}\,d\Gamma'\int_{-\infty}^{+\infty}p_i\frac{\partial E}{\partial p_i}e^{-\beta E}dp_i\ .$$

因为

$$p_i\frac{\partial E}{\partial p_i}e^{-\beta E}=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial p_i}(p_ie^{-\beta E})+\frac{1}{\beta}e^{-\beta E},$$

故有

$$\int_{-\infty}^{+\infty}p_i\frac{\partial E}{\partial p_i}e^{-\beta E}dp_i=\frac{1}{\beta}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\beta E}dp_i\ .$$

所以

$$\overline{p_i\frac{\partial E}{\partial p_i}}=\frac{1}{\beta}\int\frac{1}{Z}\,d\Gamma'\int e^{-\beta E}dp_i$$
$$=\frac{1}{\beta}\int\frac{1}{Z}e^{-\beta E}d\Gamma=kT\ .$$

同样的方法可得

$$\overline{q_i\frac{\partial E}{\partial q_i}}=kT\ .$$

对于单原子理想气体

$$E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}\ .$$

因此

$$p_i\frac{\partial E}{\partial p_i}=\frac{p_i^2}{m},\quad\overline{p_i\frac{\partial E}{\partial p_i}}=\frac{\overline{p_i^2}}{m}=kT\ .$$

所以

$$\overline{\frac{p_i^2}{2m}}=\frac{1}{2}kT\ .$$

8. 试从吉布斯正则分布导出麦克斯韦速度分布。

解 在吉布斯正则分布中，系统的总能量 E除所有分子的动能外，还包括分子间的相互作用势能以及分子在外场中的势能：

$$E=\sum_{i=1}^{f}\frac{p_i^2}{2m}+\mathrm{U}(q_1,q_2\cdots q_f)=\frac{p_{ix}^2+p_{iy}^2+p_{iz}^2}{2m}+E',$$

式中E'为除第i个分子的动能以外所有其它分子的能量以及第i个分子与其它分子的相互作用势能。$d\Gamma$ 可相应写成：

$$\begin{aligned}d\Gamma&=dq_1\cdots dq_f dp_1\cdots(dp_{ix}dp_{iy}dp_{iz})\cdots dp_f\\&=dp_{ix}\,dp_{iy}\,dp_{iz}\,d\Gamma';\end{aligned}$$

又因

$$\int\frac{1}{Z}e^{-\beta E}d\Gamma=1\ ,$$

所以

$$z=\int\cdots\int e^{-\beta E}\,dq_1\,dq_2\cdots dq_f\cdot dp_1\cdots dp_f.$$

在平衡态下，第i个分子的分动量处在 p_{ix} 与 $p_{ix}+dp_x$，p_{iy} 与$p_{iy}+dp_y$，p_{iz}与 $p_{iz}+dp_z$ 之间，而所有分子的坐标以及其余分子的动量可以为任意值的几率是

$$\rho(p_{ix}\,p_{iy}\,p_{iz})dp_{ix}\,dp_{iy}\,dp_{iz}=$$

$$=\frac{e^{-\frac{p_{ix}^2+p_{iy}^2+p_{iz}^2}{2mkT}}dp_{ix}\,dp_{iy}dp_{iz}\int e^{-\frac{E'}{kT}}d\Gamma'}{\iiint e^{-\frac{p_{ix}^2+p_{iy}^2+p_{iz}^2}{2mkT}}dp_{ix}\,dp_{iy}\,dp_{iz}\int\ e^{-\frac{E'}{kT}}d\Gamma'}$$

$$=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_x^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z .$$

这就是第i个分子的速度分布在 v_{ix}与$v_{ix}+dv_x$，v_{iy}与$v_{iy}+dv_y$，v_{iz}与 $v_{iz}+dv_z$ 之间，而所有分子的坐标以及其余分子的动量为任意值的几率。表示成通常的形式：

$$f(v_x,v_y,v_z)dv_x dv_y dv_z$$
$$=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z .$$

因推导中未对分子间的相互作用势能的函数形式作任何规定，所以麦克斯韦速度分布律对任何经典系统均适用，并不只适用于理想气体。

9. 证明在由近独立子系所组成的系统中，能量ε_i的粒子数n_i的系综平均就是麦-玻分布。由此得出结论：系综平均值与最可几值是相同的。

解 吉布斯正则分布是

$$\rho_j=\frac{1}{Z}e^{-\frac{E_j}{kT}}.$$

因粒子是相互独立的，故系统的能量为

$$E_j=n_{1j}\varepsilon_1+n_{2j}\varepsilon_2+\cdots+n_{ij}\varepsilon_i+\cdots,$$

式中n_{ij}是系统的能量为E_j时而粒子能量为ε_i的粒子数。所以能量为ε_i的粒子数n_i的系综平均值为

$$\overline{n_i}=\frac{1}{Z}\sum_j n_{ij}\, e^{-\frac{E_j}{kT}}.$$

因有

$$\frac{\partial}{\partial\varepsilon_i}e^{-\frac{E_j}{kT}}=\frac{-1}{kT}n_{ij}\, e^{-\frac{E_j}{kT}},$$

所以

$$\overline{n_i} = -kT\frac{\partial}{\partial\varepsilon_i}\ln Z\ .$$

又因

$$Z = z^N = \left[\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}\right]^N,$$

所以

$$\overline{n_i} = \frac{N}{z}e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

这就是根据麦克斯韦-玻耳兹曼统计法导出的最可几分布。

10. 试用吉布斯正则分布计算容积为V、温度为T的1mol刚性双原子理想气体分子的配分函数、自由能、熵、内能、焓，并导出物态方程以及$(C_P - C_V)$的表达式。

解 已知刚性双原子分子的能量函数为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right),$$

故系统的总能量为

$$E = \sum_{i=1}^{N_A}\left[\frac{1}{2m}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)\right].$$

所以配分函数为

$$Z = \int e^{-\beta E}d\Gamma = \left[\iiint e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}}dp_x dp_y dp_z dx dy dz\right.$$

$$\left.\cdot\int e^{-\frac{1}{2IKT}\left(p_\theta^2+\frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)}d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi\right]^{N_A}$$

$$= \left[(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}V\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}d\theta\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{p_\theta^2}{2IkT}}dp_\theta\right.$$

$$\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\varphi^2}{2IKT\sin^2\theta}} dp_\varphi \Big]^{N_0}$$

$$= [(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V \cdot 8\pi^2 IkT]^{N_0} .$$

因此

$$F = -kT\ln Z = -N_0 kT\ln[(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V 8\pi^2 IkT].$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = N_0 k\left\{\frac{5}{2} + \ln[(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V 8\pi^2 IkT]\right\}.$$

$$U = F + TS = \frac{5}{2} N_0 kT = \frac{5}{2} RT.$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V}, \quad 即 \quad PV = RT .$$

$$H = U + PV = \frac{7}{2} RT.$$

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = R.$$

11. 若某气体二分子间的势函数为

$$\phi(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & 当 r < r_0 时, \\ -\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, & 当 r \geqslant r_0 时, \end{cases}$$

其中ϕ_0为$r = r_0$时的势。试计算第二维里系数和状态方程的一阶修正以及内能和熵的表达式。

解 第二维里系数是

$$B = -\frac{N}{2}\int f_{12} d\tau_1 = -\frac{N}{2}\int_0^\infty \left(e^{-\frac{\phi(r)}{kT}} - 1\right) 4\pi r^2 dr$$

$$= \frac{N}{2}\left\{\int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr + \int_{r_0}^\infty \left[1 - e^{\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6}\right] 4\pi r^2 dr\right\}.$$

将$e^{\phi_1(\frac{r_0}{r})^6}$展开并忽略高次项，得

$$B=\frac{N}{2}\left[\frac{4}{3}\pi r_0^3-\int_{r_1}^{\infty}\frac{\phi_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^6}{kT}\cdot 4\pi r^2 dr\right]$$

$$=\frac{2\pi}{3}Nr_0^3\left(1-\frac{\phi_0}{kT}\right).$$

状态方程是

$$PV=NkT\left(1+\frac{\frac{2}{3}\pi r_0^3 N}{V}\right)-\frac{2\pi r_0^3 N^2\phi_0}{3V}.$$

令$a=\frac{2\pi}{3}N^2\phi_0 r_0^3$，$b=\frac{2\pi}{3}Nr_0^3$，则

$$PV=NkT\left(1+\frac{b}{V}\right)-\frac{a}{V}.$$

因$\frac{b}{V}\ll 1$，且$\left(1+\frac{b}{V}\right)\approx\left(1-\frac{b}{V}\right)^{-1}$，故上式可变为

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)\left(V-b\right)=NkT.$$

又配分函数为

$$Z=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int e^{-\beta\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}}dp_1\cdots dp_{3N}$$

$$\cdot\int\cdots\int e^{-\beta\sum_{i<1}\phi(r_{i1})}dq_1\cdots dq_{3N}$$

$$=\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}V^N\left(1-\frac{NB}{V}\right).$$

所以

$$U=-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}=\frac{3N}{2\beta}-\frac{a}{V-Nb-\beta a}\approx\frac{3}{2}NkT-\frac{a}{V},$$

$$S=\frac{3}{2}Nk\ln T+Nk\ln\frac{V-b}{N}+Nk\left[\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}+\frac{5}{2}\right].$$

上式中用到

$$k\ln\left[1-\frac{Nb-\beta a}{V}\right]\approx-\frac{kNb-k\beta a}{V}\text{和}$$

$$-\frac{Nkb}{V}=Nk\ln\frac{V-b}{V}.$$

12. 求非理想气体的内能和熵的第一级近似式。

解 系统的能量可分为平动能、分子间相互作用势能及内部能E_i(包括转动能、振动能)：

$$E=\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2m}p_i^2+\sum_{i<j}\phi(r_{ij})+E_i.$$

配分函数是

$$Z=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int e^{-\beta\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2m}p_i^2}dp_1\cdots dp_{3N}\cdot$$

$$\cdot\int e^{-\beta E_i}d\Gamma_i\int\cdots\int e^{-\beta\sum_{i<j}\phi(r_{ij})}dq_1\cdots dq_{3N}$$

$$=\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}z^NQ,$$

其中$z=z^rz^v$是分子的内部运动配分函数，

$$z^N=\int e^{-\beta E_i}d\Gamma_i,$$

$$Q=\int\cdots\int e^{-\beta\sum_{i<j}\phi(r_{ij})}dq_1\cdots dq_{3N}$$

$$= \int \cdots \int e^{-\beta \sum \psi(r_{ij})} d\tau_1 \cdots d\tau_N .$$

令 $f_{ij} = e^{-\beta\psi(r_{ij})} - 1$，并代入上式，再取一级近似得

$$Q = V^N + \frac{1}{2}N(N-1)V^{N-1}\int f_{12}d\tau_1$$

$$\approx V^N\left[1 + \frac{N^2}{2V}\int f_{12}d\tau_1\right].$$

因此系统的内能为

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\frac{3N}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right) - \ln N!\right.$$

$$\left. + N\ln z + N\ln V - \frac{NB}{V}\right],$$

其中令 $B = -\frac{1}{2}N\int f_{12}d\tau_1$。最后得

$$U = \frac{3N}{2\beta} - N\frac{d}{d\beta}\ln z + \frac{N}{V}\frac{dB}{d\beta}.$$

$$S = k\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)$$

$$= k\left[\frac{3N}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right) - \ln N! + N\ln z + \right.$$

$$\left. + N\ln V - \frac{NB}{V} + \frac{3N}{2} - N\beta\frac{d}{d\beta}\ln z + \frac{N\beta}{V}\frac{dB}{d\beta}\right].$$

不难验证，当不考虑分子的内部能时，$\ln z = 0$。再将 $B = b - (a\beta/N)$，$dB/d\beta = -a/N$ 代入内能和熵的表达式中即得上题结果。

13. 铁磁质内的分子具有一定的固有磁矩 μ_0，而且分子除了受外磁场 $\mathscr{H}$ 作用外还受周围分子作用，这种作用可归结为周

围分子受产生的磁场作用。若分子产生的磁场$\mathscr{H}_M$与铁磁质的磁化强度M成正比($\mathscr{H}_M=\alpha M$)时，证明：

$$M=N\mu_0\left\{\coth\left[\frac{\mu_0}{kT}\left(\mathscr{H}+\mathscr{H}_M\right)\right]-\frac{kT}{\mu_0}\frac{1}{\mathscr{H}+\mathscr{H}_M}\right\}.$$

解 在磁场的作用下一个分子的附加能量

$$\varepsilon_r=-\mu_0(\mathscr{H}+\mathscr{H}_M)\cos\theta=-\mu_0\mathscr{H}'\cos\theta,$$

其中$\mathscr{H}'=\mathscr{H}+\mathscr{H}_M$。因而附加的配分函数

$$Z_r=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}e^{\frac{\mu_0\mathscr{H}'\cos\theta}{kT}}\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$=4\pi\frac{kT}{\mu_0\mathscr{H}'}\sinh\frac{\mu_0\mathscr{H}'}{kT}.$$

因$Z=z^N$，所以

$$M=kT\frac{\partial\ln z}{\partial\mathscr{H}'}=NkT\frac{\partial\ln z}{\partial\mathscr{H}'}$$

$$=NkT\frac{\partial}{\partial\mathscr{H}'}\left[\ln\frac{1}{\mathscr{H}'}+\ln\sinh\frac{\mu_0\mathscr{H}'}{kT}\right]$$

$$=N\mu_0\left\{\coth\left[\frac{\mu_0}{kT}\left(\mathscr{H}+\mathscr{H}_M\right)-\frac{kT}{\mu_0}\frac{1}{\mathscr{H}+\mathscr{H}_M}\right]\right\}.$$

14. 体积为V的固体，由N个原子所组成。若所有原子静止在其平衡位置时的总势能为$\phi(V)$，而原子在平衡位置附近振动时采用德拜频谱，则固体的能量为

$$E=\phi(V)+\sum_{j=1}^{3N=6}\left(n_j+\frac{1}{2}\right)h\nu_j(V).$$

试求该固体的物态方程。

解 正则配分函数为

$$Z=\sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\cdots\sum e^{-\frac{E(V;n_1;n_2\cdots)}{KT}}$$

$$=e^{\frac{-\phi(V)}{KT}}\prod_{i=1}^{3N-6}\frac{1}{2\sinh\frac{h\nu_i(V)}{2kT}}.$$

$$F=-kT\ln Z=\phi(V)+kT\sum_{i=1}^{3N-6}\ln\left\{2\sinh\left(\frac{h\nu_i(V)}{2kT}\right)\right\}.$$

因此

$$P=-\frac{\partial F}{\partial V}$$

$$=-\frac{d\phi(V)}{dV}-kT\sum_{i=1}^{3N-6}\frac{\partial}{\partial V}\ln\left\{2\sinh\left(\frac{h\nu_i(V)}{2kT}\right)\right\}$$

$$=-\frac{d\phi(V)}{dV}-\sum_{i=1}^{3N-6}\frac{h\nu_i(V)}{2}\coth\left(\frac{h\nu_i(V)}{2kT}\right)\frac{d\ln\nu_i(V)}{dV}.$$

令 $\gamma=-V\frac{d\ln\nu_i}{dV}$，则上式变成

$$P=-\frac{d\phi(V)}{dV}+\gamma\frac{U}{V},$$

式中U为由原子的振动而引起的内能。

15. 体积 V 内有N个单原子分子，试用巨正则分布证明：

在一小体积v中有n个分子的几率为

$$P_n=\frac{1}{n!}e^{-\bar{n}}(\bar{n})^n,$$

式中 $\bar{n}$ 为体积v内的平均粒子数。

解 将巨正则分布用于小体积v，则有

$$P_n dqdp = \frac{1}{n!h^{3n}} \frac{1}{\Xi} e^{\beta[n\mu - E(q;p)]} dqdp.$$

对于单原子理想气体分子，巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{N,E} e^{\beta(n\mu - E)} = \sum_n \lambda^n Z_n,$$

式中 $\lambda = e^{\beta\mu}$,

$$Z_n = \frac{1}{n!h^{3n}} \iint e^{-\beta E} dqdp$$

$$= \frac{V^n}{n!h^{3n}} \left(\int e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp \right)^n$$

$$= \frac{1}{n!} \left[\frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^3 \right]^n = \frac{1}{n!} f^n.$$

因而

$$\Xi = \sum \frac{\lambda^n}{n!} f^n = e^{\lambda f}.$$

于是小体积v中有n个分子的几率是

$$P_n = \frac{1}{\Xi} \lambda^n Z_n = \frac{1}{n!} \lambda^n f^n e^{-\lambda f}.$$

又因

$$\bar{n} = \sum n P_n = \frac{1}{\Xi} \sum n \lambda^n Z_n = \lambda f,$$

最后得

$$P_n = \frac{1}{n!} e^{-\bar{n}} (\bar{n})^n.$$

16. 设有N个自旋为$\frac{1}{2}$的粒子组成的体系，置于磁场$\mathscr{H}$之

中，并保持温度不变，其能级分裂为$-\mu\mathscr{H}$和$+\mu\mathscr{H}$，并分别具有沿磁场方向的磁矩μ和$-\mu$，试求此体系的自由能F、熵S、内能U、热容量C和总磁矩M。

解 因自旋是彼此独立的整个系统的配分函数Z_N等于单个自旋Z_1的N次幂：

$$Z_1 = e^{\beta\mu\mathscr{H}} + e^{-\beta\mu\mathscr{H}} = 2\cosh\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right),$$

$$Z_N = Z_1^N = \left[2\cosh\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right)\right]^N.$$

因此

$$F = -NkT\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right)\right].$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk\left\{\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right)\right] - \frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\tanh\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right)\right\},$$

$$U = F + TS = -N\mu\mathscr{H}\tanh\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right),$$

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} = Nk\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right)^2 \Big/ \cosh^2\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right).$$

$$M = -\frac{\partial F}{\partial \mathscr{H}} = N\mu\tanh\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{KT}\right).$$

17. N个自旋为$\frac{1}{2}$的粒子排成一条直线，而且只有近邻的粒子才有相互作用。当相邻两粒子的自旋都向上或都向下时，其相互作用能为ϕ；当其中一个自旋向上另一个向下时，相互作用能为$-\phi$。求此集合在温度T时的配分函数。

解 这是一维易兴（Ising）模型。因N个自旋就有$N-1$个

近邻相互作用对，其中包括N_P个平行对和N_a个反平行对，且$N_P+N_a=N-1$. 所以此集合的总相互作用能为

$$E=N_P\phi+N_a(-\phi)=\phi(N_P-N_a)=(2N_P-N+1)\phi.$$

配分函数为

$$Z=\sum_{\text{所有状态}} e^{-E/kT}.$$

在$N-1$个近邻中共有$(N-1)!/N_P!N_a!$种可区别的状态排列。因为所有自旋反转后不改变N_P与N_a，但产生了新的位形，所以上述排列式前还应乘以“2”. 由此，配分函数应写成

$$Z=\sum_{N_p=0}^{N-1}2\frac{(N-1)!}{N_P!N_a!}\exp\left[-\frac{(2N_P-N+1)\phi}{kT}\right]$$

$$=2\exp\left[\frac{(N-1)\phi}{kT}\right]\cdot\sum_{N_p=0}^{N-1}\frac{(N-1)!}{[(N-1)-N_P]!N_P!}\cdot$$

$$\cdot\exp\left[-\frac{2N_P\phi}{kT}\right]$$

$$=2^N\left[\cosh\left(\frac{\phi}{kT}\right)\right]^{N-1}.$$

18. 设系统由N个单组分的粒子组成，且外参量只有体积V. 试证明正则系综的配分函数满足以下关系

$$N\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial N}\right)_{V,T}+V\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial V}\right)_{N;T}=\ln Z.$$

解　方法一： 因

$$F=-kT\ln Z,$$

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

$$G=N\mu=N\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}.$$

由$G=F+PV$，则得

$$N\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{V,T}+V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{N,T}=\ln Z.$$

方法二：因$\ln Z$是广延量，当N，V增加到λ倍时，有

$$Z(\lambda N,\ \lambda V,\ T)=[z(N,\ V,\ T)]^{\lambda}$$

或
$$\ln Z(\lambda N,\ \lambda V,\ T)=\lambda \ln(N,\ V,\ T).$$

对λ求偏微商，得

$$N\frac{\partial \ln Z(\lambda N,\ \lambda V,\ T)}{\partial(\lambda,\ N)}+V\frac{\partial \ln Z(\lambda N,\ \lambda V,\ T)}{\partial(\lambda V)}$$

$$=\ln Z(N,\ V,\ T).$$

令$\lambda=1$，得到所要证明的结果。

19. 在离子晶体中，由于电中性的要求，肖脱基缺陷都成对地产生。令n代表正、负离子空位的对数，u是形成一对缺陷所需的能量，N为整个离子晶体中正、负离子对的数目。试证晶体中产生缺陷所引起的熵变为

$$\Delta S=2k\ln\frac{N!}{(N-n)!n!},$$

空位的对数为

$$n\approx Ne^{-\frac{u}{2kT}}.$$

解 在离子晶体内形成正离子空位和负离子空位所组成的空位对中，从N个正离子的正常位置出现n个空位时，由于空位位置的不同，可以有$N!/[n!(N-n)!]$个微观状态；同样，在N个负离子的正常位置出现n个空位时，也可以有$N!/[n!(N-$

$n)!]$个微观状态．因此，形成n个分开的空位对，可能的微观状态数是

$$W=\left[\frac{N!}{n!(N-n)!}\right]^2.$$

于是，晶体中产生缺陷所引起的熵变为

$$\Delta S=k\ln W=2k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

等温下自由能的改变为

$$\Delta F=\Delta U-T\Delta S=nu-2kT\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

处于平衡时，空位对的数目由

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial n}=0$$

来决定。应用斯特林公式得

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial n}\right]_T=-u2kT\frac{\partial}{\partial n}\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$=u-2kT\frac{\partial}{\partial n}[N\ln N-n\ln n-(N-n)\ln(N-n)]$$

$$=u-2kT\ln\frac{N-n}{n}=0.$$

所以

$$\frac{u}{2kT}=-\ln\frac{n}{N-n}.$$

又因　$n\ll N$，故$N-n\approx N$。

所以

$$n=Ne^{-\frac{u}{2kT}}.$$

20. 被吸附在液体表面的分子形成一种二维气体. 若液面面积为A，二分子间的势函数为$\phi(r_{ij})$，试证其配分函数为

$$Z=Z_0\left(1-\frac{NB}{A}\right),$$

式中Z_0为理想气体的配分函数，而

$$B=-\frac{N}{2}\int\left(e^{-\frac{\phi}{kT}}-1\right)2\pi r dr.$$

解 因 $E=\sum_{i=1}^{N}\frac{p_{ix}^2+p_{iy}^2}{2m}+\sum_{i<j}\phi(r_{ij})$，故

$$Z=\frac{1}{N!h^N}\int\cdots\int e^{-\frac{E}{kT}}dx_1dy_1\cdots dp_{xN}dp_{yN}$$

$$=\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^N\int e^{-\frac{\Sigma\phi(r_{ij})}{kT}}dx_1\cdots dy_N.$$

设$e^{-\frac{\phi(r_{ij})}{kT}}=1+f_{ij}$，则

$$e^{-\frac{\Sigma\phi(r_{ij})}{kT}}=\prod(1+f_{ij})=1+(f_{12}+f_{13}+\cdots)+$$
$$+(f_{12}f_{13}+f_{12}f_{14}+\cdots)+\cdots$$
$$\approx 1+\Sigma f_{ij}=1+\frac{N^2}{2}f_{ij},$$

其中用分子对的数目$\frac{N^2}{2}$代替了Σf_{ij}的项数. 所以

$$Z=\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^N A^N\left(1-\frac{N}{A}B\right)=Z_0\left(1-\frac{N}{A}B\right).$$

21. 证明由近独立子组成的玻色系统和费米系统的巨配分函数可表为

$$\Xi = \prod_i \Xi_i = \prod_i (1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i})^{-\omega_i} \quad \text{（玻色系统），}$$

$$\Xi = \prod_i \Xi_i = \prod_i (1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i})^{\omega_i} \quad \text{（费米系统），}$$

其中ω_i为能级ε_i的简并度。

解 对于近独立子系，巨配分函数可表示为

$$\Xi = \sum_N \sum_S e^{-\alpha N-\beta E_S} = \sum_{\{a_i\}} e^{-\sum_i (\alpha+\beta\varepsilon_i)a_i}$$

$$= \sum_{\{a_i\}} \prod_i e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)a_i} = \prod_i \sum_{a_i} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)a_i} = \prod_i \Xi_i,$$

式中$\sum_{\{a_i\}}$表示对一切可能的分布求和，$\sum_{a_i}$表示对能级的分布数求和。

上式也可改为对量子态求和，即

$$\Xi_s = \sum_{a_s} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)a_s},$$

其中a_s是第s个量子态中的粒子数，它可以是

$a_s = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots$（玻色系统），

$a_s = 0,\ 1.$　　（费米系统）。

所以对于玻色系统，有

$$\Xi_s = \sum_{a_s=0}^{\infty} [e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)}]^{a_s} = \frac{1}{1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}},$$

若能级ε_i的简并度为ω_i，则得

$$\Xi = \prod_i \Xi_i = \prod_i (\Xi_s)^{\omega_i}$$

$$= \prod_i \left(\frac{1}{1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}}\right)^{\omega_i} = \prod_i (1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i})^{\omega_i}.$$

对于费米系统，有

$$\Xi_s = \sum_{a_s=0}^{1} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)a_s} = 1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)}.$$

若能级ε_i的简并度为ω_i，则得

$$\Xi = \prod_i \Xi_i = \prod_i (\Xi_s)^{\omega_i} = \prod_i (1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i})^{\omega_i}.$$

22. 有3N个自由度的系统的状态由广义坐标q_1，$q_2 \cdots q_{3N}$表示，对应坐标q_i的广义力是X_i（当系统的哈密顿用H表示时，$X_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$）。若体积为$V$的容器中装有$N$个分子，且分子间的相互作用势能为$U(q_1, q_2, \cdots q_{3N})$，试证其维里定理可取以下形式：

$$PV = NkT - \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3N} q_i \frac{\partial U}{\partial q_i}.$$

解 在例题 7 中已证明了

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = kT, \quad X_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

因此有

$$\sum_{i=1}^{3N} \overline{q_i X_i} = -3NkT,$$

式中X_i来自分子间的相互作用势能U和器壁的势能：

$$X_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i} + F_i,$$

其中F_i是器壁施于分子上的沿q_i方向的力的分量。用N个位矢$\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N$代替$q_1, q_2, \cdots q_{3N}$，相应地将$F_1, F_2, \cdots, F_{3N}$改写为$\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \cdots \mathbf{F}_N$。得

$$\overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j F_j} = \overline{\sum_{S=1}^{N} \mathbf{r}_s \cdot \mathbf{F}_s} .$$

因此

$$\sum_{j=1}^{3N} \overline{q_j X_j} = -\sum_{j=1}^{3N} \overline{q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}} + \overline{\sum_{S=1}^{N} \mathbf{r}_s \cdot \mathbf{F}_s} .$$

而 $$\overline{\sum_{S=1}^{N} \mathbf{r}_s \cdot \mathbf{F}_s} = \iint \mathbf{r} \cdot (-p\mathbf{n}) dA = -P \iiint \mathrm{div}\mathbf{r} dV = -3PV,$$

最后得

$$PV = NkT - \frac{1}{3} \overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}} .$$

习　题

1. 设一个力学体系由两个微弱相互作用的粒子所组成，每个粒子的质量为m，且在$x=0$至$x=L$的一维空间里自由运动。两个粒子的坐标为x_1和x_2，相应的动量为p_1和p_2。已知体系的总能量处于E和$E+\Delta E$之间。试分别画出以x_1、x_2为轴的坐标空间和以p_1、p_2为轴的动量空间。

2. 有质量为m，力系数为k的线性振子，试绘出该振子在相空间的相轨道。

3. 在$t=0$的时刻，相空间中某一区域的体积为

$$\Omega_0 = \int \cdots \int dq_1^0 \cdots dq_S^0 dp_1^0 \cdots dp_S^0 .$$

经过时间t后，原来在Ω_0内的全部代表点运动到了一个新的区域，其体积为

$$\Omega_t = \int \cdots \int dq_1 \cdots dq_s dp_1 \cdots dp_s .$$

试证明$\frac{d\Omega}{dt} = 0$，因而系统运动的全部时间的平均值可以用按相空间体积的平均值来代替。

提示：在相空间中划出一坐标和动量为恒量的小体元，求出在dt时间内体积的变化为

$$d\Omega = \int \cdots \int \left(\frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} + \cdots \frac{\partial \dot{q}_s}{\partial q_s} + \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \cdots + \frac{\partial \dot{p}_s}{\partial p_s} \right) \cdot$$

$$\cdot dq_1 \cdots dq_s dp_1 \cdots dp_s dt ,$$

再利用哈密顿正则方程。

4. 证明正则系综的β等于$\frac{d}{dE} \ln \Omega'(E)$的平均值。

5. 证明在正则系综中$\frac{\Omega(E)}{\Omega'(E)}$的平均值等于$1/\beta$。

6. 试从吉布斯正则分布推导出麦克斯韦-玻耳兹曼分布。

7. 试用吉布斯正则分布求粒子在重力场中的密度分布。

8. 设有两个与大热源接触的系统A和B，其正则分布各为$\rho_A(t)$和$\rho_B(t)$。对应于这两个系统的熵函数是S_A和S_B。证明把这两个系统作为一个复合系统时其对应的熵函数是$S = S_A + S_B$。

9. 导出系统的热容量C_V与配分函数Z的关系式

$$C_V = k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z .$$

10. 证明能量E与配分函数Z之间有以下关系：

$$\overline{E^2}=\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2}.$$

11. 试用正则分布求出单原子理想气体的自由能、物态方程、内能及熵.

12. 试用正则分布求出1mol单原子理想气体在重力场中的内能、自由能、定容热容量.

13. 设有一与大热源接触的系统是由A，B两个子系组成的，A，B之间仅有微弱的相互作用，于是整个系统的能量可以写为$E=E_A+E_B$. 试证明该正则系统的熵具有可加性，即

$$S=S_A+S_B.$$

14. 一半径为R、高为h的圆柱形容器内装有N个理想气体分子。令容器以角速度ω绕其轴转动，试求该系统的自由能、熵、能量和热容量.

提示： 配分函数$Z_N=z_1^N$，而

$$z_1=\int\cdots\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}}dp_x dp_y dp_z e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}}r\,dr\,dh\,d\varphi.$$

15. 一个多原子分子理想气体的配分函数为

$$z_1=z_1^t\cdot z_1^r\cdot z_1^v=z_1^t z,$$

其中z_1^t、z_1^r、z_1^v分别为平动、转动、振动配分函数，且$z_1^t=V\cdot(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$. 试求$N$个这类分子组成的系统的自由能$F$、压强$P$、内能$U$、熵$S$、吉布斯函数$G$、焓$H$及定压热容量$C_P$.

16. 试用正则分布计算重力场中高为h、面积为A的理想气体柱的自由能、内能、热容量.

提示： 重力场中N个理想气体分子系统的配分函数为

$$Z=\frac{1}{N!}(z_1^1\cdot z_1^U)^N$$

$$=\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2}\left(\frac{kT}{mg}\right)^N A^N(1-e^{-mgh/kT})^N,$$

其中z_1^U为分子的重力势能对配分函数的贡献。

17. 试用巨正则分布导出麦-玻分布。

提示：对于玻耳兹曼分布，应考虑任意二粒子的交换有不同的微观态。因此，在巨配分函数中应除以n_l个粒子的可能置换数$n_l!$。

18. 试用巨正则分布导出单原子理想气体的物态方程、内能、熵和化学势。

19. 证明对于巨配分函数$\Xi(T,\ \mu,\ V)$有以下关系式：

$$PV=kT\ln\Xi。$$

20. 已知被吸附在液体表面的二维气体的配分函数为

$$Z=\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^N A^N\left[1-\frac{N}{A}B\right],$$

试求其自由能、物态方程、内能及热容量。

21. 在由N个原子构成的理想晶体中，有n个$(1\ll n\ll N)$原子由晶体内的格点上移到表面的格点上，形成具有肖脱基型缺陷的非理想晶体。设原子由内部移到表面所需的能量为w，在忽略晶体容积改变而引起的任何影响的情况下，证明当

$w \gg kT$时，有

$$\frac{n}{N+n}=e^{-\frac{w}{kT}} \qquad \text{或} n \approx Ne^{-\frac{w}{kT}}.$$

提示： $W(n)=\dfrac{(N+n)!}{N!n!}$，$Z=\sum W(n)e^{-\frac{E(n)}{kT}}$；

而$E(n)=nw$，再应用例题19的方法。

也可从$S=k\ln W$得S后，再由$F(n)=U(n)-TS$得到$F(n)$，然后求$F(n)$的极小值。

22. 若某气体的两分子间的势函数为

$$\phi(r_{ij})=\begin{cases}\infty, & \text{当} r<a,\\ -u_0, & \text{当} a<r<b,\\ 0, & \text{当} r>b.\end{cases}$$

试计算其第二维里系数B。

23. 应用维里定理证明：任一形状容器中的理想气体的压强仍为

$$P=\frac{1}{3}n\overline{mv^2}$$

其中n为单位体积中的分子数。

提示： $\frac{1}{2}\sum\overline{mv^2}=-\frac{1}{.2}\sum\overline{\mathbf{r}\cdot\mathbf{F}}$；利用高斯公式：

$$\oiint_s \mathbf{r}\cdot d\mathbf{s}=\int_v \nabla\mathbf{r}\,dv.$$

24. 某质点系的运动不受容器限制，但质点间有引力作用，其力的大小与r^2成反比。试用维里定理证明该系统的总动能对

时间的平均值等于总势能对时间的平均值的$\left(-\frac{1}{2}\right)$倍。

25. 若气体分子间的作用按以下规律

$$u(r)=\frac{a}{r^n}\qquad(n>3)$$

相互排斥，试求其第二维里系数。

26. 在一级近似下非理想气体的状态方程可写成

$$V=\frac{NkT}{P}+B(T),$$

其中

$$B(T)=\frac{N}{2}\int(1-e^{-\frac{\phi(r)}{kT}})dV.$$

试论证：对于每种气体来说，在一定的温度下，焦耳-汤姆孙系数反号。

提示： 由$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=\frac{1}{2C_P}\int\left[e^{-\frac{\phi(r)}{kT}}\left(1-\frac{\phi(r)}{kT}\right)-1\right]dV$，

可知高温下有$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H<0$，而在低温下有$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H>0$。

27. 证明对于只考虑第二维里系数$B(T)$的非理想气体，其转换温度应满足

$$\frac{d}{dT}\left[\frac{B(T)}{T}\right]=0;$$

并证明范德瓦耳斯气体的转换温度为

$$T_I=\frac{2a}{Nkb}.$$

28. 证明沿相轨道的长时间平均值与出发点无关。

提示： 设$t=0$和$t=\tau$开始沿运动轨道的长时间平均值分别为：

$$\overline{u}_0=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f(0,\ t)dt$$

和 $$\overline{u}_t=\lim_{T\to 0}\frac{1}{T}\int_0^T f(t,\ \tau)d\tau。$$

则有

$$\overline{u}_t=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f(t,\ \tau)d\tau=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^{T+t} f(0,\ \tau)d\tau,$$

$$\overline{u}_0=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f(0,\ t)dt=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T+t}\int_0^{T+t} f(0,\tau)d\tau,$$

$$\overline{u}_t-\overline{u}_0=\lim_{T\to\infty}\frac{t}{T(T+t)}\int_0^{T+t} f(0,\tau)d\tau\to 0。$$

第十一章　量子统计理论

提　　要

一、初期量子统计

初期量子统计是对经典统计理论经过量子化的一些修正和补充的结果。但它仍以经典力学为基础，因此它是一种过渡性质的理论。它在黑体辐射、固体比热等问题上取得了比较满意的成果。

(一)黑体辐射

1.普朗克公式：整个辐射场可以看作由大群线性谐振子组成的力学系统，它具有无穷多个振动自由度。线性谐振子的量子化能级及配分函数分别为：

$$\varepsilon=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu,$$

$$z=[2\sinh(h\nu/2kT)]^{-1}$$

线性谐振子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon}=\frac{1}{2}h\nu+\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}.$$

如果不考虑零点能时，$\bar{\varepsilon}=h\nu/[e^{h\nu/kt}-1]$。

考虑偏振，单位体积中分布在ν与$\nu+d\nu$间的可能电磁驻波数目

$$dn_\nu=g(\nu)d\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu.$$

因此分布在ν与$\nu+d\nu$间的辐射能密度

$$\rho(\nu,\ T)d\nu=\frac{8\pi}{c^3}\cdot\frac{\nu^3}{e^{h\nu/KT}-1}d\nu,$$

2.瑞利-金斯公式：低频区（$h\nu\ll kT$）时

$$\rho(\nu,T)d\nu=\frac{8\pi}{c^3}kT\nu^2d\nu\ .$$

3.维恩公式：高频区（$h\nu\gg kT$）时

$$\rho(\nu,T)d\nu=\frac{8\pi}{c^3}h\nu^3e^{-h\nu/KT}d\nu.$$

4.斯忒藩-玻耳兹曼定律：将普朗克公式对 ν积分（由0到∞），得辐射能密度u为

$$u=aT^4.$$

(二)固体比热

1.爱因斯坦理论：它认为固体是由 N个同频率的三维谐振子组成的系统，其谐振子的能量遵从量子化后的表达式。因此内能

$$U=3N\left(\frac{1}{2}\cdot h\nu+\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right),$$

热容量 $C_V=3Nk\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2\cdot\frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kt}-1)^2}.$

令 $\Theta_E=h\nu/k$，Θ_E称为爱因斯坦特征温度，则爱因斯坦比热函数为：

$$f\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)=\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\cdot\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2}.$$

高温（$T\gg\Theta_E$）时，$C_V\approx3Nk$;

低温（$T\ll\Theta_E$）时，$\Theta_V\approx3Nk(\Theta_E/T)^2e^{-\Theta_E/T}$.

2 德拜理论：德拜模型是对爱因斯坦模型的修正和补充。

它把固体看成各向同性的连续介质，原子的振动形成各个简正振动频率的弹性驻波，这些驻波的频率在 0 到某一极大值ν_m之间。N个原子共有$3N$个自由度，即相应于$3N$个简正频率的弹性驻波。

弹性驻波可以分为纵波和横波。在 ν–$\nu+d\nu$ 之间的弹性驻波数目

$$g(\nu)d\nu=4\pi V\left(\frac{2}{v_t^3}+\frac{1}{v_l^3}\right)\nu^2d\nu=9N\frac{\nu^2}{\nu_m^2}d\nu.$$

固体的内能

$$U=\int_0^{\nu_m}\varepsilon g(\nu)d\nu=\int_0^{\nu_m}\left(\frac{h\nu}{2}+\frac{h\nu}{e^{h\nu/KT}-1}\right)\cdot$$

$$\cdot 9N\frac{\nu^2}{\nu_m^3}d\nu.$$

热容量

$$C_V=3Nk\cdot 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^4e^xdx}{(e^x-1)^2},$$

式中$x=h\nu/kT$，$\Theta_D=h\nu m/k$称为德拜温度。

高温（$T\gg\Theta_D$）时，$C_V\approx 3Nk$。

低温（$T\ll\Theta_D$）），积分上限可取∞，得

$$C_V=3Nk\cdot 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\infty}\frac{x^4e^xdx}{(e^x-1)^2}=\frac{12\pi^4Nk}{5\Theta_D^3}T^3.$$

二、量子统计

量子统计是把统计方法建立在量子力学的基础之上的，它将考虑能量量子化，粒子的不可辨别性、测不准关系和泡里不相容原理等量子效应的要求，本章只限于讨论理想量子气体的平衡态统计理论。

(一)费米-狄拉克统计和玻色-爱因斯坦统计

1.量子统计的两种分布

泡里不相容原理指出，每一个量子态最多被一个粒子所填充。服从泡里原理的粒子系统的统计分布称为费米-狄拉克分布（F-D分布）。自旋量子数为半整数的粒子如电子、中子等，常称为费米子，服从费米-狄拉克分布．不服从泡里原理的粒子系统的统计分布称为玻色-爱因斯坦分布（B-E分布）。自旋量子数为整数（包括零在内）的粒子如光子、氦原子等常称为玻色子，服从玻色-爱因斯坦分布。

一个能级所具有的量子态数称为该能级的简并度。分布在能量ε_l、简并度ω_l的能级上的粒子数目

$$a_l=\frac{\omega_l}{e^{\beta(\varepsilon_l-\mu)}\pm 1},$$

式中“+”表示F-D分布，“−”表示B-E分布，下同。

分布在能级为ε_s的一个量子态上的平均粒子数目

$$f=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s-\mu)}\pm 1}.$$

系统的粒子数和总能量：

$$N=\sum_s\frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_s-\mu)}\pm 1},\qquad E=\sum_s\frac{\varepsilon_s}{e^{\beta(\varepsilon_s-\mu)}\pm 1}.$$

2.量子系统的热力学函数

为了计算量子系统的热力学函数，应用巨配分函数Ξ

$$\Xi=\prod_s\left[1\pm e^{\beta(\mu-\varepsilon_s)}\right]^{\pm 1}$$

$$\ln\Xi\pm\sum_s\ln[1\pm e^{\beta(\mu-\varepsilon_s)}]$$

以上的连乘、取和都是对所有量子态进行的。

注意到$\beta=1/kT$，$\alpha=-\mu/kT$，有

$$E=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi,$$

$$S=k\left[\ln\Xi-\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\right],$$

$$P=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln\Xi,$$

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

$$PV=kT\ln\Xi.$$

3.经典近似条件

$$\frac{V}{h^3N}(2\pi mkT)^{3/2}\gg 1,$$

即在高温、低密度、粒子质量较大时，玻耳兹曼统计是适用的。

(二)金属中的自由电子气

电子是费米子，若能量$\varepsilon=P^2/2m$，并考虑电子自旋，则单粒子能量分布在ε与$\varepsilon+d\varepsilon$之间的量子态数目

$$D(\varepsilon)d\varepsilon=4\pi V(2m/h^2)^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon,$$

式中$D(\varepsilon)$为态密度

金属中的自由电子数和总能量：

$$N=\int f(\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon,\qquad E=\int\varepsilon f(\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon.$$

0K时费米能级μ_0和零点能量E_0：

$$\mu_0=\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3},\quad E_0=\frac{3}{5}N\mu_0=\frac{3h^2}{10m}N\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}.$$

金属中自由电子气的定容热容量：

$$C_V=Nk\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right).$$

(三)光子气体

光子是玻色子．光子能量$\varepsilon=h\nu$，且$\varepsilon=cp$，有两个偏振状态．因此在ε—$\varepsilon+d\varepsilon$间的量子态数目

$$D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{8\pi V}{c^3h^3}\varepsilon^2d\varepsilon,$$

或者

$$D(\nu)d\nu=\frac{8\pi V}{c^3}\nu^2d\nu.$$

对于光子气体，化学势$\mu=0$，因此

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}.$$

单位体积内分布在$\nu-\nu+d\nu$间的光子数目

$$dN=\frac{8\pi\nu^2d\nu}{c^3}\cdot\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}.$$

单位体积内光子频率分布在$\nu-\nu+d\nu$间的能量（即普朗克公式）

$$du=\frac{8\pi}{c^3}\cdot\frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT}-1}d\nu.$$

三、解题中要注意的问题

(一)当计算量子系统的热力学函数时，一般要求出其巨配分函数的对数．其具体方法有二：如果知道粒子的能级和简并度，可以求和计算；或者确定粒子的态密度$D(\varepsilon)$，用积分计算，即

$$\ln\Xi=\pm\int\ln[1\pm e^{\beta(\mu=\varepsilon)}]D(\varepsilon)d\varepsilon,$$

这是运算的一般程序．

(二)单粒子的态密度$D(\varepsilon)$是按下式计算的，即

$$D(\varepsilon)=\frac{d}{d\varepsilon}\cdot\frac{s}{h^r}\int_\varepsilon dq_1\cdots dq_rdp_1\cdots dp_r,$$

式中r是粒子的自由度，s是简并度，如电子自旋的简并度$s=2$。

根据需要，态密度可用能量ε、动量p、波矢K等作参量，即$D(\varepsilon)$，$D(p)$，$D(\mathrm{K})$等。

同一种粒子，如果能量与动量的关系发生变化，则其态密度的表示式不同，不可通用。

(三)应该注意，不同的粒子服从不同的分布（如分子服从麦-玻分布，电子服从费米分布，光子服从玻色分布等）。这种统计方法的差异在于粒子按可能状态的分布方式有所不同。

例　题

1. 自由粒子在边长L的立方盒内运动，其动量的可能值为：

$$p_x=\frac{2\pi\hbar}{L}n_x,\qquad p_y=\frac{2\pi\hbar}{L}n_y,\ ,\qquad p_z=\frac{2\pi\hbar}{L}n_z$$

$$(n_x、n_y、n_z=0、\pm1、\pm2\cdots)。$$

试由此证明在体积$V=L^3$内，在动量为p_x与p_x+dp_x，p_y与p_y+dp_y，p_z与p_z+dp_z之间的自由粒子的量子态数为

$$\frac{V}{h^3}dp_xdp_ydp_z。$$

解　由于p_x与n_x是一一对应的，且相邻的两个n_x之差为1，因此在p_x与p_x+dp_x之间可能的p_x的数目为

$$dn_x=\frac{L}{2\pi\hbar}dp_x。$$

同理，在p_y与p_y+dp_y之间可能的p_y的数目为

$$dn_y=\frac{L}{2\pi\hbar}dp_y。$$

在p_z与p_z+dp_z之间可能的p_z的数目为

$$dn_z=\frac{\mathbf{L}}{2\pi\hbar}dp_z.$$

因此，

$$dn_x dn_y dn_z=\left(\frac{\mathbf{L}}{2\pi\hbar}\right)^3 dp_x dp_y dp_z.$$

$$=\frac{V}{h^3}dp_x dp_y dp_z.$$

讨论：在体积V内，动量在p与$p+dp$之间的自由粒子的量子态数目

$$dn(p)=\frac{4\pi V}{h^3}p^2dp.$$

在体积V内，能量在ε与$\varepsilon+d\varepsilon$ $(\varepsilon=p^2/2m)$之间的自由粒子的量子态数目：

$$dn(\varepsilon)=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon.$$

以上都没有考虑粒子自旋的简并度.

2. 三维谐振子的能级：$\varepsilon_n=\left(n+\frac{3}{2}\right)h\nu$，其简并度为$\omega_n=\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$，试求系统的自由能、熵及三维谐振子的平均能量.

解 三维谐振子的配分函数

$$Z=\sum_{n=0}^{\infty}\omega_n e^{-\beta\varepsilon_n}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{2}(n+1)(n+2)e^{-\left(n+\frac{3}{2}\right)\frac{h\nu}{kT}}$$

$$=\frac{1}{2}e^{-3h\nu/2kT}\sum_{n=0}^{\infty}(n^2+3n+2)e^{-nh\nu/kT}.$$

因为 $\sum_{n=0}^{\infty}e^{-an}=\frac{1}{1-e^{-a}}$，$\left(a=\frac{h\nu}{kT}\right)$，

$$\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-\alpha n} = -\frac{\partial}{\partial \alpha}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} = \frac{e^{-\alpha}}{(1-e^{-\alpha})^2},$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n^2 e^{-\alpha n} = -\frac{\partial}{\partial \alpha}\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-\alpha n} = \frac{e^{-\alpha}+e^{-2\alpha}}{(1-e^{-\alpha})^3}$$

所以 $Z = \frac{1}{2}e^{-\frac{3h\upsilon}{2kT}}\left\{\frac{e^{-\alpha}+e^{-2\alpha}}{(1-e^{-\alpha})^3} + \frac{3e^{-\alpha}}{(1-e^{-\alpha})^2} + \frac{2}{(1-e^{-\alpha})}\right\}$

$$= e^{-3h\nu/2kT}[1-e^{-h\upsilon/kT}]^{-3}.$$

系统的自由能和熵分别为：

$$F = -NkT\ln Z = \frac{3}{2}Nh\gamma + 3NkT\ln(1-e^{-h\upsilon/kT}).$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\nu} = \frac{3Nh\nu}{T(e^{h\nu/kT}-1)} = 3Nk\ln\left(1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right).$$

系统的内能和振子的平均能量分别为：

$$U = F + TS = \frac{3}{2}Nh\nu + \frac{3Nh\nu}{e^{h\nu/kT}-1}.$$

$$\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2}h\nu + \frac{3h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}.$$

3　直线转子的能级公式是$\varepsilon = \frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)$（$J=0$，1，2，…），能级的简并度是$\omega = 2J+1$，试求双原子分子(异核)的转动配分函数。

解　双原子分子的转动配分函数

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}J(J+1)}.$$

分子转动的特征温度$\Theta_R = h^2/(8\pi^2 I_k)$。

在温度不太低，$T \gg \Theta_R$的情况下，Z的求和符号可用积分代

替，并令$x=J(J+1)$，则

$$Z=\sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-\frac{\Theta_R}{T}J(J+1)}=\int_0^{\infty}e^{-\frac{\Theta_R}{T}x}dx$$

$$=\frac{T}{\Theta_R}=\frac{8\pi^2IkT}{h^2}.$$

4. 在一个拥有10^{23}个线性谐振子的系统中，每个谐振子的频率为10^{13}赫兹，试计算2K和2000K时系统的平均能量（忽略零点能）。并由此讨论在什么温度范围内，我们能够把这个系统当作经典系统来处理？

解 线性谐振子的平均能量

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}.$$

系统的平均能量

$$E=10^{23}\cdot\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}.$$

将$\hbar\omega$，k及T的数值代入，得$E=5.4\times10^{-102}$J，$(T=2\text{K})$

及 $E=2456$J，$(T=2000\text{K})$。

只有在高温下(如2000K以上)，$kT\gg\hbar\omega$，有

$$e^{\hbar\omega/kT}-1\approx1+\frac{\hbar\omega}{kT}-1=\frac{\hbar\omega}{kT}.$$

于是系统的平均能量：

$$E\approx10^{23}kT,$$

式中kT是一个经典线性谐振子的平均能量。可见这时可将该系统当作经典系统来处理。

5. 试求爱因斯坦固体的熵。

解 因为线性谐振子的能级$\omega_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$，其配分函数为

$$Z=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-(n+\frac{1}{2})h\nu/KT}=e^{-\frac{h\nu}{2kT}}\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\frac{nh\nu}{kT}}$$

$$=e^{-\frac{h\nu}{2kT}}[1-e^{-\frac{-h\nu}{kT}}]^{-1},$$

故有 $\ln Z=-\beta h\nu/2-\ln(1-e^{-\beta h\nu})$。

因此爱因斯坦固体的熵为

$$S=3Nk(\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z)$$

$$=3Nk\left\{\frac{\beta h\nu}{e^{\beta h\nu}-1}-\ln(1-e^{-\beta h\nu})\right\}.$$

当 $kT\gg h\nu$时，$S\approx 3Nk[1+\ln\beta h\nu]$。

6．试计算固体的德拜模型的配分函数，从而求出系统的内能和熵。

解 德拜模型把固体看作是$3N$种频率的线性谐振子所组成的。为了求出总的配分函数，先求出具有某种频率γ_i的一个谐振子的配分函数Z_i：

$$Z_i=\sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})h\nu_i/kT}=\frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1-e^{-h\nu_i/kT}}$$

考虑频率可取$3N$个可能值，所以总配分函数应为

$$Z=\prod_i^{3N}Z_i=\prod_i^{3N}\frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1-e^{-h\nu_i/kT}}.$$

对Z取对数后可得

$$lnZ=-\frac{U_0}{kT}+\int_0^{\gamma_m}ln\frac{1}{1-e^{-h\nu_i/kT}}g(\nu)d\nu.$$

又因 $g(\nu)d\nu=\frac{9N}{\nu_m^3}\nu^2d\nu$,

因此系统的内能和熵分别为：

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = U_0 + \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$S = -\partial F/\partial T = \frac{\partial}{\partial T}(kT \ln Z)$$

$$= k\int_0^{\nu_m} \ln \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} g(\nu) d\nu - \int_0^{\nu_m} \frac{\frac{h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{T}}{1 - e^{-h\nu/kT}} g(\nu) d\nu$$

$$= \frac{9Nk}{\nu_m^3} \left\{ \int_0^{\nu_m} \ln \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \nu^2 d\nu - \right.$$

$$\left. - \int_0^{\nu_m} \frac{\frac{h\nu^3}{T} e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\nu h/kT}} d\nu \right\}.$$

7. 固态的硒和碲原子均排列成平行的长链，证明这些物质在低温下的比热与将绝对温度T成正比。原子成平面排列的石墨，在低温下其比热又将如何？

解 i.一维情形：依照德拜理论的计算方法，其内能为：

$$U = \int_0^{\nu_m} \bar{\varepsilon}\, g(\nu) d\nu,$$

式中$\bar{\varepsilon}$为线谐振子的平均能量，

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1};$$

$g(\nu)d\nu$表示频率分布在ν与$\nu + d\nu$之间弹性波的数目：

$$g(\nu)d\nu = d\left(\frac{L}{\lambda/2}\right) = \frac{2L}{v_0} d\nu,$$

L为长链长度，v_0为波速。若N为长链中独立的振子数目，则

$$N=\int_0^{\nu_m} g(\nu)d\nu=2L\nu_m/v_0.$$

于是　　$g(\nu)d\nu=(N/\nu_m)d\nu.$

因此系统的内能：

$$U=\int_0^{\nu_m}\left[\frac{h\nu}{2}+\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right]\frac{N}{\nu_m}d\nu.$$

从而得到热容量

$$C_V=\frac{\partial U}{\partial T}=\frac{N}{\nu_m}\int_0^{\nu_m}\frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2}\frac{(h\nu)^2}{kT^2}d\nu.$$

设$x=h\nu/kT$，$\Theta_D=h\nu_m/k$，上式变成

$$C_V=Nk\frac{T}{\Theta_D}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}dx.$$

当$T\ll\Theta_D$时，可取$\Theta_D/T\to\infty$．上式积分有

$$\int_0^{\infty}\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}dx=\pi^2/3,$$

故得　　$C_V=\frac{\pi^2}{3}Nk\left(\frac{T}{\Theta_D}\right).$

可见C_V与T成正比。

ii．二维情形：与一维情形讨论相似，因为是平面，所以

$$g(\nu)d\nu=2\pi L^2\left(\frac{1}{v_l^2}+\frac{1}{v_t^2}\right)\nu d\nu,$$

式中v_l是纵波波速，v_t是横波波速。

又　　$\int_0^{\nu_m}g(\nu)d\nu=2\pi L^2\left(\frac{1}{v_l^2}+\frac{1}{v_t^2}\right)\frac{\nu_m^2}{2}=2N,$

故　　$g(\nu)d\nu=\frac{4N}{\nu_m^2}\nu d\nu.$

因此　　$U=\int_0^{\nu_m}\bar{\varepsilon}g(\nu)d\nu$

$$=\int_0^{\nu_m}\left[\frac{h\nu}{2}+\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right]\frac{4N}{\nu_m^2}\nu d\nu,$$

$$C_V=\frac{\partial U}{\partial T}$$

$$=4Nk\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^3e^x}{(e^x-1)^2}dx.$$

低温下：$C_V\approx 4Nk\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2\int_0^{\infty}\frac{x^3e^x}{(e^x-1)^2}dx.$

由于积分值为：$3\Gamma(n+1)\cdot\zeta(n+1)=7.212$，$(n=2)$，可见 C_V 与T^2成正比。

8. 试证明处于平衡辐射时，辐射压强与辐射能密度的关系是：$P=\frac{1}{3}u$。

解 i.由普朗克公式可知，单位体积内分布在ν与$\nu+d\nu$之间的辐射能量是

$$du=\frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3}\cdot\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}.$$

因此辐射能密度

$$u=\frac{8\pi h}{c^3}\int_0^{\infty}\frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT}-1}d\nu$$

$$=\frac{8\pi(kT)^4}{(hc)^3}\int_0^{\infty}\frac{x^3}{e^x-1}dx,$$

式中 $x=\frac{h\nu}{kT}$，$\int_0^{\infty}\frac{x^3}{e^x-1}dx=\frac{\pi^4}{15}\approx 6.4939$。

所以 $$u=6.4939\frac{8\pi k^4}{h^3c^3}T^4=aT^4,$$

其中$a=7.56\times10^{-16}J/K^4M^3$。

ii.由于单位体积内处于ν与$\nu+d\nu$之间的光子数目为

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{d\nu}{e^{h\nu/kT}-1},$$

单位时间内碰在单位面积上，处于ν与$\nu+d\nu$、θ与$\theta+d\theta$、φ与$\varphi+d\varphi$之间的光子数目：

$$d\Gamma=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}c\cos\theta\cdot\frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi}。$$

一个光子碰撞器壁后的动量变化为 $2\frac{h\nu}{c}\cos\theta$。

因此辐射压强：

$$P=\int 2\frac{h\nu}{c}\cos\theta d\Gamma$$

$$=\frac{4h}{c^3}\int_0^\infty\frac{\nu^3d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi$$

$$=\frac{1}{3}\left\{\frac{8\pi k^4}{h^3c^3}\int_0^\infty\frac{x^3dx}{e^x-1}\right\}T^4$$

$$=aT^4/3=u/_3。$$

9. 如果太阳的行为象6000K的黑体一样，其直径为10^6Km，试求辐射波长为 3 cm处 的、带宽为1兆周的总微波的发射功率是多少？

解 在频率ν附近处于带宽 $d\nu$ 内、每单位体积的状态数为

$$2\times\frac{4\pi p^2}{h^3}dp=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu\qquad\left(p=\frac{h\nu}{c}\right),$$

由于波长为3cm的辐射在6000K下完全满足 $h\nu\ll kT$，每个偏振模式的平均能量 $\bar{\varepsilon}=kT$，因此在带宽$d\nu$内的辐射能密度为

$$du=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}kTd\nu。$$

单位面积的辐射功率为$dJ=(c/4)du$。当$d\nu=1MH$时辐射功率：

$$J=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}kTd\nu\cdot\frac{c}{4}\cdot 4\pi R^2=1.85\times10^8\text{W}。$$

10. 试证0K时电子气体每秒钟碰撞单位面积器壁上的次数为 $\Gamma=\frac{1}{4}n\bar{v}_0$，式中n是电子的数密度，$\bar{v}_0$是0K时电子的平均速率。

解 0K时，电子气是完全简并的。因此单位体积内动量为p与$p+dp$，处于θ与$\theta+d\theta$、φ与$\varphi+d\varphi$之间的电子数应为

$$2\times\frac{4\pi p^2dp}{h^3}\times\frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi}。$$

单位时间内碰在单位面积上处于$dp,d\theta,d\varphi$间的电子数是：

$$d\Gamma=\frac{8\pi p^2dp}{h^3}\cdot\frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi}\cdot\frac{p}{m}\cos\theta。$$

于是单位时间碰撞单位面积器壁的电子数

$$\Gamma=\int_0^{P_0}\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi}\frac{2p^3\sin\theta\cos\theta dpd\theta d\varphi}{mh^3}$$

$$=\frac{4\pi}{mh^3}\cdot\frac{p_0^4}{8}=\frac{1}{4}n\bar{v}_0。$$

同时还可以证明0K时电子的平均速率：$\bar{v}_0=3p_0/4m$。

11. 若金属内部的电子用自由电子模型描写，电子要从金属中逃逸出来，在表面处必须克服高度χ的势垒，即电子垂直表面的分速度必须超过$(2\chi/m)^{1/2}$才能逃逸，m是电子质量。试求在温度T，$(\chi-\mu)\gg kT$时，从金属表面发射电子形成的电流密度是多少？μ是电子气的化学势。

解 垂直金属表面向外取为x轴正向。单位时间射到单位

表面积上、处于一定动量间隔内的电子数目

$$d\Gamma = v_x dn = \frac{p_x}{m} dn.$$

若金属的体积为 V，单位体积中处于一定动量间隔的电子数为

$$dn = \frac{dN}{V} = 2\frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}.$$

发射电子引起的电流密度 j：

$$j = -\frac{2e}{h^3}\int_{p_0}^{\infty} \frac{p_x}{m} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}.$$

p_x的积分限制在$p_x \geqslant p_0 = (2m\chi)^{1/2}$，因为只有 $p_x \geqslant p_0$ 的电子才能从金属中逃逸出来。而且

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_2^2),$$

$$\varepsilon - \mu \geqslant \chi - \mu = \phi.$$

题设$\phi \gg kT$，因此积分式中的$(+1)$可以略去，积分后可得

$$j = -\frac{4\pi em}{h^3}(kT)^2 e^{-\phi/kT}.$$

ϕ是金属的功函数，即只有能量至少超过其化学势μ的值为 ϕ 的电子，才可能从金属中逃逸出来。

12. 试计算由自旋为$\frac{1}{2}$，简并度足够高，能量$\varepsilon = p^2/2m$的粒子所组成的理想费米气体的化学势μ和内能U。

解 在体积V中自由粒子的态密度

$$D(\varepsilon) = 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}.$$

在0K时粒子完全占据由 $\varepsilon = 0$到$\varepsilon = \mu_0$的所有能级，因而粒子总数

$$N=\int_0^{\mu_0} D(\varepsilon)d\varepsilon=4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\mu_0}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon.$$

积分后得费米能级为

$$\mu_0=\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}.$$

因此态密度可表为

$$D(\varepsilon)=\frac{3}{2}N\varepsilon^{\frac{1}{2}}/\mu_0^{3/2}.$$

在一定温度 ($T\neq 0$)下，可以应用费米-狄拉克积分公式，积分下式：

$$N=\int_0^{\infty} f(\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{3}{2}N\mu_0{}^{-3/2}\int_0^{\infty}\varepsilon^{1/2}f(\varepsilon)d\varepsilon,$$

得
$$\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left\{1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2+\frac{7\pi^4}{640}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^4+\cdots\right\}=1,$$

即
$$\mu=\mu_0\left\{1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2+\frac{7\pi^4}{640}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^4+\cdots\right\}^{-2/3}$$

$$\approx\mu_0\left\{1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2-\frac{\pi^4}{80}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4+\cdots\right\}.$$

对于内能U，同样可得

$$U=\int_0^{\infty}\varepsilon D(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon$$

$$=\frac{3}{5}N\mu_0\left\{1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2-\frac{\pi^4}{16}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4+\cdots\right\}.$$

从而还可以得出：

$$C=\frac{dU}{dT}=Nk\left\{\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)-\frac{3\pi^4}{20}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^3+\cdots\right\},$$

$$S=\int_0^T\frac{C_V dT}{T}=Nk\left\{\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)-\frac{\pi^4}{20}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^3+\cdots\right\}.$$

13. 试求在低温下金属中自由电子气体的巨配分函数的对数，从而求出电子气体的压强、内能和熵。

解 低温下，电子气体 $\mu/kT\gg1$，其巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi=\sum_s\ln(1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}),$$

$$=\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty\varepsilon^{1/2}\ln(1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon})d\varepsilon$$

$$=\frac{8\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}\beta\int_0^\infty\frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}+1}.$$

应用费米—狄拉克积分公式可得

$$\ln\Xi=\frac{16\pi V}{15h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}(-\alpha)^{5/2}\left(1+\frac{5\pi^2}{8\alpha^2}\right).$$

因此粒子数 $\bar{N}=-\partial\ln\Xi/\partial\alpha$

$$=\frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2m}{h^2\beta}\right)^{3/2}(-\alpha)^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8\alpha^2}\right).$$

将$\ln\Xi$和$\bar{N}$代入以下相应式中即可得：

压强 $$P=\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln\Xi}{\partial V}=\frac{kT}{V}\ln\Xi,$$

内能 $$U=-\partial\ln\Xi/\partial\beta=\frac{3}{2}kT\ln\Xi,$$

熵 $$S=k\left[\ln\Xi-\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right]$$

$$=k[(5\ln\Xi)/2+\bar{N}\alpha],$$

14. 某种样品中的电子服从费米分布，其态密度有如下特

征：

$$\begin{cases}\varepsilon<0\text{时}, & D(\varepsilon)=0,\\ \varepsilon\geqslant 0\text{时}, & D(\varepsilon)=D_0,\end{cases}$$

电子总数为N，试求

i.$T=0$K时的化学势μ_0，总能量U_0，

ii.系统的非简并条件为$T\gg N/(D_0k)$，

iii.此系统强烈简并时$C_V\propto T$。

解 i.$T=0$K时费米分布为

$$\begin{cases}f(\varepsilon)=1, & \varepsilon<\mu_0,\\ f(\varepsilon)=0, & \varepsilon>\mu_0.\end{cases}$$

因为 $$N=\int f(\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon=\int_0^{\mu_0}D_0d\varepsilon=D_0\mu_0,$$

故有 $$\mu_0=N/D_0,$$

及 $$U_0=\int\varepsilon f(\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon=\int_0^{\mu_0}\varepsilon D_0d\varepsilon$$

$$=\frac{1}{2}D_0\mu_0^2.$$

ii.非简并条件是$e^{\alpha}\gg 1$，$\alpha=-\mu/kT$。现在此系统的化学势由下式确定，即

$$N=D_0\int_0^{\infty}\frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}.$$

当满足非简并条件时，上式成为

$$N=D_0\int_0^{\infty}e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}d\varepsilon=D_0e^{\beta\mu}/\beta.$$

由此得 $$e^{-\beta\mu}=\frac{D_0}{N\beta}=\frac{D_0kT}{N}\gg 1,$$

因此 $$T\gg N/(D_0k).$$

iii.当系统强烈简并时，应用费米-狄拉克积分公式计算得

$$N = D_0 \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \approx D_0 \mu,$$

$$U = D_0 \int_0^\infty \frac{\varepsilon d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$$

$$= D_0 \left[\frac{\mu^2}{2} + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \right].$$

故得 $$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{3} D_0 k^2 T \propto T.$$

15. 如果中微子星足够稠密，试证明可以把它当作相对论性费米简并气体来处理；导出这样的星体平衡时质量与半径之间的关系。

解 因有 $$2\int_0^{\mu_0/c} \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp = N.$$

设星体半径为R，则$V = \frac{4\pi}{3}R^3$。因此费米能为

$$\mu_0 = hc\left(\frac{9N}{32\pi^2 R^3}\right)^{1/3}$$

如果星体足够密，费米能就会远大于平均热能，粒子几乎不能激发到费米能级以上去，因此星体可作简并气体处理。

基态能量 $$U = \frac{8\pi V}{h^3}\int_0^{\mu_0/c} p^2(cp)dp = \frac{3}{4}N\mu_0,$$

压强 $$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{4V}N\mu_0.$$

费米气体的压力应与被用来束缚星体的引力相平衡，因此

$$P \cdot 4\pi R^2 \approx GM^2/R^2 \quad \text{(数量级)},$$

其中M是引力质量，不等于0。中微子星具有的总动能为

$$Mc^2 = U = 3N\mu_0/4.$$

平衡时，可以导出条件

$$\frac{3N\mu_0}{4Mc^2}=\frac{3GN\mu_0}{4Rc^4}=1,$$

或者 $$\frac{GM}{Rc^2}=1.$$

16. 设每单位面积的电子数目为n，电子质量为m，试证在二维情况下粒子的化学势为

$$\mu(T)=kT\ln[e^{n\pi\hbar^2/mkT}-1].$$

解 在二维情况下，可以容许的波矢为

$$k_x,\ k_y=0,\ \pm\frac{2\pi}{L},\ \pm\frac{4\pi}{L},\ \cdots,$$

即每$(2\pi/L)^2$上有一个波矢。在小于k的圆内，可容许的波矢数目N是

$$N=2\pi k^2\Big/\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2,$$

因子2是由于每个波矢k有两个自旋值。由此得

$$k^2=2\pi N/L^2=2\pi N/s=2\pi n(\varepsilon).$$

由于$\varepsilon=\hbar^2k^2/2m$，故$n(\varepsilon)=m\varepsilon/(\pi\hbar^2)$，因此态密度为

$$D(\varepsilon)=\frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon}=\frac{m}{\pi\hbar^2}.$$

根据费米分布可求出n与μ的关系：

$$n=\int_0^\infty D(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon=\int_0^\infty\frac{m/\pi\hbar^2}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}d\varepsilon.$$

令$x=\varepsilon/kT$，$\alpha=-\mu/kT$，上式成为

$$n=\int_0^\infty\frac{mkT}{\pi\hbar^2}\ \frac{1}{e^{x+\alpha}+1}dx$$

$$=\frac{mkT}{\pi\hbar^2}\ln(1+e^{-\alpha}),$$

其中 $1+e^{-\alpha}=e^{n\pi\hbar^2/mkT}$。由此可得

$$\mu=kT\ln[e^{n\pi\hbar^2/mkT}-1]。$$

17. 极端相对论下电子的能量与动量关系是$\varepsilon=cp$，c是光速，试计算0K时理想电子气体的费米能级、内能和压强。

解 因为

$$D(\varepsilon)d\varepsilon=2\frac{4\pi V}{h^3}p^2dp=\frac{8\pi V}{h^3c^3}\varepsilon^2d\varepsilon;$$

$$T=0\mathrm{K};\quad f(\varepsilon)=\begin{cases}1, & \varepsilon<\mu_0,\\ 0, & \varepsilon>\mu_0。\end{cases}$$

i. 由 $N=\int_0^{\mu_0}D(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon=\int_0^{\mu_0}\frac{8\pi V}{h^3c^3}\varepsilon^2d\varepsilon$ 积分后可得费米能级的表达式：

$$\mu_0=\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3}hc。$$

ii. $$U_0=\int_0^{\mu_0}\varepsilon D(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon=\int_0^{\mu_0}\frac{8\pi V}{h^3c^3}\varepsilon^3d\varepsilon$$

$$=\frac{3}{4}N\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3}hc=\frac{3}{4}N\mu。$$

iii. 气体的压强

$$P_0=\frac{U_0}{3V}=\frac{1}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}hc\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}。$$

由此得 $p_0V^{4/3}=$常数。

18. 相对论电子的能量为$\varepsilon^2=c^2p^2+m_0^2c^4$，其中$m_0$是电子静止质量，$c$是光速。试求完全简并性电子气体的能量和物态方程。

解 i. 考虑到完全简并的电子气有

$$D(p)dp=\frac{8\pi V}{h^3}p^2dp,$$

因此
$$E=\int_0^{p_0}\varepsilon D(p)dp=\frac{Vc}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_0}p^2\sqrt{p^2+m_0^2c^2}\,dp$$

$$=\frac{m_0^4c^5V}{8\pi^2\hbar^3}\left[\frac{p_0}{m_0c}\left(\frac{2p_0^2}{m_0^2c^2}+1\right)\sqrt{\left(\frac{p_0}{m_0c}\right)^2+1}\right.$$

$$\left.-\mathrm{arcsinh}p_0/m_0c\right].$$

令 $x=4\mathrm{arcsinh}\frac{p_0}{m_0c}$，即 $\frac{p_0}{m_0c}=\sin h\frac{x}{4}$，得

$$E=\frac{m_0^4c^5V}{8\pi^2\hbar^3}\left[\sin h\frac{x}{4}\left(2\sin h^2\frac{x}{4}+1\right)\sqrt{\sin h^2\frac{x}{4}+1}-\frac{x}{4}\right]$$

$$=\frac{m_0^4c^5V}{32\pi^2\hbar^3}(\sinh x-x).$$

ii. $p=-(\partial E/\partial V)_S$

$$=\frac{m_0^4c^5}{32\pi^2\hbar^3}\left[\frac{1}{3}\sin hx-\frac{8}{3}\sinh\frac{x}{2}+x\right].$$

19. 试证明对于费米系统，熵可表为

$$S=-k\sum_s[f_s\ln f_s+(1-f_s)\ln(1-f_s)],$$

其中f是能级ε_s的量子态上的平均粒子数，$\sum_s$是对粒子的所有量子态取和.

解 对于费米系统，

$$f_s=\frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}+1}.$$

故有 $$1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}=1/(1-f_s),$$

$$\alpha+\beta\varepsilon_s=\ln(-f_s)-\ln f_s,$$

$$\ln\Xi=\sum_s \ln[1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}]=-\sum_s \ln(1-f_s).$$

且有 $$\bar{N}=\sum f_s,\ U=\sum f_s\varepsilon_s.$$

将以上表示式代入熵式，可得

$$S=k[\ln\Xi-\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi]$$

$$=k[\ln\Xi+\alpha\bar{N}+\beta U]$$

$$=-k\sum_s[f_s\ln f_s+(1-f_s)\ln(1-f_s)].$$

20. 固体中某种准粒子遵从玻色分布，具有以下的色散关系：$\omega=Ak^2$，试证明在低温范围内，这种准粒子激发所导致的热容量与 $T^{3/2}$ 成比例（铁磁体中的自旋波具有这种性质）。

解 在体积V内，准粒子在动量p与$p+dp$ 之间的量子态数为$4\pi Vp^2dp/h^3$；波矢在k与$k+dk$之间的量子态数为$4\pi Vk^2dk/(2\pi)^3$；利用$\omega=Ak^2$，得到频率ω与$\omega+d\omega$之间的量子态数为

$$g(\omega)d\omega=B\omega^{1/2}\,d\omega,$$

式中$\omega\leqslant\omega_m$，ω_m是最高频率，B是常数。

由于准粒子总数不守恒，所以$\alpha=0$。根据玻色分布，每一量子态中的平均粒子数为

$$f=\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}.$$

因此 $$U=\int_0^{\omega_m}\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}g(\omega)d\omega=B\int_0^{\omega_m}\frac{\hbar\omega^{3/2}}{e^{\beta\hbar\omega}-1}d\omega.$$

令$x=\beta\hbar\omega$，在低温下$x_m\to\infty$。上式变成

$$U=B\hbar\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^{5/2}\int_0^{\infty}\frac{x^{3/2}\,dx}{e^x-1}$$

可见，$U\propto T^{5/2}$，故有$C_V\propto T^{3/2}$。

21 试求光子气体巨配分函数的对数，并由此求内能U，辐射压力P和熵S。

解 对于光子气体有，$\alpha=0$及$\varepsilon=\hbar\omega$。

频率在ω与$\omega+d\omega$之间的光子量子态数为

$$g(\omega)d\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2d\omega,$$

所以 $\ln\Xi=-\sum\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega})$

$$=-\int_0^{\infty}\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega})g(\omega)d\omega.$$

$$=-\int_0^{\infty}\frac{V}{\pi^2c^3}\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega})\omega^2d\omega$$

$$=\frac{\pi^2V}{45c^3}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^3.$$

由此得 $$U=-\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}=\frac{\pi^2(kT)^4}{15\hbar^3c^3}V=aT^4V,$$

$$P=\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln\Xi}{\partial V}=\frac{1}{\beta}\cdot\frac{\pi^2V}{45c^3}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^3=\frac{1}{3}aT^4V,$$

$$S=k[\ln\Xi-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi]$$

$$=\frac{4\pi^2k^4}{45\hbar^3c^3}T^3V=\frac{4}{3}aT^3V,$$

$$C_V=4aT^3V,$$

式中$a=\dfrac{\pi^2k^4}{15\hbar^3c^3}=7.56\times10^{-16}\mathrm{J/K^4M^3}$。

22. 固体中原子的热运动可看作声子气体。试求声子气体的巨配分函数的对数在高温($T\gg\Theta_D$)和低温($T\ll\Theta_D$)时的表式，从而求出内能和熵(德拜温度$\Theta_D=h\nu_m/k$)。

解 声子气体是玻色气体，有

$$\Xi=\prod(1-e^{-h\nu/kT})^{-1},$$

$$g(\nu)d\nu=4\pi V\left(\frac{1}{v_l^3}+\frac{2}{v_t^3}\right)\nu^2d\nu=B\nu^2d\nu,$$

其中$B=9N/\nu_m^3$。所以其巨配分函数的对数为

$$\ln\Xi=\int_0^{\nu_m}\ln(1-e^{-h\nu/kT})^{-1}g(\nu)d\nu$$

$$=-B\int_0^{\nu_m}\nu^2\ln(1-e^{-h\nu/kT})d\nu。$$

令 $x=\dfrac{h\nu_m}{kT}=\dfrac{\Theta_D}{T}$，$y=\dfrac{h\nu}{kT}$，$D(x)=\dfrac{3}{x^3}\int_0^x\dfrac{y^3dy}{e^y-1}$，得

$$\ln\Xi=-3N\ln(1-e^{-x})+ND(x)。$$

在高温($T\gg\Theta_D$)下，即$x\ll1$，$e^y-1\approx y$，有

$$D(x)\approx\frac{3}{x^3}\int_0^x y^2dy=1,$$

$$\ln\Xi\approx N-3N\ln(1-e^{-x}),$$

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\approx3NkT,\quad C_V=3Nk,$$

$$S=k\left[\ln\Xi-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\right]\approx4Nk+3Nk\ln\frac{T}{\Theta_D}。$$

在低温($T \ll \Theta_D$)下，即$x \gg 1$，$D(x)$的积分上限可取∞，有

$$D(x) \approx \frac{3}{x^3}\int_0^{\infty} \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = \frac{3}{x^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^4}{5x^3},$$

$$\ln \Xi \approx -3N\ln(1 - e^{-x}) + \frac{N\pi^4}{5x^3} \approx \frac{N\pi^4}{5x^3},$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{3\pi^4}{5} Nk \frac{T^4}{\Theta_D^3},$$

$$S = k\left[\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi\right] = \frac{4\pi^4}{5} Nk \frac{T^3}{\Theta_D^3},$$

$$C_V = 3Nk \cdot \frac{4\pi^4}{5} \frac{T^3}{\Theta_D^3}.$$

习　题

1. 有两个相互独立的粒子组成的体系，每个粒子可处于能量分别为0，ε，3ε，的任一态，系统与大热源平衡。

i. 若粒子是可分辨的，写出系统的配分函数；

ii. 若粒子不可分辨，不受泡里原理约束，写出其配分函数；

iii. 若粒子不可分辨，但受泡里原理约束，写出其配分函数。

2. 试证体积V中，在ε与$\varepsilon + d\varepsilon$之间的能量范围内自由粒子的量子态数为

$$\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$

3. 试证空腔内辐射通量密度J为

$$J = \frac{\pi^2 (kT)^4}{60\hbar^3 c^2}.$$

4. 试求温度 T 时，在体积 V 内平衡辐射时的平均光子数 $\bar{N}$。

5. 试根据公式 $P=-\sum a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}$，证明理想费米气体和玻色气体的压强 $P=\frac{2}{3}\frac{E}{V}$。

提示： $\varepsilon_l=\frac{p^2}{2m}=\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$。

6. 试根据公式 $P=-\sum a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}$，证明光子气体的压强

$$P=\frac{1}{3}\frac{E}{V}。$$

提示： $\varepsilon_l=\hbar cK=\hbar c\frac{2\pi}{L}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)^{1/2}$

7. 试求0K 时联系电子气的压强和体积的关系式

$$P_0V=\frac{2}{3}E_0 。$$

8. 试证0K 时电子气体中电子的平均速率 $\bar{v}_0=\frac{3p_0}{4m}$，$p_0$ 是费米动量

9. 已知电子的能量与动量的关系 $\varepsilon=cP$，简并度为2，试证0K时电子气体每秒碰撞单位面积器壁上的次数为 $\Gamma=\frac{1}{4}nc$，n 是

电子数密度。

10. 试写出$T=0$K时金属中自由电子的分布，并加以说明。如果金属放在外磁场中，电子的分布会发生什么变化，试讨论之。

11. 质量为m的玻色子所组成的完全气体，在温度T低于其凝结温度T_c时，定容摩尔热容量$c_V=1.93R(T/T_c)^{3/2}$。试求气体温度$T<T_c$时的 i. 摩尔内能；ii. 摩尔熵；iii. 压强。

12. 对于玻色系统，试证明玻耳兹曼关系式

$$S=k\ln W,$$

式中
$$W=\prod_i \frac{(a_i+\omega_i-1)!}{a_i!(\omega_i-1)!}.$$

13. 试证明对于玻色系统，熵可表为：

$$S=-k\sum_s [f_s-(1+f_s\ln f_s)\ln(1+f_s)],$$

式中f_s是能级ε_s的量子态上的平均粒子数，$\sum_s$是对粒子的所有量子态求和。

14. 光子的能量动量关系式为$\varepsilon=cp$，试证光子气体存在如下关系：

$$PV=E/3.$$

15. 计算铜的费米能和费米温度。已知密度$\rho=9$克/厘米^3，原子量$A=63.5$，电子质量$m=9.1\times10^{-31}$千克，$h=6.625\times$

10^{-34}焦耳·秒，$k=1.38\times10^{-23}$焦耳/开，$N_0=6.025\times10^{23}$。

16. 证明理想玻色气体的物态方程为

$$\frac{PV}{NkT}=1-\frac{1}{2^{5/2}}y-\left(\frac{2}{3^{5/2}}-\frac{1}{8}\right)y^2-\cdots,$$

式中：$y=\dfrac{nh^3}{s(2\pi mkT)^{3/2}}$，$n=\dfrac{N}{V}$。

第十二章　涨落理论

提　要

一个处于统计平衡态的系统，由于微观粒子的无规则运动，使系统的某些物理量有时自发地偏离其统计平均值，这种瞬时量和它的统计平均值的偏差称为涨落。统计力学的研究表明，热力学系统处于一切可能的状态都有一定的几率，系统能自发地从几率小的状态过渡到几率大的状态，也能自发地从几率大的状态过渡到几率小的状态，而热力学平衡态只是对应于系统的最可几状态。因此，统计规律必然得出系统会出现涨落的结论，也就是说，系统出现编离平均值的涨落是不可避免的。计算表明，在一般问题中，涨落本身及其效果都是很小的，以至可以忽略不计。但在许多现象中，涨落却起着决定性的作用。例如，对各种高精度接收仪器中涨落问题的研究，已发展成为近代尖端学科——控制论的研究对象之一。

涨落有两种，一种是围绕平均值的涨落，另一种是布朗运动。

一、围绕平均值的涨落

(一) 涨落的普遍公式

由玻耳兹曼关系$S=k\ln W$可知，一个孤立系统的熵函数具有某一数值的几率与$e^{S/k}$成正比，即

$$W=e^{\frac{S}{k}}.$$

若用S_0表示平衡态的熵，W_0表示平衡态的热力学几率，

则

$$\frac{W}{W_0}=e^{\frac{S-S_0}{k}}=e^{\frac{\Delta S}{k}}.$$

为了计算系统的涨落，可将系统与热源一起作为一个大的孤立系统来考虑。设系统的内能为E_1，体积为 V_1，熵为S_1；热源的相应量为 E_2、V_2。S_2，于是得到以系统的量表示的涨落普遍公式(省略角标“1”)：

$$W=W_0e^{-\frac{\Delta E-T\Delta S-P\Delta V}{kT}},$$

即

$$W=W_0e^{\frac{\Delta P\Delta V-\Delta S\Delta T}{2kT}}.$$

在恒温下，引入自由能$F=E-TS$，则

$$W=W_0e^{-\frac{\Delta F+P\Delta V}{kT}}.$$

将F作为T，V的函数，在T不变时展开，得

$$\Delta F=-P\Delta V-\frac{1}{2}\frac{\partial P}{\partial V}(\Delta V)^2+\cdots.$$

则W又可写为

$$W=W_0\exp\left[\frac{1}{2kT}\frac{\partial P}{\partial V}(\Delta V)^2\right].$$

因$\frac{\partial P}{\partial V}<0$，所以当 $\Delta V=0$时，W有极大值。

在气液的临界点，因$\frac{\partial P}{\partial V}=0$和$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}=0$，

故应保留 ΔF展开式中的高次项，所以

$$W=W_0\exp\left[\frac{1}{24kT}\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}(\Delta V)^4\right].$$

(二) 正则系综中能量的涨落

正则系综的分布函数是

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}.$$

统计系综中所有系统的平均能量为

$$\overline{E} = \sum_s E \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}.$$

系统在某一时刻的能量 E一般与其平均能量有偏差，在统计力学中采用$\overline{(E-\overline{E})^2}$ 作为偏差的量度。 这种统计平均值的偏差就是围绕平均值的涨落。

正则系综中能量的涨落是

$$\overline{(E-\overline{E})^2} = \overline{E^2} - (\overline{E})^2$$

$$= -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = kT^2 C_V,$$

能量的相对涨落为

$$\frac{\overline{(E-\overline{E})^2}}{(\overline{E})^2} = \frac{kT^2 C_V}{(\overline{E})^2}.$$

对于单原子理想气体，$\overline{E} = \frac{3}{2}NkT$，$C_V = \frac{3}{2}Nk$，故相对涨落为

$$\frac{\overline{(E-\overline{E})^2}}{(\overline{E})^2} = \frac{2}{3N}.$$

由于系统中粒子数N 很大，所以对于温度一定的系统来说，能量的相对涨落是很小的。

（三） 巨正则系综中粒子数的涨落和能量的涨落

在巨正则系综中，一个系统在某一时刻的粒子数N 和能量E一般与其平均值有偏差。其粒子数的涨落为

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

能量的涨落为

$$\overline{(E-\bar{E})^2}=kT^2C_V+\overline{(N-\bar{N})^2}\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial\bar{N}}\right)^2_{T,V}.$$

此式表明：巨正则系综中能量的涨落是由两部分组成的，一部分代表正则系综的能量涨落；另一部分来源于巨正则系综中系统粒子数的涨落。

二、布朗运动

布朗运动是悬浮在液体或气体中的布朗微粒受周围分子碰撞引起的无规则运动。由于布朗粒子很小，受各个方向的碰撞不平衡，使粒子受到一涨落不定的净作用力。粒子的瞬时运动是观察不到的，所观察到的是在宏观短的时间内的平均运动。

（一）布朗粒子的平方平均位移

理论和实验都证明，布朗粒子的位移平方平均值$\overline{x^2}$与观察的时间间隔t之间有如下关系：

$$\overline{x^2}=2Dt=\frac{kT}{3\pi\eta a}t.$$

这就是著名的爱因斯坦公式，其中$D=kT/(6\pi\eta a)$，η为流体的粘滞系数，a为布朗粒子的半径。

（二）布朗粒子位移的分布

布朗粒子位移相当于无规则的行走过程，位移的分布应满足高斯误差分布。设$f(x,t)dx$为粒子在t时刻、位移在x与$x+dx$之间的几率，则N 个粒子中位移在x_1与x_2之间的粒子数按高斯分布应为

$$N\int_{x_1}^{x_2}f(x,t)dx=\frac{N}{\sqrt{2\pi\lambda^2}}\int_{x_1}^{x_2}e^{-\frac{x^2}{2\lambda^2}}dx,$$

式中$\lambda^2=\overline{x^2}=2Dt$为粒子的平方平均位移。

三、解题中应注意的问题

（一）求围绕平均值的涨落是本章习题的重要内 容， 计算的主要依据是准热力学的普遍公式：

$$W = W_0 e^{\frac{\Delta P \Delta V - \Delta S \Delta T}{2kT}}.$$

在计算涨落时常用到 ΔP， ΔV， ΔT， ΔS 所构成的二次项的平均值。这些平均值可分为三类：平方类有$\overline{(\Delta P)^2}$，$\overline{(\Delta V)^2}$，$\overline{(\Delta T)^2}$，$\overline{(\Delta S)^2}$；乘积为零类如选取T，V为独立变数，则$\overline{\Delta T \Delta V} = 0$；乘积为非零类，如选取$T$，$V$为独立变数，则$\overline{\Delta V \Delta S} \neq 0$。

计算这些平均值有两条基本路径。一条是从上述准热力学的普遍涨落公式出发，导出高斯型分布，再与高斯分布公式比较而得出结果；另一条是利用上述公式直接计算平均值。计算的步骤是：第一，在P，V，T，S 中要正确选取独立变数；第二，由归一化条件确定常数 W_0；第三，再代入上述公式算出平均值。这三个步骤中，第一步是关键。

（二）如何正确选取独立变数

所谓“正确选取”就是能使计算最简单。具体来说，就是在保证能得出结果的前提下，使公式中（$\Delta P\ \Delta V - \Delta T\ \Delta S$）的形式最简单。下面分类介绍正确选取独立变数的方法，供初学者参考。

1.平方类

所求平均值的量应选为一个独立变数，如求$\overline{(\Delta P)^2}$，则应把 P 选为一个独立变数。另一独立变数肯定不能取V， 否则在（$\Delta P\ \Delta V - \Delta T\ \Delta S$）中就得不到有 $(\Delta P)^2$ 的项。因此只能取T和S中的一个。为了在（$\Delta P\ \Delta V - \Delta T\ \Delta S$）中不再有不需要的乘

积项（$\Delta P\ \Delta T$），应取S为独立变数，即取$V=V(P,S)$和$T=T(P,S)$。这样取独立变数还有一个好处，就是能使($\Delta P\ \Delta V-\Delta T\ \Delta S$)的前项和后项中出现的$\Delta P\ \Delta S$正负相消。

2.乘积为零类

以求$\overline{\Delta T\ \Delta V}=0$为例。为了在($\Delta P\ \Delta V-\Delta T\ \Delta S$)中消去($\Delta T\ \Delta V$)以便求$\overline{\Delta T\ \Delta V}$，应取这两个量为独立变数，并求$\Delta P(T,V)$和$\Delta S(T,V)$。这样在($\Delta P\ \Delta V-\Delta T\ \Delta S$)中就只有含$(\Delta V)^2$和含$(\Delta T)^2$的项。

3.乘积为非零类

如求$\overline{\Delta S\Delta V}$，与第二类一样，应取$(S,V)$为独立变数来求$\Delta P(S,V)$和$\Delta T(S,V)$。

值得注意的是：若已知第一类和第二类的某些结果，还可用直接计算平均值的方法求出第三类的平均值。如已知$\overline{\Delta T\Delta V}=0$和$\overline{(\Delta V)^2}=-kT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$，则可取$S=S(T,\ V)$，这样在$(\Delta S\Delta V)$中才有$(\Delta T\Delta V)$和$\overline{(\Delta V)^2}$项，$\overline{\Delta S\Delta V}$中才有$\overline{\Delta T\Delta V}$和$\overline{(\Delta V)^2}$。

例　题

1. 从$W=W_0e^{\frac{\Delta P\Delta V-\Delta S\Delta T}{2kT}}$出发，证明：

$$\overline{(\Delta T)^2}=\frac{kT^2}{C_V},\quad \overline{(\Delta V)^2}=-kT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

解　设$S=S(T,V)$，$P=P(T,V)$，则

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

$$+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\Delta V,$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V .$$

将它们代入涨落的普遍公式，得

$$W = W_0 \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 - \frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2\right].$$

将此式分解成为两项之积，其中一项只依赖于ΔT，另一项只依赖于ΔV，即得

$$W = A\exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right] \cdot$$

$$\cdot B\exp\left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2\right],$$

式中A、B 分别由归一化条件确定。因体积和温度的涨落是统计独立的，故得

$$\overline{(\Delta T \cdot \Delta V)} = 0 .$$

而

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta V)^2 \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right] d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right] d(\Delta V)}$$

$$= -kT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T ,$$

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta T)^2 \exp\left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2\right] d(\Delta T)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2\right] d(\Delta T)}$$

$$= \frac{kT^2}{C_V} .$$

因W中的两个因子均为高斯型分布，所以可将各因子分别

与高斯分布的普遍公式比较，也能得到同样结果。

2.试证明：

$$W\propto \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S(\Delta P)^2-\frac{1}{2kC_P}(\Delta S)^2\right],$$

并由此得到

$$\overline{\Delta S\Delta P}=0,\quad \overline{(\Delta S)^2}=kC_P,$$

$$\overline{(\Delta P)^2}=-kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S.$$

解 设$V=V(P,S)$，$T=T(P,S)$，则有

$$\Delta V=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\Delta P+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\Delta S=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\Delta P+$$

$$+\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\Delta S,$$

$$\Delta T=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\Delta P+\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\Delta S=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\Delta P+$$

$$+\frac{T}{C_P}\Delta S.$$

将此二式代入涨落的普遍公式，得

$$W\propto \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S(\Delta P)^2-\frac{1}{2kC_P}(\Delta S)^2\right]$$

$$=A\exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S(\Delta P)^2\right]\cdot B\exp\left[-\frac{1}{2kC_P}(\Delta S)^2\right],$$

式中A、B 由归一化条件确定。因压强和熵的涨落是统计独立的，故有

$$\overline{\Delta S\cdot\Delta P}=0,$$

$$\overline{(\Delta S)^2}=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}(\Delta S)^2\exp\left[\frac{-1}{2kC_P}(\Delta S)^2\right]d(\Delta S)}{\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left[\frac{-1}{2kC_P}(\Delta S)^2\right]d(\Delta S)}$$

$$=kC_P.$$

用同样的方法可得

$$\overline{(\Delta P)^2}=-kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S.$$

3. 证明

$$\overline{(\Delta G)^2}=kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S\left[\frac{2VST}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-\right.$$

$$\left.-\frac{S^2T^2}{C_P{}^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2-V^2\right]+\frac{kS^2T^2}{C_P}.$$

解 设 $G=G(P,S)$，则

$$\Delta G=\left[V-\frac{ST}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\Delta P-\frac{ST}{C_P}\Delta S\ ,$$

$$\overline{(\Delta G)^2}=\left[V-\frac{ST}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2\overline{(\Delta P)^2}+\frac{S^2T^2}{C_P{}^2}\overline{(\Delta S)^2}$$

$$-2\frac{ST}{C_P}\left[V-\frac{ST}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\cdot\overline{\Delta P\Delta S}.$$

利用例题 2 的结果，得

$$\overline{(\Delta G)^2}=kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S\left[\frac{2VTS}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-\right.$$

$$\left.-\frac{S^2T^2}{C_P{}^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2-V^2\right]+\frac{kS^2T^2}{C_P}.$$

4. 试证明：i. $\overline{(\Delta E)^2}=kTV\kappa\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]^2+kT^2C_V$

其中 κ 为等温压缩系数；

ii. $\overline{\Delta E\Delta V}=kT\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]$.

解 i. 设 $E=E(T,V)$，则

$$\overline{(\Delta E)^2}=\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]^2\overline{(\Delta V)^2}+C_V^2\ \overline{(\Delta T)^2}.$$

应用例题 1 中 $\overline{(\Delta T)^2}$ 和 $\overline{(\Delta V)^2}$ 的结果，上式变为：

$$\overline{(\Delta E)^2}=kTV\kappa\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]^2+kT^2C_V.$$

ii. 将 $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P$ 及 $\overline{\Delta T\Delta V}=0$ 代入

$$\overline{\Delta E\Delta V}=\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\overline{(\Delta V)^2}+\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\overline{\Delta T\Delta V}$$ 中，得

$$\overline{\Delta E\Delta V}=-kT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right].$$

又因 $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$，

所以 $\overline{\Delta E\Delta V}=kT\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]$.

5.证明遵循范德瓦耳斯方程 $P=\frac{NkT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$ 的气体到达临界点时，其密度的相对涨落和体积的相对涨落为：

$$\left(\frac{\overline{\Delta\rho}}{\rho}\right)^2=\left(\frac{\overline{\Delta V}}{V}\right)^2=\frac{0.9013}{\sqrt{N}}.$$

解 由 $W=W_0\exp\left[\frac{1}{24kT}\left(\frac{\partial^3P}{\partial V^3}\right)(\Delta V)^4\right]$ 得

$$\overline{(\Delta V)^2}=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}(\Delta V)^2 W d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{+\infty}W d(\Delta V)}$$

$$=\frac{\int_{0}^{+\infty}(\Delta V)^2 e^{-\alpha(\Delta V)^4}d(\Delta V)}{\int_{0}^{\infty}e^{-\alpha(\Delta V)^4}d(\Delta V)},$$

式中 $\alpha=-\frac{1}{24kT}\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}$。应用变换 $x=\alpha(\Delta V)^4$ 得：

$$\overline{(\Delta V)^2}=\frac{\int_{0}^{\infty}\alpha^{-\frac{1}{2}}x^{\frac{3}{4}-1}e^{-x}dx}{\int_{0}^{\infty}e^{-x}x^{\frac{1}{4}-1}dx}$$

$$=\frac{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)}\cdot\alpha^{-\frac{1}{2}}$$

$$=0.3380\left[-\frac{1}{24kT}\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right]^{-\frac{1}{2}}.$$

对于范氏气体，在临界点上有

$$V_K=3b,\quad P_K=\frac{a}{27b^2},\quad T_K=\frac{8a}{27Nkb},$$

而 $$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)=\left[-\frac{6NKT}{(V-b)^4}+\frac{24a}{V^5}\right]_K=-\frac{a}{81b^5},$$

所以

$$\overline{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2}=\overline{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}=$$

$$=0.3380\left[-\frac{V^4}{24kT}\cdot\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right]^{-\frac{1}{2}}=$$

$$=\frac{0.9013}{\sqrt{N}}\bullet$$

6. 由巨正则系综中粒子数的涨落公式出发，证明粒子数的相对涨落为

$$\frac{\overline{(N-\bar{N})^2}}{(\bar{N})^2}=\frac{kT\kappa}{V}$$

式中 $\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$ 为压缩系数。

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

当 T、κ 确定时，化学势 μ 和压强可写为

$$\mu_T=\mu_T(V,\bar{N}),\quad \overline{P_T}=\overline{P_T}(V,\bar{N}).$$

又因为 μ_T、P_T 是强度量，V、$\bar{N}$ 是广延量，μ_T 和 P_T 是变数 V、$\bar{N}$ 的零次齐次函数，依欧勒齐次函数定理，有

$$\begin{cases} V\left(\frac{\partial\mu_T}{\partial V}\right)_{\bar{N}}+\bar{N}\left(\frac{\partial\mu_T}{\partial\bar{N}}\right)_V=0\ , \\ V\left(\frac{\partial\overline{P_T}}{\partial V}\right)_{\bar{N}}+\bar{N}\left(\frac{\partial\overline{P_T}}{\partial\bar{N}}\right)_V=0\ . \end{cases}$$

从而得

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\bar{N}}\right)_{T,V}=-\frac{V}{\bar{N}}\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,\bar{N}}\quad 和$$

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

又依自由能函数的微分式

$$d\overline{F}=-\bar{S}dT-\overline{P}\,dV+\mu d\,\bar{N},$$

可得 $$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{N}}\right)=\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,\bar{N}}=-\left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{N}}\right)_{T,V}=\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V}\right),$$

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

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

最后得

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

7. 试从 $S=k\ln W$ 出发导出高斯分布

$$W(x)dx=\frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{x^2}}}e^{-\frac{x^2}{2\overline{x^2}}}dx.$$

解 已知 $W(x)dx=C\cdot e^{\frac{S(x)}{k}}dx$,

其中 C 为常数. 当 $x=\overline{x}=0$ 时，熵 $S(x)$ 有极大值，则

$$\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_{x=0}=0\ ,\qquad \left.\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right|_{x=0}<0\ .$$

将 $S(x)$ 按 x 展成幂级数，并只取前两项：

$$S(x)=S(0)-\frac{\alpha}{2}x^2,$$

其中 α 为正的常数. 于是 $W(x)$ 可写为

$$W(x)dx=C\cdot e^{\frac{S_0}{k}}\cdot e^{-\frac{\alpha x^2}{2k}}dx=Ae^{-\frac{\alpha x^2}{2k}}dx.$$

利用归一化条件可确定常数

$$A=\sqrt{\frac{\alpha}{2\pi k}}$$

因而

$$W(x)dx=\sqrt{\frac{a}{2\pi k}}e^{-\frac{a x^2}{2k}}dx.$$

由此求出 x^2 的平均值是

$$\overline{x^2}=\sqrt{\frac{a}{2\pi k}}\int_{-\infty}^{+\infty}x^2e^{-\frac{a x^2}{2k}}dx=\frac{k}{a}.$$

最后得

$$W(x)dx=\sqrt{\frac{1}{2\pi\overline{x^2}}}e^{-\frac{x^2}{2\overline{x^2}}}dx.$$

8. 证明巨正则系综的下列涨落公式：

$$\overline{(N_i-\overline{N}_i)(N_j-\overline{N_j})}=\frac{\partial^2\xi}{\partial a_i\partial a_j}=\overline{N_iN_j}-\overline{N_i}\,\overline{N_j};$$

$$=-\frac{\partial\overline{N_i}}{\partial\alpha_j}=-\frac{\partial\overline{N_j}}{\partial a_i},$$

式中 ξ 是 $\alpha_i\left(=-\frac{\mu_i}{kT}\right)$、$\beta$ 和热力学坐标 x_i 的函数，它与巨正则配分函数 Ξ 的关系为 $\xi=\ln\Xi$.

对于理想气体，有

$$\overline{(N_i-\overline{N_i})(N_j-\overline{N_j})}=0\quad(i\neq j),$$

解 对于有多种粒子的巨正则系综，其分布函数为

$$\rho=\frac{1}{\prod_i N_i!h^{\Sigma N_i r_i}}e^{-\xi-\Sigma N_i\alpha_i-\beta E},$$

$$e^{\xi}=\Xi=\sum_{(N_i)}\frac{e^{-\Sigma N_i\alpha_i}}{\prod_i N_i!h^{\Sigma N_i r_i}}\int e^{-\beta E}d\Gamma.$$

因此 $$\overline{N_i} = \sum \frac{N_i e^{-\xi-\sum N_i \alpha_i}}{\prod_i N_i! h^{\sum N^i \gamma^i}} \int e^{-\beta E} d\Gamma$$

$$= -e^{-\xi} \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \frac{e^{-\sum N_i \alpha_i}}{\prod_i N_i! h^{\sum N_i \gamma_i}} \int e^{-\beta E} d\Gamma$$

$$= -e^{-\xi} \frac{\partial}{\partial \alpha_i} e^{\xi} = -\frac{\partial \xi}{\partial \alpha_i}.$$

同理

$$\overline{N_j} = -\frac{\partial \xi}{\partial \alpha_j}.$$

$$\overline{N_i N_j} = \Sigma \frac{N_i N_j e^{-\xi-\sum N_i \alpha_i}}{\prod_i N_i! h^{\sum N_i \gamma_i}} \int^{-\beta E} d\Gamma$$

$$= e^{-\xi} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} e^{\xi}$$

$$= \frac{\partial \xi}{\partial \alpha_i} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial \alpha_j} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial \alpha_i \alpha_j}.$$

所以

$$\overline{(N_i - \overline{N_i})(N_j - \overline{N_j})} = \overline{N_i N_j} - \overline{N}_i \overline{N}_j$$

$$= \frac{\partial^2 \xi}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} = -\frac{\partial \overline{N_i}}{\partial \alpha_j}$$

$$= -\frac{\partial \overline{N_j}}{\partial \alpha_i}.$$

对于混合理想气体有

$$\xi = V \sum_i \left(\frac{2\pi m_i}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} b_i e^{-\alpha i} \quad ,$$

其中 $b_i = Z_i^r Z_i^v$ 为第 i 种分子的转动和振动的配分函数，因而

$$\overline{N_i} = -\frac{\partial \xi}{\partial a_i} = V\left(\frac{2\pi m_i}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot b_i e^{-a_i},$$

$$\overline{N_j} = -\frac{\partial \xi}{\partial a_j} = V\left(\frac{2\pi m_j}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} b_j e^{-a_j},$$

其中 $b_i = Z_i^{\gamma} Z_i^{V}$，$b_j = Z_j^{\gamma} Z_j^{V}$。

最后得

$$\overline{(N_i - \overline{N_i})(N_j - \overline{N_j})} = \frac{\partial^2 \xi}{\partial a_i \partial a_j} = 0.$$

9. 长为 l 的弦，被张力 $\mathscr{F}$ 所拉紧，求弦上各点横位移的方均涨落。

解 如图12—1所示：设距 A 端 x 处的一点 M 的横位移为 y，由于涨落，弦形变所作的最小功为



图12—1

$$W_{\min} = Fx\left(\sqrt{1+\frac{y^2}{x^2}} - 1\right) +$$

$$+ F(l-x)\left[\sqrt{1+\frac{y^2}{(l-x)^2}} - 1\right]$$

$$\approx Fx\left(1+\frac{y^2}{2x^2} - 1\right) +$$

$$+ F(l-x)\left[1+\frac{y^2}{2(l-x)^2} - 1\right]$$

$$\equiv \frac{Fy^2 l}{2x(l-x)}.$$

出现的几率为

$$W = Ae^{-\frac{W_{min}}{kT}} = A\exp\left\{-\frac{Fy^2 l}{2kTx(l-x)}\right\},$$

其中A由归一化条件确定为

$$A = \sqrt{\frac{Fl}{2\pi kTx(l-x)}}.$$

所以

$$W = \sqrt{\frac{Fl}{2\pi kTx(l-x)}}\exp\left\{-\frac{Fly^2}{2kTx(l-x)}\right\},$$

$$\bar{y^2} = \sqrt{\frac{Fl}{2\pi kTx(l-x)}}\int_{-\infty}^{+\infty} y^2\exp\left\{\frac{-Fy^2 l}{2kTx(l-x)}\right\}dy$$

$$= \frac{kT}{Fl}(l-x)x.$$

10. 在布朗运动理论中，从朗之万运动方程出发，可得

$$\frac{d^2}{dt^2}\bar{x^2} + \frac{\alpha}{m}\frac{d}{dt}\bar{x^2} - \frac{2kT}{m} = 0.$$

试求该微分方程的解.

解 先求对应的齐次方程

$$\frac{d^2\overline{x^2}}{dt^2} + \frac{\alpha}{m}\frac{d\bar{x^2}}{dt} = 0$$

的通解. 因其特征方程为

$$r^2 + \frac{\alpha}{m}r = 0,$$

它的两个根为

$$r_1 = \frac{-\alpha}{m}, \quad r_2 = 0,$$

因此，对应的齐次方程的通解为

$$y=c_1e^{-\frac{\alpha}{m}t}+c_2.$$

原方程是

$$\left(D^2+\frac{\alpha}{m}D\right)y=\frac{2kT}{m}.$$

其特解是

$$y=\frac{\frac{2kT}{m}}{D\left(D+\frac{\alpha}{m}\right)}=\int_0^t e^{-\frac{\alpha}{m}t}dt\int_0^t e^{\frac{\alpha}{m}t}\frac{2kT}{m}dt$$

$$=\frac{2kT}{\alpha}t.$$

因此，得

$$\bar{x^2}=\frac{2kT}{\alpha}t+c_1e^{-\frac{\alpha}{m}t}+c_2.$$

利用初始条件可确定常数c_1和c_2，上式对t微商，得

$$\frac{d\bar{x^2}}{dt}=\frac{2kT}{\alpha}-\frac{c_1\alpha}{m}e^{-\frac{\alpha}{m}t}.$$

当$t=0$时，$\frac{d\bar{x^2}}{dt}=0$，得$c_1=\frac{2mkT}{\alpha^2}=\frac{2kT}{m\beta^2}$，

当$t=0$时，$\bar{x^2}=0$，所以

$$c_2=-c_1=-\frac{2kT}{m\beta^2}.$$

利用C_1和C_2得

$$\bar{x^2}=\frac{2kT}{m\beta}t+\frac{2kT}{m\beta^2}e^{-\beta t}-\frac{2kT}{m\beta^2}$$

$$=\frac{2kT}{m\beta}\left(t-\frac{1-e^{-\beta t}}{\beta}\right).$$

11. 醉汉走路，忽东忽西，每步长l。证明当他走了N步(其中N_1步向东，N_2步向西)以后，离开出发点的距离为$x=(N_1-N_2)l$的几率是

$$P_N(x)=\sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-\frac{m^2}{2N}},$$

其中$m=x/l$为离开出发点的步数。

解 因 $(N_1+N_2)=N$ 而 $(N_1-N_2)=m$。

若N为偶数，m也只能是偶数；若N为奇数，m也是奇数。所以当N_1和N_2给定时，出现离出发点m步的走法为$N!/(N_1!N_2!)$。

因向东走一步与向西走一步的几率均为$\frac{1}{2}$，所以走了N步之后，离出发点的距离为x的几率是

$$P_N(x)=\frac{N!}{N_1!N_2!}\left(\frac{1}{2}\right)^{N_1}\left(\frac{1}{2}\right)^{N_2}$$

$$=\frac{N!}{N_1!N_2!}\left(\frac{1}{2}\right)^{N}.$$

又因N，N_1，N_2都是大数目，故可利用斯特林公式

$$N!\approx(2\pi N)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{N}{e}\right)^{N}.$$

所以

$$P_N(x)\approx\frac{(2\pi N)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{N}{e}\right)^{N}}{(2\pi N_1)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{N_1}{e}\right)^{N_1}(2\pi N_2)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{N_2}{e}\right)^{N_2}2^N}$$

$$\approx \frac{N^{N+\frac{1}{2}}}{N_1^{N_1+\frac{1}{2}} N_2^{N_2+\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{2^N (2\pi)^{\frac{1}{2}}} .$$

因$N_1 = (N+m)/2$, $N_2 = (N-m)/2$, 上式又可简化为

$$P_N(x) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \frac{\left(\frac{N}{2}\right)^{N+\frac{1}{2}}}{\left(\frac{N}{2}\right)^{N_1+\frac{1}{2}} \cdot \left(1+\frac{m}{N}\right)^{N_1+\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{N}{2}\right)^{N_2+\frac{1}{2}} \cdot \left(1-\frac{m}{N}\right)^{N_2+\frac{1}{2}}}$$

$$= \left(\frac{1}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\left[1+\left(\frac{m}{N}\right)\right]^{N_1+\frac{1}{2}} \cdot \left[1-\left(\frac{m}{N}\right)\right]^{N_2+\frac{1}{2}}} .$$

取对数后得

$$\ln\left[\left(\frac{\pi N}{2}\right)^{\frac{1}{2}} P_N(x)\right] = -\left(N_1+\frac{1}{2}\right)\left[\frac{m}{N} - \frac{1}{2}\left(\frac{m}{N}\right)^2 \cdots\right]$$

$$-\left(N_2+\frac{1}{2}\right)\left[-\frac{m}{N} - \frac{1}{2}\left(\frac{m}{N}\right)^2 \cdots\right]$$

$$= -\frac{m^2}{N} + (N+1)\frac{m^2}{2N^2} \cdots$$

$$= -\frac{m^2}{2N} \cdots .$$

最后得

$$P_N(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{m^2}{2N}} .$$

12. 放电管中的离子在沿x方向的恒定电场E 的作用下发生漂移运动，同时由于存在浓度梯度而发生扩散运动。证明当漂移与扩散达到平衡时存在以下爱因斯坦关系：

$$\frac{\mu}{D}=\frac{e}{kT},$$

其中$\mu=\bar{v}/E$为离子的迁移率($\bar{v}$为沿x方向的漂移速度)，D为扩散系数，e为离子的电量。设离子遵从玻耳兹曼分布。

解 在电场E的作用下，离子漂移时对电流密度的贡献为$ne\bar{v}$,而离子密度分布引起的扩散为$-eD\frac{dn}{dx}$，所以总的电流密度为

$$j=ne\mu E-De\frac{dn}{dx}.$$

将E用电势梯度表示为$E=-\frac{dV}{dx}$，并注意到平衡时有$j=0$，则得

$$-ne\mu\frac{dV}{dx}=eD\frac{dn}{dx}.$$

积分，得

$$n\propto e^{-\frac{\mu V}{D}},$$

将它与玻耳兹曼分布比较，得

$$\frac{\mu}{D}=\frac{e}{kT}.$$

习　　题

1．证明：$\overline{\Delta T\Delta P}=\frac{kT^2}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

2．证明：$\overline{\Delta V\Delta P}=-KT$.

3．证明：$\overline{\Delta S\Delta V}=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P kT$.

4. 证明： $\overline{\Delta S \Delta T} = kT$。

5. 证明： $\overline{\Delta E \Delta S} = kTC_P - kTP\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 和

$$\overline{\Delta H \Delta S} = kTC_P。$$

6. 证明： $\overline{(\Delta H)^2} = -kTV^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + kT^2C_P$。

7. 试以(T,V)为变量，证明：

$$\overline{(\Delta F)^2} = -kTP^2\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{kT^2S^2}{C_V}。$$

8. 证明： $\overline{\Delta E \Delta V} = kT^2\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + kTP\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$。

9. 证明： $\overline{\Delta E \Delta F} = -kT^2P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P -$

$$- kTP^2\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - kST^2。$$

10. 试由正则系综的能量涨落公式证明：

$$C_V > 0。$$

11. 试证明理想气体的封闭系统处于平衡时，其中某固定小体元V内的粒子数N的相对涨落与体元中的粒子数成反比：

$$\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{N^2} = \frac{1}{N}。$$

提示：每个粒子所占体积的散差为

$$\overline{\left[\Delta\left(\frac{V}{N}\right)\right]^2} = \overline{\left[\frac{1}{N^2}(N\,\Delta V - V\,\Delta N)\right]^2}。$$

12. 用巨正则分布的涨落公式，求单原子分子理想气体的粒

子数和能量的相对涨落。

13.对于一独立子系，试分别计算下列三种气体按不同量子态分布的粒子数的涨落：玻耳兹曼气体、费米气体、玻色气体。

提示： $\overline{(\Delta a_l)^2} = kT\left(\frac{\partial a}{\partial \mu}\right)_{T,V}$。

14.试计算光子气体能量密度的涨落。

提示： 光子服从玻色分布，其粒子数的涨落为

$$\overline{(\Delta a_l)^2} = kT\frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \mu} = \bar{a}_l(1+\bar{a}_l)$$

频率在ν—$\nu+d\nu$间的态密度为

$$g(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2。$$

15.试求一铅直悬挂的数学摆自发摆动时熵的改变及其偏离角度的方均涨落。

提示： $\Delta S = -\frac{W_{\min}}{T} = -\frac{1}{T}\int_0^{\varphi} mgl\varphi d\varphi = -\frac{mgl}{2T}\varphi^2$。

16.皮兰用半径为0.212μm的藤黄微粒做布朗运动实验，观察到沿x方向的平方平均位移与时间间隔t的关系为

时间间隔 t(秒)	30	60	90	120
平方平均位移$\overline{x^2}$(米)^2	45	86.5	140	195

温度为13℃，介质的粘滞系数为0.0012$\frac{N\cdot S}{m^2}$，试用以上数据计算阿伏加德罗常数。

第十三章　非平衡态的统计理论

提　　要

在实际问题中，通常见到的是处于非平衡状态的系统，而平衡态只是物质的一种特殊状态。非平衡态的统计理论虽然自建立以来取得了一定的进展，但还远没有完善。现在，非平衡统计理论已发展成一门独立的学科，并已渗透到化学、生物、医学、遗传工程、气象学、天体物理等各个领域，它在当今理论物理中已成为最重要、最活跃的研究课题。本章只讨论玻耳兹曼积分微分方程、H定理、细致平衡原理等基础理论。

一、气体分子的碰撞频率

系统从非平衡态过渡到平衡态，主要靠粒子间的相互碰撞。在由两种不同粒子组成的系统中，若相碰的二分子的质量分别为m_1和m_2，直径分别为σ_1和σ_2，速度分别为$\mathbf{v}_1$和$\mathbf{v}_2$，则速度为$\mathbf{v}_1$的一个分子在单位时间内的平均碰撞次数为

$$\bar{\Theta}_{12}=\pi\sigma_{12}^2\frac{n_2(m_1m_2)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi kT)^3}\iint\exp\left[-\frac{m_1v_1^2+m_2v_2^2}{2kT}\right]g_{12}dv_1dv_2,$$

式中σ_{12}为二不同分子在碰撞时中心之间的距离；g_{12}为二分子相对速度的绝对值．上式可变为

$$\bar{\Theta}_{12}=2n_2\sigma_{12}^2\sqrt{2\pi kT\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)}.$$

因第一种分子的平均速率为

$$\bar{v}_1 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}},$$

所以$\bar{\Theta}_{12}$又可写为

$$\bar{\Theta}_{12} = \left(1+\frac{m_1}{m_2}\right)^{\frac{1}{2}} \pi n_2 \sigma_{12}^2 \bar{v}_1 .$$

在只有一种分子的情况下，$m_1 = m_2 = m$，$\sigma_{12} = \sigma$，$n_2 = n$，$v_1 = v$，则得

$$\bar{\Theta} = \sqrt{2}\,\pi n \sigma^2 \bar{v} .$$

二、玻耳兹曼积分微分方程

研究非平衡态的问题需要对分子间相互作用的过程进行详细分析，求出非平衡态的分布函数，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$f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$。在只有一种分子的情况下，$f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)d\tau d\omega$为时刻$t$位于体元$d\tau = dxdydz$、速度间隔$d\omega = dv_x dv_y dv_z$内的分子数。它满足下列方程

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} +$$

$$+ X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z},$$

此处X、Y、Z分别为外力在x、y、z方向的分量，Δf是单位时间内因碰撞而在单位体积、单位速度间隔内增加的分子数。它可写为

$$\Delta f = \iint (f_1' f_2' - f_1 f_2) d\omega v_r \sigma_{12}^2 \cos\theta d\Omega ,$$

式中θ是相对速度$\mathbf{v}_r (= \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$与碰撞方向n之间的夹角，$d\Omega$是以碰撞方向n为轴线的立体角元。于是得到

$$\frac{\partial f}{\partial t}+v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}+Z\frac{\partial f}{\partial v_z}$$

$$=\iint(f_1'f_2'-f_1f_2)d\omega v_r\sigma_{12}^2\cos\theta d\Omega\,.$$

三、H定理

利用上述方程可以研究系统趋向平衡的问题。定义

$$H(t)=\int f(\mathbf{v},t)\ln f(\mathbf{v},t)d\tau d\omega,$$

此处已假定所讨论的状态是均匀的，所以f仅依赖于$\mathbf{v}$和t而与$\mathbf{r}$无关。

在分子相互碰撞的影响下，函数H随时间单调地减小，达到平衡态时变成极小值，即

$$\frac{dH}{dt}\leqslant 0.$$

这就是H定理。

在非均匀状态中，f不仅依赖于$\mathbf{v}$、t，而且与$\mathbf{r}$有关，这时必须将H的定义推广为

$$H(t)=\iint f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\ln f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)d\tau d\omega.$$

四、细致平衡原理

H定理表明：H函数达到最小值是系统达到平衡态的标志。此时，分布函数必然满足

$$f_1'f_2'=f_1f_2.$$

这时元碰撞与元逆碰撞正好相互抵消。这种一个元过程与其相应的元逆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，则系统必然达到宏观平衡态；反之，从H定理可知，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。

五、输运过程理论

(一)粘滞性

若朝y方向作宏观运动的气体的速度是x的函数，即$v_{0y}=v_{0y}(x)$，而$v_{0x}=v_{0z}=0$。由于气体的粘滞性，x正方向气体通过单位面积施于负方向气体的作用力P_{xy}与宏观速度梯度成正比：

$$P_{xy}=\eta\frac{dv_{0y}}{dx},$$

其中粘滞系数$\eta=\frac{1}{3}nm\ \bar{v}\ \bar{l}$，$n$是分子的数密度，$m$是分子的质量，$\bar{v}$为分子的平均速率，$\bar{l}$为分子的平均自由值。

因$v_{0y}=v_{0y}(x)\neq 0$，气体不处于平衡态，所以当存在粘滞性时，气体分子的速度分布不服从麦克斯韦分布。要确定非平衡态下的速度分布函数，需要求解玻耳兹曼积分微分方程。

(二)热传导

单位时间内通过单位面积传导的热量与温度梯度成正比：

$$q=-k\frac{dT}{dx},$$

式中“-”号表示热传导的方向与温度升高的方向相反，热传导系数$k=\frac{1}{3}nm\ \bar{v}\ \bar{l}\ C_V$，($C_V$为定容比热)。

当存在热传导过程时，气体分子的速度分布不服从麦克斯韦分布，同样需要求解玻耳兹曼积分微分方程而得到分布函数。

(三)扩散

对于由两种分子组成的混合气体，若其质量密度ρ_1和ρ_2均为x的函数，则单位时间内通过单位面积流过的质量与各自的密度梯度成正比。

$$J_1 = -D_{12}\frac{d\rho_1}{dx}, \qquad J_2 = -D_{21}\frac{d\rho_2}{dx},$$

这里“-”号表示扩散的方向与密度增大的方向相反。应用简化理论可得扩散系数

$$D = D_{12} = \frac{n_2\bar{v}_1\bar{l}_1 + n_1\bar{v}_2\bar{l}_2}{3(n_1+n_2)}.$$

这一结果与实验符合得不太好。要从确定分布函数入手才能得到较可靠的结果。

例　题

1.当两个不同分子碰撞时，第一个分子与第二个分子运动的速度分别为$\mathbf{v}_1$和$\mathbf{v}_2$。若取质心速度 $\mathbf{v}_G(v_{Gx}, v_{Gy}, v_{Gz})$ 及相对速度 $\mathbf{v}_r(v_{rx}, v_{ry}, v_{rz})$ 为独立变数，试证明

$$m_1v_1^2 + m_2v_2^2 = (m_1+m_2)v_G^2 + \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}v_r^2,$$

和　　$d\mathbf{v}_G d\mathbf{v}_r = d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$。

解　因为　$(m_1+m_2)\mathbf{v}_G = m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2,$　　(1)

$$\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1.$$　　(2)

将(2)式平方乘上m_1m_2后再与(1)式平方相加，得

$$(m_1+m_2)v_G^2 + \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}v_r^2 = m_1v_1^2 + m_2v_2^2.$$　　(3)

而　　$d\mathbf{v}_G d\mathbf{v}_r = |J|\,d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2,$

其中

$$|J| = \frac{\partial(v_{Gx}, v_{Gy}, v_{Gz}, v_{rx}, v_{ry}, v_{rz})}{\partial(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})}$$

$$=\begin{vmatrix} \frac{m_1}{m_1+m_2} & 0 & 0 & \frac{m_2}{m_1+m_2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{m_1}{m_1+m_2} & 0 & 0 & \frac{m_2}{m_1+m_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m_1}{m_1+m_2} & 0 & 0 & \frac{m_2}{m_1+m_2} \\ -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$=\frac{m_1^3+3m_1^2m_2+3m_1m_2^2+m_2^3}{(m_1+m_2)^3}=1.$$

2.玻氏积分微分方程的另一导出法是：设在时刻t处于$d\tau d\omega$中的分子数为$f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\cdot d\tau d\omega$，且$d\tau=dxdydz$，$d\omega=dv_xdv_ydv_z$。经$dt$时间后，这些分子达到$\mathbf{r}_1=\mathbf{r}+d\mathbf{r}$及$\mathbf{v}_1=\mathbf{v}+d\mathbf{v}$，则分子数变为

$$f(\mathbf{r}_1,\mathbf{v}_1,t+dt)d\tau d\omega=f(\mathbf{r}+\mathbf{v}dt,\mathbf{v}+\mathbf{F}dt,t+dt)d\tau_1d\omega_1.$$

若无碰撞，则分子数应无改变。因此，这个分子数与原来时刻t的分子数的差就等于碰撞所引起的改变数，即$\Delta fd\tau dtd\mathbf{v}$，这就得到了玻氏积分微分方程。

解 因 $$\Delta fd\tau d\omega dt=f(\mathbf{r}_1,\mathbf{v}_1,t+dt)d\tau_1d\omega_1-f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)d\tau d\omega,$$

即 $$\Delta fd\tau d\omega dt=\left[f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)+\frac{\partial f}{\partial t}dt+\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}\mathbf{v}dt+\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}\mathbf{F}dt\right]d\tau_1d\omega_1-f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)d\tau d\omega, \quad (1)$$

其中F是作用在每个分子上的单位质量的外力。$\mathbf{r}_1=\mathbf{r}+\mathbf{v}dt$可分解为：

$$x_1 = x + v_x dt,\quad y_1 = y + v_y dt,\qquad z_1 = z + v_z dt;$$

$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v} + \mathbf{F}dt$ 分解为：

$$v_{1x} = v_x + Xdt,\quad v_{1y} = v_y + Ydt,\quad v_{1z} = v_z + Zdt.$$

又
$$d\tau_1 d\omega_1 = |J| d\tau d\omega,$$

其中
$$|J| = \frac{\partial(x_1, y_1, z_1, v_{1x}, v_{1y}, v_{1z})}{\partial(x, y, z, v_x, v_y, v_z)}$$

$$= \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & dt & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & dt & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & dt \\ \frac{\partial X}{\partial x}dt & \frac{\partial X}{\partial y}dt & \frac{\partial X}{\partial z}dt & 1+\frac{\partial X}{\partial v_x}dt & 1+\frac{\partial X}{\partial v_y}dt & 1+\frac{\partial X}{\partial v_z}dt \\ \frac{\partial Y}{\partial x}dt & \frac{\partial Y}{\partial y}dt & \frac{\partial Y}{\partial z}dt & 1+\frac{\partial Y}{\partial v_x}dt & 1+\frac{\partial Y}{\partial v_y}dt & 1+\frac{\partial Y}{\partial v_z}dt \\ \frac{\partial Z}{\partial x}dt & \frac{\partial Z}{\partial y}dt & \frac{\partial Z}{\partial z}dt & 1+\frac{\partial Z}{\partial v_x}dt & 1+\frac{\partial Z}{\partial v_y}dt & 1+\frac{\partial Z}{\partial v_z}dt \end{vmatrix}$$

若忽略$(dt)^2$以上的高阶项，则得

$$|J| = \begin{vmatrix} 1+\frac{\partial X}{\partial v_x}dt & 1+\frac{\partial X}{\partial v_y}dt & 1+\frac{\partial X}{\partial v_z}dt \\ 1+\frac{\partial Y}{\partial v_x}dt & 1+\frac{\partial Y}{\partial v_y}dt & 1+\frac{\partial Y}{\partial v_z}dt \\ 1+\frac{\partial Z}{\partial v_x}dt & 1+\frac{\partial Z}{\partial v_y}dt & 1+\frac{\partial Z}{\partial v_z}dt \end{vmatrix} \approx 1 + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{v}}dt.$$

于是(1)式变为

$$\Delta f d\tau d\omega dt = \left[f\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right] d\tau d\omega dt,$$

从而得到

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}(\mathbf{F} \cdot f).$$

3.试以处于平衡态下的单原子理想气体为例，证明H函数与熵函数S有以下关系：

$$S=-kH+C,$$

其中k是玻耳兹曼恒量，C为常数。由此得出结论：H函数的减小就相当于熵S的增大。

解 依H函数的定义：

$$H=\int_V d\tau\int_{-\infty}^{+\infty}d\omega f\ln f,$$

其中f为t时刻处于体元$d\tau d\omega$内的分子数，而气体分子的速度分布为麦克斯韦分布：

$$F=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

以$f=nF$代入H的定义式，得

$$H=Vn\int d\omega F\ln(nF)=N(\ln n+\overline{\ln F})$$

$$=N\left(\ln n-\frac{3}{2}\ln T\right)+\text{恒量},\qquad(1)$$

其中V为容器体积，N为分子总数。

由热力学可知，理想气体的熵可表为

$$S=\nu\int C_V\frac{dT}{T}+\nu R\ln v+S_0,$$

式中ν为摩尔数，C_V为定容摩尔热容量，对于单原子理想气体来说$C_V=\frac{3}{2}R$。因此

$$S=kN\left[\ln\left(\frac{N}{n}\right)+\frac{3}{2}\ln T\right]+S_0$$

$$= -Nk\left(\ln n - \frac{3}{2}\ln T\right) + C_0, \tag{2}$$

其中C_0为常数。比较(1)式与(2)式，得

$$S = -kH + C(\text{恒量}).$$

由此可知，H函数的减小就是熵S的增大。但是在热力学中，熵的定义是对平衡态得出的，而上式却可用来定义非平衡态的熵。这样，H定理的内容可改用熵来叙述：熵S随时间单调地增大，达到平衡态时其值最大，即

$$\frac{dS}{dt} \geqslant 0,$$

4. 从H函数的定义$H = \int d\tau \int d\omega f \ln f$出发，并利用上题结果，证明玻耳兹曼关系

$$S = k\ln W + \text{恒量}.$$

解 为了完成以上证明，先将H函数定义式中的积分以求和号代替：

$$H = \sum_i f_i \ln f_i \Delta\tau,$$

式中$\Delta\tau = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$。上式是对“体元”$\Delta\tau$的相等的小格子求和。设$N_i = f_i \Delta\tau$为第$i$个小格子中的代表点数。则

$$H = \sum_i N_i \ln\left(\frac{N_i}{\Delta\tau}\right)$$

$$= \sum_i N_i \ln N_i - N\ln\Delta\tau,$$

其中N是气体分子总数。式中第二项是恒量，在求H的极值时可以舍弃。而变量N_i必须满足分子总数N守恒和总能量E守恒两个约束条件：

$$\sum_i N_i = N \quad 和 \quad \sum_i N_i \varepsilon_i = E$$

此处的ε_i是分子处于第i个格子中的能量。

若以g表示小格子的“体积”与分子可到达的总体积之比。并假定相空间的相等“体积”具有相等的先验几率，且认为一个代表点处于某格子的几率与该格子中有无其它代表点无关，则g就是一个代表点处于某格子中的几率。所以某宏观状态的热力学几率W可表为

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\cdots} g^N.$$

取对数并利用斯特林公式，得

$$\ln W = N\ln N + N\ln g - \sum N_i \ln N_i,$$

式中N、g均为恒量。将上式与H函数的表示式比较，得到

$$H = -\ln W + 恒量.$$

上式说明：气体动力论对平衡态的定义(H不断减小，达到平衡态时H 极小）与统计力学对平衡态的定义（平衡态对应着几率最大的状态）是一致的；H和W都是量度气体状 态 与平衡态偏离的程度的量。将上式与上题得到的

$$S = -kH + C(恒量)$$

比较便得 $S = k\ln W + 恒量.$

5. 试由细致平衡原理导去费米分布。

解 依泡里不相容原理，两个费米子分别由状态i和状态j跃迁到状态k和状态l中去，必须要求状态k和l 是未被占据的。因此单位时间内完成上述跃迁的粒子数既与状态i和j被占据 的几率P_i和P_j成正比，又与状态k和状态l未被占据的几率$(1-P_k)$

和$(1-P_l)$成正比，总起来说应与$P_iP_j(1-P_k)(1-P_l)$成正比。

同理，单位时间内，由状态k和l跃迁到状态i和j的粒子数必与$P_kP_l(1-P_i)(1-P_j)$成正比。从微观可逆性的观点看，正过程和逆过程的几率应当相等，故根据细致平衡原理，得到

$$P_iP_jP_kP_l\left(\frac{1}{P_k}-1\right)\left(\frac{1}{P_l}-1\right)$$

$$=P_iP_jP_kP_l\left(\frac{1}{P_i}-1\right)\left(\frac{1}{P_j}-1\right)\cdot$$

令$\frac{1}{P}-1=f(\varepsilon)$，则

$$f(\varepsilon_i)\cdot f(\varepsilon_j)=f(\varepsilon_k)\cdot f(\varepsilon_l)。$$

依能量守恒定律$\varepsilon_i+\varepsilon_j=\varepsilon_k+\varepsilon_l$，并注意到要同时满足几率相乘和能量相加的条件，则函数$f(\varepsilon)$的解必为

$$f(\varepsilon)=Ae^{\beta\varepsilon}。$$

由此得

$$P(\varepsilon)=\frac{1}{Ae^{\beta\varepsilon}+1}=(1+e^{\alpha+\beta\varepsilon})^{-1}。$$

6. 试由$\mathbf{v}\cdot\nabla(\mathbf{v}\cdot\mathbf{v}_0)=0$，导出

$$\frac{\partial v_{0x}}{\partial x}=\frac{\partial v_{0y}}{\partial y}=\frac{\partial v_{0z}}{\partial z}=0,$$

和

$$\frac{\partial v_{0y}}{\partial z}+\frac{\partial v_{0z}}{\partial y}=\frac{\partial v_{0z}}{\partial x}+\frac{\partial v_{0x}}{\partial z}=\frac{\partial v_{0x}}{\partial y}+\frac{\partial v_{0y}}{\partial x}=0,$$

其中$\mathbf{v}_0$为系统的整体速度，v_{0x}、v_{0y}、v_{0z}为$\mathbf{v}_0$在x、y、z方向的分量。

解 因 $\mathbf{v}\cdot\nabla(\mathbf{v}\cdot\mathbf{v}_0)=v_x\frac{\partial}{\partial x}(v_xv_{0x}+v_yv_{0y}+v_zv_{0z})+$

$$+v_y\frac{\partial}{\partial y}(v_xv_{0x}+v_yv_{0y}+v_zv_{0z})+$$

$$+v_z\frac{\partial}{\partial z}(v_x v_{0x}+v_y v_{0y}+v_z v_{0z})$$

$$=\frac{\partial v_{0x}}{\partial x}v_x^2+\frac{\partial v_{0y}}{\partial y}v_y^2+\frac{\partial v_{0z}}{\partial z}v_z^2+$$

$$+v_x v_y\left(\frac{\partial v_{0y}}{\partial x}+\frac{\partial v_{0x}}{\partial y}\right)+v_y v_z\left(\frac{\partial v_{0z}}{\partial y}+\frac{\partial v_{0y}}{\partial z}\right)+$$

$$+v_x v_z\left(\frac{\partial v_{0x}}{\partial z}+\frac{\partial v_{0z}}{\partial x}\right)=0.$$

故得

$$\frac{\partial v_{0x}}{\partial x}=\frac{\partial v_{0y}}{\partial y}=\frac{\partial v_{0z}}{\partial z}=0,$$

和

$$\frac{\partial v_{0y}}{\partial x}+\frac{\partial v_{0x}}{\partial y}=\frac{\partial v_{0z}}{\partial y}+\frac{\partial v_{0y}}{\partial z}=\frac{\partial v_{0x}}{\partial z}+\frac{\partial v_{0z}}{\partial x}=0.$$

7.证明上题所导出的方程的解是

$$\mathbf{v}_0=\mathbf{a}+\boldsymbol{\omega}\times\mathbf{r}$$

其中**a**和ω均为常矢量.

解 由上题结果得

$$\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y\partial x}=\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z\partial x}=\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x\partial y}=\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial z\partial y}$$

$$=\frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x\partial z}=\frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y\partial z}=0. \tag{1}$$

又由上题，得

$$\frac{\partial v_{0y}}{\partial x}+\frac{\partial v_{0x}}{\partial y}=\frac{\partial v_{0z}}{\partial y}+\frac{\partial v_{0y}}{\partial z}=\frac{\partial v_{0x}}{\partial z}+\frac{\partial v_{0z}}{\partial x}=0.$$

分别对上式求x、y、z的偏微商，得

$$\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial x\partial y}=\frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x\partial y}+\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x\partial z}=$$

$$= \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x^2} = 0, \tag{2}$$

$$\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial y \partial z} =$$

$$= \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y \partial x} = 0, \tag{3}$$

$$\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial z \partial y} + \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial z^2} =$$

$$= \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial z \partial x} = 0. \tag{4}$$

将(1)式的有关项分别代入(2)、(3)、(4)式，得

$$\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z^2} =$$

$$= \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial z^2} = 0. \tag{5}$$

由

$$\frac{\partial v_{0y}}{\partial x} = -\frac{\partial v_{0x}}{\partial y}, \quad \frac{\partial v_{0z}}{\partial y} = -\frac{\partial v_{0y}}{\partial z}, \quad \frac{\partial v_{0x}}{\partial z} = -\frac{\partial v_{0z}}{\partial x},$$

得

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 v_{0y}}{\partial z \partial x} = -\dfrac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z \partial y}, \\ \dfrac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x \partial y} = -\dfrac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x \partial z}, \\ \dfrac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y \partial z} = -\dfrac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y \partial x}. \end{cases} \tag{6}$$

将(6)式的第一个等式代入(2)式，得

$$\frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z \partial y}. \tag{7}$$

再将此式代入(3)式，得

$$\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z \partial y}=0.$$

同理可得

$$\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x \partial z}=0, \text{ 和 } \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y \partial x}=0.$$

因而有

$$\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y^2}=\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y \partial z}=\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z^2}=0, \tag{8}$$

$$\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x^2}=\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x \partial z}=\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial z^2}=0, \tag{9}$$

$$\frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x^2}=\frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y \partial x}=\frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y^2}=0. \tag{10}$$

从而得到结论：

v_{0x}只是y、z的一次函数，与x无关；

v_{0y}只是z、x的一次函数，与y无关；

v_{0z}只是x、y的一次函数，与z无关；

表示为

$$\begin{cases} v_{0x}=m_1 y+n_1 z+a, \\ v_{0y}=m_2 z+n_2 x+b, \\ v_{0z}=m_3 x+n_3 y+c, \end{cases} \tag{11}$$

式中m_1、m_2、m_3、n_1、n_2、n_3、a、b、c均为常数。

由

$$\frac{\partial v_{0y}}{\partial x}+\frac{\partial v_{0x}}{\partial y}=0, \quad \frac{\partial v_{0z}}{\partial y}+\frac{\partial v_{0y}}{\partial z}=0,$$

$$\frac{\partial v_{0x}}{\partial z}+\frac{\partial v_{0z}}{\partial x}=0,$$

得

$$\begin{cases} m_1+n_2=0, \\ m_2+n_3=0, \\ m_3+n_1=0; \end{cases} \qquad \begin{cases} m_1=-n_2=-r, \\ n_2=-n_3=-p, \\ m_3=-n_1=-q, \end{cases} \tag{12}$$

其中r、p、q也是常数。把(12)式代入(11)式，

$$\begin{cases} v_{0x}=-ry+qz+a, \\ v_{0y}=-pz+rx+b, \\ v_{0z}=-qx+py+c. \end{cases}$$

又因 $\mathbf{v}_0=v_{0x}\mathbf{i}+v_{0y}\mathbf{j}+v_{0z}\mathbf{k}$,

$\mathbf{a}=a\mathbf{i}+b\mathbf{j}+c\mathbf{k}$,

$\omega=p\mathbf{i}+q\mathbf{j}+r\mathbf{k}$,

$\mathbf{r}=x\mathbf{i}+y\mathbf{j}+z\mathbf{k}$.

故得

$$\mathbf{v}_0=\mathbf{a}+\omega\times\mathbf{r}.$$

8.若金属中所有电子以相同的速率v运动，并在每一时间间隔τ内各电子被各向同性地散射，散射后每个电子具有的能量刚好等于发生散射处每个电子的内能u。试求电子气体的热传导系数κ。

解 设沿y方向有一弱的温度梯度，内能u通过温度T而依赖于坐标y，单位时间通过$y=0$的平面的单位面积输运的热流q(图13—1)为

$$q=-\kappa\frac{dT}{\partial y}.$$

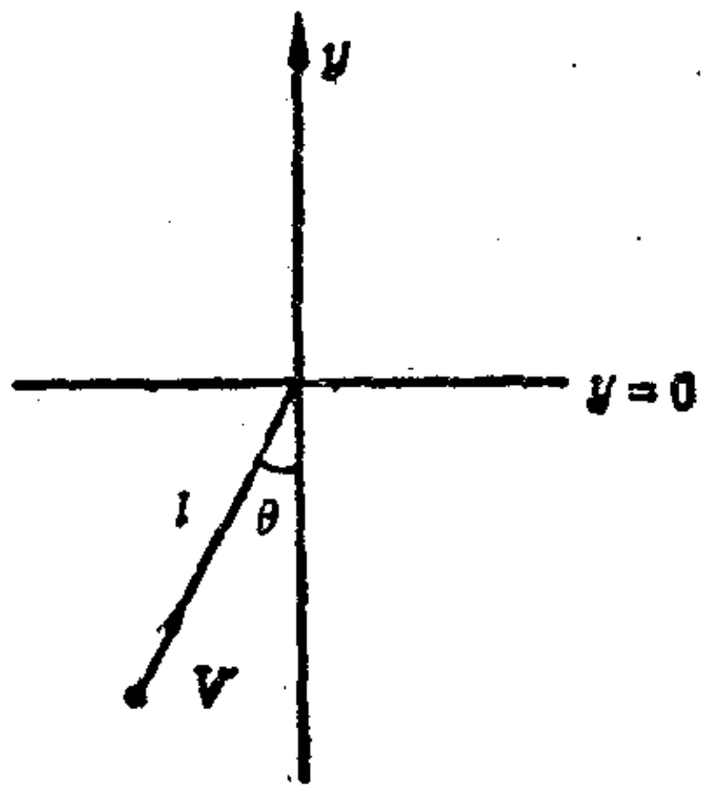


图13—1

将$u(-l\cos\theta)$展成泰勒级数，

只取前两项：

$$u(-l\cos\theta)=u(0)-l\cos\theta\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{y=0}.$$

由于电子的散射是各向同性的，则电子的运动路线与 y 轴之间的夹角在θ与$\theta+d\theta$之间的几率为

$$\frac{2\pi\sin\theta d\theta}{4\pi}=\frac{1}{2}\sin\theta d\theta.$$

所以，单位时间内通过$y=0$平面的单位面积的电子数为 $\frac{1}{2}nv\cos\theta\sin\theta d\theta$，其中$n$为电子的数密度．积分后得到热流

$$q=-\frac{1}{2}nvl\frac{\partial u}{\partial y}\int_0^{\pi}\sin\theta\cos^2\theta d\theta=-\frac{1}{3}vlc\frac{\partial T}{\partial y},$$

式中 c 为电子的比热，将上式与实验定律比较，得到

$$\kappa=\frac{1}{3}vlc.$$

习　题

1.假设稀薄气体在热运动中所有分子具有相同的恒定速率；每个分子经时间间隔τ与其它分子碰撞后的散射是各向同性的；分子碰撞后的平均速率等于碰撞地点气体的流速v。试计算该气体的粘滞系数。

2. 已知一个速度为v_1的分子，在单位时间内与其它分子的平均碰撞数为

$$\overline{\Theta}_{12}=\pi\sigma_{12}^2\frac{n_2(m_1m_2)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi kT)^3}\iint e^{-\frac{m_1v_1^2+m_2v_2^2}{2kT}}g_{12}dv_1dv_2,$$

其中σ_{12}是当不同的两个分子碰撞时其中心间的距离，g_{12}为二

分子相对速度的绝对值。若以质心速度$\mathbf{v}_G$和相对速度$\mathbf{v}_r$为新变数，应用球面坐标，证明上式可变换为

$$\overline{\Theta}_{12}=2n_2\sigma_{12}^2\sqrt{2\pi kT\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)}\ .$$

提示：利用例题1的结果和球面坐标。

3.设粒子的质量为m，带有电量e，在平衡态下遵从麦克斯韦分布，试根据玻耳兹曼方程证明在弱电场下的电导率可以表为

$$\sigma=\frac{ne^2}{m}\overline{\tau_0},$$

其中n是粒子的数密度，$\overline{\tau_0}$是两次碰撞之间所需时间的平均值。

4.在弹性刚球模型中，已知两个质量分别为m_1和m_2的分子，碰撞前的速度$\mathbf{v}_1$，$\mathbf{v}_2$与碰撞后的速度$\mathbf{v}_1'$，$\mathbf{v}_2'$之间有如下关系：

$$\mathbf{v}_1'=\mathbf{v}_1-\frac{2m_2}{m_1+m_2}[(\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2)\cdot\mathbf{n}]\mathbf{n},$$

$$\mathbf{v}_2'=\mathbf{v}_2+\frac{2m_1}{m_1+m_2}[(\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2)\cdot\mathbf{n}]\mathbf{n},$$

式中$\mathbf{n}$为两个分子碰撞时，由第一个分子中心到第二个分子中心的方向。试用一特例证明玻氏积分微分方程$d\mathbf{v}_1'd\mathbf{v}_2'=|J|d\mathbf{v}_1d\mathbf{v}_2$中的$|J|=-1$。

5.在刚球引力模型中，分子的有效直径与温度的关系是

$$\sigma^2=\sigma_0^2\left(1+\frac{c}{T}\right),$$

式中σ_0为刚球直径，c为常数。试由以上关系导出温度T时的粘滞系数公式

$$\eta=\eta_0\left(\frac{T}{273.1}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{c+273.1}{c+T},$$

其中η_0是温度为0℃时的粘滞系数。

6.试证明在总能量和总动量不变的条件下，使H定理中的H为极小的分布是带有整体运动的麦克斯韦分布。

7.某系统由s种不同气体分子组成，单位体积内各种气体的分子数分别为n_1，n_2，$\cdots n_s$，又分子的质量分别为m_1，m_2，$\cdots m_s$，分子的有效直径分别为σ_1，σ_2，$\cdots\sigma_s$。试证明第i种分子的平均自由程$\lambda_i=\left[\sum_{j=1}^{s}n_j\pi\sigma_{ij}^2\sqrt{1+\frac{m_i}{m_j}}\right]^{-1}$，其中$\sigma_{ij}$为第$i$种分子与第$j$种分子在碰撞时中心的距离。

提示：单位时间单位体积内第i种分子与第j种分子的总碰撞次数为$\overline{\Theta}_{ij}=2n_in_j\sigma_{ij}^2\sqrt{2\pi kT\left(\frac{1}{m_i}+\frac{1}{m_j}\right)}$。

8.在由两种分子组成的混合气体的扩散中，设第一种分子的质量密度ρ_1只是x的函数。斐克定律指出：单位时间内通过单位面积流过的质量$J_1(x)$与密度梯度成正比。即

$$J_1(x)=-D_{12}\frac{d\rho_1}{dx},$$

式中D_{12}为扩散系数。试从这一定律出发导出扩散微分方程。

9.已知单位时间内通过单位面积的热量q与温度梯度$\frac{dT}{dx}$成正比，即傅利叶定律：

$$q=-\kappa\frac{dT}{dx},$$

其中κ为热传导系数。试从该定律出发导出热传导微分方程

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\kappa}{c\rho}\frac{\partial^2 T}{\partial x^2},$$

式中ρ为质量密度，c为比热。

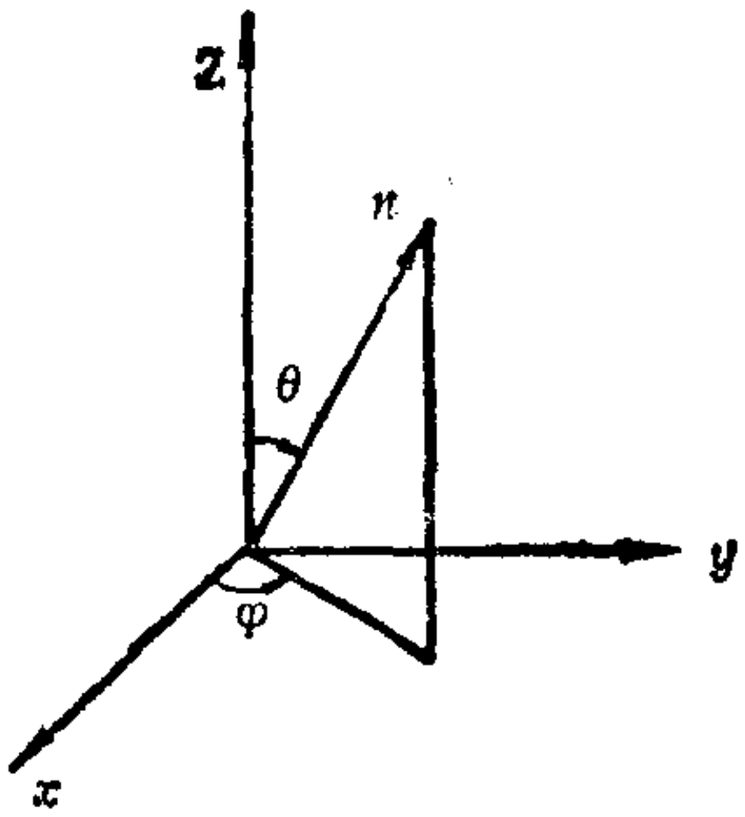


图13—2

10.第4题中，若**n**为任意方向，再证明$|J|=1$。

提示：因**n**为任意方向（图13—2），则

$$\mathbf{n}=\sin\theta\cos\varphi\mathbf{i}+\sin\theta\sin\varphi\mathbf{j}+\cos\theta\mathbf{k},$$

然后写出v'_{1x}，v'_{1y}，v'_{1z}，v'_{2x}，v'_{2y}，v'_{2z}的表示式，再求$|J|$的值。

11.在推导玻氏积分微分方程的过程中，曾得到以下两个方程：

$$\ln f=\alpha_0+\alpha_1 m_1 v_x+\alpha_2 m v_y+\alpha_3 m v_z+\alpha_4\frac{1}{2}m(v_x^2+v_y^2+v_z^2),$$

$$f=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left\{\frac{-m}{2kT}[(v_x-v_{0x})^2+\right.$$

$$\left.+(v_y-v_{0y})^2+(v_z-v_{0z})^2]\right\}.$$

试求系数α_0、α_1、α_2、α_3、α_4和参数n、T、v_{0x}、v_{0y}、v_{0z}之间的关系。

12.试由细致平衡原理导出玻色分布。

习 题 答 案

第 一 章

3. $(at+bt^2)/(a+100b)$. **4.** i. $P'V'^2=(PV-nbP)(V'-nB')$.

ii. $t=P'V'^2/(V'-nB')$. **6.** $\frac{1}{T}+\frac{P}{1+BP}\frac{dB}{dT}$, $1/P(1+BP)$.

7. 5.06×10^7Pa, 28.8℃. **10.** 4.80×10^6Pa. **11.**

$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$. **12.** $PV=CT$, C为常数,对于气体$C=R$.

14. $PV=nRT-\frac{1}{2}ap^2$. **15.** $PV=RT-\frac{aP}{T^2}$. **16.** i.

$Z=\left(\frac{b_1}{T}+b_2\right)\varepsilon+b_3$. ii. $M=\frac{a}{T}\mathscr{H}$. **18.** i. $B'=RTb-a$,

$C'=RTb^2$. ii. $B'=RT\left(b-\frac{a}{RT^2}\right)$, $C'=RTb^2-\frac{2ac}{T}$.

第 二 章

1. C, $C-\frac{B^2}{A}T$, $\frac{B^2}{A}T$.

2. $-\frac{\gamma-1}{\gamma R}\mu g$, -9.95K/km.

3. 图2—7, i. $\frac{3}{2}\mu_0 M\mathscr{H}$. ii. $\mu_0 M\mathscr{H}$.

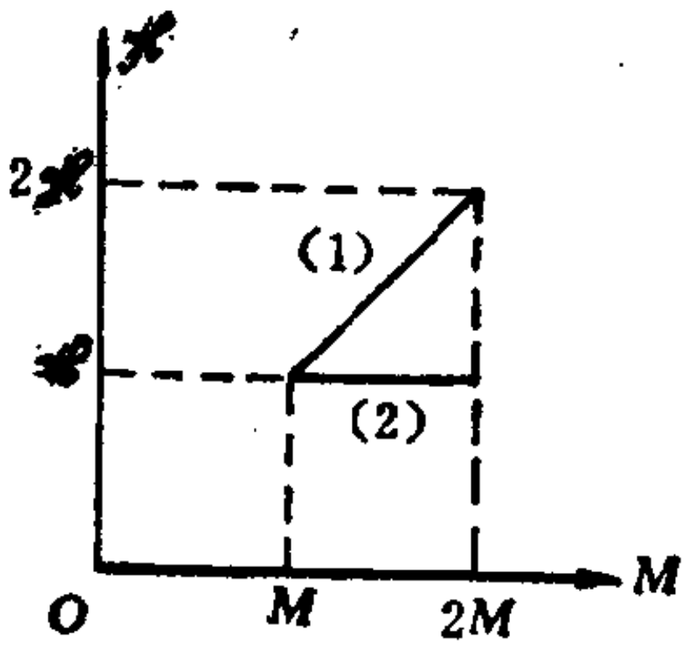


图 2 — 7

5. i. 57.3J, ii. 22.9J.

6. i. 2.24×10^4J, 1.88×10^4J. ii. 1.155×10^4J, 7.95×10^8J.

iii. 700J, -2.90×10^8J. **7.** ii. -0.402J.

8. 5.110×10^4J, 5.416×10^4J.

9. i. 4.923×10^5J. ii. 6.940×10^5J. iii. 6.681×10^5J.

10. i. $\frac{a^2}{\nu RV}$, 降温. ii. $\frac{C_V-R}{\mu}$.

14. $C_v+(C_p-C_v)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n$, $\frac{(n-\gamma)R}{(n-1)(\gamma-1)}$,

n为多方指数. **15.** i. $A\ln\frac{V_2}{V_1}-AB\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)\cdot$

$-\frac{AB^2+A^2C}{2}\left(\frac{1}{V_2^2}-\frac{1}{V_1^2}\right)-\frac{1}{3}(AB^2+3A^2BC+A^3D)\cdot$

$\cdot\left(\frac{1}{V_2^3}-\frac{1}{V_1^3}\right)-\cdots$. ii. $A\ln\frac{V_2}{V_1}-B'\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)-\frac{C'}{2}\left(\frac{1}{V_2^2}\right.$

$\left.-\frac{1}{V_1^2}\right)-\frac{D'}{3}\left(\frac{1}{V_2^3}-\frac{1}{V_1^3}\right)+\cdots$. **19.** $\left(\frac{\partial M_\varphi}{\partial\varphi}\right)_s=\left(\frac{\partial M_\varphi}{\partial\varphi}\right)_T\cdot$

22. i. $(P_2-P_1)(V_2-V_1)$. iii. $(\gamma-1)\Big/\left[\frac{V_1}{V_2-V_1}-\frac{\gamma P}{P_2-P_1}\right]$.

23. i. 12.9%. ii. 16.7%. **24.** i. T_1, $\mathscr{H}_1\xrightarrow{\text{等温减磁}}T_1,\mathscr{H}_2$ $\xrightarrow{\text{绝热减磁}}T_2$, $\mathscr{H}_3\xrightarrow{\text{等温增磁}}T_2$, $\mathscr{H}_4\xrightarrow{\text{绝热增磁}}T_1$, $\mathscr{H}_1$, 各过程都等压.

25. $\frac{T_2}{T_1-T_2}$.

第 三 章

1. 图3—9. **3.** i. 14.6%.

ii. 146J. iii. 0, −2.92J/K, 2.92J/K. **5.** i. $\int_{T1}^{T_2}C_P\frac{dT}{T}$.

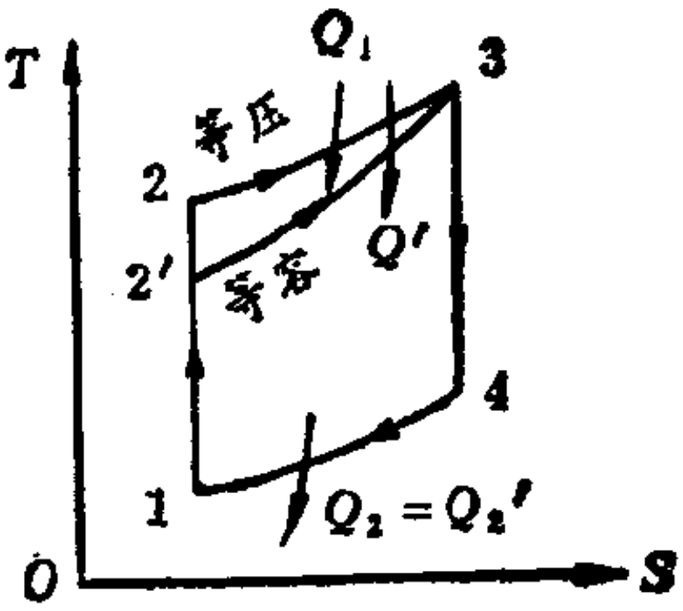


图 3 — 9

ii. $\int_{T1}^{T_2}c_v\frac{dT}{T}$. **11.** $R/\{1-$ $[2a(V-b)^2/RTV^3]\}$. **13.** $\frac{4}{3}bVT^3$, V为系统的体积.

15. $\Delta S_{12}=0$, $\Delta S_{23}=9.63\text{J/mol}\cdot\text{K}$, $\Delta S_{31}=-\Delta S_{23}$.

17. 19.1J/K. 19. i. 0. ii. 4.18J/K. 20. i. 杆：26.37J/K，热源：−24.06J/K. ii. 杆：−29.01J/K，热源：32.08J/K. iii. 0. iv. 0.658J/K. 21. $\frac{L}{T_0}+(C_s-C_c)\ln\frac{T_0}{T_1}$，20.6J/K.

22. i. 水：1305J/K，热源：−1121J/K，系统：184J/K. ii. 97.2J/K. iii. 热源的温差应为无穷小. 23. i. 0. ii.57.8 J/K. 25. i. $C_p\ln T-R\ln P+S_0$. ii. $R\ln\left[1+\frac{(P_1-P^2)^2}{4P_1P_2}\right]$.

26. i. 0.262J/K. ii. $C_v\ln\left[1+\frac{(T_1-T_2)^2}{4T_1T_2}\right]>0$.

27. $-R\left[\nu_1\ln\frac{V_1}{\nu_1}+\nu_2\ln\frac{V_2}{\nu_2}-(\nu_1+\nu_2)\ln\frac{V_1+V_2}{\nu_1+\nu_2}\right]>0$.

第 四 章

3. $TP\beta-\frac{1}{K}$, $\frac{C_V}{T\beta}-S$, $\frac{\beta P}{PV\beta-S}$, $\frac{\alpha V}{C_P-PV\alpha}$, $1-\frac{T\alpha}{PK}$, $\frac{C_P}{C_P-T\alpha S}$. 4. $\frac{C_vPK}{T(PK-T\alpha)}$, $\frac{T(V\alpha-KS)}{C_P-TS\alpha}$, $\frac{C_P}{C_VK+V\alpha}-P$, $\frac{T[S(1-PK)+PV\alpha]}{PKC_V-ST\alpha}$, $\frac{C_P-PV\alpha+S(PK-T\alpha)}{S(PK-1)-PV\alpha}$, $\frac{PK(S+C_V)-ST\alpha}{PKC_P+(1-T\alpha)(S+PV\alpha)}$.

11. i. $-\frac{ST}{C_V}dS-\left[P+S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\right]dV$,

$-\left[S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P+P\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\right]dS-\left[S\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S+P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\right]dP$. ii. $\left[V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S'-S\right]dT+V\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T dS$, $-\left[S+P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S\right]dT-$

$$-P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dS。\quad \textbf{14.}\quad g=\int C_P^0 dT - T\int C_P^0\frac{dT}{T}$$

$$+RT\ln P+BP+\frac{1}{2}CP^2+h_0-Ts_0,\quad \int C_P^0\frac{dT}{T}-R\ln P$$

$$-P\frac{dB}{dT}-\frac{1}{2}P^2\frac{dC}{dT}+s_0,\quad \int C_P^0\frac{dT}{T}+\left(B-T\frac{dB}{dT}\right)P+$$

$$\left(C-T\frac{dC}{dT}\right)\frac{P^2}{2}+h_0,\quad \int C_P^0\frac{dT}{T}-RT-T\frac{dB}{dT}P-\left(C\right.$$

$$\left.+T\frac{dC}{dT}\right)\frac{P^2}{2}+h_0\quad \textbf{15.}\quad C_V^0T-C_V^0T\ln T-RT\ln(v-b)-$$

$$-\frac{a}{T^n v}+f_0,\quad f-\frac{a}{T^n v}+\frac{RTv}{v-b},\quad C_V^0T-\frac{(n+1)a}{T^n v}$$

$$+u_0,\quad C_V^0\ln T+R\ln(v-b)-\frac{na}{T^{n+1}v}+s_0,\quad C_V^0T+\frac{RTv}{v-b}$$

$$+\frac{(n-2)a}{T^n v}+h_0。\quad \textbf{17.}\quad \text{i.}\quad PV=\nu RT-\frac{1}{3}\frac{aP}{T^2};\quad \text{ii.}\quad \nu RT\ln P$$

$$-C_P^0T\ln T-\frac{aP}{3T^2}+C_P^0T-TC_1+C_2,\quad -\nu R\ln P+C_P^0\ln T$$

$$-\frac{2aP}{3T^2}-C_P^0+C_1,\quad -\frac{aP}{T^2}+C_2,\quad -\nu RT-\frac{2aP}{3T^2}+C_2,$$

$$G-\nu RT+\frac{aP}{3T^2}。\quad \textbf{18.}\quad \text{i.}\quad \Delta F=-6959\text{J},\quad W=-\Delta F,$$

$\Delta S=25.3\text{J/K}$, $Q=7605\text{J}$, $\Delta U=645.5\text{J}$, $\Delta H=1149\text{J}$,
$\Delta G=-6391\text{J}$. ii. $\Delta T=883.6\text{K}$, $\Delta S=51.89\text{J/K}$, $\Delta H=$
$3.380\times10^4\text{J}$, $Q=\Delta H$, $\Delta U=2.611\times10^4\text{J}$, $W=7.892\text{J}$, $\Delta F=$
$-1.688\times10^5\text{J}$, $\Delta G=-1.610\times10^5\text{J}$. **19.** i. $\frac{2a'}{T}\left(\frac{1}{v_1}-\frac{1}{v_2}\right)>0$,

$$R\ln\frac{(v_2-b)}{(v_1-b)}+\frac{a'}{T_2}\left(\frac{1}{v_1}-\frac{1}{v_2}\right),\quad \frac{a'}{T}\left(\frac{1}{v_1}-\frac{1}{v_2}\right)+RT\ln\frac{v_2-b}{v_1-b}。$$

ii. $-\frac{a'}{v}\left(\frac{1}{T_2^2}-\frac{1}{T_1^2}\right)+C_V^0\ln\frac{T_2^2}{T_1}$, $-\frac{2a'}{v}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$

$+C_V^0(T_2-T_1)$. **20.** i. $\frac{a}{C_V^0}\left(\frac{1}{v_2}-\frac{1}{v_1}\right)$, $\nu\left\{R\ln\frac{v_2-b}{v_1-b}\right.$

$\left.+C_V^0\ln\left[1+\frac{a}{C_V^0 T}\left(\frac{1}{v_2}-\frac{1}{v_1}\right)\right]\right\}$, ii. $\nu\left[\left(1+\frac{C_V{}^0}{R}\right)(v_2-\right.$

$\left.(v_2-v_1)P-\left(1-\frac{C_V{}^0}{R}\right)\left(\frac{a}{v_2}-\frac{v}{v_1}\right)-ab\left(\frac{1}{v_2^2}-\frac{1}{v_1}\right)\right]$,

$\nu\left\{(R+C_V^0)\ln\frac{v_2-b}{v_1-b}+C_V^0\ln\left[\left(P+\frac{a}{v_2^2}\right)\Big/\left(P+\frac{a}{v_1^2}\right)\right]\right\}$.

21. ii. 1.8×10^2J, -2.2×10^3J, 2.3×10^3J, 6.7×10^{-1}J/K, $\Delta F=-W$. iii. 因ΔF, ΔS, ΔU与过程无关，故由 i 和 ii 按可逆过程算出的结果也能用于不可逆过程，但依逆顺序算出的 W 应是 W_{max}. **22.** i. 6.54J, −7.38J, 13.9J. ii. 271K. **27.** ii. $\frac{\Delta V}{V}=\frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2\left[\kappa\chi_e-\left(\frac{\partial\chi_e}{\partial P}\right)_E\right]$. **28.** i. $TE^2\left[\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial T^2}\right)-\frac{2}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2\right]$

$+C_V$, ii. $-TE^2\left\{2CT-\frac{2[2c(T-273)-b]^2}{a-b(T-273)+c(T-273)^2}\right\}$.

31. i. 8.33J, $W=Q$, 0, 2.78×10^{-2}J/K, $\Delta F=-W$, 5.56×10^{-2}J/K. ii. −0.42K, 17.6J. **33.** $\frac{\mu_0 C\mathscr{H}^2}{2\mathscr{T}^2}(k\mathscr{T}-1)$.

35. 1.36×10^8K.

第 五 章

8. i. A—温度为T_1，压强（饱和气压）为$P(T_1)$的液态；B—温度为T_1，饱和气压为$P(T_1)$的饱和气；C—温度为T_1，压强为$P<P(T_1)$的未饱和气；D—温度为T_2，压强为$P'<P'(T_2)$的未饱和气；E—温度为T_2，饱和氧压为$P'(T_2)$的饱和气；F—温度为T_2，饱和气压

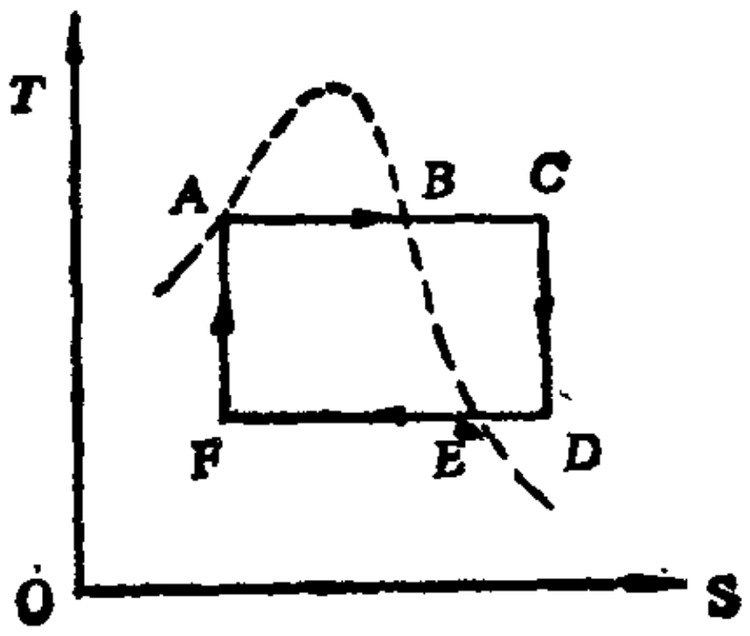


图5—9

为$P'(T_2)$的液气平衡共存的状态。ii. 图5—9。 iii. 1.68×10^{3}J。

9. $T_f\approx T_i$，$2>\nu_f''/\nu_i''>0$。 **11.** $P\upsilon^3=a(\upsilon-2b)$，$I$—过热液体，$II$—不能实现的状态，$III$—过饱和蒸气。

13. $\dfrac{h_1-h_2-(P_1-P_2)\upsilon'}{h_1'-h_2'-(P_1-P_2)\upsilon'}$ （带“，”的量属于水）。

16. 3.42×10^{-9}K/Pa **17.** -6.5×10^{-8}/K。19. ii. $P=\Sigma N_iRT$，

$$G=\Sigma N_iRT\left[\varphi_i+\ln\frac{N_iRT}{V}\right],\quad S=\Sigma N_i\left[\int C_{Pi}\frac{dT}{T}-\right.$$

$$\left.-R\ln\frac{N_iRT}{V}\right]+\Sigma N_iS_{io},\qquad H=\Sigma N_i\left(\int C_{Pi}dT+h_{io}\right),$$

$$U=\Sigma N\left(\int C_{Vi}dT+u_{io}\right).$$ **20.** i. -1247J。ii. 本题的条件是气体体积有变化。 **21.** i. $\nu_Ac_{VA}\ln[(\nu_Ac_{VA}T_A+\nu_Bc_{VB}T_B)/(\nu_Ac_{VA}+\nu_Bc_{VB})T_A]+\nu_Bc_{VB}\ln[(\nu_Ac_{VA}T_A+\nu_Bc_{VB}T_B)/(\nu_Ac_{VA}+\nu_Bc_{VB})T_B]+R\{\nu_A\ln[(V_A+V_B)/V_A]+\nu_B\ln[(V_A+V_B)/V_B]\}$，$(T_A-T_B)(c_{VA}-c_{VB})\nu_A\nu_BR/(\nu_Ac_{VA}+\nu_Bc_{VB})$。 ii. $R\{\nu_A\ln[(V_A+V_B)/V_A]+\nu_B\ln[(V_A+V_B)/V_B]\}$，0。 iii. $-R\{\nu_A\ln[V_A+V_B)/V_A]+\nu_B\ln[(V_A+V_B)/V_B]\}<0$。**22.** ii. N_2与H_2摩尔数之比为1:3。24. $a=1$时：

T_1	K_{P_1}	7.8979×10^{-4}	K_{P_2}	3.2323×10^{-21}
273.2K	ξ_{1T_1}	5.3215×10^{-2}	ξ_{2T_1}	2.4295×10^{-19}
T_2	K_{P_1}	4.1553×10^{-2}	K_{P_2}	5.1999×10^{-7}
1000K	ξ_{1T_2}	0.28958	ξ_{2T_2}	7.1816×10^{-6}

第 六 章

2. $\mu=\dfrac{RT-PV}{PC_P}+\dfrac{T}{C_P}\dfrac{dB}{dT}$。

4. $P_i=P_f\left(\dfrac{T_i}{T_f}\right)^{(C_V+R)/R}\cdot e^{L/RT_f}$，96.3atm 5. $\dfrac{h_i-h_f}{h_L-h_f}$。

7. $PV = RT + \frac{CT}{n}\left[\left(1 - \frac{aP}{T^n}\right)^{\frac{1}{n}} - 1\right]$, $C(T^n - aP)^{\frac{1}{n}} + H_0$.

8. iii. $T \to 0$时, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \neq 0$. 10. $T \to 0$时, $\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial T}\right)_E \to \infty$.

第 七 章

1. $\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{h - u^*}{vT}$.

第 八 章

1. $\alpha^{-n}\Gamma(n+1)$, $1/\alpha^2$, 1. **2.** 3/4, 0, 1/5.

3. $dx/\pi\sqrt{(x-1)(2-x)}$. **5.** 0, $2\mu_0^2 P$; $2\mu_0^2 P$; 0; $\mu_0\sqrt{2N\overline{P}}$.

6. 42.76%. 8. 0, kT/m, $(1+b^2)kT/m$.

9. $n\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_0^2}{2kT}}$. **10.** $\frac{1}{4} n \bar{v} \sin 2\theta d\theta$; $\frac{1}{4} n\bar{v}$

11. $1.14 \times 10^{22}/\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}$. **12.** $\frac{3}{2}\sqrt{\frac{\overline{\pi kT}}{2m}}$, $\sqrt{\frac{\overline{4kT}}{m}}$.

13. $2n(\varepsilon_0/\pi kT)^{1/2} e^{-\varepsilon_0/kT} + n\{1 - erf(\varepsilon_0/kT)^{1/2}\}$.

14. $P = NkT/S$. **15.** $\frac{N}{kT} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon$; kT; $2(kT)^2$.

第 九 章

2. $2^{-6.02\times 10^{23}}$.

5. $kT\left[1 - \frac{mgh}{kT}(e^{mgh/kT} - 1)^{-1}\right]$. **6.** $\frac{5}{2}RT$, $\frac{5}{2}R$,

$-\frac{5}{2}RT\ln(kT) - RT\ln[A(2\pi m)^{3/2}/mg]$. **7.** 22.6千米.

8. $\frac{Nmg}{AkT}e^{-mgz/kT}[1-e^{-mgh/kT}]^{-1}$,

$\frac{\Delta A}{A}(2\pi mkT)^{-1/2}\frac{Nmg}{e^{mgh/kT}-1}$.

9. $kT-\frac{m\omega^2}{2}e^{\frac{m\omega^2R^2}{2kT}}\left[e^{\frac{m\omega^2R^2}{2kT}}-1\right]^{-1}$.

10. $q=e^{(m_1-m_2)\omega^2R^2/2kT}$. 11. $8\pi^2IkT$, NkT, Nk.

12. kT/ν, kT. 15. $\frac{kT}{2}\left(1-\frac{9}{4}\frac{\beta kT}{a^2}\right)\Big/\left(1-\frac{3}{4}\frac{\beta kT}{a^2}\right)$.

17. $U^*=U+N\Delta$, $P^*=P$, $S^*=S$.

18. $U=N\varepsilon_0/(1-e^{-\varepsilon_0/kT})$, $C_v=Nk\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^2e^{-\varepsilon_0/kT}[1-e^{-\varepsilon_0/kT}]^{-2}$.

19. $\overline{E}=N\varepsilon_1+N(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/[e^{\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}+1]$,

$C_v=Nkx^2e^x/[e^x+1]^2$, $x=\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)$. $T\to0$,

$\overline{E}\approx N\varepsilon_1$, $C_v\approx0$; $T\to\infty$, $\overline{E}\approx(\varepsilon_1+\varepsilon_2)N/2$, $C_v\approx0$.

第 十 章

2. 以$\sqrt{2u\varepsilon}$和$\sqrt{2\varepsilon/k}$为半轴的椭圆.

11. $-NkT\ln(eV/N)-\frac{3}{2}NkT\ln(2\pi kTm/h^2)$, $PV=NkT$,

$\frac{3}{2}NkT$, $Nk\ln[V(2\pi mkT)^2/Nh^2]+\frac{5}{2}Nk$.

12. $\frac{5}{2}N_0kT$, $-N_0kT\ln(kTA/mg)-N_0kT\ln(2\pi mkT)^{3/2}$,

$\frac{5}{2}N_0k$. 14. $-NkT\ln[(2\pi mkT)^{3/2}\cdot2\pi hkT(e^{m\omega^2R^2/kT}-1)/m\omega^2$,

$Nk\ln[(2\pi mkT)^{3/2}\cdot2\pi hkT(e^{m\omega^2R^2/2kT}-1)/m\omega^2]+\frac{5}{2}Nk$

$-Nm\omega^2R^2/2T(1-e^{-m\omega^2R^2/2kT})$,

$\frac{5}{2}NkT-(Nm\omega^2R^2)/2(1-e^{-m\omega^2R^2/2kT})$.

$\frac{5}{2}Nk-N(m\omega^2R^2)^2e^{-m\omega^2R^2/2kT}/4(1-e^{-m\omega^2R^2/2kT})kT^2$.

15. $-NkT\ln[eVz(2\pi mkT)^{3/2}/Nh^3]$, $PV=NkT$,

$\frac{3}{2}NkT+NkT^2\cdot(d\ln z/dT)$, $Nk\ln[eVz(2\pi mkT)^{3/2}/Nh^3]$

$+Nk\left[\frac{3}{2}+T(d\ln z/dT)\right]$,

$NkT\{1-\ln[eVz(2\pi mkT)^{3/2}/Nh^3]\}$,

$\frac{5}{2}NkT+NkT^2(d\ln z/dT)$,

$\frac{5}{2}Nk+2NkT(d\ln z/dT)+NkT^2(d^2\ln z/dT^2)$.

16. $-NkT\ln(2\pi mkT)^{3/2}-NkT\ln[AkT(1-e^{-mgh/kT})/mg]$,

$\frac{5}{2}NkT+Nmgh/(1-e^{mgh/kT})$,

$\frac{5}{2}Nk-N(mgh)^2e^{mgh/kT}/kT^2\cdot(e^{mgh/kT}-1)^2$. **18.** $PV=NkT$,

$\frac{3}{2}NkT$, $Nk\ln[V(2\pi mkT)^{3/2}/Nh^3]+\frac{5}{2}Nk$,

$-kT\ln[V(2\pi mkT)^{3/2}/Nh^3]$. **20.** $-kT\ln\left(1-\frac{N}{A}B\right)-$

$-NkT\ln[2\pi mkTeA/Nh^2]\approx-kT\ln Z_0+NkTB/A$（$Z_0$为理想气体的配分函数），$PV=NkT\left(1+\frac{B}{A}\right)$，$U_0+\frac{NkT^2}{A}\frac{dB}{dT}$，

U_0为理想气体的内能，$C_{v0}+\frac{2NkT}{A}\frac{dB}{dT}+\frac{NkT^2}{A}\frac{d^2B}{dT^2}$.

22. $\frac{2}{3}\pi N[b^3-e^{\mu_0/kT}(b^3-a^3)]$. **25.** $\frac{2}{3}\pi\left(\frac{a}{kT}\right)^{3/n}\Gamma\left(\frac{n-3}{n}\right)$.

第十一章

4. $2.404\dfrac{Vk^3T^3}{\pi^2(\hbar c)^3}$. **11.** $0.128\dfrac{m^{3/2}V}{\hbar^3}(kT)^{5/2}$, $5U/3T$,

$0.085m^{3/2}(kT)^{5/2}/\hbar^3$. **15.** 7.0ev; 8.2×10^4K.

第十二章

12. $1/\overline{N}$, $5/3N$.

13. $\overline{a_l}$, $\overline{a_l}(1-\overline{a_l})$, $\overline{a_l}(1+\overline{a_l})$.

14. $8\pi V h^3\nu^4\{1+[1/(e^{-h\nu/kT}-1)]\}/(e^{h\nu/kT}-1)$.

16. 6.7007×10^{28}, 6.9718×10^{28}, 6.4614×10^{28}, 6.1852×10^{28},

6.5798×10^{28}.

第十三章

1. $\dfrac{1}{3}mn\bar{v}l=\dfrac{1}{3}\rho\bar{v}l$.

附录一　有关的数学问题

一、重积分中的变量变换

假定对变量x，y，z的积分要变换成对α、β、γ的积分，则有

$$dxdydz = Jd\alpha d\beta d\gamma,$$

其中J称为x，y，z对于α，β，γ的雅可比式.它的定义式是：

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \alpha} & \frac{\partial y}{\partial \alpha} & \frac{\partial z}{\partial \alpha} \\ \frac{\partial x}{\partial \beta} & \frac{\partial y}{\partial \beta} & \frac{\partial z}{\partial \beta} \\ \frac{\partial x}{\partial \gamma} & \frac{\partial y}{\partial \gamma} & \frac{\partial z}{\partial \gamma} \end{vmatrix} = \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(\alpha,\beta,\gamma)}.$$

J也可称为函数行列式.

速度空间的小体元由直角坐标变换到球坐标时

$$J = \frac{\partial(v_x,v_y,v_z)}{\partial(v,\theta,\varphi)} = v^2\sin\theta.$$

所以　　$dv_xdv_ydv_z = v^2\sin\theta d\theta d\varphi dv.$

二、雅可比式的主要性质

设有函数$f(x,y)$，$g(x,y)$，$u(x,y)$，$v(x,y)$，则：

1. $\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} \cdot \frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}$；

2. $\frac{\partial(f,v)}{\partial(u,v)} = \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v$；

3. $\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} = \frac{1}{\frac{\partial(u,v)}{\partial(f,g)}}$；

4. $\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} = -\frac{\partial(g,f)}{\partial(u,v)} = \frac{\partial(g,f)}{\partial(v,u)}$.

这里只证明性质1，其它各性质可作同样的证明。

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}=\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_u\\ \left(\frac{\partial g}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_u\end{vmatrix}$$

$$=\begin{vmatrix}\frac{\partial f}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v+\frac{\partial f}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v & \frac{\partial f}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u+\frac{\partial f}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u\\ \frac{\partial g}{\partial u}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v+\frac{\partial g}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v & \frac{\partial g}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u+\frac{\partial g}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u\end{vmatrix}$$

$$=\begin{vmatrix}\frac{\partial f}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v & \frac{\partial f}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u\\ \frac{\partial g}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v & \frac{\partial g}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}\frac{\partial f}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v & \frac{\partial f}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u\\ \frac{\partial g}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v & \frac{\partial g}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u\end{vmatrix}$$

$$+\begin{vmatrix}\frac{\partial f}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v & \frac{\partial f}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u\\ \frac{\partial g}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v & \frac{\partial g}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}\frac{\partial f}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v & \frac{\partial f}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u\\ \frac{\partial g}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v & \frac{\partial g}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u\end{vmatrix},$$

式中第1个和第4个行列式等于零，第二个行列式有因子$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v\cdot\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u\right]$，第三个行列式有因子$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u\cdot\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v\right]$。所以

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}=\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u\begin{vmatrix}\frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y}\\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y}\end{vmatrix}$$

$$+\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v\begin{vmatrix}\frac{\partial f}{\partial y} & \frac{\partial f}{\partial x}\\ \frac{\partial g}{\partial y} & \frac{\partial g}{\partial x}\end{vmatrix}$$

$$=\begin{vmatrix}\frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y}\\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y}\end{vmatrix}\left[\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u-\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v\right]$$

$$= \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} \cdot \frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}.$$

三、二次型是正定的充分必要条件

定理：给定二次型 $\Phi = \sum_{i,j=1}^{n} a_{ij}x_ix_j$，$(a_{ij}=a_{ji})$ 是正定（Φ恒为正）的充分必要条件是：Φ的系数a_{ij}组成的行列式中的一切主子式都大于零，即

$$\Delta_1 = a_{11} > 0,\ \Delta_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} > 0, \cdots,\ \Delta_n = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \cdots a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} \cdots a_{2n} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ a_{n1} & a_{n2} \cdots a_{nn} \end{vmatrix} > 0. \quad (1)$$

而$\Phi = 0$只有在全体$x_i = 0$时才可能。

证明 先设$a_{11} \neq 0$，则二次型可表示为：

$$\Phi = \frac{1}{a_{11}}\left(\sum_{i=1}^{n} a_{1i}x_i\right)^2 + \frac{1}{a_{11}}\Phi_1,$$

其中 $\Phi_1 = \sum_{i,j=2} b_{ij}x_ix_j,\ b_{ij} = a_{11}a_{ij} - a_{i1}a_{1j}$。

要使得对于任意的不全等于零的x_i都有$\Phi > 0$，其充要条件是 $a_{11} > 0$ 且对于任意的不全等于零的 $x_i(i \geqslant 2)$ 都有$\Phi_1 > 0$。这样就把包含n个独立变数的二次型 Φ 的问题归到包含$(n-1)$个独立变数的二次型Φ_1 的问题了。因此可用数学归纳法来证明该定理。

若条件(1)对于$(n-1)$个变数是真的，则$\Phi_1 > 0$的条件是：

$$b_{22} > 0,\ \begin{vmatrix} b_{22} & b_{23} \\ b_{32} & b_{33} \end{vmatrix} > 0,\ \cdots,\ \begin{vmatrix} b_{22} & b_{23} \cdots b_{2n} \\ b_{32} & b_{33} \cdots b_{3n} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ b_{n2} & b_{n3} \cdots b_{nn} \end{vmatrix} > 0. \quad (2)$$

对于某个数m满足条件$2 \leqslant m \leqslant n$时，有

$$\begin{vmatrix} b_{22} \cdots b_{2m} \\ \cdots\cdots \\ b_{m2} \cdots b_{mm} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12} \cdots a_{11}a_{2m} - a_{21}a_{1m} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ a_{11}a_{m2} - a_{m1}a_{12} \cdots a_{11}a_{mm} - a_{m1}a_{1m} \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{a_{11}} \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ a_{21} & a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12} & \cdots & a_{11}a_{2m} - a_{21}a_{1m} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ a_{m1} & a_{11}a_{m2} - a_{m1}a_{12} & \cdots & a_{11}a_{mm} - a_{m1}a_{1m} \end{vmatrix}.$$

分别将第一列乘上a_{12}，再加到第二列；乘上a_{13}，再加到第三列；如此进行到第m列为止.我们得到

$$\begin{vmatrix} b_{22}\cdots b_{2m} \\ \cdots\cdots \\ b_{m2}\cdots b_{mm} \end{vmatrix} = \frac{1}{a_{11}} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{11}a_{12}\cdots a_{11}a_{1m} \\ a_{21} & a_{11}a_{22}\cdots a_{11}a_{2m} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots \\ a_{m1} & a_{11}a_{m2}\cdots a_{11}a_{nm} \end{vmatrix} = a_{11}^{m-2} \begin{vmatrix} a_{11}\cdots a_{1m} \\ \cdots\cdots \\ a_{m1}\cdots a_{mm} \end{vmatrix}.$$

以上计算表明由$a_{11}>0$及(2)式可得到(1)式.因此，若(1)式对$(n-1)$个变数是真的，则它对于n个变数也是真的.显然对于$n=1$来说(1)式是真的，因此对于任何整数n，(1)式都是真的.

再令$a_{11}=0$，则在$x_i=0(i>1)$而x_1是任意数时有 $\Phi=0$.这是与定理所给的条件（只有在全部$x_i=0$时才有 $\Phi=0$）相矛盾. 因此，必须有$a_{11}\neq 0$.

四、斯特林公式

斯特林找出了$N!$与N之间的级数关系：

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N (2\pi N)^{\frac{1}{2}}\varepsilon_n$$

$$= \left(\frac{N}{e}\right)^N (2\pi N)^{\frac{1}{2}}\left(1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} + \cdots\right).$$

因而

$$\ln N! = N\ln N - N - \frac{1}{2}\ln N + \frac{1}{2}\ln 2\pi + \cdots.$$

其近似公式为

$$\ln N! \approx N\ln N - N \qquad (N \gg 1).$$

上式可简单验证如下：

因为

$$\ln N! = \ln N(N-1)\cdots 2\cdot 1$$

$$= 1\cdot\ln 1 + 1\cdot\ln 2 + \cdots + 1\cdot\ln N.$$

此式等于图 1 中一系列长方形面积之和。当x很大时，近似等于$\ln x$曲线下

的面积，即

$$\ln N! = \int_1^N \ln x dx = N\ln N - N + 1$$

$$\approx N\ln N - N = N\ln\frac{N}{e}.$$

所以

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N.$$

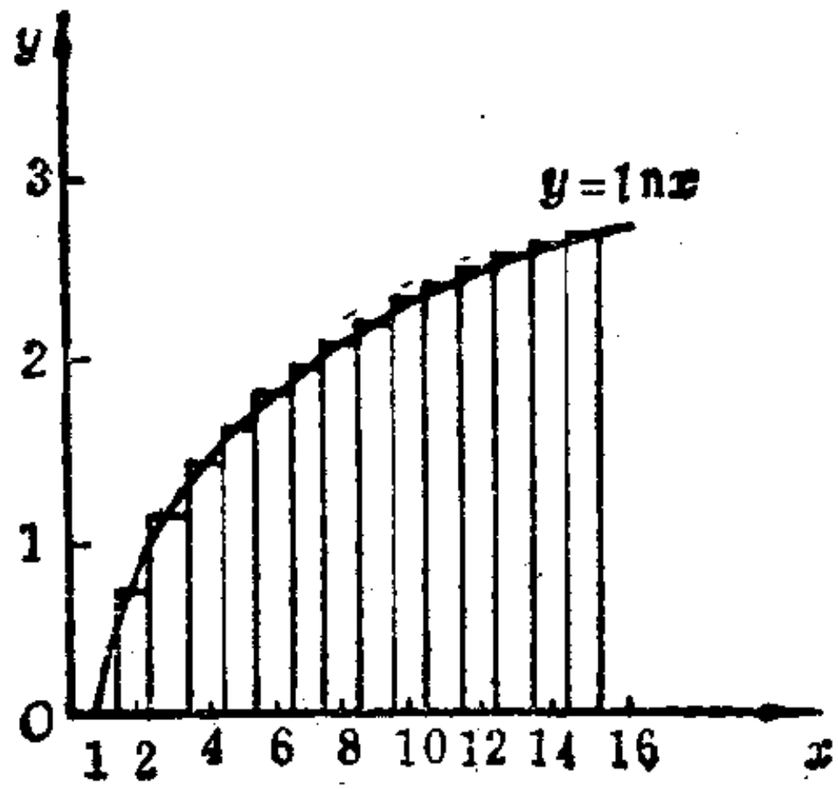


图1

五、Γ函数

Γ函数的定义式为：

$$\Gamma\ n) = \int_0^\infty x^{n-1}e^{-x}dx.$$

递推公式为：

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty x^n e^{-x}dx = n\int_0^\infty x^{n-1}e^{-x}dx$$

$$= n\Gamma(n) = n(n-1)\Gamma(n-1)$$

$$= \begin{cases} n!, & n=0,\ 1,\ 2,\ \cdots, \\ n(n-1)\cdots\Gamma\left(\frac{1}{2}\right), & n\text{为正半整数}. \end{cases}$$

六、几率积分

(一) 设 $I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx$ 和 $I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2}dy$，则有

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2}dy = \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)}dxdy.$$

将直角坐标换成极坐标：

$$I^2 = \int_0^\infty\int_0^{2\pi} e^{-r^2}rdrd\theta = \pi.$$

所以

$$I = \int_0^\infty e^{-x^2}dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}.$$

(二) 一般公式为

$$I_n=\int_0^{\infty} e^{-\lambda x^2} x^n dx=\frac{1}{2}\lambda^{-\frac{n+1}{2}}\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right),\quad (n>-1)$$

证 令$t=\lambda x^2$，则有

$$I_n=\int_0^{\infty} e^{-t}\left(\frac{t}{\lambda}\right)^{\frac{n-1}{2}}\frac{1}{2\lambda}dt=\frac{1}{2}\lambda^{-\frac{n+1}{2}}\int_0^{\infty} e^{-t}t^{\frac{n-1}{2}}dt$$

$$=\frac{1}{2}\lambda^{-\frac{n+1}{2}}\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right).$$

由此公式可得：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda x^2} x^n dx=\begin{cases}2I_n & (n\text{为偶数时}),\\ 0 & (n\text{为奇数时}).\end{cases}$$

（三）递推公式为

$$I_{n+2}=-\frac{\partial I_n}{\partial\lambda}.$$

七、玻色-爱因斯坦积分

玻色-爱因斯坦积分为：

$$I_{n+1}=\int_0^{\infty}\frac{x^n}{e^x-1}dx=\Gamma(n+1)\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^{n+1}}.$$

可以证明当$n>0$时，级数收敛；$n\leqslant 0$时发散。(1) 式中的级数称为黎曼ζ函数，故爱因斯坦-玻色积分可表为$I_{n+1}=\Gamma(n+1)\cdot\zeta(n+1)$。下面以$\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^2}$为例，介绍其求法：

将函数

$$f(x)=\begin{cases}-x, & -\pi\leqslant x\leqslant 0,\\ x, & 0\leqslant x\leqslant\pi\end{cases}$$

展成傅利叶级数，得到

$$f(x)=\frac{\pi}{2}+\sum_{k=1}^{\infty}\frac{-4}{(2k-1)^2\pi}\cos(2k-1)x,$$

依收敛定理（满足狄里赫利条件）可知，级数在$[-\pi,\pi]$区间收敛。可令$x=0$，得

$$f(0)=\frac{\pi}{2}+\sum_{k=1}^{\infty}\frac{-4}{(2k-1)^2\pi}=\frac{\pi}{2}-\frac{4}{\pi}\left[1+\frac{1}{3^2}+\frac{1}{5^2}+\cdots\right]=0.$$

所以 $\sigma_1=1+\frac{1}{3^2}+\frac{1}{5^2}+\cdots=\frac{\pi^2}{8}$.

而

$$\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^2}=1+\frac{1}{2^2}+\frac{1}{3^2}+\frac{1}{4^2}+\frac{1}{5^2}+\cdots$$

$$=\sigma_1+\frac{1}{2^2}\left[1+\frac{1}{2^2}+\frac{1}{3^2}+\frac{1}{4^2}+\frac{1}{5^2}+\cdots\right]$$

$$=\frac{\pi^2}{8}+\frac{1}{4}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^2}.$$

故得

$$\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^2}=\frac{\pi^2}{6}.$$

依此不难得出下表：

n	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3	5
$\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^{n+1}}$	2.612	1.645	1.341	1.202	1.127	1.083	$\frac{\pi^6}{945}$

八、费米-狄拉克积分

在$\frac{\mu}{kT}\gg 1$的情况下计算积分

$$I=\int_0^{\infty}f(\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon=\int_0^{\infty}\frac{D(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}}+1}$$

时，可令$x=(\varepsilon-\mu)/kT$，则上式可写为

$$I=kT\int_{-\frac{\mu}{kT}}^{\infty}\frac{D(\mu+kTx)}{e^x+1}dx$$

$$= kT\left\{\int_{-\frac{\mu}{kT}}^{0} \frac{D(\varepsilon)+kTx}{e^x+1}\,dx + \int_0^{\infty} \frac{D(\mu+kTx)}{e^x+1}\,dx\right\}$$

$$= kT\left\{\int_0^{\frac{\mu}{kT}} \frac{D(\mu-kTx)}{e^{-x}+1}\,dx + \int_0^{\infty} \frac{D(\mu+kTx)}{e^x+1}\,dx\right\}$$

$$= kT\left\{\int_0^{\frac{\mu}{kT}} \left(1-\frac{1}{e^x-1}\right) D(\mu-kTx)dx + \right.$$

$$\left. + \int_0^{\infty} \frac{D(\mu+kTx)}{e^x+1}dx\right\}.$$

令积分上限$\frac{\mu}{kT}\to\infty$，则

$$I \approx \int_0^{\mu} D(\varepsilon)d\varepsilon + kT\int_0^{\infty} \frac{D(\mu+kTx)-D(\mu-kTx)}{e^x+1}\,dx$$

$$= \int_0^{\mu} D(\varepsilon)d\varepsilon + 2kT\left\{kTD'(\mu)\int_0^{\infty}\frac{x\,dx}{e^x+1} + \right.$$

$$\left. + \frac{(kT)^3}{3!}D'''(\mu)\int_0^{\infty}\frac{x^3dx}{e^x+1}\right\},$$

式中

$$\int_0^{\infty}\frac{x^n}{e^x+1}dx = \Gamma(n+1)\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k+1}\frac{1}{k^{n+1}}$$

$$= n!\left[1-2^{-n}\right]\zeta(n+1).$$

所以有：

$$\int_0^{\infty}\frac{x\,dx}{e^x+1} = \frac{\pi^2}{12} \text{ 和 } \int_0^{\infty}\frac{x^3dx}{e^x+1} = \frac{7\pi^4}{120}.$$

最后得：

$$I = \int_0^{\mu} D(\varepsilon)\,d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2D'(\mu)$$

$$+ \frac{7\pi^4}{360}(kT)^4D'''(\mu) + \cdots.$$

同样还可以求下列积分：

$$\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{(e^x+1)(e^{-x}+1)} = \int_0^\infty \frac{x^2 e^x dv}{(e^x+1)^2} = -\int_0^\infty x^2 d\left(\frac{1}{e^x+1}\right)$$

$$= -\left[x^2 \frac{1}{e^x+1}\Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{2x dx}{e^x+1}\right]$$

$$= 2\int_0^\infty \frac{x dx}{e^x+1} = \frac{\pi^2}{6}.$$

附录二　常用的物理常数

1.	1标准大气压P_0	1.013×10^{5}	$N\cdot m^{-2}$
2.	水三相点的热力学温度	273.16	K
3.	阿伏加德罗常数N_0	6.022×10^{28}	mol^{-1}
4.	洛喜密脱常数n_0	2.688×10^{19}	cm^{-3}
5.	气体常数R	8.314	$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
6.	玻耳兹曼常数K	1.381×10^{-23}	$J\cdot K^{-1}$
7.	真空介电常数ε_0	8.854×10^{-12}	$C^2\cdot N^{-1}\cdot m^{-2}$
8.	法拉第电解常数$\mathscr{F}$	.96485	$C\cdot mol^{-1}$
9.	真空导磁率μ_0	$4\pi\times10^{-7}$	$N\cdot A^{-2}$
10.	电子的电量e	1.602×10^{-19}	C
11.	电子的质量m_e	9.110×10^{-31}	kg
12.	电子伏特ev	1.602×10^{-19}	J
13.	质子的质量m_p	1.673×10^{-27}	kg
14.	真空中的光速c	2.998×10^{8}	$m\cdot s^{-1}$
15.	斯忒藩常数σ	5.670×10^{8}	$J\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}K^{-4}$
16.	普朗克常数h	6.626×10^{-34}	$J\cdot s$

［Ｇｅｎｅｒａｌ　Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝热力学与统计物理学解题指导
作者＝成如山　　卜德政　　彭圣儒　　陈耀权编
页数＝３８５
ＳＳ号＝１０９７７４２２
出版日期＝１９８３年１１月第１版

封面
书名
版权
前言
目录
目录

第一篇　热力学
第一章　温度、物态方程
第二章　热力学第一定律
第三章　热力学第二定律
第四章　均匀物质的热力学函数
第五章　相平衡与化学平衡
第六章　热力学第三定律
第七章　不可逆过程热力学简介
第二篇　统计物理学
第八章　气体分子运动论
第九章　玻耳兹曼统计理论
第十章　系综理论
第十一章　量子统计理论
第十二章　涨落理论
第十三章　非平衡态的统计理论
习题答案
附录一　有关的数学问题
附录二　常用的物理常数