

热力学·统计物理 习題解答

缪胜清 叶崇远



安徽大学物理系

说 明

本书是汪志诚同志编《热力学·统计物理》(人民教育出版社, 1980年9月第一版)一书中全部习题的解答。编写工作在汪志诚同志的热忱鼓励和帮助下进行。书中习题编号及解题过程中所引用的一些基本公式的编号均与《热力学·统计物理》书中者相同。

为了便于教学参考, 我们在书中还扩充了一些习题。其中, 有的选自马本堃等同志编的《热力学与统计物理学》一书; 有的选自其他书籍或资料。凡属扩充题, 均分别安排在《热力学·统计物理》书中相应各章的习题之后。

合肥工业大学应用物理系王必和同志审阅了题解的初稿, 我系易佑民和胡凤鸣同志校阅了书稿, 赵青生同志为本书出版做了许多工作, 程锦荣和王富和同志给我们以支持帮助。安徽大学印刷厂的同志给我们大力支持。

在此, 谨向汪志诚、王必和及其他有关同志一并表示感谢。

由于编者水平有限, 经验不足, 时间仓促, 错误和不妥之处在所难免, 敬请各位老师和读者们批评指正。

编 者



XWTS 0016851

1982年3月于安徽大学

目 录

第一 章	热力学的基本规律.....	(1)
第二 章	均匀物质的热力学性质.....	(43)
第三 章	热动平衡判据.....	(77)
第四 章	单元系的复相平衡.....	(80)
第五 章	多元系的复相平衡和化学平衡.....	(98)
第七 章	微观运动状态的描述.....	(116)
第八 章	玻耳兹曼统计理论.....	(123)
第九 章	玻色统计和费密统计理论.....	(196)
第十 章	系综理论.....	(230)
第十一章	非平衡态的统计理论.....	(261)
第十二章	涨落理论.....	(276)

第一章 习 题

1.1 由物态方程 $f(p, V, T) = 0$ 证明

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

解：利用1.45题的(6)式，注意到 $V \leftrightarrow x, p \leftrightarrow y, T \leftrightarrow z$ 的对应关系，即得证明。

1.2 试求理想气体的体胀系数 α ，压力系数 β 和压缩系数 κ 。

解：理想气体的物态方程为 $pV = RT$ ，由此可算得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V},$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2},$$

再利用物态方程 $pV = RT$ ，即得

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T},$$

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

1.3 证明任何一种具有两个独立参量 T, p 的物质，其物态方程可由实验测得的体胀系数 α 及压缩系数 κ ，根据下述积分求得：

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

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

$$\text{解: (i) } dV(T, p) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

两边除以V, 得

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \alpha dT - \kappa dp$$

$$\text{积分后得 } \ln V = \int (\alpha dT - \kappa dp)$$

(ii) 如果 $\alpha = \frac{1}{T}$, $\kappa = \frac{1}{p}$, 代入上式, 得

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

$$\therefore pV = CT$$

与1 mol理想气体的物态方程 $pV = RT$ 相比较, 可知所要求的物态方程即为理想气体物态方程。

1.4 简单固体和液体的体胀系数 α 和压缩系数 κ 的数值都很小。在一定的温度范围内, 可以把 α 和 κ 看作常数。试证明简单固体和液体的物态方程可以表为

$$v(T, p) = v_0(T_0, 0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa p]$$

解: 当选T, p为独立变量时, $v = v(T, p)$, 由上题结果知道

$$-\frac{dv}{v} = \alpha dT - \kappa dp$$

由题知, α 和 κ 可看作常数, 故从状态 (T_0, p_0, v_0) 准静态过渡到状态 (T, p, v) 时, 经积分得,

$$\ln v \Big|_{v_0}^v = \int_{(T_0, p_0)}^{(T, p)} (\alpha dT - \kappa dp) = \int_{T_0}^T \alpha dT - \int_{p_0}^p \kappa dp$$

由此, 即得

$$v(T, p) = v_0(T_0, p_0) e^{\alpha(T-T_0)-\kappa(p-p_0)} \\ \approx v_0(T_0, p_0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)] \quad (1)$$

($\because \alpha$ 和 κ 值很小) 当选 $p_0 = 0$ 时, 即为所求。

1.5 在 0°C 和 1 atm 下, 测得一铜块的体胀系数和压缩系数为 $\alpha = 4.85 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, $\kappa = 7.8 \times 10^{-7}\text{ atm}^{-1}$ 。 α 和 κ 可近似看作常数。今使铜块加热至 10°C , 问 (a) 压力要增加多少大气压才能使铜块的体积维持不变? (b) 若压力增加 100 atm , 铜块的体积改变多少?

解: (a) 由 $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$ 知,

当 $dV = 0$ 时, 有

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT = P\beta dT = \frac{\alpha}{\kappa} dT$$

$$\text{故 } P_2 - P_1 = \frac{\alpha}{\kappa} \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{\alpha}{\kappa} (T_2 - T_1)$$

$$\text{即 } \Delta P = P_2 - P_1 = \frac{\alpha}{\kappa} (T_2 - T_1) = \frac{4.85 \times 10^{-6}}{7.8 \times 10^{-7}} \times 10 \\ = 622\text{ atm}.$$

利用 (1.4) 题的结果, 即(1)式, 有

$$V_2(T_2, P_2) = V_1(T_1, P_1)[1 + \alpha(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1)]$$

$$\begin{aligned} \text{即得 } \frac{\Delta V}{V_1} &= \frac{V_2 - V_1}{V_1} = \alpha(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1) \\ &= 4.85 \times 10^{-6} \times 10 - 7.8 \times 10^{-7} \times 100 \\ &= 4.07 \times 10^{-4}, \end{aligned}$$

可见, 体积增加万分之 4.07 。

1.6 1 mol 理想气体, 在 27°C 的恒温下体积发生膨胀, 由 20 大气压 准静态地变到 1 大气压 。求气体所作的功和所吸

的热。

解：(a) 在恒温准静态膨胀过程中，理想气体所作的功为

$$W' = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

因为 $p_1 V_1 = RT$, $p_2 V_2 = RT$, 故有 $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$,

$$\therefore W' = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = 8.31 \times 300 \ln 20 = 7.46 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

(b) 理想气体在恒温膨胀过程中，内能不变，根据热力学第一定律，求得

$$Q = W' = 7.46 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1.7 1 mol 范氏气体，在准静态等温过程中体积由 V_1 膨胀至 V_2 ，求气体在过程中所作的功。

解：范氏气体的物态方程为

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

故气体对外界作功

$$\begin{aligned} W' &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV \\ &= RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V-b} - a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} \\ &= RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + \left(\frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1} \right). \end{aligned}$$

1.8 在 25°C 下，压力在 0 至 1000 atm 之间，测得水的体积为：

$$V = 18.066 - 0.715 \times 10^{-3} p + 0.046 \times 10^{-6} p^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果保持温度不变，将 1 mol 的水从 1 atm 加压至 1000 atm

求外界所作的功

解：写出 $V = a + bp + cp^2$ ，
则 $dV = (b + 2cp) dp$
 $= (-0.715 \times 10^{-3} + 2 \times 0.046 \times 10^{-6} p) dp$

所要求的功

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} pdV = - \int_1^{1000} p(b + 2cp) dp \\ &= - \frac{1}{2} \left(bp^2 + \frac{2}{3} cp^3 \right) \Big|_1^{1000} \\ &= \left[\frac{1}{2} (-0.715 \times 10^{-3} \times (10^3)^2 + \frac{2}{3} \times 0.046 \times 10^{-6} \times (10^3)^3) \right] \\ &= 326.83 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} = 33.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad (1 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 = 0.101324 \text{ J}) \end{aligned}$$

1.9 在0°C和1atm下，空气的密度为0.00129g·cm⁻³。空气的定压比热C_p=0.238cal·g⁻¹·K⁻¹，γ=1.41。今有27m³的空气，

(i) 若维持体积不变，将空气由0°C加热至20°C，试计算所需的热量。

(ii) 若维持压力不变，将空气由0°C加热至20°C，试计算所需的热量。

(iii) 若容器有裂缝，外界压力为1atm，试计算使空气由0°C缓慢地加热至20°C所需的热量。

解：这是定容加热过程，定容热容量可以从定压热容量算出，

$$C_V = \frac{C_p}{\gamma} = 0.238 / 1.41 = 0.169 \text{ cal/g} \cdot \text{deg.}$$

27m³的空气，其质量可由它的密度算得：

$$M = 0.00129 \times 27 \times 10^6 = 3.48 \times 10^4 \text{ g}$$

考虑到热容量为常数，使温度由 0°C 升至 20°C 所需的热量

$$\begin{aligned} Q_v &= \int_{T_1}^{T_2} MC_v dT = MC_v (T_2 - T_1) \\ &= 3.48 \times 10^4 \times 0.169 \times 20 \end{aligned}$$

即得 $Q_v = 1.176 \times 10^6 \text{ cal}$

(ii) 在定压加热过程中，

$$\begin{aligned} Q_p &= MC_p (T_2 - T_1) = 3.48 \times 10^4 \times 0.238 \times 20 \\ &= 1.658 \times 10^6 \text{ cal.} \end{aligned}$$

(iii) 因为加热过程是缓慢的，所以假定容器内的压力保持 1 atm 。本问题，空气的质量是改变的。在保持压力 p 和容积 V 不变的条件下加热时，在温度 T 下的质量 $M(T)$ 可由物态方程 $pV = \frac{M}{\mu}RT$ (其中 μ 为空气的平均分子量)

确定之。设 T_1 时，容器内的空气质量之为 M_1 ，则由

$$pV = \frac{M_1(T)}{\mu}RT_1 \text{ 算得 } M(T) = M_1 \frac{T_1}{T} \text{, 所以}$$

$$\begin{aligned} Q &= \int_{T_1}^{T_2} M(T) C_p dT = M_1 T_1 C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \\ &= M_1 T_1 C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned} \quad (1)$$

将 $T_1 = 273 \text{ K}$, $T_2 = 293 \text{ K}$, $M_1 C_p = 8.29 \times 10^3 \text{ cal/K}$ 代入 (1) 式，即得

$$Q = 8.29 \times 10^3 \times 273 \ln \frac{293}{273} = 1.60 \times 10^6 \text{ cal.}$$

1.10 抽为真空的小匣带有活门，打开活门让气体冲入。当压力达到外界压力 p_0 时将活门关上。试证明，小匣内的空气在没有与外界交换热量之前，它的内能 U 与原来在

大气中的内能 U_0 之差为 $U - U_0 = p_0 V_0$, 其中 V_0 是它原来在大气中的体积。若气体是理想气体, 求它的温度与体积。

解: (a) 求解这个问题, 首先要明确我们所讨论的热力学系统是什么。为此, 可以设想: 使一个装有不漏空气的无摩擦活塞之绝热小气缸与绝热小匣相连。假定气缸所容空气的量, 恰好为活门打开时进入该小匣之空气的量。这样, 原来在小气缸中, 后来处于小匣内的那一部分空气(为了方便, 设恰为 1 mol 空气), 就是我们所讨论的热力学系统。系统的初态 (V_0, T_0, p_0, U_0) 和终态 (V, T, p, U) 如图 1.10 所示:

当打开活门, 有少量空气进入原来抽为真空的小匣, 小气缸内的气压就降为比大气压力小一点, 外界空气就迫使活塞向匣内推进。根据热力学第一定律, 在此绝热过程中, 有

$$dU = dW = -p_0 dV$$

积分之, $U - U_0 = - \int_{V_0}^V p_0 dV = p_0 \int_0^{V_0} dV = p_0 V_0$ (1)

(b) 由 $U - U_0 = p_0 V_0$, 得到 $C_V(T - T_0) = RT_0 = (C_p - C_v)T_0$
即 $C_V T - C_V T_0 = C_p T_0 - C_v T_0$

从上式, 得 $T = \frac{C_p}{C_v} T_0 = \gamma T_0$ (2)

(c) 由于初态和终态的压力相等, 故有

$$p_0 V_0 = RT_0 \quad \text{和} \quad p_0 V = RT$$

从以上两式, 得到 $\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$ (3)

由(2)式知, (3)式可化为

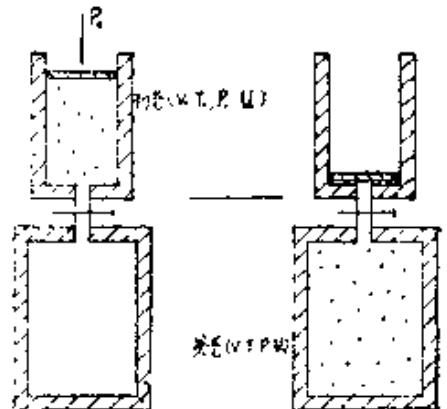


图 1.10

$$V = V_0 \frac{T}{T_0} = \gamma V_0 \quad (4)$$

1.11 满足 $pV^n = C$ 的过程称为多方过程，其中常数 n 名为多方指数。试证，理想气体在多方过程中的热容量 C_n 为

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

解：根据热力学第一定律，有

$$C_n dT = C_V dT + pdV \quad (1)$$

利用理想气体的物态方程，可将 $pV^n = C$ 化为

$$TV^{n-1} = C_1$$

将上式微分，得

$$dV = -\frac{VdT}{(n-1)T} = -\frac{RdT}{(n-1)p} \quad (2)$$

将(2)代入(1)式，得

$$C_n = C_V - \frac{R}{n-1}, \text{ 由于 } R = C_p - C_V = (\gamma - 1) C_V, \\ \text{即得}$$

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

1.12 试证明，在某一过程中理想气体的热容量 C_n 如果为常数，这个过程一定是多方过程，多方过程指数 $n = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_V}$ 假设气体的定压热容量和定容热容量是常数。

解：根据热力学第一定律

$$C_n dT = C_V dT + pdV$$

由 $pV = RT$ ，有 $pdV + Vdp = RdT$ ，将 dT 代入上式，得

$$\left(\frac{C_n - C_V}{R} - 1 \right) pdV + \frac{C_n - C_V}{R} V dp = 0$$

两边除以 pV ，再经整理，得到

$$n \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0, \text{ 经积分即得 } pV^n = C.$$

1.13 声波在气体中的传播速度为

$$a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s}$$

假设气体是理想气体，其定压和定容热容量是常数。试证明，气体单位质量的内能u和焓h可由声速及 γ 给出：

$$u = \frac{a^2}{\gamma(\gamma+1)} + \text{常数}, \quad h = \frac{a^2}{\gamma-1} + \text{常数}$$

解：理想气体在准静态的绝热过程中，

$$pV^\gamma = C, \text{ 经微分, 得 } \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0, \text{ 从而得到}$$

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

因为 $\rho = \frac{M}{V}$ ，所以

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s &= \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial \rho}\right)_s = \left(-\gamma \frac{p}{V}\right) \left(-\frac{M}{\rho^2}\right) \\ &= \gamma \frac{p}{V} \frac{M V^2}{M^2} = \gamma \frac{p V}{M} = \gamma \frac{RT}{M} \\ \therefore \quad a &= \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}, \quad \text{故} \quad T = \frac{Ma^2}{\gamma R} \end{aligned} \quad (2)$$

对于理想气体，内能和焓分别为

$$U = C_V T + \text{常数}, \quad H = C_P T + \text{常数} \quad (3)$$

把(2)中的T代入(3)式，并注意到 $C_P - C_V = R$ 和 $C_P/C_V = \gamma$ ，得单位质量的内能u和焓h为

$$u = \frac{a^2}{\gamma(\gamma-1)} + \text{常数}, \quad h = \frac{a^2}{\gamma-1} + \text{常数}.$$

1.14 大气温度随高度降低的主要原因是在运流层中的低处与高处之间空气不断发生对流。由于气压随高度而降低，空气上升时膨胀，下降时收缩。空气的导热率很小，这

膨胀和收缩的过程可以认为是绝热过程。试计算大气温度随高度的变化率 $\frac{dT}{dz}$

提示：根据流体静力学可导出气压随高度的变化率

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

再利用理想气体的绝热方程求出

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

从而可的求出 $\frac{dT(z)}{dz}$ 。

解：(i) 首先讨论在热平衡下，大气压如何随高度而改变。要注意到热平衡条件中包括力平衡条件，考虑在高度 z 和 $z+dz$ 之间，其截面积为 A 的空气圆柱体（如右图所示），作用在它的上截面和下截面的力分别为

$$-p(z+dz)A \text{ 和 } p(z)A$$

作用在圆柱内空气的重力为

$$-\rho(z)gAdz$$

由上述三个力的平衡条件

$$-p(z+dz)A + p(z)A - \rho(z)gAdz = 0$$

得到 $\frac{dp(z)}{dz} = -\rho(z)g$ (1)

(ii) 把(1)式的 $\rho(z)$ 变换到 $p(z)$ ：

如果空气的平均分子量为 m ，则 1 mol 空气的体积为

$\frac{m}{p(z)}$ ，则可把理想气体的物态方程， $P = \frac{RT}{V}$ 表为

$$p(z) = \frac{RT(z)}{m} \rho(z), \quad \text{或} \quad \rho(z) = \frac{m}{RT(z)} p(z)$$

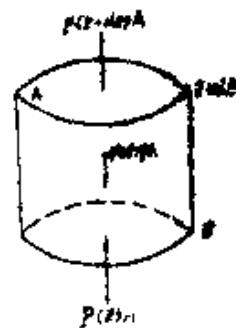


图1.14

于是(1)式变为

$$\frac{dp(z)}{dz} = -\frac{mg}{RT(z)} p(z) \quad (2)$$

(iii) 现考虑理想气体的准静态绝热过程:

$$\text{从 } \frac{dT(z)}{dz} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \frac{dp(z)}{dz} \quad (3)$$

知, 下面的任务是要求关于 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$ 的表式。

由热力学第一定律及物态方程, 在绝热过程中

$$dQ = C_V dT + pdV = C_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0 \quad (4)$$

由 $pV = RT$, 有 $pdV + Vdp = RdT$, 两边除的 $pV = RT$, 得

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \quad (5)$$

将(5)式代入(4)式, 注意到 $R = C_p - C_v$ 和 $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ 则得

$$\frac{dT}{T} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{dp}{p}$$

$$\text{或 } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{T}{p} \quad (6)$$

把(2)或和(6)式代入(3)式, 得

$$\frac{dT(z)}{dz} = -\left(\frac{\gamma - 1}{\gamma}\right) \left(\frac{mg}{R}\right)_s \quad (7)$$

式中 $\gamma = 1.41$, $m = 29 \text{ g/mol}$, $g = 980 \text{ cm/sec}^2$ 所以

$$\begin{aligned} (\gamma - 1) mg / \gamma R &= 0.41 \times 29 \times 980 / (1.41 \times 8.3 \times 10^7) \\ &= 1.00 \times 10^{-4} \text{ deg/cm} = 10.0 \text{ deg/km} \end{aligned}$$

即每增高 1 千米, 温度约降低 10°C 。

1.15 图 1—15所示的循环为奥托(Otto)循环。试证明, 理想气体在奥托循环中的效率为

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

假设 C_p 和 C_v 是常数。

解：奥托循环是等容加热循环。在等容过程 $2 \rightarrow 3$ 中吸收热量 $Q_1 = C_v (T_3 - T_2)$ ；在等容过程 $4 \rightarrow 1$ 中放出热量 $Q_2 = C_v (T_4 - T_1)$ ，所以循环的效率为 $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$

$$= \frac{C_v (T_3 - T_2) - C_v (T_4 - T_1)}{C_v (T_3 - T_2)}$$

即 $\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$ (1)

因 $1 \rightarrow 2$ 和 $3 \rightarrow 4$ 是准静态的绝热过程，因此，

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad \text{和} \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1}$$

而 $V_2 = V_3$ 和 $V_1 = V_4$ ，所以上面两式的右边是相等的，因此

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \quad \text{或} \quad T_4 = \frac{T_1 T_3}{T_2} \quad (2)$$

把(2)代入(1)式，得

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \text{或} \quad \eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

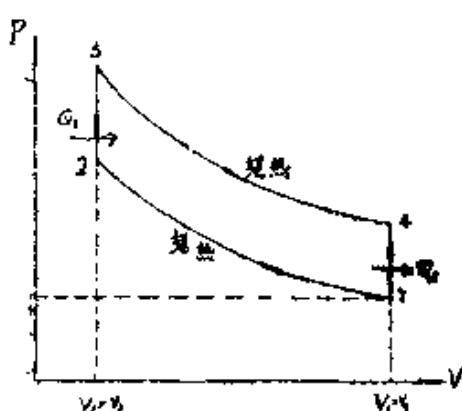


图1.15

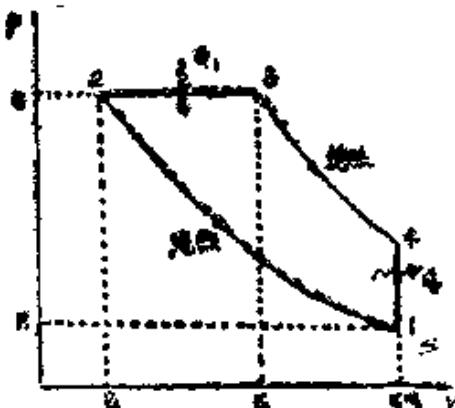


图1.16

1.16 图1—16所示的循环称狄塞尔(Diesel)循环。试证明，理想气体在狄塞尔循环中的效率为

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

假设 C_p 和 C_v 是常数。

解：狄塞尔循环为等压加热循环，在等压过程 $2 \rightarrow 3$ 中，吸收热量 $Q_1 = C_p(T_3 - T_2)$ 在等容过程 $4 \rightarrow 1$ 中，放出热量 $Q_2 = C_v(T_4 - T_1)$ ，所以该循环的效率

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{C_p(T_3 - T_2) - C_v(T_4 - T_1)}{C_p(T_3 - T_2)} \\ &= 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \end{aligned} \quad (1)$$

因 $2 \rightarrow 3$ 为等压过程，所以

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} \quad (2)$$

因 $1 \rightarrow 2$ 和 $3 \rightarrow 4$ 为绝热过程，所以

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

$$\text{由上两式, 得到, } T_4 - T_1 = T_3 \left(\frac{V_3}{V_1} \right)^{\gamma-1} - T_2 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad (3)$$

将(3)式代入(1)式，并考虑到(2)式，经化简之后，则得

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

1.17 假设理想气体的 C_p 和 C_v 之比 γ 是温度的函数，试求在准静态绝热过程中 T 和 V 的关系。这个关系式中要用到一个函数 $F(T)$ ，其表达式为

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

解：在准静态绝热过程中， $C_v dT + p dV = 0$ ，
因 $pV = RT$ ，故得

$$C_v dT + RT \frac{dV}{V} = 0, \text{ 或 } \frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0$$

$$\text{或 } \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0 \quad (\because \frac{R}{C_v} = \gamma - 1) \quad (1)$$

上式积分后，得

$$\int \frac{dT}{(\gamma - 1)T} + \ln V = \ln C \quad (2)$$

$$\text{即 } \ln F(T) + \ln V = \ln C \text{ 或 } F(T)V = C$$

讨论：当 γ 为常数时，则(1)式经积分后，得

$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = \ln C'$$

$$\text{即有 } TV^{\gamma-1} = C'.$$

1.18 利用上题结果证明，当 γ 为温度的函数时，一个理想气体的卡诺循环的效率仍为 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 。

解：如图所示，I → II：

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

$$II \rightarrow IV: \text{放热 } Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

在整个循环过程中，对外所作的功为

$$\begin{aligned} W' &= Q_1 - Q_2 \\ &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \end{aligned}$$

对于状态 I 和 IV 有下面关系

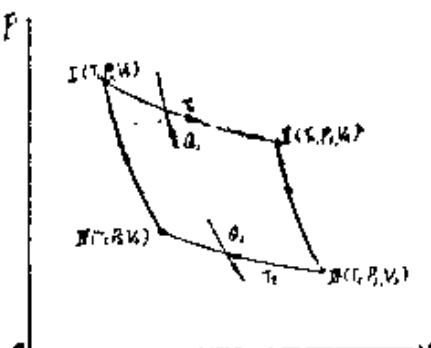


图 1.18

$$F(T_1)V_1 = F(T_2)V_4$$

对于状态 I 和 IV，有下面关系

$$F(T_1)V_2 = F(T_2)V_3 \quad (3)$$

$$(3) \text{ 式除以(2)式, 即得 } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (4)$$

$$\text{代入到(1)式, 则得 } W' = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5)$$

$$\text{所以 } \eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

1.19 试根据热力学第二定律证明：(i)两条绝热线不能相交；(ii)绝热线与等温线不能有两个交点。

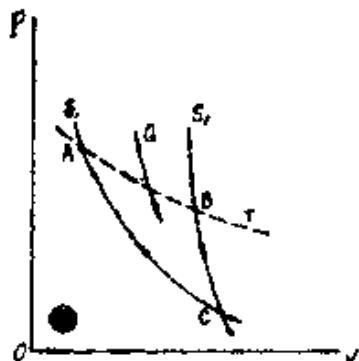


图1.19-1

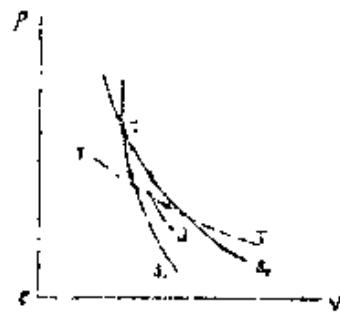


图1.19-2

解：我们用反证法来证明。(i)如图 1 所示。假设两条绝热线 S_1 和 S_2 相交于 C 点。今考察一条等温线 T , 它与两条绝热线分别相交于 A 点和 B 点(这样一条等温线总能找到, 因为等温线的斜率总比绝热线的斜率为小)。我们可以把过程 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ 认为是可逆循环, 在这个循环中, 仅在等温过程 $A \rightarrow B$, 系统从外界吸热 Q ; 系统对外界作的功, 其量值等于面积 ABC 。这就意味着, 在此循环过程中, 从单一

热源吸收的热量完全转变为功而不引起其它变化。这是违反热力学第二定律的开尔文说法的。结论是：两条绝热线不能相交。

又，若两条绝热线 S_1 和 S_2 ，如图 2 所示那样相交于 C，我们作等温线 T 构成一个循环，则会得出更为荒谬的结果：它不断对外作功（正循环），又不断对热源放热。这不仅不符合热力学第二定律，而且也违背热力学第一定律，所以两条绝热线是不能相交的。

(ii) 我们用反证法来证明。若等温线 T 与绝热线 S 有两个交点，A 和 B。则我们可以构成如图 3 所示的循环：AIBIA。以此循环工作的热机，是从单一热源吸热使之完全变成有用的功（正循环），而没有引起其它的变化。这显然是违反热力学第二定律的开尔文说法的。因此等温线与绝热线不能有两个交点。

1.20 设有一个不可逆热机工作于温度为 T_1 和 T_2 的两个热源之间。试证明，它的效率小于工作于同样两个温度之间的可逆热机的效率。

解：设 A 为可逆机，B 为不可逆机，今要证明： $\eta_B < \eta_A$ 。

用反证法来证明。设 $\eta_B > \eta_A$ 并设 $Q_1 = Q_1'$ ，则必有 $W_B > W_A$ 。故可用热机 B 所作的功 W_B 的一部分 (W_A)，作为外界对可逆机 A 所作的功，使可逆机 A 反向工作（致冷机），它从低温热源 T_1 吸热 Q_2 ，向高温热源放热 Q_1 。两部热机的联合工作情况如图所示。因为 $Q_1 = Q_1'$ ，所以两部热机联合运转总的工作效果相当于不断地从单一热源 T_2 吸热并

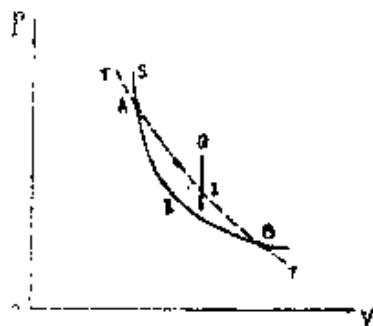


图1.19-3

对外作功 $W_B - W_A$ 。但这违背热力学第二定律(开氏说法)。所以假设 $\eta_B > \eta_A$ 不真, 即应有 $\eta_B \leq \eta_A$ 。但根据熵增加原理可以证明 $\eta_B \neq \eta_A$ 。其证明如下。

用反证法。若 $\eta_A = \eta_B$, 且 $Q_1 = Q'_1$, 则必有 $Q_2 = Q'_2$, 及 $W_B = W_A$, 这样, 两部热机联合工作的结果, 使复合系统(两部热机及高温热源和低温热源组成的绝热系统)熵不变。但这违背熵增加原理。因为熵增加原理告诉我们, 绝热的不可逆过程熵必然增加, 只有绝热的可逆过程熵才不变。而今B为不可逆机, 两机联合工作必为不可逆过程, 所以假设 $\eta_A = \eta_B$ 不真。既然 $\eta_B \leq \eta_A$, 又 $\eta_B \neq \eta_A$, 故必有 $\eta_A > \eta_B$ 。

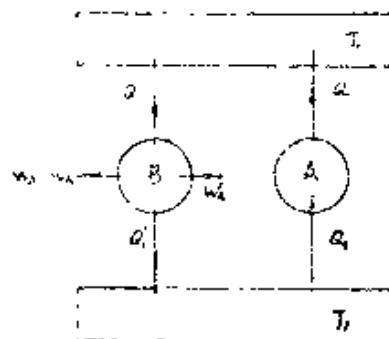


图1.20

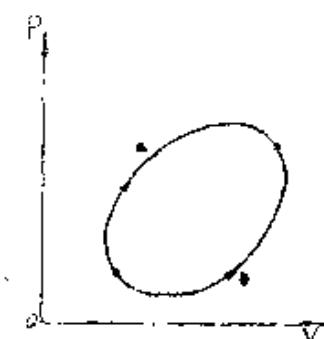


图1.21

1.21 热机在循环中与多个热源交换热量。在热机从其中吸收热量的热源中, 热源的最高温度为 T_1 。在热机向其放出热量的热源中, 热源的最低温度为 T_2 。试根据克氏不等式证明, 热机的效率不超过 $1 - \frac{T_2}{T_1}$ 。

解: 根据克劳修斯不等式, 我们有

$$(a) \int \frac{dQ_1}{T(\text{外})} - \int \frac{dQ_2}{T(\text{外})} \leq 0$$

所以 $\int_{(a)} \frac{dQ}{T(\text{外})} \leq \int_{(b)} \frac{dQ_2}{T(\text{外})}$ (1)

其中，热机在过程(a)的元过程中吸收热量($dQ_1 > 0$)，而在过程(b)的元过程放出热量($dQ_2 > 0$ 是放出热量的量值)。

如果 T_1 是过程(a)中， $T(\text{外})$ 的最大值； T_2 是过程(b)中， $T(\text{外})$ 的最小值，那么从(1)式，我们有

$$\frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2} \text{ 或 } \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$$

(上式等号适合于仅有两个热源并且过程是可逆的情况)对外界所作的功 $W' = Q_1 - Q_2$ ，所以

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

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

解：理想气体在准静态过程中，有

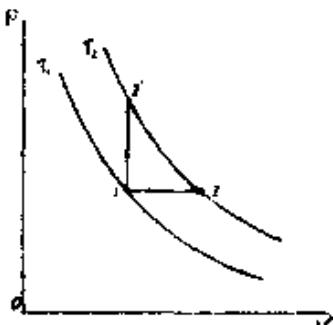


图1.22

$$dQ = C_V dT + pdV = C_p dT - Vdp \dots (1)$$

在等压过程中，熵增为

$$(\Delta S)_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \dots (2)$$

在等容过程中，熵增为

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

$$\text{故 } \frac{(\Delta S)_P}{(\Delta S)_V} = -\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad (\text{如 } C_p \text{ 和 } C_v \text{ 是常数})。$$

证明上式的另一方法是：

对于理想气体，我们已知

$$S(T, V) = C_V \ln T + nR \ln V + s_0 \quad (15.5)$$

$$S(T, p) = C_p \ln T - nR \ln p + s_0 \quad (15.6)$$

将上两式分别用于等容和等压过程，可得

$$\frac{(\Delta S)_P}{(\Delta S)_V} = \frac{C_p \ln \frac{T_2}{T_1}}{C_V \ln \frac{T_2}{T_1}} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma.$$

1.23 已知在 0 °C 和 1 atm 时，冰的熔解热为 1436 cal·mol⁻¹，在 100 °C 和 1 atm 时水的汽化热为 9717 cal·mol⁻¹。设在 1 atm 下，在 0 °C 与 100 °C 之间，水的平均摩尔热容量为 18.05 cal·mol⁻¹·K⁻¹。求 100 °C、1 atm 下的水气与 0 °C、1 atm 下冰的摩尔熵之差。

解：系统准静态地从初态 i (冰，0 °C 和 1 atm) → 终态 f (水气，100 °C，1 atm) 的过程可分为从态 i (冰，0 °C，1 atm) → f' (水，0 °C，1 atm) → f'' (水，100 °C，1 atm) → f (水气，100 °C，1 atm)。

$$\Delta S_1 = \int_{i \rightarrow f'} \frac{dQ}{T} = \frac{1436}{273} = 5.26 \text{ cal/deg·mol} \quad (1)$$

假定平均等压热容量为 C_p，由态 f' → f''，有

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \int_{f' \rightarrow f''} \frac{dQ}{T} = C_p \int_{f' \rightarrow f''} \frac{dT}{T} = 18.05 \ln \left(\frac{373}{273} \right) \\ &= 5.63 \text{ cal/deg·mol} \end{aligned} \quad (2)$$

对于从 $f'' \rightarrow f$ 的过程，有

$$\begin{aligned}\Delta S_3 &= \int_{f'' \rightarrow f} \frac{dQ}{T} = 972 \times 10 / 373 \text{ cal/deg·mol} \\ &= 26.1 \text{ cal/deg·mol}\end{aligned}\quad (3)$$

由 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$ ，得

$$\Delta S = 37.0 \text{ cal/deg·mol}.$$

1.24 一物质在固态的热容量为 C_s ，在液态的热容量为 C_l 。假设 C_s 和 C_l 都可以看作常数。在某压力下，该物质的熔点为 T_0 ，相变潜热为 Q_0 。求在温度为 T_1 时 ($T_1 < T_0$)，1 摩尔的过冷液体与同温度下固体的熵差。假设过冷液体的热容量亦为 C_l 。

解：设想物质从温度 T_1 的固态到温度 T_1 的液态，作为准静态的变化：

T_1 的固态 $\xrightarrow{(a)} T_0$ 的固态 $\xrightarrow{(b)} T_0$ 的液态 $\xrightarrow{(c)} T_1$ 的液态。

在过程(a)中的熵增为

$$\int_{T_1}^{T_0} \frac{dQ}{T} = C_s \ln \frac{T_0}{T_1},$$

在过程(b)中的熵增为 $\frac{Q_0}{T_0}$ ，

在过程(c)中的熵增为

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{T} = -C_l \ln \frac{T_0}{T_1}$$

所以， T_1 的过冷液态的熵比 T_1 的固态的熵为大，其差值为

$$\Delta S = \frac{Q_0}{T_0} + (C_s - C_l) \ln \frac{T_0}{T_1}.$$

1.25 10A(安)的电流通过一个 25Ω (欧)的电阻器，历时 1S。试求，(1)若电阻器保持为室温 27°C ，电阻器的熵

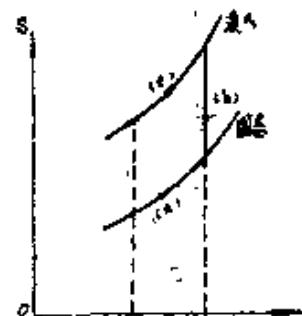


图 1.24

增加若干？（2）若电阻器被一绝热壳包装起来，其初温为 27°C ，电阻器的质量为 10g ，比热为 $C_p = 0.20\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，问电阻器的熵增加若干？

解：（1）若电阻器保持一定温度，则它的状态不变，而熵是状态的函数，故知电阻器的熵增加为零，即 $\Delta S = 0$ 。我们也可以这样来考虑，电功转变为热，传入电阻器，同时此热量又由电阻器流入恒温器（比如是实验室）因此，传入电阻器的净热量为零，故有 $\Delta S = 0$ 。

（b）在这过程中，有电功转变为热，是不可逆过程。因为熵是态函数，我们设想一个使电阻器等压加热的过程来计算熵增。

电阻器终态的温度为 T_f ，由 $Q = mC_p(T_f - T_i)$ ，及

$$Q = 0.24I^2Rt = 0.24 \times 10^2 \times 25 \times 1 = 600\text{卡}$$

$$\text{得 } T_f = \frac{600}{10 \times 0.2} + 300 = 600\text{开}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{mC_p dT}{T} = mC_p \ln \frac{T_f}{T_i} = 10 \times 0.2 \times \ln \frac{600}{300} \\ &= 1.386\text{卡/开} \end{aligned}$$

1.26 一均匀的杆的温度一端为 T_1 ，另一端为 T_2 。试计算在达到均匀温度 $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ 后熵的增加值。

解：当热力学系统从一平衡态经历了一个不可逆过程到达另一平衡态时，其熵的改变可引入一个适当的可逆过程而进行计算，这是因为熵是态函数。

而本问题中，杆是从一非平衡态经历热传导的不可逆过程，而到达一个平衡态。因此，设想下述可逆过程：把杆当作是无数无限薄的小段组成，每一个小段的初温各不相同，但都将具有相同的终温。我们再设想所有的小段互相绝热，

并保持同样的压力，然后使每小段连续地跟一系列热源接触，这些热源的温度由各段的初温度至共同的终温度。这样就定出无数个可逆的等压过程，用来使该杆由初始的非平衡态变化到平衡态的终态。

我们考虑长为 L 的均匀杆，位于 x 处的体积元的质量为

$$dm = \rho A dx$$

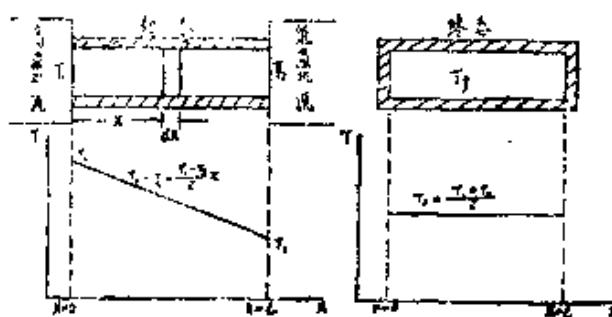


图 1.26

其中 ρ 及 A 分别为杆的密度及截面积，该段的热容量为

$$C_p dm = C_p \rho A dx$$

最初的温度分布是线性分布的，而使 x 处的初温为

$$T_i(x) = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{L} x$$

若热量无损失，并且为了方便起见，假设各小段的热导率、密度和热容量都保持不变，则终温

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

该体积元的熵增为

$$\begin{aligned} C_p \rho A dx \int \frac{T_f}{T_i} \frac{dT}{T} &= C_p \rho A dx \ln \frac{T_f}{T_i} \\ &= C_p \rho A dx \ln \frac{\frac{T_f}{T_1 - \frac{T_1 - T_2}{L} x}}{\frac{T_1 + T_2}{2}} \end{aligned}$$

$$= -C_p \rho A dx \ln\left(\frac{T_1}{T_f} - \frac{T_1 - T_2}{L T_f} x\right)$$

沿整个杆积分，得熵的总变化等于

$$\Delta S = -C_p \rho A \int_0^L \ln\left(\frac{T_1}{T_f} - \frac{T_1 - T_2}{L T_f} x\right) dx$$

利用积分公式，

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

经积分并化简后，得到

$$\begin{aligned}\Delta S &= m C_p \left(1 + \ln T_f + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln T_2 - \frac{T_1}{T_1 - T_2} \ln T_1 \right) \\ &= m C_p \left[\ln \frac{T_1 + T_2}{2} - \frac{T_1 \ln T_1 - T_2 \ln T_2}{T_1 - T_2} + 1 \right].\end{aligned}$$

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

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

其中 $S_1 - S_2$ 是物体的熵的减少量。

解：热机工作若干循环后从物体吸热 Q ，对外界作的 W ，放出热量 $Q - W$ 到 T_2 的热源。物体温度从 T_1 降到 T_2 ，此时复合系统（物体、热机和热源）的熵变：

(1) 物体熵的变化 $S_2 - S_1$ ；

(2) 热机工作物质熵的变化为 0，因为作若干循环后，工质恢复原来的状态；

(3) 热源熵的变化 $\frac{Q - W}{T_2}$

复合系统为一绝热系统，按熵增加原理，有

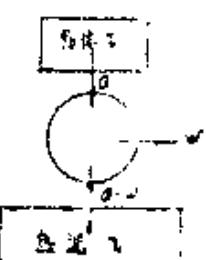


图1.27

$$S_2 - S_1 + \frac{Q - W}{T_2} \geq 0 \text{ 即 } T_2(S_2 - S_1) + Q \geq W$$

对于可逆过程，上式取等号，即得

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

W_{\max} 即为此热机所能输出的最大功。

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

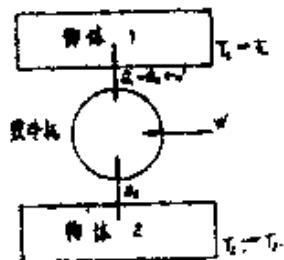


图1.28

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

解：把两个物体和制冷机看成为一个绝热系统，则按熵增加原理有，

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{\text{致冷机}} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} + 0$$

$$\text{即 } \Delta S = C_p (\ln T_2 - \ln T_1) \geq 0 \quad (1)$$

$$\therefore T_1 \geq T_2 / T_2 \quad (2)$$

又，根据热力学第一定律，有， $Q_1 = Q_2 + W$ ，

$$\text{即 } \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + W$$

积分上式，并经整理后，得

$$W = C_p (T_1 + T_2 - 2T_i) \quad (3)$$

把(2)式代入(3)式，得

$$W \geq C_p (T_1^2/T_2 + T_2 - 2T_1) \quad (4)$$

当制冷机作可逆循环时，式中取等号，制冷机作的功最小：

$$W_{\text{最小}} = (T_1^2/T_2 + T_2 - 2T_1) \quad (5)$$

(以下为补充题)

1.29 假设在压强不太高时，1摩尔的真实气体其物态方程可表示为： $pV = RT(1 + Bp)$ 。其中B为温度的函数。求 α 、 κ ，并给出在 $p \rightarrow 0$ 时的极限值。

解：把物态方程写成 $V = \frac{RT}{p}(1 + Bp)$ (1)

$$\text{则得 } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}(1 + Bp) + RT \frac{dB}{dT} \quad (2)$$

$$\text{所以 } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{pV}(1 + Bp) + \frac{RT}{V} \frac{dB}{dT}$$

$$\text{即 } \alpha = \frac{1}{T} + \frac{p}{1 + Bp} \frac{dB}{dT} \quad (3)$$

当 $p \rightarrow 0$ 时，上式右边第二项的 $\frac{p}{1 + Bp} \rightarrow 0$ ，

$$\text{所以 } \alpha = \frac{1}{T}.$$

这与由理想气体状态方程所求得的 α 相一致。又从(1)式可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2}(1 + Bp) + \frac{RT}{p}B = -\frac{RT}{p^2} \quad (5)$$

$$\text{所以 } \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{pV \cdot p} = \frac{1}{p} \frac{1}{1 + Bp} \quad (6)$$

当 $p \rightarrow 0$ 时， $(1 + Bp) \rightarrow 1$

$$\text{所以 } \kappa = \frac{1}{p}$$

这与由理想气体状态方程所得的 κ 相一致。

就状态方程 $pV = RT(1+Bp)$ 本身来说， $\lim_{p \rightarrow 0} (1+Bp) = 0$ 即状态方程变成为理想气体状态方程， $pV = RT$ 。

1.30 某气体的 α 及 κ 分别为

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

其中 n 、 R 、 a 都是常数，求此气体的物态方程。

解：由 $V = V(T, p)$ 得，

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \alpha V dT - \kappa V dp \\ &= \frac{nR}{p} dT - \left(\frac{1}{p} + \frac{a}{V}\right) V dp \end{aligned}$$

由上式得

$$pdV = nRdT - Vdp - apdp$$

$$\text{即 } d(pV) = nRdT - apdp = d(nRT - \frac{1}{2}ap^2)$$

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

由于当 $p \rightarrow 0$ 时，上面方程变成理想气体的状态方程

$pV = nRT$ ，所以 $C = 0$ ，因此最后得

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

或解：由 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ，即 $-\kappa V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

$$= -\alpha V, \text{ 得 } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa} = -\frac{nR}{V + ap}$$

积分上式得

$$PV + \frac{1}{2}ap^2 = nRT + f(V)$$

同理，当 $p \rightarrow 0$ 时， $pV = nRT$ ，积分常数 $f(V) = 0$ ，因此，也得到(1)式。

1.31 证明：对任意均匀系统，它的绝热压缩系数与等温压缩系数间的关系是

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\text{绝热}} = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \text{ 其中 } \gamma = C_p/C_v$$

$$\begin{aligned} \text{解: } dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ &= C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \end{aligned} \quad (1)$$

按热力学第一定律

$$dQ = dU + pdV = C_v dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV \quad (2)$$

在等压过程中，系统吸收热量 dQ 等于 $C_p dT$ ，所以由上式可得

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

将(3)式代入(2)式，得

$$\begin{aligned} dQ &= C_v dT + (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \\ &= C_v \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \right] + (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \\ &= C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \end{aligned}$$

由 $dQ = 0$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\text{绝热}} = -C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V - C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{\gamma} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

1.32 某种磁性材料，总磁矩M与磁场强度H的关系为

$\frac{N}{V} = \chi H$, 其中V为材料的体积, χ 为磁化率, 在弱磁场中某一温度区域内, $\chi = \frac{C}{T}$, C为常数, 欲通过如下两个过程使M增加为2M。

(i) 等温准静地使H增加为2H

(ii) 保持H恒定, 使温度由T变为 $\frac{1}{2}T$

在上述两个过程中均保持体积V固定, 请在H—M图上, 画出过程曲线, 并确定环境所作的元功。

解: 由于 $M = V\chi H = \frac{CVH}{T}$,

外界使磁介质磁化所作的元功为

$$dW = \mu_0 H dM$$

过程曲线如图(纵轴为H)所示。

$$(i) W = \int_M^{2M} \mu_0 H dM'$$

图1.32

$$= \mu_0 \frac{T}{CV} \int_M^{2M} M' dM' = \frac{\mu_0 T}{2CV} [(2M)^2 - M^2]$$

$$= \frac{3}{2} \frac{\mu_0 T}{CV} M^2 = \frac{3}{2} \mu_0 M H$$

$$(ii) W = \int_M^{2M} \mu_0 H dM' = \mu_0 H \int_M^{2M} dM' = \mu_0 H M$$

上面计算解得的结果, 从H—M图上相应的过程曲线的面积看, 也是显见的。

1.33 试证明: 理想气体在某一过程中, 任意温度T时的热容量Cn与同温度T的定容热容量Cv之差为一常数, 则此过程一定是多方过程。

解：对于理想气体，由热力学第一定律解得

$$dQ = dU + PdV = C_V dT + PdV \quad (1)$$

若任意温度的热容量为 C_n ，则 $dQ = C_n dT$ ，代入(1)式，得 $C_n dT = C_V dT + PdV$ 或 $(C_n - C_V)dT - PdV = 0 \quad (2)$

将理想气体状态方程 $pV = RT$ 取微分，再代入上式，得

$$\frac{C_n - C_V}{R} V dp + \left(\frac{C_n - C_V}{R} - 1 \right) pdV = 0 \quad (3)$$

不论 C_n 与 C_V 随温度如何改变，只要其差值 $C_n - C_V$ 与 T 无关，则

$$\left(\frac{C_n - C_V}{R} - 1 \right) / \frac{C_n - C_V}{R} = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_V} = n \quad (4)$$

这与 T 无关，将(4)式代入(3)式，可得

$$n \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad (5)$$

积分得 $pV^n = \text{常数}$ 。 (6)

此即多方过程方程。

1.34 已知某系统的内能及状态方程式分别为：

$$U = bVT^4 \quad pV = \frac{1}{3}U$$

其中 b 为常数，试求熵的表达式，设 $T = 0$ 时，熵为零

解：由题给的内能及状态方程式，得

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} bT^4$$

及 $dU = 4bVT^3dT + bT^4dV$

$$\therefore S = \int \frac{dQ}{T} + S_0 = \int \frac{dU + pdV}{T} + S_0$$

$$= \int \frac{4bVT^3dT + bT^4dV}{T} + \frac{1}{3} bT^4dV + S_0$$

$$\begin{aligned}
 &= \int \left(4bVT^2 dT + \frac{4}{3} bT^3 dV \right) + S_0 \\
 &= \int d \left(\frac{4}{3} bT^3 V \right) + S_0 = \frac{4}{3} bT^3 V + S_0
 \end{aligned}$$

因为当 $T = 0$ 开时, $S = S_0 = 0$,

所以 $S = \frac{4}{3} bT^3 V$

我们知道, 辐射场(或光子气体)就是具有这种热力学性质的系统。

1.35 某热力学系统, 其热容量为温度的函数:

$$C(T) = AT^3$$

式中A为常数。若取 $T = 0$ 开时, $S_0 = 0$, 试证明温度为 T 时, $S = \frac{1}{3} C(T)$

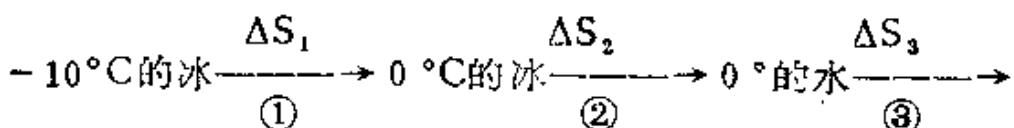
解: 在可逆过程中有 $TdS = dQ = C(T)dT$,

$$\begin{aligned}
 \text{得 } S &= \int \frac{C(T)dT}{T} + S_0 = \int \frac{AT^3}{T} dT + S_0 \\
 &= A \cdot \frac{1}{3} T^3 + S_0 = \frac{1}{3} C(T) + S_0
 \end{aligned}$$

因为 $T = 0$ 开时, $S = S_0 = 0$, 所以, $S = \frac{1}{3} C(T)$ 。

1.36 有20克-10°C的冰, 在1大气压下变成10°C的水, 试计算其熵的变化。已知冰与水的定压比热分别为: $C_p\text{冰} = 0.5 \text{ 卡/克}\cdot\text{度}$, $C_p\text{水} = 1 \text{ 卡/克}\cdot\text{度}$, 冰的熔解热为80卡/克。

解: -10°C的冰变成10°C的水经过下列物理较程:



10°C的水

其中过程①是冰的吸热升温过程，其熵增加；过程②是冰的熔解过程，温度保持不变，吸收相变潜热——熔解热，其熵增加；过程③是水的吸热升温过程，其熵增加，现分别计算如下。

由于整个过程可以看作是在压强不变的条件下完成的。所以我们可以设想一个可逆的等压过程来计算所要求的熵变：

$$\Delta S_1 = \int_{263}^{273} \frac{mC_p \text{冰} dT}{T} = mC_p \text{冰} \ln \frac{273}{263}$$

$$= 20 \times 0.5 \times 0.0373 = 0.373 \text{ 卡/开}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_0} = \frac{20 \times 80}{273} = 5.86 \text{ 卡/开}$$

$$\Delta S_3 = \int_{273}^{283} \frac{mC_p \text{水} dT}{T} = mC_p \text{水} \ln \frac{283}{273}$$

$$= 20 \times 1 \times 0.03597 = 0.719 \text{ 卡/开。}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 6.953 \text{ 卡/开。}$$

1.37 已知水的比热为4.18焦耳/克·开。

(i) 有一公斤 0°C 的水与 100°C 的恒温热源接触，当水温达到 100°C 时，水的熵变了多少？热源的熵变了多少？水与热源的总熵变了多少？

(ii) 若 0°C 的水先与 50°C 的热源接触达到平衡，再与 100°C 的热源接触达到平衡，整个系统的熵变了多少？

(iii) 欲使整个系统的熵不变，水应如何从 0°C 变到 100°C？

解： 在(i)、(ii)中的热传导过程都是不可逆过程要计算水与热源的熵变，则必须设想一个初态和终态分别与题中所

设过程相同的可逆过程来进行计算。

(i) 要计算水从0°C吸热升温至100°C时的熵变，我们设想一个可逆的等压过程：

$$\Delta S_{\text{水}} = \int_{273}^{373} \frac{mC_{\text{水}}dT}{T} = mC_{\text{水}} \ln \frac{373}{273}$$

$$= 1000 \times 4.18 \times 0.312 = 1304.6 \text{ 焦/开}$$

对于热源的放热过程，可以设想一个可逆的等温过程：

$$\Delta S_{\text{热源}} = - \frac{|Q_{\text{放}}|}{T} = - \frac{1000 \times 4.18 \times (373 - 273)}{373}$$
$$= - 1120.6 \text{ 焦/开}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{热源}} = 184 \text{ 焦/开}$$

(ii) 同理有

$$\Delta S_{\text{水}} = \int_{273}^{323} \frac{mC_{\text{水}}dT}{T} + \int_{323}^{373} \frac{mC_{\text{水}}dT}{T}$$
$$= mC_{\text{水}} \left[\ln \frac{323}{273} + \ln \frac{373}{323} \right] = mC_{\text{水}} \ln \frac{373}{323}$$
$$= 1304.6 \text{ 焦/开}$$

$$\Delta S_{\text{热源}} = \Delta S_{\text{热源}_1} + \Delta S_{\text{热源}_2} = - \frac{Q_1 \text{放}}{T_1} - \frac{Q_2 \text{放}}{T_2}$$
$$= - \frac{mC_{\text{水}}(323 - 273)}{323} - \frac{mC_{\text{水}}(373 - 323)}{373}$$
$$= - 1000 \times 4.18 \left[\frac{50}{323} + \frac{50}{373} \right] = - 1207.4 \text{ 焦/开}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{热源}} = 97.2 \text{ 焦/开}$$

(iii) 在0°C之间取彼此温度差为无穷小的无限多个热源，令水依次与这些温度递增的无限多个热源接触，由0°C吸热升温至100°C，这是一个可逆过程，可以证明

$$\Delta S_{\text{热源}} = - \Delta S_{\text{水}} \text{，故 } \Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{热源}} = 0$$

1.38 某种物质其质量为 m , 比热为 C , 若其温度由 T_1 升到 T_2 , 试计算其熵的变化。若将该物质所吸收的热量看做是在其平均温度 $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ 下吸收的, 再计算其熵的变化。并证明, 当 $\Delta T = T_2 - T_1 \ll T_1$ 时, 两种做法将得到一致的结果。

[可用 $\ln(1 + X) = X - \frac{1}{2}X^2 + \frac{1}{3}X^3 \dots \dots$, 当 $X < 1$ 时]

$$\text{解: (i)} \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mCdT}{T} = mC \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (1)$$

(ii)若把热量看做是在其平均温度 $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ 下吸收的, 则根据 $\Delta Q = T\Delta S_2$ 及 $\Delta Q = mC(T_2 - T_1) = mC\Delta T$ 得

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{mC(T_2 - T_1)}{\frac{1}{2}(T_1 + T_2)} = \frac{mC\Delta T}{\frac{1}{2}(T_1 + T_2)} \quad (2)$$

(iii)当 $\Delta T = T_2 - T_1 \ll T_1$ 时, 则由(1)式得,

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= mC \ln \frac{T_2}{T_1} = mC \ln \frac{T_1 + \Delta T}{T_1} \\ &= mC \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right) \approx mC \left[\frac{\Delta T}{T_1} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{T_1}\right)^2\right] \\ &= mC \frac{\Delta T}{T_1} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_1}\right] \approx mC \frac{\Delta T}{T_1} \left[1 + \frac{\Delta T}{2T_1}\right]^{-1} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \frac{mC(T_2 - T_1)}{\frac{1}{2}(T_1 + T_2)} = \frac{mC\Delta T}{\frac{1}{2}(2T_1 + \Delta T)} \\ &= mC \frac{\Delta T}{T_1} \left[1 + \frac{\Delta T}{2T_1}\right]^{-1} = \Delta S_1 \end{aligned}$$

1.39 有一热机工作于初温为 T_1 与 T_2 的两个均匀的物

体之间，假设两物体是相同的，且有恒定的热容量C，证明：热机能给出的最大功为

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

其中 $T_f = \sqrt{T_1 T_2}$ 为两物体的终了温度。

解：(i) 按第一定律

$$W = Q - |Q_2|$$

设 T_f 为两物体的终了温度

则 $Q_1 = C(T_1 - T_f)$

$$|Q_2| = C(T_f - T_1)$$

所以 $W = Q_1 - |Q_2| = C(T_1 + T_2 - 2T_f)$ (1)

(ii) 将两物体及热机看成一绝热系

统，则在由初态到终态的过程中，两物体

及热机的熵变分别为

$$\begin{cases} \Delta S_1 = C \ln \frac{T_f}{T_1}, \\ \Delta S_2 = C \ln \frac{T_f}{T_2}, \\ \Delta S_{\text{热机}} = 0 \end{cases}$$

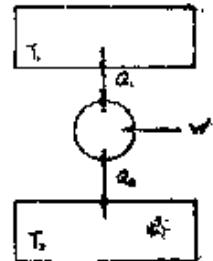


图1.39

由熵增加原理，

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = C \ln \frac{T_f}{T_1} + C \ln \frac{T_f}{T_2} + 0 \geq 0$$

即 $C \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \geq 0 \quad \text{或} \quad T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$ (2)

将(2)式代入(1)式得

$$W \leq C(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$$

所以，对于可逆过程，则有

$$W_{\max} = C(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$$

1.40 (i) 以温度T为纵轴, 以熵S为横轴, 画出的T—S图叫做温熵图, 试在其中画出可逆等温、绝热、等容、等压四条曲线。

(ii) 将P—V图上的卡诺循环(由两条等温线及两条绝热线构成)画在T—S图上, 并计算T—S图证明循环效率为

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

解: (i) 在T—S图上, 可逆等温线, 显然是平行于横轴的直线。

由于可逆的绝热过程是等熵过程, 所以绝热线就是等熵线, 即平行于纵轴的直线。

在等压过程中, 如果是膨胀, 一定要吸收热量, 所以熵会增加, 温度也会升高, 曲线是向右上方的, 其斜率可以由关系式 $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)$ 求得, $\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{T}{C_p} > 0$

同样, 等容过程曲线也是向右上方的, 它的斜率比等压线

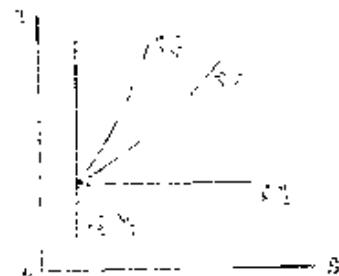


图1.40-1

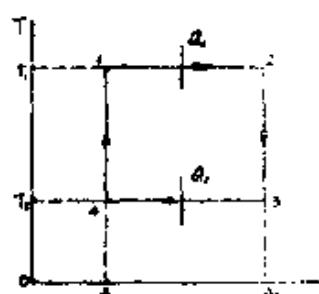


图1.40-2

大，所以等容线比等压线更陡。如图所示。

(ii)由两条等温线和两条绝热线构成的卡诺循环 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ ，在T—S图上，就由下图所示。其中 $1 \rightarrow 2$ 是等温过程，由于在此过程中，工质吸热，所以熵是增加的。 $3 \rightarrow 4$ 也是等温过程，由于在此过程中，工质放热所以熵减小。过程 $2 \rightarrow 3$ ， $4 \rightarrow 1$ 是绝热的等熵过程。

在过程 $1 \rightarrow 2$ 中，工质吸收的热量 Q_1 为

$$Q_1 = \int_1^2 T_1 dS = T_1 (S_2 - S_1),$$

在过程 $3 \rightarrow 4$ 中，工质放出的热量 $|Q_2|$ 为

$$|Q_2| = \int_4^3 T_2 dS = T_2 (S_3 - S_4) = T_2 (S_2 - S_1),$$

所以卡诺循环的热机效率为

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 (S_2 - S_1)}{T_1 (S_2 - S_1)} \\ &= 1 - \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$

在计算热机循环的效率时，应用T—S图比用P—V图更为方便，这就是在热工计算中广泛采用T—S图的原因。

1.41 对于范德瓦尔斯气体，其物态方程为

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

求它的 α 、 β 、 κ 。

解：范氏方程可以改写成

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{或} \quad p(v-b) = RT - \frac{a(v-b)}{v^2} \quad (1)$$

从而可得

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{p(v-b)} = \frac{Rv^2}{RTv^2 - \alpha(v-b)} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}\kappa &= -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} \\ &= -\frac{1}{v} \cdot \frac{1}{2a/v^3 - RT/(v-b)^2} \\ &= -\frac{v^2(v-b)^2}{v^3RT - 2a(v-b)^2} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \\ &= -\frac{v^2(v-b)^2}{v^3RT - 2a(v-b)^2} \cdot \frac{R}{v-b} \\ &= \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \end{aligned}$$

1.42 1摩尔气体的定压膨胀系数和定容压力系数分别为

$$\alpha = \frac{R}{pV} \text{ 和 } \beta = \frac{1}{T}$$

试求此气体的物态方程。

$$\begin{aligned}\text{解: } dV(T, p) &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \alpha_A dT - \kappa V dp \\ &= \alpha \cdot V dT - \frac{\alpha V}{\beta p} dp = V \frac{R}{pV} dT - V \frac{RT}{p^2V} dp \\ \text{即得 } dV &= \frac{R}{p} dT - \frac{RT}{p^2} dp = d\left(\frac{RT}{p}\right) \\ \text{经积分, 得 } V &= \frac{RT}{p} + C, \text{ 即 } p(V-C) = RT\end{aligned}$$

1.43 已知某气体的 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$,

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

试证明该气体的物态方程就是范德瓦尔斯方程。

解: $p = p(T, v)$ 得,

$$\begin{aligned} dp &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv \\ &= \frac{R}{v-b} dT + \left(\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2}\right) dv \\ &= d\left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right) \end{aligned}$$

积分得

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

在恒温条件下, 当 $v \rightarrow \infty$ 时, $p \rightarrow 0$, 因此 $C = 0$, 最后得

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

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

1.44 一绝热圆筒被一活塞隔开分为两部分, 初始时活塞在圆筒中部, 活塞的一边有 0.001 米³ 空气, 温度为 300 开, 压力为 0.2 兆帕, 另一边也有 0.001 米³ 空气, 温度为 300 开, 压力为 0.1 兆帕, 设空气可视为理想气体, 问活塞达到平衡位置后, 此系统的熵增加多少?

解: 设左边有 n_1 mol 空气, 右边有 n_2 mol 空气, 则按理想气体状态方程, $pV = nRT$, 可以算出

$$n_1 = \frac{p_{10} V_{10}}{RT_{10}} = \frac{0.2 \times 10^6 \times 0.001}{8.31 \times 300} = 0.08 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{p_{20} V_{20}}{RT_{20}} = \frac{0.1 \times 10^6 \times 0.001}{8.31 \times 300} = 0.04 \text{ mol}$$

今知活塞两边的空气在开始时温度相等，即

$$T_{10} = T_{20} = T_0 = 300 \text{ K}$$

由于整个系统（由活塞两边的在绝热圆筒中的空气组成），在达到平衡的过程中既不对外作功也不与外界交换热量，所以在此过程中，整个系统的内能不变，设系统到达平衡后的温度为T，则有

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta U_1 + \Delta U_2 = n_1 C_v (T - T_0) + n_2 C_v (T - T_0) \\ &= (n_1 + n_2) C_v (T - T_0) = 0\end{aligned}$$

$$\text{得 } T = T_0 = 300 \text{ K}$$

到达平衡后活塞两侧空气的压强必定相等，设压强为p，则由理想气体状态方程可以求得平衡后活塞两侧的空气的体积之比为

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2}, \quad \text{即 } V_1 = \frac{n_1}{n_2} V_2 = 2 V_2$$

又因为

$$V_{10} + V_{20} = V_1 + V_2 = 3 V_2$$

$$\text{所以 } V_2 = \frac{1}{3} (V_{10} + V_{20}) = \frac{2}{3} V_{20} = \frac{2}{3} \times 0.001 \text{ m}^3$$

$$V_1 = \frac{4}{3} V_{10} = \frac{4}{3} \times 0.001 \text{ m}^3$$

$$\text{因此 } p = \frac{V_{10}}{V_1} p_{10} = \frac{3}{4} p_{10} = \frac{3}{4} \times 0.2 = 0.15 \text{ 兆帕}$$

由理想气体熵的公式

$$S = n C_v \ln T + n R \ln V + S_0$$

可知，在达到平衡后此系统的熵的增加量为

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

$$\begin{aligned}
 &= n_1 R \ln \frac{V_1}{V_{10}} + n_2 R \ln \frac{V_2}{V_{20}} \\
 &= 0.08 \times 8.31 \times \ln \frac{4}{3} + 0.04 \times 8.31 \times \ln \frac{2}{3} \\
 &= 0.057 \text{ 焦耳/开}
 \end{aligned}$$

其中 ΔS_1 和 ΔS_2 也可以由下面的公式算出：

$$\begin{aligned}
 \Delta S_1 &= \int \frac{dQ}{T} = \int_{V_{10}}^{V_1} \frac{pdV}{T} = n_1 R \int_{V_{10}}^{V_1} \frac{dV}{V} = n_1 R \ln \frac{V_1}{V_{10}} \\
 (\text{T不变}) \\
 \text{及 } \Delta S_2 &= \int \frac{dQ}{T} = \int_{V_{20}}^{V_2} \frac{pdV}{T} = n_2 R \int_{V_{20}}^{V_2} \frac{dV}{V} = n_2 R \ln \frac{V_2}{V_{20}}
 \end{aligned}$$

1.45 设 x 、 y 和 z 为三个变量，其中任意两个是独立变量。三个变量之间具有函数形式

$$f(x, y, z) = 0$$

$$\text{证明：(i)} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y / \partial x)_z}$$

$$\text{(ii)} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = - \frac{(\partial z / \partial y)_x}{(\partial z / \partial x)_y}$$

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

解：因为三个变量中可任选其中两个为独立变量，所以上式可表为下面三种不同形式：

$$x = x(y, z), \quad y = y(x, z), \quad z = z(x, y)$$

当选择前两个独立变量时，则有全微分 dx 和 dy ：

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

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

消去上面两式 dy 给出

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z - 1 \right] dx + \\ & + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

其中 x 和 z 是独立变量，为使上式普遍成立，则 dx 和 dz 的系数应恒等于零。由此得到

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{(\partial y / \partial x)_z} \quad (4)$$

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

由于(4)式，又可把上式写成下面两种形式：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = - \frac{(\partial z / \partial x)_x}{(\partial z / \partial x)_y} \quad (5)$$

和 $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = - 1 \quad (6)$

上面(4)、(5)和(6)式，为热力学问题运算中常用的公式，务请熟记。

1.46 设两函数 f 和 g ，都是两独立变量 x 和 y 的函数，试证：

$$(i) \left(\frac{\partial f}{\partial g} \right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g} \right)_x$$

$$(ii) \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_g = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_g$$

解：由 $f = f(x, y)$ ，得

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy \quad (1)$$

另一方面，由 $g = g(x, y)$ ，可得 $y = y(x, g)$ ，

$$\therefore dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_g dx + \left(\frac{\partial y}{\partial g} \right)_x dg \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式，得

$$df = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_g \right] dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g} \right)_x dg \quad (3)$$

由上式可得

$$(i) \left(\frac{\partial f}{\partial g} \right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g} \right)_x \quad (4)$$

$$(ii) \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_g = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_g \quad (5)$$

同理可得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial g} \right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial g} \right)_y$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_g = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x + \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_g$$

第二章 习 题

2.1 在25°C下，压力在0至1000atm之间，测得水的实验数据如下：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = (4.5 \times 10^{-3} + 1.4 \times 10^{-6} p) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

解：(a) 把题中的 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 写成下面的形式：

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

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

$$\begin{aligned}\therefore \Delta S &= \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \\ &= - \int_{p_1}^{p_2} (a + bp) dp = - \left\{ a(p_2 - p_1) + \frac{1}{2} b(p_2^2 - p_1^2) \right\}\end{aligned}$$

将题中所给数据代入上式，并注意1atm = 101325Pa，算得

$$\Delta S = -0.527 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

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

解：已知 $p = f(V)T$ ，其中比例系数 $f(V) > 0$ ，它仅

是 V 的函数，今要证明 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T > 0$ 。根据麦氏关系，有

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

因此，即得证明。

2.3 设物质的物态方程具有以下形式

$$p = f(v)T$$

试证明内能与体积无关。

解：根据 p.68, (19.7) 式，

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\left[\frac{\partial}{\partial T}f(v)T\right]_V - p \\ &= Tf(v) - p = 0. \end{aligned}$$

2.4 实验发现，一气体的压力与比容 v 的乘积以及内能都只是温度的函数，即

$$pv = f(T), \quad U = U(T)$$

试根据热力学理论，讨论气体的物态方程可能具有什么形式。

解：由题知，内能只是温度的函数， $U = U(T)$ ，所以，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0$$

$$T \frac{df(T)}{dT} \cdot \frac{1}{v} - \frac{f(T)}{v} = 0$$

$$\text{即 } \frac{df(T)}{f(T)} - \frac{dT}{T} = 0$$

经积分，得到

$$\ln f(T) - \ln T = \ln C, \quad \ln \frac{f(T)}{T} = \ln C$$

所以 $f(T) = CT$, (其中 C 是一常数)

因此， $pV = CT$ 。

2.5 证明

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

并由此导出

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

$$C_p = C_p^0 - T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp$$

对于气体，由压力趋于零（或体积趋于无穷大）时，气体趋于理想气体的条件可知，若在上式中令 $p_0 \rightarrow 0$ （或 $V_0 \rightarrow \infty$ ），式中的 C_p^0 或 C_V^0 就是理想气体的定压热容量或定容热容量。

解：(a) 按定义， $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

$$\begin{aligned} \therefore \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V \\ &= T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]_V \end{aligned} \quad (1)$$

即 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$

从 $dU = C_V dT + \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right) dV$

的全微分条件也可导得(1)式：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \right\}_V \\ &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \end{aligned}$$

(b) 由 $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ 得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T &= T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} \right) = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right)_p \\ &= -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

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

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

的全微分条件也可导得 (2) 式。

(c) 对 (1) 式在固定的温度 T 下积分，得

$$C_v = C_v^0 + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dV \quad (3)$$

由此式可见，只要在某一体积 V_0 下测得热容量 C_v^0 ，则在任何压力下的热容量都可根据物态方程所给的 $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$ 算出。

(d) 对 (2) 式在某一固定的 T 下积分，得

$$C_p = C_p^0 - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (4)$$

其中 C_p^0 是在某一压力 p_0 的定压热容量。由此可见，只要在某一压力 p_0 下测得热容量 C_p^0 ，则在任何压力下的热容量都可根据物态方程所给的 $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$ 算出。

对于理想气体， $PV = nRT$ ，可以算出

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0$$

故得 $C_v = C_v^0$ 和 $C_p = C_p^0$ 。此处 C_v^0 及 C_p^0 均与体积 V 和压力 p

无关，但它们可以是温度 T 的函数。

2.6 证明范氏气体的定容热容量只是温度 T 的函数，与比容无关。

解：在(2.5)题已经证得

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad (1)$$

由范氏气体方程

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

算出 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b}$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$

因此，(1)式中的

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

即范氏气体的定容热容量只是温度 T 的函数，而与比容无关。

2.7 利用习题(2.5)的结果求昂尼斯气体

$$pv = RT + Bp + Cp^2$$

的定压热容量。

解：根据习题(2.5)的结果，有

$$C_p - C_v^0 = \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T dp = - \int_{T_0}^T T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp \quad (1)$$

昂尼斯气体方程

$$pv = f(p, T) = RT + Bp + Cp^2 \quad (2)$$

或 $v = \frac{1}{p} f(p, T) = \frac{1}{p} (RT + Bp + Cp^2) \quad (3)$

将(3)式代入(1)式，得

$$C_p - C_v^0 = - \int_{T_0}^T \frac{1}{p} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_p dp \quad (4)$$

其中 C_p^0 是 $p \rightarrow 0$ 的 mol 定压热容量，即为理想气体的 mol 定压热容量。

把(2)式中的 $f(p, T)$ 代入(4)式，得

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_p = p \frac{d^2 B}{dT^2} + p^2 \frac{d^2 C}{dT^2} \quad (5)$$

将(5)式代回(4)式，并经积分，即得

$$C_p = C_p^0 - T p \frac{d^2 B}{dT^2} - \frac{1}{2} T p^2 \frac{d^2 C}{dT^2}$$

2.8 求证

$$(a) \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_H < 0, \quad (b) \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U > 0$$

解：(a) 由 $dH = TdS + VdP$ 得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_H = -\frac{V}{T} < 0,$$

(b) 由 $dU = TdS - PdV$ ，得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T} > 0.$$

2.9 已知 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ ，求证 $\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0$

解：已知 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ ，所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0.$$

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

解：这可以由压力不变下，熵对体积的偏导数 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p$ 的符号证明之。

就定压膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 而论，选T, P为独立变量是方便的，于是问题就归结于把 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p$ 中的独立变量(V, p)变换到独立变量(T, p)。这可采用下面两种方法来做。

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

因对均匀物体， $C_p > 0$ ，而 $T \geq 0$ 及 $V \geq 0$ ，所以 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p$ 的符号与 α 的符号相同。即在准静态等压过程中熵S随体积V的增减取决于温度随体积的增减。

$$(ii) \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} / \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} \\ = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p / \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} / V \alpha.$$

2.11 求证

$$(i) dU = C_v \left(\frac{\kappa}{\alpha} \right) dp + \left(\frac{C_p}{\alpha} - pV \right) \frac{dV}{V},$$

$$(ii) dH = \left(C_v \frac{\kappa}{\alpha} + V \right) dp + \frac{C_p}{\alpha} \frac{dV}{V}.$$

解：把S看作独立变量p和V的函数，则有

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

把上式的 dS 分别代入下面两式：

$$dU = TdS - pdV \quad \text{和} \quad dH = TdS + Vdp$$

则分别得到

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v dp + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p - p \right] dV \quad (1)$$

$$\text{和 } dH = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v + V \right] dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV \quad (2)$$

又因为

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \\ &= \frac{C_v}{T} \times -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} \end{aligned}$$

$$\text{所以 } \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\kappa}{\alpha} \right) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{同理, } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \\ &= \frac{C_p}{T} / V\alpha \end{aligned} \quad (4)$$

将(3)代入(1)式, (4)式代入(2)式, 即得

$$dU = C_v \left(\frac{\kappa}{\alpha} \right) dp + \left(\frac{C_p}{\alpha} - pV \right) \frac{dV}{V},$$

$$\text{和 } dH = \left(C_v \frac{\kappa}{\alpha} + V \right) dp + \frac{C_p}{\alpha} \frac{dV}{V}.$$

2.12 试证明, 在相同的压力降落下, 气体在准静态绝热膨胀中的温度降落大于在节流过程中的温度降落。

解: 据题意, 本题就是要证明:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H > 0.$$

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

$$\text{即 } \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_s \\ = \frac{V}{C_p} > 0$$

$$\text{上式中用到 } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \text{ 和 } \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_s = V.$$

该题所证明的结果表明，为了冷却气体（例如为了液化），用准静态绝热膨胀的方法比节流过程为好。其理由有两个：（1）每一种气体都可采用前者的方法使它冷却下来；（2）温度降落较大。

2.13 证明理想气体的摩尔自由能为

$$f = \int C_v dT + u_0 - T \int \frac{C_v}{T} dT - RT \ln v - Ts_0 \\ = -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_v dT + u_0 - Ts_0 - RT \ln v$$

解：摩尔自由能为 $f = u - Ts$ ，又已知理想气体的摩尔内能和摩尔熵分别为

$$u = \int C_v dT + u_0 \quad (7.4)$$

$$\text{和} \quad s = \int C_v \frac{dT}{T} + R \ln v + s_0 \quad (15.2)$$

$$\text{故得 } f = \int C_v dT - T \int C_v \frac{dT}{T} - RT \ln v + u_0 - Ts_0 \quad (1)$$

上式右边前两项还可以合并成一项。在右边第二个积分中，令

$$x = \frac{1}{T}, \quad y = \int C_v dT,$$

再完成分部积分，得

$$\int C_v \frac{dT}{T} = \int x dy = xy - \int y dx$$

$$\frac{1}{T} \int C_v dT + \int \frac{1}{T^2} dT \int C_v dT,$$

于是(1)式则化为下面带有双重积分的形式:

$$f = -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_v dT - RT \ln v + u_0 - Ts_0 \quad (2)$$

2.14 求昂尼斯气体

$$pv = RT + Bp + Cp^2$$

的基本热力学函数。

$$\text{解: (a)} dh = C_p dT + \left(v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right) dp \quad (22.7)$$

$$\text{由 } v = \frac{RT}{p} + B + Cp, \text{ 求得}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} + \frac{d B}{d T} + p \frac{d C}{d T} \quad (1)$$

从(2.7)题已证得

$$C_p = C_p^0 - p T \frac{d^2 B}{dT^2} - \frac{p^2}{2} T \frac{d^2 C}{dT^2} \quad (2)$$

将(1)和(2)代入(22.7)式, 得

$$dh = C_p^0 dT - p T \frac{d^2 B}{dT^2} dT - \frac{p^2}{2} T \frac{d^2 C}{dT^2} dT$$

$$+ \left(B - T \frac{d B}{dT} \right) dp + \left(C - T \frac{d C}{dT} \right) p dp$$

$$\text{即 } dh = C_p^0 dT + d \left[\left(B - T \frac{d B}{dT} \right) p + \left(C - T \frac{d C}{dT} \right) \frac{p^2}{2} \right]$$

经积分, 得

$$h = \int C_p^0 dT + \left(B - T \frac{d B}{dT} \right)_p + \left(C - T \frac{d C}{dT} \right) \frac{p^2}{2} + h_0$$

$$(b) ds = -\frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (22.9)$$

将(1)和(2)两式代入(22.9)式，得到

$$ds = \frac{C_p^0}{T} dT - p \frac{d^2 B}{dT^2} - \frac{p^2}{2} \frac{d^2 C}{dT^2} - \left(\frac{R}{p} + \frac{dB}{dT} + p \frac{dC}{dT} \right) dp$$

$$\text{即} \quad ds = \frac{C_p^0}{T} dT - \frac{R}{p} dp - d \left(\frac{dB}{dT} p + \frac{d^2}{2} \frac{dC}{dT} \right)$$

积分后，即得

$$s = \int \frac{C_p^0}{T} dT - R \ln p - p \frac{dB}{dT} - \frac{p^2}{2} \frac{dC}{dT} + s_0.$$

2.15 求范氏气体的特性函数，并导出其它的热力学函数。

提示： $V \rightarrow \infty$ 时，范氏气体趋于理想气体。

解：(a) 范氏气体， $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ ，

$$\text{由 } p = - \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T \text{ 得} \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T = - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}.$$

积分后，得

$$f = - \int \frac{RT}{V-b} dV + \int \frac{a}{V^2} dV + \varphi(T)$$

$$= - RT \ln(V-b) - \frac{a}{V} + \varphi(T) \quad (1)$$

其中 $\varphi(T)$ 为积分常数，可用如下的办法确定之：当 $V \rightarrow \infty$ 时，则

$$f_{\text{理想}} = -RT \ln V + \varphi(T) \quad (2)$$

在(2.13)题已得下面结果:

$$f_{\text{理想}} = \int C_V^0 dT - T \int \frac{C_V^0}{T} dT - RT \ln V + U_0 - TS_0 \quad (3)$$

比较(2)式和(3)式, 即得

$$\varphi(T) = \int C_V^0 dT - T \int \frac{C_V^0}{T} dT + U_0 - TS_0 \quad (4)$$

将(4)式代入(1)式, 即得

$$f = \int C_V^0 dT - T \int \frac{C_V^0}{T} dT - RT \ln(V - b) - \frac{a}{V} + U_0 - TS_0$$

$$(b) S = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_V = \int \frac{C_V^0}{T} dT + R \ln(V - b) + S_0$$

$$(c) U = f + TS = \int C_V^0 dT - \frac{a}{V} + U_0$$

2.16 一弹簧在恒温下的恢复力X与其伸长x成正比, 即 $X = -Ax$, 比例系数A是温度的函数。今忽略弹簧的热膨胀, 试证明弹簧的自由能F、熵S和内能U的表式为

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

$$S(T, x) = S(T, 0) - \frac{x^2}{2} \frac{dA}{dT}.$$

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

解: (a) F是x和T函数, 则

$$dF = -SdT + X_dx = -SdT - Xdx \quad (1)$$

上式中恢复力 X 是外力 X_e 的平衡力，在准静态过程中， $X_e = -X$ ，因此外力所作的功

$$dW_e = X_e dx = -X dx$$

从(1)式，得到

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_T = -X = Ax \quad (2)$$

上式对x求积分，则得

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

(b) 由(1)式，给出

$$\begin{aligned} S(T, x) &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_x = - \frac{dF(T, 0)}{dT} - \frac{1}{2} x^2 \frac{dA}{dT} \\ \therefore S(T, x) &= S(T, 0) - \frac{1}{2} x^2 \frac{dA}{dT}. \end{aligned}$$

$$(c) U(T, x) = F + TS = U(T, 0) + \frac{1}{2} \left(A - T \frac{dA}{dT} \right) x^2.$$

2.17 一气体有下列性质：

$$(i) \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{a}{T^2}, \quad a \text{是常数},$$

$$(ii) \lim_{p \rightarrow 0} C_p = C \text{ (常数)}$$

求这气体的物态方程。

$$\text{解: } \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] = \frac{a}{T^2} \quad (1)$$

从(1)式对T求偏导数，得

$$T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = \frac{a}{T^2} \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p - \frac{2aC_p}{T^3} \quad (2)$$

$$\text{考虑到 } \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$$

(2) 式成为

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T + \frac{a}{T^2} \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p = \frac{2aC_p}{T^3} \quad (3)$$

根据偏微分方程的理论，下面线性非齐次一阶偏微分方程

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + \cdots + x_n \frac{\partial f}{\partial x_n} = mf, \quad (m \text{ 是常数})$$

所对应的常微分方程组是

$$\frac{dx_1}{x_2} = \frac{dx_2}{x_1} = \cdots = \frac{dx_n}{x_n} = -\frac{df}{mf}$$

因此，对应于(3)式，可写出辅助方程

$$\frac{dp}{1} = \frac{T^2 dT}{a} = \frac{T^2 dC_p}{2aC_p} \quad (4)$$

由(4)式的第一个等式，求得解为

$$ap = \frac{1}{3}T^3 + \alpha'$$

$$\text{或 } T^3 - 3ap = \alpha \quad (5)$$

式中 α 为积分常数。

由(4)式的第二个等式，求得解为

$$\frac{C_p}{T^2} = \beta = f(\alpha) \quad (6)$$

从而得到(3)式的通解为

$$C_p = T^2 f(T^3 - 3ap) \quad (7)$$

考虑到性质(ii)， f 的具体形式是

$$f(T^3 - 3ap) = \frac{C}{(T^3 - 3ap)^{2/3}}$$

以上式代入(7)式，得

$$C_p = \frac{CT^2}{(T^3 - 3ap)^{2/3}} = \frac{C}{(1 - 3ap/T^3)^{2/3}} \quad (8)$$

由 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$, 保持 p 不变的条件下, 经积分则得

$$H = H_0 + C (T^3 - 3ap)^{1/3}$$

另一方面, 由(1)式化简得:

$$\begin{aligned} T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V &= aC_P/T^2 \\ \text{即 } \frac{d}{dT} \left(\frac{V}{T} \right) &= aC_P/T^4 \end{aligned} \quad (9)$$

把(8)式代入(9)式, 并积分之, 得

$$\frac{V}{T} = aC \int \frac{dT}{T^4 (1 - 3ap/T^3)^{2/3}} \quad (10)$$

查积分表,

$$\int \frac{dx}{x^4 \left(1 + \frac{m}{x^3} \right)^{2/3}} = -\frac{1}{m} \left[\left(1 + \frac{m}{x^3} \right)^{1/3} + b \right]$$

算得(10)式的结果为

$$\frac{V}{T} = \frac{C}{3p} [(1 - 3ap/T^3)^{1/3} + b] \quad (11)$$

注意到任何实际气体在 $T \rightarrow \infty$ 时都转变为理想气体, 故(11)式中的积分常数 b 应等于

$$b = -1 + \frac{3R}{C}$$

以此代入(11)式, 即得最后结果:

$$pV = RT + \frac{CT}{3} \left[\left(1 - \frac{3ap}{T^3} \right)^{1/3} - 1 \right]$$

2.18 电介质的介电常数 $\epsilon(T) = \frac{D}{E}$ 与温度有关。试求电路为闭合时电介质的热容量与充电后再令电路断开时热容量之差。

解：在准静态过程中，单位体积的电介质中电位移矢量改变 dD 时外界所作的功为

$$dW = EdD \quad (4.5)$$

因此，得到

$$dU = TdS + EdD \approx d(TS) - SdT + EdD,$$

$$d(U - TS) = - SdT + EdD,$$

$$\text{即 } dF(T, D) = - SdT + EdD,$$

由此得麦氏关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial D} \right)_T = - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D \quad (1)$$

当电路闭合时，电容器接到具有恒定电动势的电池之线路中，电介质中电场强度 E 为常量，这时电介质的热容量为

$$C_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E$$

充电后电路断开，电容器板上的电荷恒定，这时电位移矢量 D 为常量，电介质的热容量为

$$C_D = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_D$$

$$\text{因为} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_D + \left(\frac{\partial S}{\partial D} \right)_T \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E \quad (2)$$

由于 (1) 式，得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_D &= - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E \\ &= - \left[\frac{\partial \left(\frac{D}{\epsilon} \right)}{\partial T} \right]_D \left(\frac{\partial (\epsilon E)}{\partial T} \right)_E = - \frac{D}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT} \cdot E \frac{d\epsilon}{dT} \end{aligned}$$

$$= \frac{E^2}{\epsilon} \left(\frac{d\epsilon}{dT} \right)^2 = \frac{D^2}{\epsilon^3} \left(\frac{d\epsilon}{dT} \right)^2$$

最后得到

$$\begin{aligned} C_E - C_D &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_D \\ &= T \frac{D^2}{\epsilon^3} \left(\frac{d\epsilon}{dT} \right)^2. \end{aligned}$$

2.19 已知顺磁物质的磁化强度 m 为

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

内能密度为

$$u = a T^4 \quad (a \text{ 为常数})$$

若维持物质的温度 T 不变，使磁场由 0 增至 H ，求磁化热。

$$\text{解: } dW = \mu_0 H dM \quad (\text{其中 } M = mV) \quad (24.2)$$

$$dU = T dS + \mu_0 H dM, \text{ 其中 } dU = V du,$$

$$\therefore T dS = V du - \mu_0 H dM = V du - \mu_0 H V \frac{C}{T} dH$$

在维持 T 不变的条件下， $du = 0$ ，故得

$$Q = \int T dS = - \int_0^H \mu_0 V \frac{C}{T} H dH = - \frac{CV \mu_0 H^2}{T} \cdot \frac{1}{2}.$$

2.20 已知超导体的磁感强度 $B = \mu_0 (H + m) = 0$ 。
求证：

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

$$(ii) U = \int C_m dT = \frac{\mu_0 m^2}{2} + U_0$$

$$(iii) S = \int \frac{C_m}{T} dT + S_0$$

解：从已知 $B = \mu_0 (H + m) = 0$, 即得

$$H = -m \quad (1)$$

由此表明，当超导体转变到超导态时，磁场被排出，并且超导体具有理想的反磁体的性质。

取单位体积的超导体，有热力学基本微分方程

$$du = TdS + \mu_0 H dm \quad (24.3)$$

由此，得到

$$df = d(u - TS) = -SdT + \mu_0 H dm \quad (2)$$

从上式，得到麦氏关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_T = - \left(\frac{\partial \mu_0 H}{\partial T} \right)_m \quad (3)$$

$$(i) \text{ 证明 } \left(\frac{\partial C_m}{\partial m} \right)_T = 0$$

由于 $C_m = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_m$, 又把(1)式代入(3)式，可知

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_T = 0,$$

$$\therefore \left(\frac{\partial C_m}{\partial m} \right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial m \partial T} = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_T \right]_m = 0$$

(ii) 热力学基本方程

$$dU = TdS + \mu_0 H dm$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_m dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_T dm - \mu_0 m dm$$

即 $dU = C_m dT - \mu_0 m dm$, 积分后，即得

$$U = \int C_m dT - \frac{1}{2} \mu_0 m^2 + U_0$$

$$(iii) dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_m dT + \left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_T dm = \\ = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_m dT = -\frac{C_m}{T} dT$$

所以 $S = \int -\frac{C_m}{T} dT + S_0$

(2.21) 实验测得了顺磁介质的磁化率 $\chi(T)$ 。如果忽略体积的变化，试求特性函数 $f(m, T)$ ，并导出内能和熵。

解：从题知，单位体积的磁化强度 $m = \chi(T)H$ 。

参照 (2.20) 题的 (2) 式，我们有

$$df(T, m) = -SdT + \mu_0 H dm$$

由此，得到

$$\left[\frac{\partial f(T, m)}{\partial m} \right]_T = \mu_0 H = \mu_0 \frac{m}{\chi(T)} \quad (1)$$

$$\left[\frac{\partial f(T, m)}{\partial T} \right]_m = -S \quad (2)$$

从 (1) 式，对 m 积分，得

$$f(T, m) = \int \frac{\mu_0}{\chi(T)} m dm + f_0(T) = \frac{\mu_0}{2\chi(T)} m^2 + f_0(T)$$

从 (2) 式和上式得到

$$S = -\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_m = -\frac{1}{2} \mu_0 m^2 - \frac{d}{dT} \chi^{-1}(T) + S_0 \\ = \frac{1}{2} \mu_0 m^2 \frac{1}{\chi^2(T)} \frac{d\chi(T)}{dT} + S_0$$

$$\text{而 } u = f + TS = \frac{\mu_0}{2\chi(T)} m^2 + \frac{\mu_0 m^2}{2\chi^2(T)} T \frac{d\chi(T)}{dT} + u_0$$

2.22 计算热辐射在等温过程中体积由 V_1 变到 V_2 时所吸收的热量。

解：辐射场的熵是

$$S = \frac{4}{3} a T^3 V \quad (25.4)$$

所以在可逆的等温过程中，当体积由 V_1 变到 V_2 时所吸收的热量是

$$Q = T(S_2 - S_1) = T\Delta S = T \cdot \frac{4}{3} a T^3 \Delta V = \frac{4}{3} a T^4 (V_2 - V_1)$$

2.23 试讨论以平衡辐射为工作物质的卡诺循环，计算其效率。

解：已知平衡辐射场的熵为

$$S = \frac{4}{3} a T^3 V \quad (25.4)$$

在可逆绝热过程中辐射场的熵不变，故有

$$T^3 V = \text{恒量} \quad (25.5)$$

$$\text{由于 } p = \frac{1}{3} u, \quad u = a T^4$$

$$\therefore p = \frac{1}{3} u = \frac{1}{3} a T^4$$

上式说明平衡辐射场的压力与体积无关，可逆等压过程也就是可逆等温过程。

从(25.5)和(1)式，可得
在可逆绝热过程中，有

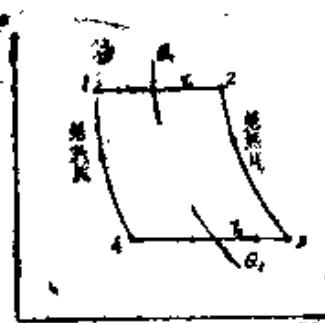


图23.3

$$p V^{-\frac{4}{3}} = \text{恒量} \quad (2)$$

由(1)式与(2)式，得知卡诺循环如图所示。

下面计算此卡诺循环的效率。

从等温膨胀过程 $1 \rightarrow 2$ 中，系统吸收热量

$$Q_1 = T_1 \Delta S_1 = \frac{4}{3} a T_1^4 (V_2 - V_1)$$

在等温压缩过程 $3 \rightarrow 4$ 中，系统放出热量

$$Q_2 = T_2 \Delta S_2 = \frac{4}{3} a T_2^4 (V_3 - V_4),$$

在绝热过程 $2 \rightarrow 3$ 和 $4 \rightarrow 1$ 中，没有热量交换。

所以，循环效率为

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1^4 (V_2 - V_1) - T_2^4 (V_3 - V_4)}{T_1^4 (V_2 - V_1)} \quad (3)$$

又因为状态 2 和 3 在同一条绝热线上，状态 4 和 1 也在同一条绝热线上，故分别得到

$$T_1^3 V_2 = T_2^3 V_3, \quad T_1^3 V_1 = T_2^3 V_4$$

将上两式代入 (3) 式即得

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4)$$

这与以理想气体为工作物质的卡诺循环效率的公式相同。

2.24 试计算在标准状况下， 1 cm^3 的单原子气体因其中有热辐射而引起的附加热容量 C'_v 。并与气体本身的热容量加以比较（单原子气体的摩尔定容热容量 $C_v = \frac{3}{2} R$ ）。

解：单原子气体的摩尔热容量是 $\frac{3}{2} R$ ，又知在标准状况下，摩尔体积为 22.4×10^{-3} 厘米/摩尔，故与 1 cm^3 体积相对应的热容量

$$C_v = \frac{3R/2}{22.4 \times 10^{-3}} = \frac{1.5 \times 8.31 \times 10^7}{22.4 \times 10^{-3}} \\ = 5.5 \times 10^8 \text{ (尔格/开·厘米}^3\text{)}$$

辐射场的能量密度是 $u = aT^4$, 所以 1 厘米³ 辐射场的热容量是

$$C_v' = 4aT^3, \text{ 其中 } a = \frac{4\sigma}{c}$$

而 $\sigma = 5.7 \times 10^{-6}$ 尔格/厘米²·开·秒, $C = 3 \times 10^{10}$

$$\begin{aligned} \text{厘米}/\text{秒}, T = 273 \text{开}, \text{所以 } C_v' &= 4 \times \left(\frac{4\sigma}{c} \right) T^3 \\ &= \frac{16 \times 5.7 \times 10^{-6} \times (273)^3}{3 \times 10^{10}} = 6 \times 10^{-7} (\text{尔格}/\text{开} \cdot \text{厘米}^3) \end{aligned}$$

故知 $C_v' \ll C_v$

现求 C_v' 与 C_v 之比:

$$\begin{aligned} \frac{C_v'}{C_v} &= \left(\frac{16 \times 5.7 \times 10^{-6}}{3 \times 10^{10}} / 5.5 \times 10^{-3} \right) T^3 \\ &= 5.6 \times 10^{-18} T^3 \ll 1. \end{aligned}$$

(以下为补充题)

2.25 证明以下几个等式:

$$(i) \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

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

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

$$(iv) U = -T^2 \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V$$

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p$$

$$(v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

解：由热力学基本微分方程：

$$dU = TdS - pdV$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p - p \right] dV \quad (1)$$

$$\text{得 } \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \quad (2)$$

其中用到了麦氏关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \quad (3)$$

(ii) 由基本方程 (1) 可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (4)$$

其中用了麦氏关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S$

(iii) 由基本方程

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \\ &\quad - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) dT - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \end{aligned}$$

$$+ \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp \quad (5)$$

所以 $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

$$= - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (6)$$

其中用了麦氏关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

(iv) 已知吉布斯—亥姆霍兹方程

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (23.3)$$

另一方面， $-T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V$

$$= -T^2 \left[\left(T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - F \right) / T^2 \right] = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

所以 $U = -T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V$

又已知吉布斯—亥姆霍兹第二方程

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (23.7)$$

另一方面，

$$\begin{aligned} -T^2 \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p &= -T^2 \left[\frac{T(\partial G/\partial T)_p - G}{T^2} \right] \\ &= G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

$$\therefore H = -T^2 \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P$$

(v) 由熵 $S(T, V)$ 的全微分式,

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (22.4)$$

$$\text{可得} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \frac{C_v}{T} = - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

2.26 对自由膨胀过程, 证明以下两式成立:

$$(i) \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T},$$

$$(ii) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{C_v} \left\{ p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right\}$$

解: (i) 在气体的自由膨胀过程中, 气体不对外作功, 也不和外界交换热量, 所以内能保持不变。由热力学基本微分方程

$$dU = TdS - pdV \quad (18.1)$$

$$dU = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (22.2)$$

$$\text{可得: } (i) \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

$$(ii) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{C_v} \left\{ p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right\}$$

2.27 对于范德瓦尔斯气体, 其物态方程是

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

(i) 证明范氏气体的绝热方程是

$$T(v-b)^{R/C_v} = \text{常数}$$

(ii) 计算1摩尔范氏气体，由 v_1 自由膨胀到 v_2 ，引起的温度变化 $\Delta T = ?$

(iii) 证明，1摩尔范氏气体，有

$$C_p - C_v = R/[1 - 2a(v-b)^2/RTv^3]$$

(iv) 求范氏气体的焦—汤系数 $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$

解：对于范氏气体，由内能和熵的积分表达式，

$$U = \int \left\{ C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \right\} + U_0 \quad (22.3)$$

$$S = \int \left[\frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \right] + S_0 \quad (22.5)$$

不难求得

$$U = \int C_v dT - \frac{a}{v} + U_0 = C_v T - \frac{a}{v} + U_0 \quad (1)$$

(设 C_v 与 T 无关)

$$\begin{aligned} S &= \int \frac{C_v}{T} dT + R \ln(v-b) + S_0 \\ &= C_v \ln T + R \ln(v-b) + S_0 \quad (\text{设 } C_v \text{ 与 } T \text{ 无关}) \quad (2) \end{aligned}$$

(i) 由(2)式，得

$$S - S_0 = C_v \ln T + R \ln(v-b) \quad (3)$$

可逆的绝热过程是等熵过程，所以

$$C_v \ln T + R \ln(v-b) = \text{常数}$$

$$\text{即 } T(v-b)^{R/C_v} = \text{常数} \quad (4)$$

(ii) 当范氏气体作自由膨胀时，气体不对外作功，过

程又是绝热的，故内能不变。设气体的初态为(v_1, T_1)，终态为(v_2, T_2)，则由(1)式，即得

$$C_v T_1 - \frac{a}{v_1} + U_0 = C_v T_2 - \frac{a}{v_2} + U_0$$

所以温度变化为

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{a}{C_v} \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) \quad (5)$$

由(5)式可见，当气体自由膨胀时， $v_2 > v_1$ ，故 $\Delta T < 0$ ，即范氏气体在自由膨胀后温度要下降。

(iii) 已知 $C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (19.11)$

由范氏气体方程，求得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} \quad (6)$$

并由 $dp = \frac{R}{v-b} dT + \left[\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2} \right] dv$ 求得

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{v-b} \left[\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3} \right] \quad (7)$$

将(6)和(7)两式代入(19.11)式，经整理后即得

$$C_p - C_v = R / [1 - 2a(v-b)^2 / RTv^3] \quad (5)$$

由(8)式可见，当 $a=0, b=0$ 时，则 $C_p - C_v = R$ ，这正是所预期的结果。将理想气体状态方程直接代入(9.11)式，亦得 $C_p - C_v = R$ 。

(iv) 将公式(7)代入已知结果：

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] = \frac{v}{C_p} (T\alpha - 1)$$

得到

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[2a \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2 - RTb \right] \left[RT - \frac{2a}{V} \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2 \right]$$

在上式中，当 $\frac{a}{V} \ll 1$ ，及 $\frac{b}{V} \ll 1$ 时，可以简化为 (9)

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \quad (10)$$

显然，当 $a = 0, b = 0$ ，(即理想气体)，则从 (9) 式可得 $\mu = 0$ ，这也是所预期的结果。将理想气体状态方程直接代入 (20.4) 式，也得 $\mu = 0$ 。

2.28 对某气体的膨胀系数和压缩系数测量结果如下：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -Tf(p) \quad (1)$$

其中 a 为常数， $f(p)$ 只是 p 的函数，在低压下一摩尔气体的定压热容量为 $\frac{5}{2}R$ ，试证明：

$$(i) f(p) = R/p^2$$

$$(ii) \text{物态方程为 } pV = RT - ap/T$$

$$(iii) C_p = 2ap/T^2 + 5R/2$$

解：(i) 由 $dV(T, p) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$

$$\text{得 } dV = \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{T^2} \right) dT - Tf(p) dp \quad (2)$$

由于 dV 是全微分，故有

$$-\left[-\frac{\partial(Tf(p))}{\partial T} \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{T^2} \right) \right]_T$$

$$\text{即得 } f(p) = R/p^2 \quad (3)$$

(ii) 由(2)式和(3)式, 得到

$$dV = \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{T^2} \right) dT - \frac{RT}{p^2} dp = d\left(\frac{RT}{p} - \frac{a}{T} \right)$$

经积分, 得,

$$V = \frac{RT}{p} - \frac{a}{T} + C \quad (5)$$

由于当 $T \rightarrow \infty$ 时, 气体转变为理想气体, 而从理想气体状态方程, $pV = RT$, 则可确定(5)式的 $C = 0$, 所以, 求得物态方程 $pV = RT - \frac{ap}{T}$ (6)

(iii) 由习题(2.5)知,

$$C_p = C_p^0 - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (7)$$

当 $p_0 \rightarrow 0$ 时, 式中 C_p^0 就是理想气体的定压热容量, 由题给的条件知 $C_p^0 = \frac{5}{2}R$. 由(1)式可知,

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]_p = -\frac{2a}{T^3}$$

把上面的结果代入(7)式, 得

$$C_p = \frac{5}{2}R + T \int_0^p \frac{2a}{T^3} dp = \frac{5}{2}R + \frac{2ap}{T^2} \quad (8)$$

说明: 对于(8)式, 我们也可以由习题(2.7)的结果来得到:

$$C_p = C_p^0 - pT \frac{d^2 B}{dT^2} - \frac{p^2}{2} T \frac{d^2 C}{dT^2} \quad (9)$$

把态方程(6)与昂尼斯气体的态方程

$$pV = RT + Bp + Cp^2 \quad (10)$$

相比较，可知

$$B = B(T) \approx -a/T, \quad C = 0 \quad (11)$$

所以 $\frac{dB}{dT} = +\frac{a}{T^2}$ $\frac{d^2B}{dT^2} = -\frac{2a}{T^3}$ (12)

把(11)和(12)式代入(9)式就得(8)式。

2.29 (i) 对电介质建立热力学基本方程，并证明

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

其中P为电矩，p为压强，E为电场强度，V为介质体积，并说明等式的意义。

(ii) 对电介质还可以证明如下公式：

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

其中 C_E 为恒定电场下的热容量，S为熵，其它符号意义均同题(i)。

解：(i) 在§4中我们已讨论过，当电介质处在强度为E的电场中，在极化强度改变dP时，外界使电介质极化所作的功为

$$dW_{\text{极化}} = VE dP \quad (1)$$

当同时计及介质体积变化时外界所作的功，则

$$dW = VE dP - pdV \quad (2)$$

所以热力学基本方程为(对单位体积电介质而言)

$$dU = TdS + EdP - pdV \quad (3)$$

因为要求证明的公式中，自变量是p,T,E，故对上式进行变数变换(勒让德变换)：

$$d(U - TS + pV - EP) = -SdT + Vdp - PdE \quad (4)$$

上式左方是态函数

$$G = U - TS + PV - EP$$

的全微分，故

$$\left(\frac{\partial P}{\partial p} \right)_{T,E} = - \left(\frac{\partial V}{\partial E} \right)_{T,p} \quad (5)$$

上式左方为压电效应，右方表示电致伸缩现象，(5)式说明这两种现象之间的联系。

(ii) 当忽略电介质体积的变化，并以E和S为独立变量，则由基本方程(3)式可得，

$$d(U - EP) = TdS - PdE \quad (6)$$

上式左方是态函数

$$H = U - EP$$

的全微分，所以

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_S &= - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_E = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_E \\ &= - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \frac{1}{(\partial S / \partial T)_E} = - \frac{T}{C_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{其中 } C_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E \quad (8)$$

2.30 沿磁场H放置长度为l的棒，受到外面的拉力z，对于等温可逆的磁化，将引起棒长的改变，由实验得知，当拉力足够大，场强足够弱时，磁矩M可表为， $M = C(lH/z)$ ，(其中C为常数)。

完成以下几个问题：

(i) 写出热力学基本等式 $dU = \dots$

(ii) 定义 $G = U - TS - lz - MH$ ，则

$$\left(\frac{\partial l}{\partial H} \right)_{T,z} = \left(\frac{\partial M}{\partial z} \right)_{H,T}$$

(iii) 若磁场由 0 增至 H, 棒长之相对变化为

$$\left(\frac{\Delta l}{l} \right) = \text{常数} \cdot \frac{H^2}{2z^2} (\alpha z - 1)$$

其中 $\alpha = \left(\frac{\partial l}{\partial z} \right)_T l_0$

解: 由 § 4 可知, 当磁介质在磁场中磁化时, 外界对介质所作的功为

$$dW_{\text{磁化}} = \mu_0 H dm = HdM$$

(μ_0 吸收到 M 中, 且只讨论单位体积的磁介质) 当棒在磁场 H 中被磁化且受到外力 z 拉伸时,

$$dW = zdI + HdM \quad (1)$$

(i) 所以热力学基本等式是

$$dU = TdS + zdI + HdM \quad (2)$$

(ii) 在上式中进行独立变数的勒让德变换:

$$d(U - TS - lz - HM) = dG = - SdT - Idz - MdH \quad (3)$$

由于 G 是态函数, 故

$$\left(\frac{\partial l}{\partial H} \right)_{T,z} = \left(\frac{\partial M}{\partial z} \right)_{T,H} \quad (4)$$

由 $M = C(lH/z)$ 可得

$$\left(\frac{\partial M}{\partial z} \right)_{T,H} = CH \left[\frac{1}{z} \left(\frac{\partial l}{\partial z} \right)_{T,H} - l \frac{1}{z^2} \right] \quad (5)$$

(iii) 当磁场由 0 增加到 H 时 (4) 式可得棒之伸长量:

$$\Delta l = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial z} \right)_{T,H} dH = \int_0^H CH \left[\frac{1}{z} \left(\frac{\partial l}{\partial z} \right)_{T,H} - \frac{l}{z^2} \right] dH$$

$$= C \left[\frac{1}{z} \frac{\partial l}{\partial z} - l - \frac{1}{z^2} \right] \frac{H^2}{2} = \frac{CH^2}{2z^2} \left[z \frac{\partial l}{\partial z} - l \right] \quad (6)$$

棒长之相对变化为

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{CH^2}{2z^2} \left[z \cdot \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial z} - 1 \right] = \frac{CH^2}{2z^2} \left[\alpha z - 1 \right] \quad (7)$$

2.31 在体积为V的空腔中充满温度为T_i的辐射，若腔壁是热绝缘的，令其体积极准静态地膨胀到8V，求最后的温度T_f（设腔壁的热容量可以忽略）。

解：准静态的绝热过程是等熵过程；今知热辐射的熵为

$$S = (4 \pi T^3 / 3) V$$

所以在准静态的绝热过程中有

$$T^3 V = \text{常数}$$

$$\text{即 } T_i^3 V_i = T_f^3 V_f$$

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/3} = T_i \left(\frac{V_i}{8V_i} \right)^{1/3} = T_i \left(\frac{1}{8} \right)^{1/3} = \frac{T_i}{2}$$

2.32 某气体有下列性质：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \frac{a}{T^2} \quad (\text{式中 } a \text{ 为常数})$$

求证该气体的物态方程为

$$pV = NRT - ap/3T^2 \quad (N \text{ 为摩尔数})$$

解：因为 $dH = TdS + Vdp$

$$\text{所以 } \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \quad (1)$$

由题给的气体性质知：

$$\frac{a}{T^2} = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

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

$$\text{即 } T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T} \right)_p = \frac{a}{T^2}, \text{ 或 } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T} \right)_p = \frac{a}{T^4}$$

积分得

$$\frac{V}{T} = - \frac{a}{3T^3} + \varphi(p) \quad (\varphi(p) \text{ 是积分常数})$$

由于任何气体在 $T \rightarrow \infty$ 都变成理想气体，所以，

$$\lim_{T \rightarrow \infty} (V/T) = \varphi(p) = NR/p,$$

因此， $V/T = -a/3T^3 + NR/p$ ，即 $pV = NRT - ap/3T^2$ 。

2.38 当橡胶不受张力时，实验证明它是非晶形结构，当橡胶受张力易被拉伸时，实验证明此时是晶形结构的。

(a) 试问在等温过程中，当张力从 0 增大到 y 时，橡胶的熵是增加还是减少？

(b) 试证橡胶的线胀系数 $(\partial l/\partial T)_y/l$ 必为负。

解：(a) 根据熵的统计意义，熵函数是系统混乱度的量度，由此得知，在等温增大张力使橡胶伸长的过程中，橡胶从非晶形结构转变成晶形结构，也就是从混乱分布转到规律分布的状态，即混乱度减小，因而熵减少。用数学表示，即为：

$$(\partial S/\partial y)_T < 0.$$

(b) 在橡胶受外力 y 的拉伸过程中， ydl 为外界所做的功，这时热力学基本方程是：

$$TdS = dU - ydl, \text{ 或 } dG = -SdT - ldy$$

因此有， $(\partial l/\partial T)_y = (\partial S/\partial y)_T$ (麦氏关系)

因已知 $(\partial S/\partial y)_T < 0$ ，所以 $(\partial l/\partial T)_y < 0$ ，

即橡胶的线胀系数为 $(\partial l/\partial T)_y/l < 0$ 。

第三章 习 题

3.1 证明下列平衡判据（假设 $S > 0$ ）

- (一) 在 S, V 不变的情形下，平衡态的 U 最小。
- (二) 在 S, p 不变的情形下，平衡态的 H 最小。
- (三) 在 H, p 不变的情形下，平衡态的 S 最大。
- (四) 在 F, V 不变的情形下，平衡态的 T 最小。
- (五) 在 G, p 不变的情形下，平衡态的 T 最小。
- (六) 在 U, S 不变的情形下，平衡态的 V 最小。
- (七) 在 F, T 不变的情形下，平衡态的 V 最小。

解：从热力学基本方程出发，可以得到下面所列出的方程，再从这些方程，就可获得各种平衡判据。

$$(1) \delta U \leq T \delta S - p \delta V \Rightarrow \begin{cases} \delta S \geq \frac{1}{T} \delta U + \frac{p}{T} \delta V \\ \delta V \leq \frac{p}{T} \delta S - \frac{1}{p} \delta U \end{cases} \quad (5)$$

$$\\ \quad (6)$$

$$(2) \delta H \leq T \delta S + V \delta p \Rightarrow \begin{cases} \delta S \geq \frac{1}{T} \delta H - \frac{V}{T} \delta p \\ \delta p \geq -\frac{1}{V} \delta H - \frac{T}{V} \delta S \end{cases} \quad (7)$$

$$\\ \quad (8)$$

$$(3) \delta F \leq -S \delta T - p \delta V \Rightarrow \begin{cases} \delta T \leq -\frac{\delta F}{S} - \frac{p}{S} \delta V \\ \delta V \leq -\frac{1}{p} \delta F - \frac{S}{p} \delta T \end{cases} \quad (9)$$

$$\\ \quad (10)$$

$$(4) \delta G \leq -S\delta T + V\delta p \Rightarrow \begin{cases} \delta T \leq -\frac{1}{S}\delta G + \frac{V}{S}\delta p & (11) \\ \delta p \geq -\frac{1}{V}\delta G + \frac{S}{V}\delta T & (12) \end{cases}$$

- (一) 从(1)式, 当 $\delta S = 0$ 及 $\delta V = 0$, 则 $\delta U \leq 0$, 因而得证。
 (二) 从(2)式, 当 $\delta S = 0$ 及 $\delta p = 0$, 则 $\delta H \leq 0$, 因而得证。
 (三) 从(7)式, 当 $\delta H = 0$ 及 $\delta p = 0$, 则 $\delta S \geq 0$, 因而得证。
 (四) 从(9)式, 当 $\delta F = 0$ 及 $\delta V = 0$, 则 $\delta T \leq 0$, 因而得证。
 (五) 从(11)式, 当 $\delta G = 0$ 及 $\delta p = 0$, 则 $\delta T \leq 0$, 因而得证。
 (六) 从(6)式, 当 $\delta U = 0$ 及 $\delta S = 0$, 则 $\delta V \leq 0$, 因而得证。
 (七) 从(10)式, 当 $\delta F = 0$ 及 $\delta T = 0$, 则 $\delta V \leq 0$, 因而得证。

3.2 求证 $C_p > C_v$

解: 已求得

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{VT\alpha^2}{\kappa} \quad (30.2)$$

式中压缩系数 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

由于稳定性条件, $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0 \quad (30.12)$

因此, $\kappa > 0$, 故得

$$C_p - C_v > 0, \text{ 即 } C_p > C_v.$$

3.3 试由 $C_v > 0$ 及 $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$, 证明 $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S < 0$

$$\begin{aligned} \text{解: } \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S &= \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, T)} / \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \\ &= \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, T)} / \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \cdot \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)} / \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

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

$$\therefore \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T, \text{ 由于 } C_p > C_V > 0 \text{ 和 } \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$$

故证得 $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S < 0$.

第四章 习 题

4.1 求证

$$(i) \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,V}$$

$$(ii) \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p}$$

解：(i) 由热力学基本方程

$$dF(T, V, n) = -SdT - pdV + \mu dn \quad (3.10)$$

知 $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V}$

所以 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} \right]_{V,n}$
 $= \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n} \right]_{T,V}$

证得 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,V} \quad (1)$

(ii) 由热力学基本方程

$$dG(T, p, n) = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (3.12)$$

知 $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$

$$\therefore \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \right]_{T,n}$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} \right]_{T,p}$$

证得 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p}$ (2)

4.2 求证

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{T,V} - \mu = -T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n}$$

解：首先注意，以(T, V, n)为独立变量的特性函数是自由能 $F(T, V, n)$ ，以(S, V, n)为独立变量的特性函数是内能 $U(S, V, n)$ 。因此将 $\left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{T,V}$ 作下面的变换：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{n,V} \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,V} \quad (1)$$

因为 $dU = TdS - pdV + \mu dn$

所以 $\left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \mu, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} = T \quad (2)$

又因 $dF(T, V, n) = -SdT - pdV + \mu dn$

所以 $-\left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n} \quad (3)$

将(2)式和(3)式代入(1)式，即得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{T,V} = \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n}$$

4.3 克拉玛斯(Kramers)函数的定义是

$$q = -\frac{J}{T}$$

证明 q 的全微分为

$$dq = -Ud\left(-\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T}dV + nd\left(\frac{\mu}{T}\right)$$

并由此证明

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{V, \frac{\mu}{T}} = \frac{\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T, V \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T, V}}{T}$$

$$\text{解: (i)} q = -\frac{J}{T} = -\frac{F - \mu n}{T} = -\frac{U - TS - \mu n}{T}$$

$$= -\frac{U}{T} + S + \frac{\mu n}{T}$$

$$\begin{aligned} dq &= -Ud\left(-\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T}dU + dS + nd\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{\mu}{T}dn \\ &= -Ud\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T}(TdS - pdV + \mu dn) + dS \\ &\quad + nd\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{\mu}{T}dn \end{aligned}$$

$$\therefore dq = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T}dV + nd\left(\frac{\mu}{T}\right).$$

(ii) 由于 q 是全微分故有

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right)_{V, \frac{\mu}{T}} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \left(\frac{U}{T}\right)}\right)_{\frac{1}{T}, V} \quad (1)$$

$$\text{又 } \left(\frac{\partial n}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right)_{\frac{\mu}{T}V, V} = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{\frac{\mu}{T}, V} \left(\frac{\partial T}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right)_{\frac{\mu}{T}, V}$$

$$= -T^2 \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\frac{\mu}{T}, V} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{而 } \left(\frac{\partial U}{\partial \left(\frac{\mu}{T} \right)} \right)_{\frac{1}{T}, V} &= \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{\frac{1}{T}, V} \left(\frac{\partial n}{\partial \left(\frac{\mu}{T} \right)} \right)_{\frac{1}{T}, V} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{\frac{1}{T}, V} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{\frac{1}{T}, V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \left(\frac{\mu}{T} \right)} \right)_{\frac{1}{T}, V} \\ &= T \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{\frac{1}{T}, V} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{\frac{1}{T}, V} \end{aligned} \quad (3)$$

把(2)和(3)两式代入(1), 得

$$\begin{aligned} -T^2 \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\frac{\mu}{T}, V} &= -T \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{\frac{1}{T}, V} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{\frac{1}{T}, V} \\ \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\frac{\mu}{T}, V} &= \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{\frac{1}{T}, V} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{\frac{1}{T}, V}}{T} \end{aligned}$$

因为 $\frac{1}{T}$ 保持一定, 即为 T 不变, 故最后得到

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\frac{\mu}{T}, V} = \frac{\left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{T, V} \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{T, V}}{T} \quad (4)$$

4.4 求证

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v, \frac{\mu}{T}} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v, n} = \frac{\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_{T, v} \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T, v}^2}{T}$$

解：因为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v, \frac{\mu}{T}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v, n} + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{v, T} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{v, \frac{\mu}{T}} \quad (1)$$

利用上题已证明的式子

由于是平衡相变，有相变平衡条件

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p),$$

因为化学势 $\mu = u + pv - Ts$, 故上式可写成

$$u^\alpha + pv^\alpha - Ts^\alpha = u^\beta + pv^\beta - Ts^\beta$$

故有 $\Delta u = u^\beta - u^\alpha = p(v^\beta - v^\alpha) + T(s^\beta - s^\alpha)$

因为相变潜热 $L = T(s^\beta - s^\alpha)$, 所以上式成为

$$\Delta u = L - p(v^\beta - v^\alpha) \quad (1)$$

由(33.6)式的克拉贝龙方程中

$$v^\beta - v^\alpha = \frac{L}{T} \cdot \frac{dT}{dp} \quad (2)$$

代入(1)式, 即得

$$\Delta u = L \left(1 - \frac{p}{T} \cdot \frac{dT}{dp} \right). \quad (3)$$

(ii) 若 β 相为气相, α 相为凝聚相, 则 $v^\beta \gg v^\alpha$, 由(2)式得到

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{L} v^\beta$$

代入(3)式, 得

$$\Delta u = L \left(1 - \frac{p}{T} \times \frac{T}{L} v^\beta \right) = L \left(1 - \frac{pv^\beta}{L} \right)$$

$$\text{即 } \Delta u = L \left(1 - \frac{RT}{L} \right), \quad (\because pv^\beta = RT) \quad (4)$$

4.6 在三相点附近, 固态氮的饱和蒸汽压(单位为大气压)方程为

$$\ln p = 18.70 - \frac{3754}{T} \quad (1)$$

液态的蒸汽压方程为

$$\ln p = 15.16 - \frac{3063}{T} \quad (2)$$

试求三相点的温度和压力，氨的气化热和升华热，在三相点的熔解热。

解：(i) 固态氨的饱和蒸汽压方程决定了氨的固态—气态的相平衡曲线；液态氨的饱和蒸汽压方程决定氨的液态—气态的相平衡曲线。而三相点是两条曲线的交点，因此三相点的温度 T_3 满足下面方程：

$$18.70 - \frac{3754}{T_3} = 15.16 - \frac{3063}{T_3}$$

解出 T_3 ，得 $T_3 = 195\text{K}$ ，

(ii) 相变潜热可由公式

$$\ln p = A - \frac{L}{RT}$$

与实验公式(1)相比较而求得：

$$\frac{L_{\text{升华}}}{R} = 3754$$

所以， $L_{\text{升华}} = 3754R = 3.12 \times 10^4 \text{J/mol}$ ，

同理， $L_{\text{汽化}} = 3063R = 2.54 \times 10^4 \text{J/mol}$ ，

(iii) 在三相点， $L_{\text{升华}} = L_{\text{汽化}} + L_{\text{熔解}}$

所以， $L_{\text{熔解}} = L_{\text{升华}} - L_{\text{汽化}} = (3754 - 3063)R$
 $= 5.8 \times 10^3 \text{J/mol}$ 。

4.7 蒸汽与液相达到平衡。设蒸汽可看作理想气体，液相的比容比气相的比容小得多，可以略而不计。以 $\frac{dv}{dT}$ 表示

维持两相平衡的条件下，蒸汽体积随温度的变化率。试证明蒸汽的两相平衡膨胀系数为

$$\frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT} \right) = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{L}{RL} \right).$$

解：本题要求的是在蒸汽和液相经常保持平衡的情况下，确定饱和蒸汽的体积随温度的变化率，即沿着相平衡曲线 $p = p(T)$ 推求 v 随温度的变化率，因此，

$$\left(\frac{dv}{dT} \right)_{p(T)} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{dp}{dT} \right)_{p(T)} \quad (1)$$

把蒸汽看作理想气体， $p v = RT$ ，由此求得

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \quad \text{和} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{v}{p} \quad (2)$$

又按克拉贝龙方程

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{p(T)} = \frac{L}{T(v_{\text{汽}} - v_{\text{液}})} \approx \frac{L}{Tv_{\text{汽}}} = \frac{L}{Tv} \quad (3)$$

将(2)式和(3)式代入(1)式，并去掉下角标 $p(T)$ 以后，即得

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dT} = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{L}{RT} \right).$$

4.8 同4.7题，证明蒸汽的两相平衡热容量为

$$C = C_p - \frac{L}{T}$$

解：两相平衡热容量

$$C = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_{p(T)}, \quad \text{其中} S = S(T, p(T))$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dS}{dT}\right)_{p(T)} &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right)_{p(T)} \\ &= \frac{C_p}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{dp}{dT}\right)_{p(T)} \end{aligned}$$

即 $C = C_p - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{dp}{dT}\right)_{p(T)}$ (1)

把蒸汽看作理想气体, $p v = R T$, 故得

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}, \text{ 又 } \left(\frac{dp}{dT}\right)_{p(T)} \approx \frac{L}{T v_{\text{汽}}} = \frac{L}{T v}$$

把上式代入(1)式, 即得

$$C = C_p - \frac{L}{T}.$$

在低温下, C 是负的, 也就是说, 如果取出热量, 以使蒸汽和液相经常保持平衡的情形下, 那么蒸汽的温度可以升高。

4.9 证明半径为 r 的肥皂泡的内压力与外压力之差为 $\frac{4\sigma}{r}$

解: 设肥皂泡外气体的压力为 p^a ; 两层液膜间的肥皂液之压力为 p^{α} ; 肥皂泡内气体的压力为 $p^{\beta\prime}$ 。

由于两层液膜之间的肥皂液很薄, 可以认为内、外层的半径都是 r 。

根据力学平衡条件有

$$p^{\alpha} = p^a + \frac{2\sigma}{r} \quad (35.6)$$

和 $p^{\beta\prime} = p^{\alpha} + \frac{2\sigma}{r} \quad (35.15)$

将(35.6)式代入(35.15)式，即得

$$p^{\beta'} - p^{\beta} = \frac{4\sigma}{r}$$

4.10 证明在曲面分界面的情形下，相变潜热为

$$L = T(S^{\beta} - S^{\alpha}) = h^{\beta} - h^{\alpha}$$

解：1摩尔液体的内能为 α ，熵为S $^{\alpha}$ ，温度为T $^{\alpha}$ ，体积为v $^{\alpha}$ ，压力为p $^{\alpha}$ ，焓为h $^{\alpha}$ ，化学势为μ $^{\alpha}$ ；相应蒸气的量为u $^{\beta}$ ，S $^{\beta}$ ，T $^{\beta}$ ，v $^{\beta}$ ，p $^{\beta}$ ，h $^{\beta}$ 和μ $^{\beta}$ 。

在曲面分界面的情形下，两相的平衡条件是

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T, \quad p^{\alpha} = p^{\beta} + \frac{2\sigma}{r} \quad (35.6)$$

和 $\mu^{\alpha}(T, p^{\alpha}) = \mu^{\beta}(T, p^{\beta}) \quad (35.7)$

由上式，则有

$$u^{\alpha} - TS^{\alpha} + p^{\alpha}v^{\alpha} = u^{\beta} - TS^{\beta} + p^{\beta}v^{\beta}$$

或 $T(S^{\beta} - S^{\alpha}) = (u^{\beta} + p^{\beta}v^{\beta}) - (u^{\alpha} + p^{\alpha}v^{\alpha}) \quad (1)$

其中 $u^{\alpha} + p^{\alpha}v^{\alpha} = h^{\alpha}$ ， $u^{\beta} + p^{\beta}v^{\beta} = h^{\beta}$ ，分别是1摩尔物质，在液相和汽相的焓。T(S $^{\beta} - S^{\alpha}$)是1摩尔物质由α相变到β相时所吸收的相变潜热，用符号L表示之，因此，(1)式则成为

$$L = T(S^{\beta} - S^{\alpha}) = h^{\beta} - h^{\alpha}.$$

4.11 证明在三级相变中平衡曲线的斜率为

$$(i) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{1}{vT} \cdot \frac{\Delta \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p}, \quad (ii) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_p}$$

$$(iii) \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\left(\frac{\partial\alpha}{\partial p}\right)_T}{\Delta\left(\frac{\partial\kappa}{\partial p}\right)_T}$$

解：根据三级相变的特征，

$$S = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p, \quad v = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T,$$

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_p, \quad \alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial p}\right), \quad \kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}\right)_T$$

均为连续。

$$(i) \text{ 由 } C_p^{(1)} = C_p^{(2)} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{微分得} \quad & \left(\frac{\partial C_p^{(1)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial C_p^{(1)}}{\partial p}\right)_T dp \\ &= \left(\frac{\partial C_p^{(2)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial C_p^{(2)}}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{即} \quad & \left[\left(\frac{\partial C_p^{(2)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial C_p^{(1)}}{\partial p}\right)_T\right] dp \\ &= -\left[\left(\frac{\partial C_p^{(2)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial C_p^{(1)}}{\partial T}\right)_p\right] dT \quad (2) \end{aligned}$$

对于三级相变，化学势的三阶偏导数存在突变，即

$$\Delta\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial C_p^{(2)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial C_p^{(1)}}{\partial p}\right)_T \neq 0$$

$$\Delta \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial C_p^{(2)}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial C_p^{(1)}}{\partial T} \right)_p \neq 0$$

$$\therefore \frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{又因 } \Delta \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T &= \Delta \left[T \frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T} \right] = \Delta \left[-T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \\ &= \Delta \left[-T \frac{\partial}{\partial T} (v \alpha) \right] = \Delta \left[-Tv \alpha^2 + T v \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right] \end{aligned}$$

由于两相中的 v 和 α 的连续性质，则得

$$\Delta \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -Tv \Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

$$\therefore \frac{dp}{dT} = \frac{1}{vT} \frac{\Delta \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p} \quad (5)$$

$$(ii) \text{ 利用 } \alpha^{(1)} = \alpha^{(2)} \quad (6)$$

$$\text{同理，可得 } \frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T} \quad (7)$$

又因为：

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T &= \Delta \left[\frac{\partial}{\partial p} \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_T \\ &= \Delta \left[-\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T} \right) \right] \end{aligned}$$

$$= \Delta \left[\kappa \alpha - \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial T} (v \kappa) \right] \\ = \Delta \left[\kappa \alpha - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \cdot \kappa - \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_P \right]$$

即

$$\Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T = - \Delta \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_P \quad (8)$$

所以

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P}{\Delta \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_P} \quad (9)$$

(iii) 利用 $\kappa^{(1)} = \kappa^{(2)}$
同理, 得

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_P}{\Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T} \quad (11)$$

$$\text{又: } \Delta \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_P = \Delta \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[- \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \right] \right\}_P \\ = \Delta \left[- \frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T \partial P} \right) \right] \\ = \Delta \left[- \alpha \kappa - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \cdot \alpha - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T \right]$$

即

$$\Delta \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_P = - \Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T \quad (12)$$

所以

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T}{\Delta \left(\frac{\partial \kappa}{\partial P} \right)_T} \quad (13)$$

(以下为补充题)

4.12 (i) 均匀物质在A相与B相的自由能 F_A 与 F_B 为T, V的函数, 如图(a)所示, 说明为什么能处于相平衡的两个状态在 F_A 与 F_B (给定的温度)曲线的公切线上。

(ii) 如图(b)所示, 范氏等温线上的B态与实验等温线上的A态比较, B为亚稳态, 试用自由能来证明。

解: (i) 若A、B两相能处于相平衡, 则两相有共同的温度, 压强和化学势, 即

$$T^A = T^B = T, \quad p^A = p^B = p, \quad \mu^A = \mu^B \quad (33.1)$$

我们又知道, 压强 p 是由

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

给出的, 即在给定的温度下, 是曲线 $F(V)$ 对 V 的变化率之负值。因而我们有:

$$p = -\frac{\partial F_A}{\partial V_A} = -\frac{\partial F_B}{\partial V_B} \quad (1)$$

又据 $\mu_A = \mu_B$, 即根据 $F_A + pV_A = F_B + pV_B$ (一摩尔物质),

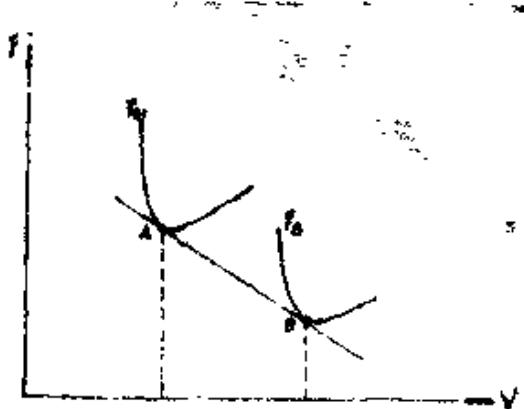


图4.12 (a)

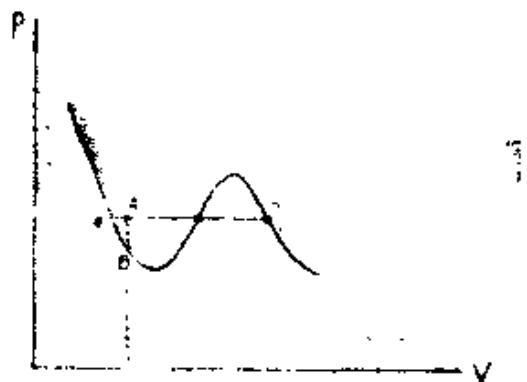


图4.12 (b)

我们有：

$$p = -\frac{F_A - F_B}{V_A - V_B} \quad (2)$$

方程(1)(2)表明，能处于相平衡的两个状态在曲线 F_A 和 F_B 的公切线上。见图(a)。

(ii) 首先应指出，B态满足平衡的稳定性条件： $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ ，但与A态相比较，(A态与B态的温度相同，体积相同)，则A态更为稳定，这是因为A态的自由能 F_A 比B态的自由能 F_B 为小，按自由能的特性可知，A态比B态更为稳定，而B态则是亚稳的。

今证明 $F_B > F_A$ ，由图(b)可知，

$$W'_{OA} = \int p dV = F_O - F_A,$$

$$W'_{OB} = \int p dV = F_O - F_B,$$

$$\therefore W'_{OA} > W'_{OB} \quad \therefore F_A < F_B \quad (3)$$

4.13 在 $p - V$ 图上范氏气体等温线上的极大点和极小点连成一条曲线ACB(见图)，请证明这条曲线的方程是：
 $p v^3 = a(v - 2b)$ 。

并说明这条曲线分割出来的区域I、II、III的意义。

解：(i) 范氏方程：



图4.13

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

得：

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

$$\therefore \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

因为等温线上的极大点和极小点应满足 $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = 0$ 的条件，

所以

$$\frac{RT}{(v-b)^2} = \frac{2a}{v^3} \quad \text{或} \quad \frac{RT}{v-b} = \frac{2a}{v^3}(v-b)$$

以此式代入物态方程得：

$$p = \frac{2a}{v^3} \cdot (v-b) - \frac{a}{v^2}$$

$$\text{或} \quad pv^3 = a(v-2b).$$

(ii) 在图中所示的区域 I 是过热液体区，II 是过冷蒸汽区，I 是不能实现的状态，因为在此区域中， $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > 0$ ，不满足平衡稳定性条件。

4.14 一摩尔物质，做如图所示的卡诺循环，两条等温线的温度为 T_1 和 T_2 ，并已知 $T_1 = 300$ 升， $T_2 = 150$ 升， $v_A = 0.5$ 升， $v_B = 1.0$ 升， $v_C = 2.718$ 升，在 T_1 时潜热为 200 卡/摩尔，设物质的气态可近似看作为理想气体。

- (i) 说明 A、B、C、D、E、F 各是什么状态？
- (ii) 在 T-S 图上画出相应的图形。
- (iii) 计算 - 循环中物质所做的功。

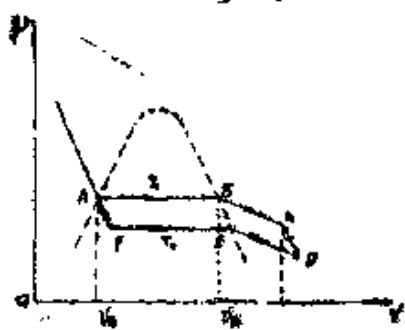


图4.14 (a)

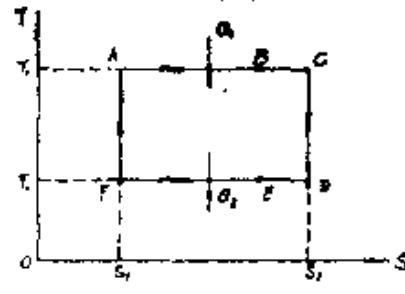


图4.14 (b)

解：(i) 如(4.14)题图(a)所示。

- A: 温度为 T_1 , 压强为 $p(T_1)$ (饱和气压)的液体;
- B: 温度为 T_1 , 压强为 $p(T_1)$ (饱和气压)的气体;
- C: 温度为 T_1 , 压强为 $p < p(T_1)$ 的未饱和气体;
- D: 温度为 T_2 , 压强为 $p' < p(T_2)$ 的未饱和气体;
- E: 温度为 T_2 , 压强为 $p(T_2)$ (饱和气压)的气体;
- F: 温度为 T_2 , 压强为 $p(T_2)$ (饱和气压)的液体。

(ii) 如(4.14)题图(b)所示。

- A→B→C是温度为 T_1 的等温线;
- C→D是等熵线(可逆的绝热过程);
- D→E→F是温度为 T_2 的等温线;
- F→A是等熵线(可逆的绝热过程)。

(iii) 先计算循环的效率:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \\ &= 1 - \frac{T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{150}{300} = 0.5\end{aligned}$$

一个循环所作的功为

$$W = \eta Q_1 = 0.5 Q_1$$

但 $Q_1 = Q_{AB} + Q_{BC}$

其中 Q_{AB} 是 1 摩尔物质从液态变成气态所吸收相变潜热，即 $L = 200$ 卡/摩尔。 Q_{BC} 是气态（理想气体）等温 (T_1) 地从 v_B 膨胀到 v_C 所吸收的热量。因为内能不变，所以 $Q_{LC} = W_{BC}$

$$= RT_1 \ln \frac{v_C}{v_B} = 2 \times 300 \times \ln \frac{2.718}{1} \approx 600 \text{ 卡}.$$

$$\therefore W = 0.5 Q_1 = 0.5(200 + 600) = 400 \text{ 卡} = 1672 \text{ 焦耳}.$$

4.15 写出以 T , V , n_i 为自变量的热力学基本等式，并证明：

$$(i) -\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{i+1}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T, n_i}$$

$$(ii) -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{i+1}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V, n_i}$$

解：由单相多元系的热力学基本微分方程

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (37.11)$$

进行独立变量的变换： $(S, V, n_i) \rightarrow (T, V, n_i)$ ，得

$$d(U - TS) = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

即 $dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$

由于 dF 是全微分，所以

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{i+1}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{T, n_i}$$

及 $-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{i+1}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{V, n_i}$

第五章 习 题

5.1 若将U看作独立变数T, V, n₁, ..., n_k 的函数, 证明

$$u_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} + v_i \frac{\partial U}{\partial V}$$

其中 u_i 及 v_i 是偏摩尔内能和偏摩尔体积。

提示: 由欧拉定理证明

$$U = \sum_i n_i \frac{\partial U}{\partial n_i} + V \frac{\partial U}{\partial V}$$

解: 当U = U(T, V, n₁, ..., n_i, ..., n_k) 时, 其中T为强度量, 而V, n_i 均为广延量, 按欧拉定理, 则有

$$U = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_1, \dots, n_i, \dots, n_k} \quad (1)$$

当U = U(T, p, n₁, ..., n_i, ..., n_k) 时, 因为T, p为强度量, n_i 为广延量, 则有

$$U = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (2)$$

因(1)式与(2)式相等, 即

$$\begin{aligned} \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} &= \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_i} \\ &\quad + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_1, \dots, n_i, \dots, n_k} \end{aligned} \quad (3)$$

从 $V = V(T, p, n_1, \dots, n_i, \dots, n_k)$, 又有

$$V = \sum_{n_i} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (4)$$

把 (4) 式代入 (3) 式, 得

$$\begin{aligned} \sum_{n_i} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} &= \sum_{n_i} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} \\ &+ \sum_{n_i} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_1, \dots, n_i, \dots, n_k} \end{aligned}$$

$$\therefore \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} \\ &+ \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_1, \dots, n_i, \dots, n_k} \end{aligned} \quad (5)$$

(注意, 其实不必经过前面的运算, 就可以直接把上式写出来。)

根据 (37.6) 式, 从 (5) 式, 得出

$$u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} + v_i \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_1, \dots, n_i, \dots, n_k}$$

上式即为所要证明的结果。

5.2 证明

$$\sum_{n_i} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right) = 0$$

从而证明 μ_i 是 n_1, n_2, \dots, n_k 的零次齐次函数。

解: 已知 $G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_j n_j \mu_j$ (1)

式中 $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$

或 $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad (i, j = 1, \dots, k)$

(1) 式中，在 T, p, n_i 不变下，把 G 对 n_i 求偏微商，得

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial n_i} &= n_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_i} + \dots + n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} + \dots + \mu_j \frac{\partial n_j}{\partial n_i} + \dots \\ &= \sum_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} + \mu_i \end{aligned} \quad (2)$$

两边乘以 n_i 并对 j 求和，得

$$\sum_i n_i \frac{\partial G}{\partial n_i} = \sum_i \sum_i n_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} + \sum_i n_i \mu_i \quad (3)$$

在 (3) 式中 $\sum_i n_i \frac{\partial G}{\partial n_i} = \sum_i n_i \mu_i = G$ ，故得

$$\sum_i n_i \left(\sum_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right) = 0 \quad (4)$$

因为诸 n_i 均为独立变量，所以，

$$\sum_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} = 0$$

其中 μ_i 是 $T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots$ 的函数，根据欧拉定理，有

$$\sum_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} = m \mu_i = 0,$$

说明 $m = 0$ ，即 μ_i 为 n_1, n_2, \dots 的零次齐次函数，即 μ_i 为强度量。

5.3 溶液含有两种组元，其摩尔分数分别为 x_1 和 x_2 。已

知一组元的化学势为

$$\mu_1 = g_1(T, p) + RT \ln x_1$$

试根据吉布斯关系证明，另一组元的化学势必可表为

$$\mu_2 = g_2(T, p) + RT \ln x_2$$

其中 g_1 和 g_2 是两组元在化学纯时的摩尔吉布斯函数。

解：吉布斯关系为

$$-SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (37.14)$$

当T, p保持不变，则有

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1)$$

将上式用于本问题，得

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (2)$$

其中 $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ 且 $x_1 + x_2 = 1$.

今已知 $\mu_1 = g_1(T, p) + RT \ln x_1$, 当T, p保持不变时

$$d\mu_1 = RT \frac{dx_1}{x_1} = -RT \frac{dx_2}{x_1} \quad (3)$$

把(3)式代入(2)式，得

$$d\mu_2 = RT \frac{dx_2}{x_2},$$

积分后，得

$$\mu_2 = RT \ln x_2 + C \quad (4)$$

用如下方法来确定积分常数C：

当 $x_2 = 1$, 因而 $x_1 = 0$ 时，则(4)式的

$$C = g_2(T, p) \quad (5)$$

其中 $g_2(T, p)$ 就是题中所指的第2种组元在化学纯时，在T,

p 下的摩尔吉布斯函数。将(5)代入(4)，即得

$$\mu_2 = g_2(T, p) + RT \ln x_2$$

5.4 理想溶液中各组元的化学势具有下述形式：

$$\mu_i = g_i(T, p) + RT \ln x_i$$

(i) 假设溶质是非挥发性的。试证明，当溶液与溶剂的蒸气达到平衡时，相平衡条件为

$$g''' = g''(T, p) + RT \ln(1 - x)$$

其中 g''' 是蒸气的摩尔吉布斯函数， g'' 是纯溶剂的摩尔吉布斯函数， x 是溶质在溶液中的摩尔分数。

(ii) 求证：在一定温度下，溶剂的饱和蒸汽压随溶质的摩尔分数之变化率为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{p}{1-x}$$

(iii) 将上式积分，得

$$p_x = p_0(1 - x)$$

p_0 是该温度下纯溶剂的饱和蒸汽压， p_x 是溶质摩尔分数为 x 时的饱和蒸汽压。这个公式称为拉乌尔(Raoult)定律。

解：(i) 该溶液中只有一种溶质。已知溶质在溶液中的摩尔分数为 x ，因此溶剂的摩尔分数则为 $1 - x = x_{\text{溶剂}}$ 。

按题设，该溶液的溶质是非挥发性的，故溶剂蒸汽的摩尔吉布斯函数，即化学势 $\mu_{\text{汽}}$ ，

$$\mu_{\text{汽}} = g'''$$

又由题知，溶剂在溶液中的摩尔吉布斯函数即化学势

$$\mu_{\text{溶剂}} = g''(T, p) + RT \ln(1 - x)$$

按二元二相系的相平衡条件为 $\mu_{\text{汽}} = \mu_{\text{溶剂}}$, 即得

$$g''' = g''(T, p) + RT \ln(1-x) \quad (1)$$

(ii) 在保持T不变下, 将(1)式对x求偏导数, 得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g'''}{\partial x}\right)_T &= \left(\frac{\partial g''}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T \\ &= \left(\frac{\partial g''}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T - \frac{RT}{1-x} \end{aligned}$$

$$\text{得 } \left[\left(\frac{\partial g'''}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial g''}{\partial p}\right)_T\right] \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{RT}{1-x} \quad (2)$$

又因 $\left(\frac{\partial g'''}{\partial p}\right)_T = v'''$, $\left(\frac{\partial g''}{\partial p}\right)_T = v''$, 且 $v''' \gg v''$

$$\text{所以有 } \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{RT}{v'''(1-x)} \quad (3)$$

又: 蒸汽可看作理想气体, $\frac{RT}{v'''(1-x)} = p$

$$\text{最后得到 } \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{p}{1-x} \quad (4)$$

由上式可见, 随着x的增大, p降低, 因为 $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T < 0$.

(iii) 在保持T不变下, 将(4)对x求积分。 (4)式可写成

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dx'}{1-x'}$$

积分之, 得

$$\ln p \left| \begin{array}{l} p_x \\ p_0 \end{array} \right. = \ln(1-x') \left| \begin{array}{l} x' = x \\ x' = 0 \end{array} \right.$$

即得

$$\ln p_x = \ln [p_0(1-x)]$$

或

$$p_x = p_0(1-x) \quad (\text{Raoult 定律}) \quad (5)$$

上式指出：“在定温下，在稀溶液中，溶剂的饱和蒸汽压等于纯溶剂的饱和蒸汽压乘以溶液中溶剂的摩尔分数”。

(5) 式还可表为

$$\frac{p_0 - p_x}{p_0} = x \quad (5)'$$

式中 $\frac{p_0 - p_x}{p_0}$ 称为饱和蒸汽压的相对下降。按此式，溶剂在溶液上方的饱和蒸汽压的相对降落等于溶质的摩尔分数。

5.5 同5.4题

(i) 试证明，在一定压力下，溶剂沸点随溶质摩尔分数的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P = \frac{RT^2}{L(1-x)}$$

其中 L 为溶剂的汽化热。

(ii) 假设 $x \ll 1$ 。试证明，溶液沸点升高与溶质在溶液中的摩尔分数的关系为

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} x$$

解：(i) 根据上题的结果，即(ii)中的(4)式：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{p}{1-x} \quad (1)$$

由 $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P \quad (2)$

$$\text{且 } \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x = -\frac{L}{T(v'''-v'')} \quad (3)$$

将(1)式和(3)式代入(2)式，得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_p = \frac{p}{1-x} \frac{T(v'''-v'')}{L} \quad (4)$$

又因汽态的比容远大于液态的比容， $v''' \gg v''$ ，并把蒸汽视为理想气体，则(4)式简化为

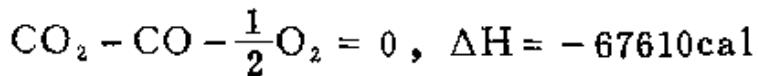
$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_p = \frac{RT^2}{L(1-x)} \quad (5)$$

(ii) 设纯溶剂($x=0$)的沸点为 $T_{\text{沸}}^0$ ，而含溶质的摩尔分数为 x 的溶液之沸点为 $T_{\text{沸}}$ 。当 $x \ll 1$ 时，则(5)式成为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_p \approx -\frac{RT^2}{L} \text{，积分此式，得到}$$

$$\frac{\Delta T}{T^2} \approx \frac{R}{L} x \text{，或 } \Delta T = T_{\text{沸}} - T_{\text{沸}}^0 \approx -\frac{RT^2}{L} x$$

5.6 实验测得碳燃烧为二氧化碳和一氧化碳燃烧为二氧化碳的燃烧热 $Q = -\Delta H$ 。其数值如下：



试根据赫斯定律计算碳燃烧为一氧化碳的燃烧热。

解：书中 p.147指出：“由于焓是态函数，在初态和终态给定后，系统焓的变化 ΔH 就具有确定值，与系统由初态到达终态的过程无关。由此可知，如果一个反应可以通过两组

不同的中间过程达到，两组过程的反应热之和应相等。这个结果名为赫斯定律。”

王竹溪《热力学简程》p.184指出：“赫斯定律的实际重要性是应用到不能直接量得的反应热。例如碳燃烧为一氧化碳的燃烧热是不能直接测量的，但可以由一氧化碳的燃烧热及碳燃烧为二氧化碳的燃烧热算出(在18°C及1atm下)如下：

$$\begin{aligned} [C] + \{O_2\} &= \{CO_2\} + 94450 \text{ Cal} \\ - \{CO\} + \frac{1}{2}\{O_2\} &= \{CO_2\} + 67610 \text{ Cal} \\ \hline [C] + \frac{1}{2}\{O_2\} &= \{CO\} + 26840 \text{ Cal} \end{aligned}$$

5.7 绝热容器中有隔板隔开，一边装有 n_1 摩尔的理想气体，温度为T，压力为 p_1 ；另一边装有 n_2 摩尔的理想气体，温度亦为T，压力为 p_2 。今将隔板抽去，

- (i) 试求气体混合后的压力；
- (ii) 如果两种气体是不同的，计算混后的熵增；
- (iii) 如果两种气体是全同的，计算混合后的熵增。

解：由理想气体状态方程，可以算出混合前容器两边的体积为

$$V_1 = \frac{n_1 RT}{p_1}, \quad V_2 = \frac{n_2 RT}{p_2}$$

混合后的体积为 $V = V_1 + V_2$ 。

(i) 按道耳顿分压定律，混合后气体的压力等于两种气体分压之和，故

$$p = p'_1 + p'_2 = \frac{n_1 RT}{V_1 + V_2} + \frac{n_2 RT}{V_1 + V_2} = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} RT.$$

(ii) 混合前理想气体的熵为

$$\begin{aligned}
S_i &= n_1 \int C_{p_1} \frac{dT}{T} - n_1 R \ln p_1 + S_{i_0} + n_2 \int C_{p_2} \frac{dT}{T} \\
&\quad - n_2 R \ln p_2 + S_{2_0} \\
&= n_1 \int C_{p_1} \frac{dT}{T} + n_2 \int C_{p_2} \frac{dT}{T} - n_1 R \ln \frac{n_1 R T}{V_1} \\
&\quad - n_2 R \ln \frac{n_2 R T}{V_2} + S_{i_0} + S_{2_0}, \tag{1}
\end{aligned}$$

混合后气体的熵为

$$S_f = \sum_{i=1}^2 n_i \left[\int C_{p_i} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i p) + S_{i_0} \right] \tag{42.11}$$

$$\begin{aligned}
\therefore S_f &= n_1 \int C_{p_1} \frac{dT}{T} + n_2 \int C_{p_2} \frac{dT}{T} \\
&\quad - n_1 R \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \times \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} R T \right) \\
&\quad - n_2 R \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \times \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} R T \right) + S_{i_0} + S_{2_0}. \tag{2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{故 } \Delta S &= S_f - S_i = n_1 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{n_1 R T} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{n_2 R T} \right) \\
&\quad + n_1 R \ln \left(\frac{n_1 R T}{V_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{n_2 R T}{V_2} \right)
\end{aligned}$$

$$\text{即 } \Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

(iii) 混合前理想气体的熵为

$$S_i = (n_1 + n_2) \int C_p \frac{dT}{T} - n_1 R \ln p_1 - n_2 R \ln p_2 + S_{i_0} + S_{2_0}$$

$$= (n_1 + n_2) \int C_p \frac{dT}{T} - n_1 R \ln \frac{n_1 RT}{V_1} \\ - n_2 R \ln \frac{n_2 RT}{V_2} + S_0$$

混合后理想气体的摩尔数为 $n = n_1 + n_2$, 温度为 T , 压力为 $p = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} RT$, 故混合后的熵为

$$S_f = (n_1 + n_2) \int C_p \frac{dT}{T} - (n_1 + n_2) R \ln p + S_0 \\ = (n_1 + n_2) \int C_p \frac{dT}{T} - (n_1 + n_2) R \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} RT \right) + S_0$$

故 $\Delta S = S_f - S_i = (n_1 + n_2) R \ln \left[\frac{V_1 + V_2}{(n_1 + n_2) RT} \right]$

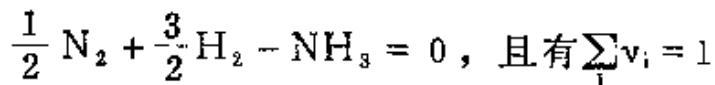
$$+ n_1 R \ln \frac{n_1 RT}{V_1} - n_2 R \ln \frac{n_2 RT}{V_2}$$

$$\Delta S = (n_1 + n_2) R \ln \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} - n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} - n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2}$$

5.8 证证明，在 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 的反应中，平衡恒量可表为

$$K_p = \frac{\sqrt{27}}{4} \frac{\epsilon^2}{1 - \epsilon^2} p$$

解： 反应方程为



化学反应达平衡后,

$$n_1 = \frac{1}{2} n_0 \epsilon, \quad n_2 = \frac{3}{2} n_0 \epsilon, \quad n_3 = n_0 (1 - \epsilon)$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 = \frac{4}{2} n_0 \epsilon + n_0 (1 - \epsilon) = n_0 (1 + \epsilon)$$

$$\text{所以, } x_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{(1/2)n_0 \epsilon}{n_0 (1 + \epsilon)} = \frac{\epsilon}{2(1 + \epsilon)}$$

$$\text{同理, } x_2 = \frac{3 \epsilon}{2(1 + \epsilon)}, \quad x_3 = \frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon}$$

应用质量作用定律,

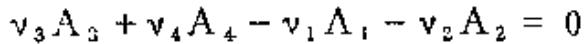
$$\prod x_i^{\gamma_i} = p^{-\sum \gamma_i K_p}$$

$$\text{得到, } \left[\left(\frac{\epsilon}{2(1 + \epsilon)} \right)^{1/2} \left(\frac{3 \epsilon}{2(1 + \epsilon)} \right)^{3/2} \right] / \left(\frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon} \right) \\ = p^{-1} K_p$$

经化简, 得

$$K_p = \sqrt{\frac{27}{4}} \frac{\epsilon^2}{1 - \epsilon^2} p.$$

5.9 $n_0 v_1$ 摩尔的气体 A_1 和 $n_0 v_2$ 摩尔的气体 A_2 的混合物
在温度 T 和压力 p 下所占体积为 V_0 。当发生化学变化



并在同样的温度和压力下达到平衡时, 其体积为 V_e , 证明
反应度为

$$\epsilon = -\frac{V_e - V_0}{V_0} = \frac{v_1 + v_2}{v_3 + v_4 - v_1 - v_2}.$$

解：设 v_0 为反应前后的摩尔体积（由于T, p 相同，故 v_0 相同）， ϵ 为反应度，则

$$V_0 = n_0 v_1 v_0 + n_0 v_2 v_0 = (n_0 v_1 + n_0 v_2) v_0 \quad (1)$$

在化学反应平衡时，组元A₁, A₂没有分解的摩尔数为

$(1 - \epsilon)v_1 n_0$, $(1 - \epsilon)v_2 n_0$, 而A₃, A₄所产生的摩尔数为 $\epsilon v_3 n_0$, $\epsilon v_4 n_0$, 故

$$\begin{aligned} V_e &= [(1 - \epsilon)n_0 v_1 + (1 - \epsilon)n_0 v_2 + \epsilon v_3 n_0 + \epsilon v_4 n_0] v_0 \\ &= [v_1 + v_2 + (v_3 + v_4 - v_1 - v_2)\epsilon] n_0 v_0 \end{aligned} \quad (2)$$

由(2)式减(1)式，得

$$V_e - V_0 = (v_3 + v_4 - v_1 - v_2)\epsilon n_0 v_0, \text{ 故}$$

$$\frac{V_e - V_0}{V_0} = \frac{(v_3 + v_4 - v_1 - v_2)\epsilon}{v_1 + v_2},$$

即 $\epsilon = \frac{V_e - V_0}{V_0} - \frac{v_1 + v_2}{v_3 + v_4 - v_1 - v_2}.$

或解：从 $pV_0 = n_0(v_1 + v_2)RT$

及 $pV_e = n_0[(1 - \epsilon)v_1 + (1 - \epsilon)v_2 + \epsilon v_3 + \epsilon v_4]RT$

得到 $\frac{V_0}{V_e} = \frac{v_1 + v_2}{(v_3 + v_4 - v_1 - v_2)\epsilon + (v_1 + v_2)}$

解之，得 $\epsilon = \frac{V_e - V_0}{V_0} - \frac{v_1 + v_2}{v_3 + v_4 - v_1 - v_2}.$

5.10 设在压力p下，物质的熔点为T₀，相变潜热为L，固相的定压热容量为C_p，液相的定压热容量为C'_p。试求液体的绝对熵的表达式。

解：绝对熵的公式是

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{熵常数已选为零}) \quad (44.9)$$

其中一个特殊的情况是

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (44.10)$$

这个式子适用于固态物质，而不适用于一般的液态或气态物质。这是因为液态或气态，一般只能存在于较高的温度范围，而不能接近绝对零度。为了求出液态或气态物质的绝对熵，可以将(44.10)式得出的固态物质的绝对熵加上由固态转变为液态或气态时熵的增加值。

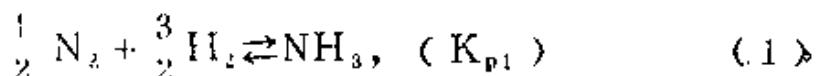
因此，温度 $T(T > T_0)$ 时，液态物质的熵等于 T_0 时固态物质的绝对熵 S_1 ，加上在 T_0 时由固态变成液态（相变）时熵的增加量， ΔS_2 ，再加上液态由 T_0 升温至 T 时熵的增加量，今已知，

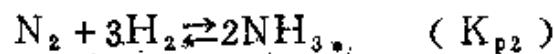
$$S_1 = \int_0^{T_0} \frac{C_p dT}{T}, \quad \Delta S_2 = \frac{L}{T_0}, \quad \Delta S_3 = \int_{T_0}^T \frac{C_p' dT}{T}$$

$$\therefore S = S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_0^{T_0} \frac{C_p dT}{T} + \frac{L}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_p' dT}{T}$$

(以下为补充题)

5.11 (i) 定压平衡常数 K_p 的数值与化学反应的写法有关，试求与下面的两个反应式相应的平衡常数 K_{p1} 和 K_{p2} 的关系。





(ii) K_p 的数值与压力单位的选择有关, 以上面的反应为例, 找出当压力单位分别取 atm 和 mmHg 时, K_p 的关系。

解: (i) $\because K_p = \prod_i p_i^{v_i}$

$$\therefore K_{p1} = p_{NH_3} / p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2},$$

$$K_{p2} = p_{NH_3}^2 / p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3 = (p_{NH_3} / p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2})^2,$$

即得 $K_{p2} = K_{p1}^2.$

(ii) 以上面的反应式(1)为例。若取 atm 为单位,

$$K_{p1} = (p_{NH_3} / p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2})(atm)^{-1},$$

若取 mmHg 为单位, 则

$$K'_{p1} = (p_{NH_3} / p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2})(mmHg)^{-1}$$

$\therefore 1atm = 760mmHg, \therefore$ 得到,

$$K'_{p1} = 760K_{p1}.$$

5.12 甲醇脱氢的反应方程如下:



已知在 800 开, 1atm 时, 平衡常数 $K_p = 2.68$ 。求出甲醇的投料量为 1 摩尔时, 氢的最大产量是多少?

解: 设平衡时氢的最大产量为 α 摩尔, 平衡常数为

$$K_p = (P_{HCHO} \cdot P_{H_2}) / P_{CH_3OH}$$

其中各种气体的分压均与 α 有关，所以找到分压与 α 的关系，代入后就可以找出 α 。下面列出反应前后各种物质的量（以摩尔为单位）、浓度及分压：

	CH_3OH	HCHO	H_2	
反应前	1	0	0	
反应达平衡时	$1 - \alpha$	α	α	此时系统内 总的物质质量为
浓度 x_i	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$1 + \alpha$ 摩尔
分压 p_i	$\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)p$	$\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)p$	$\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)p$	

由此可得：

$$K_p = \left[\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right)^2 p^2 \right] / \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p \right),$$

$$= \alpha^2 p / (1+\alpha)(1-\alpha) = 2.68,$$

$$\alpha^2 p = (1-\alpha^2) \times 2.68,$$

$$\text{即 } (1+2.68)\alpha^2 = 2.68, \quad (p = 1 \text{ atm})$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{2.68/(1+2.68)} = 0.853.$$

即平衡时 H_2 的最大产量为0.853摩尔。

5.13 如果以 $T, V, \mu_1, \dots, \mu_k$ 为独立变数，证明特性函数为 $J = -pV$ ，并求得

$$dJ = -SdT - pdV - \sum n_i d\mu_i$$

解：由单相多元系的热力学基本微分方程

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i d\eta_i$$

进行勒让德变换后，得

$$d(U - TS - \sum_i \mu_i \eta_i) = -SdT - pdV - \sum_i \eta_i d\mu_i \quad (1)$$

$$\text{令 } J \equiv U - TS - \sum_i \mu_i \eta_i = U - TS - G = -pV \quad (2)$$

则：由(1)式得

$$dJ = -d(pV) = -SdT - pdV - \sum_i \eta_i d\mu_i \quad (3)$$

由(3)式可得：

$$\left\{ \begin{array}{l} S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V, \mu_i}, \quad p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T, \mu_i}, \\ \eta_i = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu_i}\right)_{T, V, \mu_{i+1}} \end{array} \right. \quad (4)$$

$$\text{及 } U = TS + \sum_i \mu_i \eta_i + J$$

$$= J - T\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V, \mu_i} - \sum_i \left(\frac{\partial J}{\partial \mu_i}\right)_{T, V, \mu_{i+1}} \cdot \mu_i \quad (5)$$

所以 $J = -pV$ 是特性函数： $J(T, V, \mu_1, \dots, \mu_k)$

5.14 证明 $q = -\frac{J}{T} = \frac{pV}{T}$ 是对于独立变数为 $\frac{1}{T}, V, \xi_1, \dots, \xi_k$ 的特性函数，并求得：

$$dq = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T}dV + \sum_i \eta_i d\xi_i$$

$$\text{其中 } \xi_i = \mu_i/T$$

$$\text{解：已知 } dJ = d(-pV) = -SdT - pdV - \sum_i \eta_i d\mu_i \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
\text{由此可得 } dQ &= d\left(\frac{pV}{T}\right) = \frac{1}{T}d(pV) + pVd\left(\frac{1}{T}\right) \\
&= -\frac{SdT}{T} + -\frac{pdV}{T} + \sum n_i \frac{d\mu_i}{T} + pVd\left(\frac{1}{T}\right) \\
&= -TSd\left(\frac{1}{T}\right) + -\frac{pdV}{T} + \sum n_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \\
&\quad - \sum_i n_i \mu_i d\left(\frac{1}{T}\right) + pVd\left(\frac{1}{T}\right) \\
&= (pV - TS - \sum_i n_i \mu_i)d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T}dV + \sum n_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \\
&= -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T}dV + \sum n_i d\xi_i.
\end{aligned}$$

由此可得：

$$\begin{aligned}
U &= \left[\frac{\partial Q}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{V, \xi_i}, \\
\frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{\frac{1}{T}, \xi_i}, \\
n_i &= \left(\frac{\partial Q}{\partial \xi_i} \right)_{\frac{1}{T}}, \quad V, \xi_j \neq \xi_i, \\
S &= \frac{1}{T} \left(U - G + pV \right) = -\frac{1}{T} \left[\frac{\partial Q}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{V, \xi_i} \\
&\quad - \sum_i \xi_i \left(\frac{\partial Q}{\partial \xi_i} \right)_{\frac{1}{T}, V, \xi_j \neq \xi_i} + V \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{\frac{1}{T}, \xi_i}.
\end{aligned}$$

由此可知， $Q\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu_i}{T}\right)$ 是特性函数。

第七章 微观运动状态的描述

7.1 自由粒子在边长为L的方盒内运动，其动量的可能值为

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1)$$

$$p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z, \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

试由此证明，在体积 $V = L^3$ 内，在 p_x 到 $p_x + dp_x$ ， p_y 到 $p_y + dp_y$ ， p_z 到 $p_z + dp_z$ 的动量范围内，自由粒子的量子态数为

$$V dp_x dp_y dp_z / \hbar^3.$$

解：由(1)式可知， 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 到 $p_x + dp_x$ 的范围内，可能的 p_x 的数目为

$$dn_x = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_x$$

同样，从 p_y 到 $p_y + dp_y$ 的范围内，可能的 p_y 的数目为

$$dn_y = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_y$$

在 p_z 到 $p_z + dp_z$ 的范围内，可能的 p_z 的数目为

$$dn_z = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_z$$

既然自由粒子的量子态由动量三个分量 p_x, p_y, p_z 的值（或三个量子数 n_x, n_y, n_z ）表征，在体积 $V = L^3$ 内，在 p_x 到 $p_x + dp_x, p_y$ 到 $p_y + dp_y, p_z$ 到 $p_z + dp_z$ 的动量范围内，自由粒子的量子态数为

$$\begin{aligned} dn_x dn_y dn_z &= \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z \end{aligned} \quad (2)$$

7.2 试根据(50.9)式证明，在体积 V 中，在 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 的能量范围内，自由粒子的量子态数为

$$\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} e^{1/2} d\epsilon$$

解：按(50.9)式，在体积 V 内，动量绝对值在 p 到 $p + dp$ 的范围内，自由粒子可能的状态数为

$$\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp \quad (1)$$

对于自由粒子来说，其能量 ϵ 和动量 p 的关系是

$$\left. \begin{array}{l} \epsilon = p^2 / 2m \\ p = \sqrt{2m\epsilon}, \quad pdp = mde \end{array} \right\} \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式，即可求得在体积 V 内，在 ϵ 到

$\epsilon + d\epsilon$ 的能量范围内，自由粒子的可能状态数为

$$\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad (3)$$

(以下为补充题)

7.3 在边长为L的立方形容器内盛有单原子分子理想气体。设每一分子的质量为m，由量子力学可以证明（采用驻波条件为边界条件），每一分子的能量只能取下列一系列间断值：

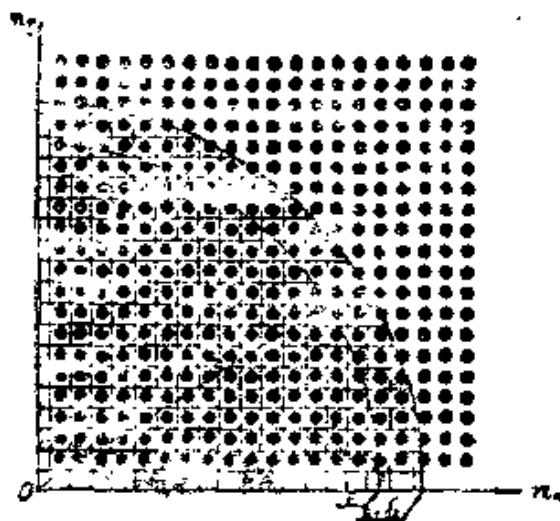


图7.3

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1)$$

其中 $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

如图所示，取 n_x, n_y, n_z 为坐标轴，（称为量子数空间）则在这一图中，每一组 (n_x, n_y, n_z) 值对应于一个点，亦即分子的一种力学运动状态。试证明：

(1) 在 $\epsilon \leq E$ 内的点数（即状态数）为

$$4\pi V (2mE)^{3/2} / 3h^3, \quad (2)$$

(设E所对应的n_x, n_y, n_z值很大)

(2) 在E和E + δE能量范围内的点数(即状态数)为

$$2\pi V (2m)^{3/2} E^{1/2} \delta E / h^3. \quad (3)$$

由此可见，每一分子的力学状态数和体积V成正比。

解：(1)：在以n_x, n_y, n_z为直角坐标轴的数空间中，边长为1的单位小立方体的数目与图中点的数目是相等的，故分子的一个许可状态(用数空间中的一个点表示)对应于数空间中一个单位体积。

在数空间中， $R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left(\frac{L}{h\pi}\right)^2 (2mE)$
 $= \frac{4L^2}{h^2} (2mE)$ 是一个半径为R的球面，于是能量小于E

(即 $\epsilon \leq E$) 的状态数 g(E) 就等于这个球面内具有正n_x, n_y, n_z值的单位立方体的数目，即它正好等于半径为R的球体积的八分之一：

$$g(E) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \frac{4\pi V}{3h^3} (2mE)^{3/2} \quad (4)$$

(2) 在E和E + δE能量范围内的点数，就是数空间中半径为R和R + δR两球面间的体积的八分之一，它等于

$$\frac{1}{8} \times 4\pi R^2 \delta R = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \delta E$$

7.4 承上题。已知能量低于E的量子态数为

$$g(E) = \frac{4\pi V (2mE)^{3/2}}{3h^3}$$

请利用此式作数值估计：

(a) 在 $T = 300K$ 及 $p = 1atm$ 的一立方厘米的氮气中，
 E 约为 10^{-12} 尔格，计算 $g(E)$ 值 (估计量级)。

(b) 在上述条件下，估计 1 立方厘米中的氮原子数 n 。

(c) 验证 $g(E) \gg n$ 。

解：(a) 将 $m = 4/6.022 \times 10^{-23}$ 克， $E = 10^{-12}$ 尔格，
 $V = 1\text{cm}^3$ ， $h = 6.626 \times 10^{-27}$ 尔格·秒，代入 $g(E)$ 式，得
 $g(E) \sim 10^{+27}$ 。

(b) 将 $p = 1atm = 101325Pa$ ， $k = 1.38 \times 10^{-23}$ 焦/开及 $T = 300$ 开代入 $n = p/kT$ ，得 $n \sim 10^{19}$ 。

(c) $\therefore g/n \simeq 10^8$ ，即 $g \gg n$ 。

7.5 已知二维谐振子的能量为

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}k(x^2 + y^2)$$

证明态密度 Ω 与 ϵ 成正比。

解：在相空间中能量小于 ϵ 的相体积大小为

$$\Sigma(\epsilon) = \int \int \int \int dxdydp_xdp_y \left[\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}(x^2 + y^2) \leq \epsilon \right]$$

$$\text{令 } \xi_x = p_x / \sqrt{2m\epsilon}, \quad \xi_y = p_y / \sqrt{2m\epsilon}$$

$$\eta_x = \sqrt{\frac{k}{2\epsilon}}x, \quad \eta_y = \sqrt{\frac{k}{2\epsilon}}y,$$

$$\text{则 } \Sigma(\varepsilon) = \left(-\frac{1}{2m\varepsilon} - \frac{k}{2\varepsilon} \right)^{-1} \int \int \int d\xi_x d\xi_y d\eta_x d\eta_y \\ (\xi_x^2 + \xi_y^2 + \eta_x^2 + \eta_y^2 \leq 1)$$

$$= \frac{4m\varepsilon^2}{k} V_4(1) = \frac{4m\varepsilon^2}{k} \times \frac{\pi^2}{2} \sim \varepsilon^2$$

$$\therefore \text{态密度 } \Omega(\varepsilon) = \frac{1}{h^3} \frac{\partial \Sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \sim \varepsilon$$

说明：半径为R的n维球体的体积是 $V_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!} R^n$

$$\text{今 } \int \int \int \int d\xi_x d\xi_y d\eta_x d\eta_y, \\ (\xi_x^2 + \xi_y^2 + \eta_x^2 + \eta_y^2 \leq 1)$$

是四维空间中半径为1的球体的体积 $V_4(1) = \pi^2/2$.

7.6 设有某种气体粒子，其能量和动量的关系是 $\varepsilon = Cp$ ，式中C为恒量。试求这种粒子的能量在 $\varepsilon - \varepsilon + d\varepsilon$ 范围内的状态数。

解：首先计算粒子能量小于某一数值 ε 的状态数

$$\frac{1}{h^3} \Sigma(\varepsilon) = \frac{1}{h^3} \int \dots \int_{(p < \varepsilon/C)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\ = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\varepsilon/C} p^2 dp = \frac{4\pi V}{3h^3} \left(\frac{\varepsilon}{C}\right)^3$$

在粒子能量 $\varepsilon - \varepsilon + d\varepsilon$ 间的量子态数为

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{h^3} \cdot \frac{\partial \sum(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \cdot d\varepsilon = \frac{4\pi V \varepsilon^2}{C^3 h^3} \cdot d\varepsilon$$

例如，对于光子气体，C为光速，且计及光子自旋有两个投影，则得

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi V \varepsilon^2}{C^3 h^3} \cdot d\varepsilon$$

若将 $\varepsilon = \hbar\omega$ 代入，得光子频率在 $\omega - \omega + d\omega$ 内的量子态数：

$$g(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 C^3} \omega^2 d\omega \quad (66.10)$$

第八章 玻耳兹曼统计理论

8.1 一质点按 $x = \sin \omega t$ 的规律作简谐振动。试证明，如果测量质点的位置，测得质点位置在 x 到 $x + dx$ 的几率为

$$\rho(x)dx = \frac{1}{\pi} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad (1)$$

并证明几率分布满足归一化条件

$$\int_{-1}^1 \rho(x)dx = 1 \quad (2)$$

提示：以 T 表示振动周期， dt 表示作简谐运动时粒子由 x 移到 $x + dx$ 所经历的时间，则所求的几率 $\rho(x)dx$ 等于

$$\rho(x)dx = \frac{2dt}{T} \quad (3)$$

其所以引入因子2，是因为在周期 T 内，粒子进入上述间隔两次。

解：因为质点作周期振动，所以可以把振动周期 T 看作全部观测时间，若 dt 是质点由 x 移至 $x + dx$ 所经历的时间，则所要求的几率等于

$$\rho(x)dx = \frac{2dt}{T}$$

$$\text{今 } x = \sin \omega t \quad \therefore dx = \cos \omega t \cdot \omega dt$$

$$\text{即 } dt = \frac{dx}{\omega} \frac{1}{\cos \omega t} = \frac{1}{\sqrt{1 - \sin^2 \omega t}} \frac{dx}{\omega}$$

$$= \frac{dx}{\omega \sqrt{1 - x^2}} \quad (4)$$

把上式代入(3)式，并注意到 $T = \frac{2\pi}{\omega}$ ，得

$$\rho(x)dx = \frac{2dt}{T} = \frac{2}{T} \frac{dx}{\omega \sqrt{1 - x^2}}$$

$$= \frac{1}{\pi \sqrt{1 - x^2}} \quad (1)$$

说明：(1)由于质点的运动速度

$$\frac{dx}{dt} = \omega \cos \omega t = \omega \sqrt{1 - x^2}$$

只是 x 的函数，故质点两次进入（在一个周期内）间隔 x 到 $x + dx$ 内时运动的速度相同，所经历的时间相等，故可用因子 2 乘 dt ，如提示所述。

(2) 由于质点在各点的运动速度不一样，故不能用 dx 与整个区间之比来确定所要寻求的几率。

(3) 在本题中，质点的振幅为 1，所以 x 的变化范围是 $(-1, +1)$ ， $\rho(x)dx$ 要在此区间内归一化。

$$\int_{-1}^{+1} \rho(x)dx = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{dx}{\sqrt{1 - x^2}} = \frac{1}{\pi} \left[\sin^{-1} x \right]_{-1}^{+1} = 1 \quad (5)$$

(5) 式表明， $\rho(x)dx$ 在区间 $(-1, +1)$ 内满足归一化条件。

8.2 已知几率分布

$$\rho(x, y) dx dy = xy dx dy$$

其中x和y的变化范围为 $0 \leq x \leq a$, $0 \leq y \leq b$,

(1) 试将几率分布函数归一化。

(2) 求y为任意值, 而x在x到x+dx的几率。

解: (1) 首先将几率分布函数归一化。设

$$\rho(x, y) dx dy = Axy dx dy \quad (1)$$

其中A为待求的归一化常数。

$$\because \int_0^a \int_0^b \rho(x, y) dx dy = A \int_0^a x dx \int_0^b y dy = A \cdot \frac{a^2}{2} \cdot \frac{b^2}{2} = 1$$

$$\therefore A = \frac{4}{a^2 b^2} \quad (2)$$

因而归一化的几率分布函数是

$$\rho(x, y) dx dy = \frac{4}{a^2 b^2} xy dx dy \quad (3)$$

(2) 按几率的加法定律, 要求y为任意值, 而x的值在x到x+dx的几率, 只要对(3)式中的y在(0, b)范围内积分就行了:

$$\begin{aligned} \rho(x) dx &= \int_0^b \rho(x, y) dx dy = \frac{4}{a^2 b^2} x dx \int_0^b y dy \\ &= \frac{2}{a^2} x dx \end{aligned} \quad (4)$$

为求得(4)式, 也可以这样考虑, 将(3)式改写成

$$\begin{aligned} \rho(x, y) dx dy &= \frac{4}{a^2 b^2} xy dx dy = \left(\frac{2}{a^2} x dx \right) \left(\frac{2}{b^2} y dy \right) \\ &= \rho(x) dx \cdot \rho(y) dy \end{aligned} \quad (5)$$

式中 $\rho(x)dx = \frac{2}{a^2}x dx$ 即为 x 取值在 x 到 $x+dx$ 内而 y 取任意值的几率。同理 $\rho(y)dy = \frac{2}{b^2}y dy$ 是 y 取值在 y 到 $y+dy$ 内而 x 取任意值的几率。

8.3 已知几率分布

$$\rho(x)dx = \alpha e^{-\alpha x}dx \quad (1)$$

x 的变化范围是 0 到 ∞ 。试求 x 的平均值 \bar{x} , 方均根值 $\sqrt{\bar{x}^2}$,

平均平方偏差 $(\bar{x}-\bar{x})^2$ 和相对涨落 $\frac{(\bar{x}-\bar{x})^2}{(\bar{x})^2}$ 。

解：首先验证(1)是否已是归一化的几率分布：

$$\int_0^\infty \rho(x)dx = \alpha \int_0^\infty e^{-\alpha x}dx = 1$$

所以(1)式已是归一化的几率分布函数。

$$(i) \bar{x} = \int_0^\infty x\rho(x)dx = \alpha \int_0^\infty xe^{-\alpha x}dx \\ = -\alpha \frac{d}{d\alpha} \int_0^\infty e^{-\alpha x}dx = -\alpha \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{1}{\alpha} \right) = \frac{1}{\alpha} \quad (2)$$

$$(ii) \bar{x}^2 = \int_0^\infty x^2 \rho(x)dx = \alpha \int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x}dx \\ = \alpha \frac{d^2}{d\alpha^2} \int_0^\infty e^{-\alpha x}dx = \alpha \frac{d^2}{d\alpha^2} \left(\frac{1}{\alpha} \right) = \frac{2}{\alpha^2} \quad (3)$$

$$(iii) \overline{(x-\bar{x})^2} = \bar{x}^2 - (\bar{x})^2 = \frac{1}{\alpha^2} \quad (4)$$

$$(iv) \quad \frac{\overline{(x - \bar{x})^2}}{(\bar{x})^2} = \frac{\overline{x^2}}{\bar{x}^2} - \frac{(\bar{x})^2}{\bar{x}^2} = 1 \quad (5)$$

3.4 体积 V 内含有 N 个经典粒子， v 是 V 中的一部份体
积。试证明，在体积 v 中含有 n 个粒子的几率为

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} \quad (1)$$

这个分布称为二项式分布。

解：按题意分析表明：

(1) 不存在外力场，整个空间 V 的各部份对于粒子的运动来说是机会均等的。粒子的运动是完全无规则的。对任意一个粒子来说，它可以出现在体积 v 中，也可以不出现 在体积 v 中（即出现在体积 $V-v$ 中），这是两个互斥事件。设粒子出现在 v 中的几率为 p ，出现在 $V-v$ 中的几率为 q ，则

$$\text{有 } p + q = 1。 \text{ 显然 } p = \frac{v}{V}, \quad q = 1 - \frac{v}{V}。 \quad (2)$$

(2) 设这些粒子间没有作用力，所以分子的运动彼此都是独立的，各粒子出现在 v 内具有统计独立性。故指定的 n 个粒子同时出现在 v 中的几率等于这些粒子单独出现于体积 v 中的几率的乘积，即为 $p^n = \left(\frac{v}{V}\right)^n$ 。

(3) 同理，指定的 $N-n$ 个粒子同时出现在 $V-v$ 内的几率等于这些粒子单独出现在 $V-v$ 内的几率的乘积，即为

$$q^{N-n} = (1-p)^{N-n} = \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} \quad (3)$$

(4) 在 v 内有 n 个指定的粒子，而同时其余 $N-n$ 个粒

子处于 $V - v$ 内，这也是统计独立的，按几率的乘法定律，其几率为

$$p^n q^{N-n} = \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} \quad (4)$$

(5) 由于 N 个粒子是经典的，彼此可以区别，所以 (4) 式还不是我们所要求的几率。由于题意中只要求 v 中含有任意 n 个粒子，并不指定是哪 n 个，故两两交换 v 和 $V - v$ 内的粒子时，所得的仍然是题中要求的情况。两两交换 v 和 $V - v$ 中粒子的方式数，即是把 N 个粒子分成两组，其中一组有 n 个，另一组有 $N - n$ 个的分组方法数，这一分组方法数是：

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (5)$$

(6) 因此我们要求 v 中含有 n 个粒子的几率等于 (4) 式乘上 (5) 式 (几率加法原理)，即

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} \quad (6)$$

按二项式定理

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n \cdot q^{N-n} \quad (7)$$

容易看出，当 $p = \frac{v}{V}$ ， $q = 1 - \frac{v}{V}$ ， $p+q = 1$ 时， $P_N(n)$ 是二项式 $(p+q)^N$ 展开式中的公项，所以 $P_N(n)$ 称为二项式分布。从 (7) 式易见

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} = 1$$

即二项式分布(6)满足归一化条件。

8.5 试证明:

(1) 二项式分布 $P_N(n)$ 满足归一化条件,

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = 1 \quad (1)$$

(2) 在二项式分布下, n 的平均值 $\bar{n} = \frac{v}{V} \cdot N$

提示: ① 利用二项式定理, 对于任意的数 p 和 q , 有

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (2)$$

② 利用公式

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \cdot n &= p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = pN(p+q)^{N-1} \end{aligned} \quad (3)$$

解: (1) 按提示①在二项式定理(2)式中, 令 $p = \frac{v}{V}$,

$q = 1 - p = 1 - \frac{v}{V}$, 则有 $p + q = 1$, 所以

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} = 1$$

(2) 按定义

$$\begin{aligned}
\bar{n} &= \sum_{n=0}^N n \cdot P_N(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \\
&= p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \\
&= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = p N (p+q)^{N-1} \quad (4)
\end{aligned}$$

$$\text{今 } p = \frac{v}{V}, \quad p+q = 1, \quad \therefore n = p \cdot N = \frac{v}{V} N \quad (5)$$

证明 $n = \frac{v}{V} N$ 的另一种方法是：

$$\begin{aligned}
\bar{n} &= \sum_{n=0}^N n P_N(n) = \sum_{n=1}^N \frac{N!}{(n-1)!(N-n)!} p^n q^{N-n} \cdot n \\
&= \sum_{n=1}^N \frac{N(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!} p \cdot p^{n-1} q^{N-n} \\
&= N p \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!} p^{n-1} q^{N-n}
\end{aligned}$$

作代换 $m = n - 1$, 则当 n 从 1 变到 N 时, m 从 0 变到 $N - 1$, 故

$$\begin{aligned}
\bar{n} &= N p \sum_{m=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{m!(N-1-m)!} p^m q^{N-1-m} \\
&= N \cdot p \sum_{m=0}^{N-1} P_{N-1}(m) = N \cdot p = \frac{v}{V} N
\end{aligned}$$

这是因为

$$(p+q)^{N-1} = \sum_{m=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{m!(N-1-m)!} p^m q^{N-1-m}$$

$$= \sum_{m=0}^{N-1} P_{N-1}(m) = 1 \quad (\text{当 } p+q = 1)$$

证明 $\bar{n} = \frac{v}{V} N$ 的更为简便方法是：

因为任一粒子出现在 v 中的几率为 $p = \frac{v}{V}$ ，故平均来说，在 N 个粒子中有 $\bar{n} = \frac{v}{V} N$ 个出现在 v 内。

8.6 在 N 很大时，且 $v \ll V$ 的情况下，试证明二项式分布 $P_N(n)$ 可以化为

$$P(n) = \frac{(\bar{n})^n e^{-\bar{n}}}{n!}$$

其中 $\bar{n} = \frac{v}{V} N$ 是在体积 v 中的平均粒子数。这个分布称为泊松分布。

提示：在 N 很大时，且 $v \ll V$ 的情况下，可作近似：

$$\textcircled{1} \quad \frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1)\cdots(N-n+1) \approx N^n$$

$$\textcircled{2} \quad \ln\left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right) \approx -\frac{\bar{n}}{N}.$$

$$\text{因而} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} \approx e^{-\bar{n}}$$

解：我们令 $p = \frac{v}{V}$, 则有 $\bar{n} = pN$, 由于 $v \ll V$, 故

$p = \frac{\bar{n}}{N} \ll 1$, 在 N 很大, 且 $v \ll V$ 的情况下, 我们可把二项式分布按提示①, ②进行简化:

$$\begin{aligned} P_N(n) &= \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \\ &= \frac{1}{n!} \left(\frac{N!}{(N-n)!} \right) p^n (1-p)^{N-n} \\ &\approx \frac{1}{n!} (N^n) p^n (e^{-\bar{n}}) = \frac{1}{n!} (Np)^n e^{-\bar{n}} \\ &= \frac{(\bar{n})^n e^{-\bar{n}}}{n!} \end{aligned}$$

故 $P(n) = \lim_{N \rightarrow \infty} P_N(n) = \frac{(\bar{n})^n e^{-\bar{n}}}{n!}$

8.7 试证明, (1) 泊松分布满足归一化条件。

(2) 求在泊松分布下 n 的平均值。

解: (1) $\sum_{n=0}^N P(n) = \sum_{n=0}^N \frac{(\bar{n})^n e^{-\bar{n}}}{n!} = e^{-\bar{n}} \cdot \sum_{n=0}^N \frac{(\bar{n})^n}{n!}$

由于当 n 增大时, $\frac{(\bar{n})^n}{n!}$ 迅速减小, 又由于 N 是一个很大的数

目, 所以上述求和可以扩展到 $+\infty$, 即

$$\sum_{n=0}^N P(n) \simeq \sum_{n=0}^{\infty} P(n) = e^{-\bar{n}} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\bar{n})^n}{n!} \right) \\ = e^{-\bar{n}} \cdot (e^{\bar{n}}) = 1 \quad (2)$$

$(\because e^{\bar{n}}$ 的展开式是 $e^{\bar{n}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\bar{n})^n}{n!})$

所以泊松分布满足归一化条件。

$$(2) \quad \bar{n} = \sum_{n=0}^N nP(n) = \sum_{n=0}^N n \cdot \frac{(\bar{n})^n e^{-\bar{n}}}{n!} \\ = \bar{n} \sum_{n=1}^N \frac{(\bar{n})^{n-1} e^{-\bar{n}}}{(n-1)!} = \bar{n} \sum_{m=0}^{\bar{n}-1} \frac{(\bar{n})^m e^{-\bar{n}}}{m!} \quad (\text{令 } m = n-1) \\ \simeq \bar{n} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\bar{n})^m e^{-\bar{n}}}{m!} = \bar{n}$$

上式最后一步用了泊松分布的归一化条件。

一般书上泊松分布的表达式为

$$P(n) = \lambda^n e^{-\lambda} / n! \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

表示式中的 λ 是一个参数。由上面的证明可知， n 的平均值 \bar{n} 就是泊松分布中的参数 λ 。

8.8 假设在习题8.6中，体积 v 中所含的平均粒子数 \bar{n}

很大，且 $\frac{\Delta n}{n} = \frac{n - \bar{n}}{\bar{n}} \ll 1$ 。试证明，泊松分布可以化为高斯分布：

$$\rho(n) = \sqrt{\frac{1}{2\pi n}} \exp[-(n - \bar{n})^2/2n]$$

提示：应用斯特林近似公式，当 $m \gg 1$ 时，

$$\ln m! \approx m \ln m - m + \frac{1}{2} \ln(2\pi m)$$

解：由泊松分布 $P(n) = (\bar{n})^n e^{-\bar{n}} / n!$

$$\text{得: } \ln P(n) = n \ln \bar{n} - \bar{n} - \ln(n!)$$

$$= n \ln \bar{n} - \bar{n} - n \ln n + n - \frac{1}{2} \ln(2\pi n)$$

$$\approx -(\bar{n} + \Delta n) \ln \left(1 + \frac{\Delta n}{\bar{n}} \right) + \Delta n - \frac{1}{2} \ln(2\pi \bar{n})$$

$$\approx -(\bar{n} + \Delta n) \left[-\frac{\Delta n}{\bar{n}} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta n}{\bar{n}} \right)^2 + \dots \right] + \Delta n - \frac{1}{2} \ln(2\pi \bar{n})$$

$$= -\frac{(\Delta n)^2}{2\bar{n}} + \ln \sqrt{2\pi \bar{n}} = -\frac{(n - \bar{n})^2}{2\bar{n}} + \ln \sqrt{\frac{1}{2\pi \bar{n}}}$$

$$\therefore \rho(n) = \sqrt{\frac{1}{2\pi \bar{n}}} \exp[-(n - \bar{n})^2/2\bar{n}]$$

8.9 气体以恒定速度沿Z方向作整体运动，试证明，在平衡态下分子动量的最可几分布为

$$\exp \left\{ -\alpha - \frac{\beta}{2m} \left[p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0)^2 \right] \right\} V dp_x dp_y dp_z / h^3$$

提示：由于气体在Z方向的动量为恒定，在求 Ω 极大时，除了由于粒子数恒定和能量恒定而引入的乘子 α 和 β 外，还要引入第三个拉氏乘子。

解：与分布 $\{\rho_i\}$ 相对应的系统的微观状态数是

$$\Omega(a_1) = \frac{N_1}{\prod a_1} \prod \omega_1^{a_1} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{或 } \ln \Omega(a_1) &= \ln N_1 - \sum_1 \ln a_1 + \sum_1 a_1 \ln \omega_1 \\ &= N \ln N - \sum_1 a_1 \ln a_1 + \sum_1 a_1 \ln \omega_1 \end{aligned} \quad (2)$$

在本题中分布 $\{a_1\}$ 必须满足的限制条件是

$$\sum_1 a_1 = N \quad (3)$$

$$\sum_1 a_1 \epsilon_1 = E \quad (4)$$

$$\sum_1 a_1 p_{z1} = P_z = N m v_0 = N p_0 \quad (5)$$

其中 v_0 为整体运动速度， $p_0 = m v_0$ 为粒子相应的动量。

条件(5)表示气体在Z方向的动量为恒量。最可几分布就是在约束条件(3)、(4)、(5)下使 $\ln \Omega$ 为极大的分布。按拉格朗日不定乘子法，引入拉氏未定乘子 α 、 β 、 γ ，由

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E - \gamma \delta P_z = 0 \quad (6)$$

定出最可几分布：

$$\ln \frac{a_1}{\omega_1} + \alpha + \beta \epsilon_1 + \gamma p_{z1} = 0 \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{或 } \frac{a_1}{\omega_1} &= e^{\alpha + \beta \epsilon_1 + \gamma p_{z1}} \\ &= e^{\alpha - \frac{\beta}{2m} \left(p_{x1}^2 + p_{y1}^2 + p_{z1}^2 \right) - \gamma p_{z1}} \end{aligned} \quad (8)$$

当过渡到连续分布时，可得在体积V内，动量在 $p_x \rightarrow p_x + dp_x$ ， $p_y \rightarrow p_y + dp_y$ ， $p_z \rightarrow p_z + dp_z$ 间的分子数为：

$$\begin{aligned}
& \exp \left\{ -\alpha - \frac{\beta}{2m} \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \right) - \gamma p_z \right\} \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3} \\
& = \exp \left\{ -\alpha - \frac{\beta}{2m} \left[p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0')^2 \right] + \frac{\beta}{2m} p_0'^2 \right\} \times \\
& \quad \times V dp_x dp_y dp_z / h^3 \\
& = \exp \left\{ -\alpha' - \frac{\beta}{2m} \left[p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0')^2 \right] \right\} \times \\
& \quad \times V dp_x dp_y dp_z / h^3
\end{aligned} \tag{9}$$

式中 $\alpha' = \alpha - \frac{\beta}{2m} p_0'^2$, $-p_0' = \frac{m\gamma}{\beta}$

(9) 式中的参量 α' , β 和 p_0' 可以由限制条件 (3), (4),

(5) 定出:

由 (3) 式可得

$$\begin{aligned}
N &= \iiint_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\alpha' - \frac{\beta}{2m} \left[p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0')^2 \right] \right\} \\
&\quad \times \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3} = e^{-\alpha'} \cdot \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}
\end{aligned} \tag{10}$$

所以 (9) 式可以写成

$$\begin{aligned}
N \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} &\exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} \left[p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0')^2 \right] \right\} \times \\
&\quad \times dp_x dp_y dp_z
\end{aligned} \tag{11}$$

可以证明, 上述分布中的 p_0' 就是气体粒子在 Z 方向动

量分量 p_z 的平均值，即 $\bar{p}_z = p_0 = p'_0$ ，因为

$$p_0 = \bar{p}_z = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} p_z \exp \left[-\frac{\beta}{2m} (p_z - p'_0)^2 \right] dp_z \\ = p'_0 \quad (12)$$

8.10 设系统含有两种粒子，其粒子数分别为 N 和 N' 。粒子之间的相互作用很弱，可以看作是近独立的。试证明，在平衡状态下两种粒子的最可几分布分别为

$$a_i = \omega_i \exp [-\alpha - \beta \epsilon_i]$$

$$\text{和 } a'_i = \omega'_i \exp [-\alpha' - \beta \epsilon'_i]$$

其中 ϵ_i 和 ϵ'_i 是两种粒子的能级， ω_i 和 ω'_i 是能级的简并度。

提示：系统的微观状态总数等于 N 个第一种粒子的微观状态数 Ω 与 N' 个第二种粒子的微观状态数 Ω' 的乘积 $\Omega \times \Omega'$ 。

解：设第一种粒子的能级、简并度和分布数分别为：

$$\begin{aligned} & \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots \\ & \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i, \dots \\ & a_1, a_2, \dots, a_i, \dots \end{aligned} \quad (1)$$

第二种粒子的能级、简并度和分布数为：

$$\begin{aligned} & \epsilon'_1, \epsilon'_2, \dots, \epsilon'_i, \dots \\ & \omega'_1, \omega'_2, \dots, \omega'_i, \dots \\ & a'_1, a'_2, \dots, a'_i, \dots \end{aligned} \quad (2)$$

其中分布(1)、(2)要满足下面的条件：

$$\sum_i a_i = N \quad (3)$$

$$\sum_i a'_i = N' \quad (4)$$

$$\sum_i \epsilon_i a_i + \sum_i \epsilon'_i a'_i = E \quad (5)$$

式中E为系统总能量。分布 $\{a_i\}$ 的微观态数是

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i a_i!} \prod_i \omega_i^{a_i} \quad (6)$$

分布 $\{a'_i\}$ 的微观态数 Ω' 是

$$\Omega' = \frac{N'!}{\prod_i a'_i!} \prod_i \omega'_i^{a'_i} \quad (7)$$

系统的微观态数是

$$\Omega_{\text{系统}} = \Omega \cdot \Omega' \quad (8)$$

(8)式对应于当第一类粒子的分布为 $\{a_i\}$ ，而同时第二种粒子的分布为 $\{a'_i\}$ 时系统的微观态数。

在平衡状态下两种粒子的最可几分布是对应于在限制条件(3), (4), (5)下使 $\ln \Omega_{\text{系统}} = \ln(\Omega \cdot \Omega')$ 为极大的分布。利用斯特林公式，由(8)式得

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\text{系统}} &= \ln(\Omega \cdot \Omega') = N \ln N - \sum_i a_i \ln a_i + \sum_i a_i \ln \omega_i \\ &\quad + N' \ln N' - \sum_i a'_i \ln a'_i + \sum_i a'_i \ln \omega'_i \end{aligned} \quad (9)$$

由 $\delta \ln(\Omega \cdot \Omega') = 0$ ，得

$$\delta \ln(\Omega \cdot \Omega') = - \sum_i \ln\left(\frac{a_i}{\omega_i}\right) \delta a_i - \sum_i \ln\left(\frac{a'_i}{\omega'_i}\right) \delta a'_i = 0 \quad (10)$$

同理，由(3)，(4)，(5)得

$$\sum_i \delta a_i = 0 \quad (11)$$

$$\sum_i \delta a'_i = 0 \quad (12)$$

$$\sum_i \varepsilon_i \delta a_i + \sum_i \varepsilon'_i \delta a'_i = 0 \quad (13)$$

用拉氏不定乘子 α 乘(11)， α' 乘(12)， β 乘(13)并从(10)式中减去，得

$$\begin{aligned} & \delta \ln(\Omega \cdot \Omega') - \alpha \delta N - \alpha' \delta N' - \beta \delta E \\ &= - \sum_i \left(\ln \frac{a_i}{\omega_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) \delta a_i - \sum_i \left(\ln \frac{a'_i}{\omega'_i} + \alpha' + \beta \varepsilon'_i \right) \delta a'_i = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

根据拉格朗日未定乘子法原理，每个 δa_i 及 $\delta a'_i$ 的系数都等于零，所以得：

$$\left. \begin{array}{l} \ln \frac{a_i}{\omega_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 \\ \ln \frac{a'_i}{\omega'_i} + \alpha' + \beta \varepsilon'_i = 0 \end{array} \right\} \quad (15)$$

由(15)式得

$$\begin{aligned} a_i &= \omega_i \exp[-\alpha - \beta \varepsilon_i] \\ \text{及 } a'_i &= \omega'_i \exp[-\alpha' - \beta \varepsilon'_i] \end{aligned} \quad (16)$$

说明：如果把每一种粒子看成是一个子系统，则总系统是由两个子系统组成，在热平衡时，两子系统的温度相等。而从(16)式可见，在达到平衡时，两子系统的 β 是相同的，由此可见，参数 β 是一个与温度有关的量。

8.11 当选择不同的能量零点时，粒子第*l*个能级的能量可以取为 ϵ_l 或 ϵ_l^* 。以 Δ 表示两者之差 $\Delta = \epsilon_l^* - \epsilon_l$ ，试证明相应的配分函数存在以下关系

$$z^* = e^{-\beta A} \cdot z$$

并讨论由配分函数 z 和 z^* 求得的热力学函数有何差异。

解：当选择不同的能量零点时，粒子第*l*个能级的能量可以取为 ϵ_l 或 $\epsilon_l^* = \epsilon_l + \Delta$ ，但该能级的简并度总是 ω_l ，不受能量零点的选择的影响。

又知，配分函数 z 和 z^* 分别为

$$z = \sum_l \omega_l e^{-\beta \epsilon_l} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} z^* &= \sum_l \omega_l e^{-\beta \epsilon_l^*} = \sum_l \omega_l e^{-\beta (\epsilon_l + \Delta)} \\ &= (\sum_l \omega_l e^{-\beta \epsilon_l}) e^{-\beta \Delta} = z e^{-\beta \Delta} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{因此 } \ln z^* = \ln z - \beta \Delta \quad (3)$$

相应热力学函数是

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \quad (4)$$

$$P = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z \quad (5)$$

$$S = Nk \left(\ln z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \right) \quad (6)$$

以及

$$U^* = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z^* = -N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln z - \beta \Delta)$$

$$= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z + N\Delta = U + N\Delta \quad (4)'$$

$$P^* = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z^* = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} (\ln z - \beta\Delta)$$

$$= \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z = P \quad (5)'$$

$$\begin{aligned} S^* &= Nk \left(\ln z^* - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z^* \right) \\ &= Nk \left[\ln z - \beta\Delta - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln z - \beta\Delta) \right] \\ &= Nk \left[\ln z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \right] = S \end{aligned} \quad (6)'$$

所以，由于能量零点作不同选择，内能U有影响，而物态方程及熵没有影响。

8.12 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 对粒子所有量子态求和。

解：由玻耳兹曼分布知

$$a_1 = \omega_1 e^{-\alpha - \beta \epsilon_1} = \frac{N}{Z} \omega_1 e^{-\beta \epsilon_1} \quad (1)$$

$$\therefore \frac{a_1}{\omega_1} = \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_1} \quad (2)$$

ω_i/ω_1 是在能量为 ω_i 的每一量子态中的平均粒子数，所以

$$p_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_s}, \quad (3)$$

是粒子处在能量为 ϵ_s 的一个量子态的几率，它满足归一化条件，即

$$\sum_s p_s = 1 \quad (4)$$

由(3)式知，

$$\ln p_s = -\ln Z + \beta \epsilon_s, \quad (5)$$

$$\because \bar{\epsilon} = \sum_s \epsilon_s p_s = \frac{1}{Z} \sum_s \epsilon_s e^{-\beta \epsilon_s} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} S &= Nk \left[\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right] = Nk [\ln Z + \beta \bar{\epsilon}] \\ &= Nk \sum_s (\ln Z + \beta \epsilon_s) p_s \\ &= -Nk \sum_s p_s \ln p_s, \end{aligned} \quad (7)$$

其中我们利用了(4), (5), (6)三式。

我们还可以采用另一种方法来证明。按能级求和与按量子态求和之间的关系：

$$\sum_i \omega_i \cdots = \sum_s \cdots \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{由 } \ln \Omega &= N \ln N - \sum_i a_i \ln (a_i/\omega_i) = \sum_i a_i \ln N - \sum_i a_i \ln (a_i/\omega_i) \\ &= - \sum_i a_i \ln \frac{(a_i/\omega_i)}{N} \\ &= -N \sum_i \omega_i \frac{(a_i/\omega_i)}{N} \ln \frac{(a_i/\omega_i)}{N} \end{aligned}$$

$$= -N \sum_i p_i \ln p_i \quad (9)$$

在上式中最后一步，我们利用了(3)式与(8)式。所以

$$S = k \ln Q = -N k \sum_i p_i \ln p_i \quad (7)$$

8.13 晶体中含有N个原子。原

子在晶体中的正常位置如图中的○所示。当原子离开正常位置占据图中的×位置时，晶体中就出现缺位和填隙原子。晶体的这种缺陷称为夫伦克尔缺陷。

(1)假设正常位置和填隙位置的数目都是N。试证明由于在晶体中形成n个缺位和填隙原子而具有的熵等于

$$S = 2 k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

(2)设原子在填隙位置和正常位置能量差为u，试由自由能 $F = nu - TS$ 为极小的条件证明，在温度为T时，缺位和填隙原子数为

$$n \approx N \exp(-u/2kT) \quad (\text{设 } n \ll N)$$

提示：在晶体的N个正常位置中出现n个缺位时，由于缺位位置的不同可以有 $N!/n!(N-n)!$ 个微观状态，在N个填隙位置中出现n个填隙原子时，也可以有 $N!/n!(N-n)!$ 个微观状态，因此当晶体中出现n个缺位和填隙原子时，可能的微观状态数为

$$[N!/n!(N-n)!]^2$$

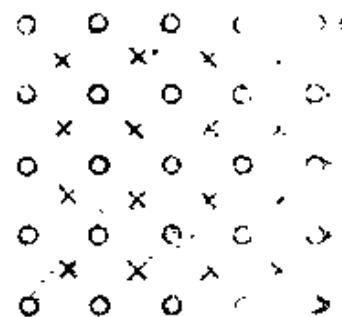


图8.13

解：本题是定域系统，可用M—B统计。

(1) 我们先设正常位置的数目为N，填隙位置的数目为N'，一般说来 $N \gg n$, $N' \gg n$ ，因此我们可以先假定填隙原子和缺位都彼此相距甚远。在这种情况下，我们可以假定非完整晶体的能量比完整晶体的能量高一个量

$$E(n) = nu \quad (1)$$

(我们取完晶体的能量为量度能量的起点，即 $E(0) = 0$)。从N个格点位置移出n个原子并把它们在N'个填隙位置上分配的可能方式数为

$$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{N'!}{n'!(N'-n)!} \quad (2)$$

从完整晶体($n=0$, $\Omega(0)=1$, $S(0)=k\ln \Omega(0)=0$)到这样的不完整晶体，熵的增加量，即非完整晶体的熵为

$$S(n) = k\ln \Omega(n) = k\ln \frac{N!}{n!(N-n)!} + k\ln \frac{N'!}{n'!(N'-n)!}$$

当 $N=N'$ 时，得

$$S(n) = k\ln \Omega(n) = 2k\ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (3)$$

$$(2) F = nu - TS(n) = nu - 2kT \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$= nu - 2kT [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)] \quad (4)$$

当温度为T达到平衡时，自由能为极小，由 $\partial F / \partial n = 0$ ，得：

$$\begin{aligned} \partial F / \partial n &= u - 2kT [-\ln n - 1 + \ln(N-n) + 1] \\ &= u - 2kT \left[\ln \frac{N-n}{n} \right] = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{即 } \ln \frac{N-n}{n} = \frac{u}{2kT}$$

$$\text{或 } \ln \frac{N}{n} \approx \frac{u}{2kT} \quad (\because n \ll N)$$

$$\therefore n = N \exp[-u/2kT] \quad (6)$$

$$\text{由于 } \frac{\partial^2 F}{\partial n^2} = \frac{2kT}{n} + \frac{2kT}{N-n} > 0$$

所以分布(6)对应于自由能的极小值。

8.14 如果原子脱离晶体内部的正常位置而占据表面上的正常位置，构成新的一层，晶体将出现缺位。晶体的这种缺陷称为肖脱基缺陷。以N表示晶体中的原子数，n表示晶体中的缺位数。如果忽略体积的变化，试由自由能为极小的条件证明，在温度为T时 $n \approx N \exp[-w/kT]$ (设 $n \ll N$)

其中w为原子在表面位置与正常位置的能量差。

提示：当晶体出现n个肖脱基缺陷时，共有 $N+n$ 个正常位置，在 $N+n$ 个正常位置中出现n个缺位，由于缺位的位置不同，可以有 $(N+n)!/n!N!$ 个微观状态。

解：我们可以象上题一样进行讨论。当n个原子从正常位置移到表面上的正常位置时，在 $N+n$ 个格点上就存在n个缺位和N个原子。由于缺位位置的不同，可以有 $\Omega(n) = (N+n)!/n!N!$ 个微观状态。因而，相对于正常的完整晶体 ($n=0$, $\Omega(0)=1, S(0)=0$)，有肖脱基缺陷的非完整晶体的熵为

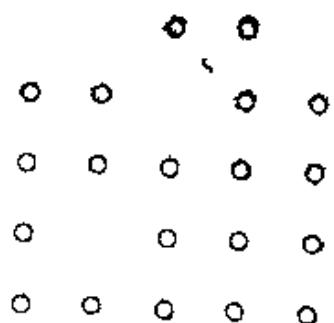


图8.14

$$S(n) = k \ln Q(n) = k \ln \frac{(N+n)!}{n! N!} \\ \approx k[(N+n) \ln(N+n) - n \ln n - N \ln N] \quad (1)$$

而此非完整晶体的能量为(相对于完整晶体 $E(0) = 0$ 而言)

$$E(n) = nw$$

因而晶体的自由能为

$$F(n) = E(n) - ST \\ = nw - kT[(N+n) \ln(N+n) - n \ln n - N \ln N] \quad (2)$$

使 $F(n)$ 成为最小的 n 值是 n 的最可几值, 可以认为它是平衡时的 n 值:

$$\therefore \frac{\partial F(n)}{\partial n} = w - kT[1 + \ln(N+n) - 1 - \ln n] \\ = w - kT \ln \frac{N+n}{n} = 0 \quad (3)$$

$$\text{因而 } \ln \frac{N+n}{n} = \frac{w}{kT}$$

$$\text{或 } \ln \frac{N}{n} \approx \frac{w}{kT} \quad (\text{由于 } n \ll N) \quad (4)$$

$$\therefore n \approx N e^{w/kT} \quad (5)$$

8.15 气柱的高度为 H , 截面为 S , 处在重力场中。试证明此气柱的内能与热容量为

$$U = U_0 + NkT - NmgH/(e^{\beta mgh} - 1)$$

$$C_v = C_v^0 + Nk - \frac{N(mgH)^2 e^{\beta mgh}}{(e^{\beta mgh} - 1)^2 k T^2}$$

解：处在重力场中的气体分子的能量为

$$\epsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + mgz \quad (1)$$

所以一个分子的配分函数是

$$\begin{aligned} z_1 &= \frac{1}{h^3} \int \int \int_{(s)} dx dy dz \int \int \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \times \\ &\quad \times \exp \left[-\frac{\beta}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \beta mgz \right] \\ &= \frac{1}{h^3} S (2\pi mkT)^{3/2} \frac{kT}{mg} (1 - e^{-\beta mgH}) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\therefore \ln z_1 = \frac{3}{2} \ln kT + \ln kT + \ln (1 - e^{-\beta mgH}) + \text{常数} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} U &= -N \frac{\partial \ln z_1}{\partial \beta} = NkT^2 \frac{\partial \ln z_1}{\partial T} \\ &= \frac{3}{2} NkT + NkT - \frac{NmgH}{(e^{\beta mgH} - 1)} \\ &= U_0 + NkT - \frac{NmgH}{(e^{\beta mgH} - 1)} \end{aligned} \quad (4)$$

$$C_v = C_v^0 + Nk - \frac{N(mgH)^2 e^{\beta mgH}}{(e^{\beta mgH} - 1)^2} \cdot \frac{1}{kT^2} \quad (5)$$

$$\text{式中 } U_0 = \frac{3}{2} NkT, \quad C_v^0 = \frac{3}{2} Nk$$

以上讨论的是单原子分子理想气体。对于多原子分子理想气体，讨论方法相同，结果仍可表为(4)式和(5)式。证

明如下。设分子的动能为 ϵ_k , 则 $\epsilon = \epsilon_k + mgz$,

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_k + \overline{mgz} \quad (6)$$

$$U = N\bar{\epsilon} = N\bar{\epsilon}_k + N\overline{mgz} = U_0 + N\overline{mgz} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{而 } \overline{mgz} &= \int \cdots \int mgze^{-\alpha-\beta z} d\omega / \int \cdots \int e^{-\alpha-\beta z} d\omega \\ &= \int_0^H mgze^{-\beta mgH} dz / \int_0^H e^{-\beta mgH} dz \\ &= \frac{1}{\beta} - \frac{mgH}{(e^{\beta mgH} - 1)} = kT - \frac{mgH}{(e^{\beta mgH} - 1)} \quad (8) \\ \therefore U &= U_0 + N\overline{mgz} \\ &= U_0 + NkT - \frac{NmgH}{(e^{\beta mgH} - 1)} \quad (4) \end{aligned}$$

式中 $U_0 = N\bar{\epsilon}_k$ 是气体分子热运动的平均动能。

说明：由单原子分子的配分函数(2)式，还可以求得气体的自由能和其他热力学函数。

8.16 试由麦克斯韦速度分布律证明，速率和平动能量的涨落为：

$$(1) \quad \overline{(v - \bar{v})^2} = \frac{kT}{m} \left(3 - \frac{8}{\pi} \right)$$

$$(2) \quad \overline{(\epsilon - \bar{\epsilon})^2} = \frac{3}{2}(kT)^2$$

解：已知 $\overline{(v - \bar{v})^2} = \bar{v^2} - (\bar{v})^2$ (1)

$$(\bar{v} - \bar{\bar{v}})^2 = \bar{v^2} - (\bar{v})^2 \quad (2)$$

(1) 麦克斯韦速率分布律为

$$f(v)dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT) v^2 dv \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \bar{v^2} &= \frac{1}{n} \int_0^\infty v^2 f(v) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \exp(-mv^2/2kT) dv = \frac{3kT}{m} \quad (4) \\ \bar{v} &= \frac{1}{n} \int_0^\infty v f(v) dv \\ &\approx 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp(-mv^2/2kT) dv \\ &= \sqrt{8kT/\pi m} \quad (5) \end{aligned}$$

$$\therefore \bar{(v - \bar{v})^2} = \bar{v^2} - (\bar{v})^2 = \frac{3kT}{m} - \frac{8kT}{\pi m} = \frac{kT}{m} \left(3 - \frac{8}{\pi} \right) \quad (6)$$

(2) 将 $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$, $d\epsilon = mv^2 dv$ 代入 (3) 式, 得

$$f(\epsilon)d\epsilon = \frac{2n}{\sqrt{\pi(kT)^3}} e^{-\epsilon/kT} \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \frac{1}{n} \int_0^\infty \epsilon f(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon \\ &= \frac{3}{2}kT \quad (8) \end{aligned}$$

$$\bar{\epsilon^2} = \frac{1}{n} \int_0^\infty \epsilon^2 f(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \int_0^\infty \epsilon^{5/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$$

$$= \frac{15}{4}(kT)^2 \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \therefore (\bar{\epsilon} - \overline{\epsilon})^2 &= \overline{\epsilon^2} - (\bar{\epsilon})^2 \\ &= \frac{15}{4}(kT)^2 - \frac{9}{4}(kT)^2 = \frac{3}{2}(kT)^2 \end{aligned} \quad (10)$$

(8)式和(9)式也可以由

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \\ \overline{\epsilon^2} &= \overline{(mv^2)^2} = \frac{1}{2}m^2\overline{v^4} = \frac{15}{4}(kT)^2 \end{aligned}$$

求出。

8.17 气体以恒定速度 v_0 沿z方向作整体运动。求分子的平均平动能量。

解：今以单原子分子理想气体为例。由习题8.9知，当气体以恒定的速度 v_0 沿z方向作整体运动时，在平衡状态下分子速度的最可几分布是

$$\begin{aligned} f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{m}{2kT} \left[v_x^2 + v_y^2 + (v_z - v_0)^2 \right] \right\} dv_x dv_y dv_z \quad (1) \end{aligned}$$

由此分布律不难证明：

$$\bar{v}_x = 0, \bar{v}_y = 0, \bar{v}_z = v_0 \quad (2)$$

$$\therefore \bar{\epsilon} = \frac{m}{2} \left(\bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \right) \quad (3)$$

$$\text{而 } \bar{v}_z^2 = \frac{1}{n} \iiint_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \exp(-mv_x^2/2kT) dv_x \\ = \frac{kT}{m} \quad (4)$$

$$\text{同理 } \overline{v_y^2} = \frac{kT}{m} \quad (5)$$

$$\overline{v_z^2} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 \exp(-m(v_z - v_0)^2/2kT) dv_z \\ = \frac{kT}{m} + v_0^2 \quad (6)$$

$$\therefore \overline{\epsilon} = \frac{m}{2} \left(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \right) = \frac{3kT}{2} + \frac{1}{2} m v_0^2 \quad (7)$$

本题也可以这样考虑。当气体以恒定速度 v_0 沿z方向作整体运动时，从静止坐标系的观察者来看，气体中每一个分子参与两种运动，一种是以恒定速度 v_0 的整体运动，其平均能量为 $\frac{1}{2}m v_0^2$ ，另一种是无规则的热运动，其平均能量是 $\frac{3}{2}kT$ 。所以每一分子的平均能量为

$$\overline{\epsilon} = \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}m v_0^2$$

说明：在以恒定速度 v_0 沿z方向运动的坐标系里看（与气体一起运动），分子速度是 (v'_x, v'_y, v'_z) ，达到平衡时仍是麦克斯韦速度分布律

$$f(v'_x, v'_y, v'_z) dv'_x dv'_y dv'_z \\ = r \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mv'^2/2kT) dv'_x dv'_y dv'_z$$

由此速度分布可以证明

$$\overline{e'} = \frac{m}{2} (\overline{v_x'^2} + \overline{v_y'^2} + \overline{v_z'^2}) = \frac{3}{2} kT$$

8.18 表面活性物质的分子在液面上作二维自由运动，可以看作二维理想气体。试写出在二维理想气体中分子的速度分布和速率分布。并求平均速率 \bar{v} ，最可几速率 v_m 和方均根速率 v_{so} 。

解：在本题中，分子的自由度为 $r = 2$ ， $\epsilon = (p_x^2 + p_y^2)/2m$ ，在平衡时，按玻耳兹曼分布律，在 N 个分子中，位置和动量在 $x - x + dx$, $y - y + dy$, $p_x - p_x + dp_x$, $p_y - p_y + dp_y$ 内的分子数是

$$dN = e^{-\epsilon - \beta \epsilon} \frac{dx dy dp_x dp_y}{h^2} = \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon} \frac{dx dy dp_x dp_y}{h^2} \quad (1)$$

$$\text{式中 } Z = \frac{1}{h^2} \int \dots \int e^{-\beta \epsilon} dx dy dp_x dp_y \quad (2)$$

动量介于 $p_x - p_x + dp_x$, $p_y - p_y + dp_y$ 内的分子数为

$$N \frac{1}{2\pi mkT} \exp[-(p_x^2 + p_y^2)/2mkT] dp_x dp_y \quad (3)$$

从而速度介于 $v_x - v_x + dv_x$, $v_y - v_y + dv_y$ 间的分子数为

$$N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right) \exp[-m(v_x^2 + v_y^2)/2kT] dv_x dv_y \quad (4)$$

转到平面极坐标系，可以求得速率介于 $v - v + dv$ 内的分子数为

$$dN_v = \frac{Nm}{kT} \exp[-mv^2/2kT] v dv \quad (5)$$

(4)式和(5)式即为所要求的速度分布和速率分布。按(5)式，分子的平均速率 \bar{v} 为

$$\bar{v} = \frac{m}{kT} \int_0^\infty v \exp(-mv^2/2kT) v dv = \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}$$

方均根速率 v_s 为

$$v_s = \left[\frac{m}{kT} \int_0^\infty v^2 \exp(-mv^2/2kT) v dv \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

分子的最可几速率 v_m ，可以由条件

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{dN_v}{dv} \right] = 0$$

$$\text{求得, } v_m = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

8.19 试证明，单位时间内，碰到单位面积器壁上，速率介于 v 与 $v + dv$ 之间的分子数为

$$d\Gamma = n\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

解：由麦克斯韦速度分布律

$$\begin{aligned} & f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \quad (1) \end{aligned}$$

当引入速度空间的球坐标系(v, θ, φ)后，可得单位体积内，速度的大小和方向在 $v-v+dv, \theta-\theta+d\theta, \varphi-\varphi+d\varphi$ 范围内的分子数为

$$dn_{v,\theta,\varphi} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv \quad (2)$$

在上述间隔内的分子，要在单位时间内 ($dt = 1$ 秒) 碰在图示的单位面积上，则它必须位于图示的柱体内，此柱体的高是 $vd\cos\theta = v\cos\theta$ ($\because dt = 1$)，底面积是 $dA = 1$ ，柱体的体积是 $v\cos\theta$ 。所以单位时间内碰到单位面积上的上述速度范围内的分子数是

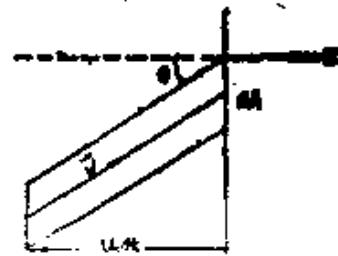


图8.19

$$n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi dv \quad (3)$$

将上式对 φ 由 $0 \rightarrow 2\pi$, θ 由 $0 \rightarrow \frac{\pi}{2}$ 求积分（当 $\theta > \frac{\pi}{2}$ 时，分子是离开器壁而运动，不会碰到器壁上），即得所求的分子数

$$\begin{aligned} d\Gamma &= 2\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \\ &= n\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv \end{aligned} \quad (4)$$

或利用书 P222 公式 (59.16)

$$d\Gamma' = f v_x dv_x dv_z$$

引入速度空间的球坐标 (v, θ, φ) 后，上式化为

$$d\Gamma' = f v^3 \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi dv$$

将(1)式代入上式，并对 θ 由 $0 \rightarrow \frac{\pi}{2}$, φ 由 $0 \rightarrow 2\pi$ 积分，结果仍为(4)式。

8.20 分子从器壁的小孔射出，求在射出的分子束中，

分子的平均速率和方均根速率。

解：由上题可知，单位时间内，碰到单位面积器壁上的、速率介于 v 到 $v + dv$ 之间的分子数为

$$d\Gamma = n\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv \quad (1)$$

如果容器壁上有一小孔，则上式也是单位时间内，在单位面积小孔射出的、速率在 v 到 $v + dv$ 之间的分子数。将(1)式对 v 求积分，得到在单位时间内，从单位面积小孔中所射出的分子总数

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int_0^\infty d\Gamma = \int_0^\infty n\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv \\ &= n\pi \left\{ \frac{m}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \left\{ \frac{2kT}{m} \right\}^2 \end{aligned} \quad (2)$$

在射出的分子束中，分子的平均速率是

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{1}{\Gamma} \int_0^\infty v d\Gamma = \frac{1}{\Gamma} n\pi \left\{ \frac{m}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\ &= \frac{1}{\Gamma} n\pi \left\{ \frac{m}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \cdot \left(\frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} \right) \\ &= \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{又 } \bar{v^2} &= \frac{1}{\Gamma} \int_0^\infty v^2 d\Gamma = \frac{1}{\Gamma} n\pi \left\{ \frac{m}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \int_0^\infty v^6 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\ &= \frac{1}{\Gamma} n\pi \left\{ \frac{m}{2\pi kT} \right\}^{3/2} \left\{ \frac{2kT}{m} \right\}^3 = \frac{4kT}{m} \end{aligned} \quad (4)$$

所以方均根速率为

$$v_s = \sqrt{\frac{v^2}{\bar{v}^2}} = \sqrt{\frac{4kT}{m}} \quad (5)$$

由(4)可知，从器壁上的一个小孔泻流出来的分子的平均能量为

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \times \frac{4kT}{m} = 2kT \quad (6)$$

它不同于容器内分子的平均动能 $\frac{3}{2}kT$ 。

从所得的结果中我们可以看到，从器壁小孔中射出的分子束中的分子所具有的特征速率，大于容器中气体分子所具有的特征速率，原因是明显的，在射出小孔的分子束中，速度较大的分子占有的比例增加了。

8.21 试求爱因斯坦固体的熵。

解：爱因斯坦固体模型是设想N个原子在其平衡位置上的振动都是独立的，且每一个原子的振动可以看作是三个线性谐振子。整个晶体可以看作是 $3N$ 个线性谐振子的集合，且这些振子都以同一频率 ω 振动。

量子振子的能级是

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

每一振子的配分函数是

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n + \frac{1}{2})}$$

$$= e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right] \quad (2)$$

$$\therefore \ln Z = -\frac{\beta}{2} \hbar \omega - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \quad (3)$$

所以爱因斯坦固体的熵

$$\begin{aligned} S &= 3Nk (\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) \\ &= 3Nk \left\{ -\frac{1}{2} \beta \hbar \omega - \ln \left[1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right] + \frac{1}{2} \beta \hbar \omega + \frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right\} \\ &= 3Nk \left[-\frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \right] \end{aligned}$$

8.22 系统由N个线性谐振子组成。试证明，在温度为T时，能量等于或大于给定能量 $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ 的振子数为 $N e^{-\beta \hbar \omega / kT}$ 。

解：按M—B分布，在平衡时，系统中具有给定能量 ε_n 的振子数为

$$a_n = \frac{N}{Z} e^{-\varepsilon_n/kT} = \frac{N}{Z} e^{-(n + \frac{1}{2})\hbar\omega/kT} \quad (1)$$

$$\text{其中 } Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n + \frac{1}{2})\hbar\omega/kT} \quad (2)$$

由此可知，系统中能量等于或大于 ε_n 的振子数为

$$\begin{aligned} &a_n + a_{n+1} + a_{n+2} + \dots \\ &= \frac{N}{Z} \left[e^{-\varepsilon_n/kT} + e^{-\varepsilon_{n+1}/kT} + \dots \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{N}{Z} \left[e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT} + e^{-(n+1+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT} + \dots \right] \\
&= \frac{N}{Z} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}} \left[e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega/kT} + e^{-(1+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT} + \dots \right] \\
&= \frac{N}{Z} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}} \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT} \right) \\
&= \frac{N}{Z} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}} \cdot Z = Ne^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}
\end{aligned}$$

8.23 线性谐振子能量的经典表示为

$$\epsilon^v = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{1}{2} \mu \omega^2 q^2$$

试计算经典近似的振动配分函数 Z^v 以及振动的内能和熵。

解：对于线性谐振子， $\tau = 1$ ，所以

$$\begin{aligned}
Z^v &= \frac{1}{h} \iint_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-p^2/2\mu kT - \mu \omega^2 q^2/2kT \right] dp dq \\
&= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-p^2/2\mu kT \right] dp \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\mu \omega^2 q^2/2kT \right] dq \\
&= \frac{1}{h} (2\pi\mu kT)^{1/2} (2kT\pi/\mu\omega^2)^{1/2} = \frac{kT}{\hbar\omega} \quad (1)
\end{aligned}$$

由N个经典振子组成的系统的内能U和熵S为

$$U^v = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^v = N \frac{1}{\beta} = N k T \quad (2)$$

$$S^v = N k \left(\ln Z^v - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^v \right)$$

$$= Nk \left(\ln \frac{kT}{\hbar\omega} + \beta \frac{1}{\beta} \right) = Nk \left(\ln \frac{1}{\beta \hbar\omega} + 1 \right) \quad (3)$$

8.24 双原子分子在平衡距离附近作简谐振动。试证明分子的平均线度等于两原子的平衡距离。

这说明，作简谐振动的分子不会发生热膨胀。这一结论对晶体也同样适用。

解：设双原子分子A—B间的平衡距离为 r_0 ，假定A原子不动，原子B相对于A作振动。 O 是B的平衡位置， q 是B相对 O 点的坐标值，则当B原子振动时，A—B间距 r 是

$$r = r_0 + q \quad \text{或} \quad q = r - r_0 \quad (1), (2)$$

振子的能量是

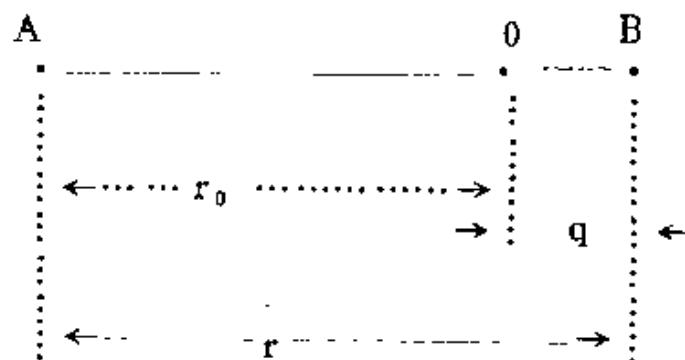


图8.24

$$\varepsilon = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{1}{2} \mu \omega^2 q^2 \quad (3)$$

按M—B分布律，振子的位置和动量的分布几率是

$$\frac{\int e^{-\beta\varepsilon} dp dq}{\int e^{-\beta\varepsilon} dq dp} = \frac{\int e^{-\frac{\mu\omega^2}{2kT} q^2} dq}{\int e^{-\frac{\mu\omega^2}{2kT} q^2} dq} \cdot \frac{\int e^{-\frac{1}{2\mu kT} p^2} dp}{\int e^{-\frac{1}{2\mu kT} p^2} dp} \quad (4)$$

位置坐标在 q 到 $q + dq$ 范围内的几率是

$$e^{-\frac{\mu\omega^2 q^2}{2kT}} dq \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mu\omega^2 q^2}{2kT}} dq \quad (5)$$

分子振动时两分子的平均间距是

$$\bar{r} = \bar{q} + r_0 \quad (6)$$

由(5)式，得

$$\bar{q} = \int_{-\infty}^{\infty} q e^{-\frac{\mu\omega^2 q^2}{2kT}} dq / \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mu\omega^2 q^2}{2kT}} dq = 0 \quad (7)$$

因为上式分子上的被积函数为奇函数。

把(7)式代入(6)式得

$$\bar{r} = r_0 \quad (8)$$

即分子在平衡距离附近作简谐振动时，分子的平均线度 \bar{r} 就等于两原子的平衡间距 r_0 。可以证明，分子线度的增加或晶体的热膨胀都是由于振动的非简谐性引起的。(参阅8.42题)

8.25 假设双原子分子的振动是非简谐的，振动能量的经典表示为

$$\varepsilon^v = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{c}{2} q^2 - aq^3 + bq^4 \quad (c = \mu\omega^2) \quad (1)$$

式中最后两项是非简谐的修正项，其数值远较前面两项为小。试证明，振动内能可表为

$$U^v = NkT + Nk^2 T^2 \delta \quad (2)$$

振动热容量为

$$C_V^v = Nk + 2Nk^2 T \delta \quad (3)$$

其中 $\delta = \frac{15}{2} \frac{a^2}{c^3} - \frac{3b}{c^2}$

提示：由于非简谐修正项很小，在计算配分函数时可以作近似：

$$\begin{aligned} \exp[-\beta \epsilon^v] &= \exp[-\beta(p^2/2\mu + cq^2/2)] \times \\ &\times [1 + \beta aq^3 - \beta bq^4 + \frac{1}{2}\beta^2 a^2 q^6] \end{aligned} \quad (4)$$

解：按提示，配分函数

$$\begin{aligned} Z^v &= \frac{1}{h} \int e^{-\beta \epsilon^v} dq dp \\ &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta p^2/2\mu\right) dp \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta cq^2/2] \times \\ &\times [1 + \beta aq^3 - \beta bq^4 + \frac{1}{2}\beta^2 a^2 q^6] dq \\ &= \frac{1}{h} \left(\frac{2\pi}{\beta}\right) \left(\frac{\mu}{c}\right)^{1/2} \left[1 - \frac{3b}{c^2} \frac{1}{\beta} + \frac{15}{2} \frac{a^2}{c^3} \frac{1}{\beta} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \ln Z^v &= -\ln \beta + \ln \frac{2\pi}{h} \left(\frac{\mu}{c}\right)^{1/2} + \ln \left[1 - \frac{3b}{c^2 \beta} + \frac{15a^2}{2c^3} \cdot \frac{1}{\beta} \right] \\ &\simeq -\ln \beta + \ln \frac{2\pi}{h} \left(\frac{\mu}{c}\right)^{1/2} + \left(\frac{15a^2}{2c^3} - \frac{3b}{c^2} \right) \cdot \frac{1}{\beta} \\ &= -\ln \beta + \ln \frac{2\pi}{h} \left(\frac{\mu}{c}\right)^{1/2} + \delta \frac{1}{\beta} \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $\delta = \frac{15a^2}{2c^3} - \frac{3b}{c^2}$

$\therefore U^v = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^v = N \cdot \frac{1}{\beta} + \frac{N\delta}{\beta^2}$

$$= NkT + Nk^2 T^2 \delta \quad (2)$$

$$C_V^r = \left(\frac{\partial U^r}{\partial T} \right)_V = Nk + 2Nk^2 T \delta \quad (3)$$

8.26 双原子分子转动能量的经典表式是

$$\epsilon^r = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right)$$

试计算经典近似下的转动配分函数 Z^r 以及转动内能、熵。

解：双原子分子的转动自由度 $r = 2$ ，选广义坐标和转动量为 $\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi$ ，则

$$\begin{aligned} Z^r &= \frac{1}{h^2} \int e^{-\beta \epsilon^r} d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi \\ &= \frac{1}{h^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \times \\ &\quad \times \exp \left[-\beta \left(\frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} \right) \right] \\ &= \frac{1}{h^2} \times 2\pi \times 2 \times \frac{2\pi I}{\beta} = \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} = \frac{2I}{h^2 \beta} \end{aligned}$$

得 $\ln Z^r = \ln \frac{2I}{h^2} - \ln \beta$

$$\therefore U^r = -N \frac{\partial \ln Z^r}{\partial \beta} = N \frac{1}{\beta} = NkT$$

$$S^r = Nk \left(\ln Z^r - \beta \frac{\partial \ln Z^r}{\partial \beta} \right)$$

$$= Nk \left(\ln \frac{2I}{\hbar^2} - \ln \beta + 1 \right) = Nk \left(\ln \frac{2I}{\beta \hbar^2} + 1 \right)$$

8.27 分子具有固有的电偶极矩 d_0 ，在电场 E 下的转动能量的经典表示为

$$\epsilon^r = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) - d_0 E \cos \theta \quad (1)$$

证明在经典近似下，转动配分函数 Z^r 为

$$Z^r = \frac{I}{\beta \hbar^2} \frac{e^{-\beta d_0 E}}{e^{-\beta d_0 E}} \quad (2)$$

解：在本题中分子的转动自由度为 $r = 2$ ，取广义坐标和广义动量为 $\theta, \varphi, p_\theta, p_\phi$ ，则

$$\begin{aligned} Z^r &= \frac{1}{\hbar^2} \int e^{-\beta \epsilon^r} d\theta d\varphi dp_\theta dp_\phi \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \times \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi \exp \left[-\frac{\beta}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) + \beta d_0 E \cos \theta \right] \end{aligned}$$

由于

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\beta p_\phi^2 / 2I \sin^2 \theta \right] dp_\phi \\ &= \left(\frac{2\pi I}{\beta} \right)^{1/2} \sin \theta \end{aligned}$$

$$\text{又 } \int_0^\pi \sin \theta e^{\beta d_0 E \cos \theta} d\theta$$

$$= -\frac{1}{\beta d_0 E} \int_{-\beta d_0 E}^{\beta d_0 E} e^{\xi} d\xi, \quad (\xi = \beta d_0 E \cos \theta)$$

$$= \frac{1}{\beta d_0 E} [e^{\beta d_0 E} - e^{-\beta d_0 E}]$$

$$\therefore Z^r = \frac{1}{h^2} \times 2\pi \times \frac{2\pi l}{\beta} \times \frac{1}{\beta d_0 E} [e^{\beta d_0 E} - e^{-\beta d_0 E}]$$

$$= \frac{l}{\beta h^2} \frac{e^{\beta d_0 E} - e^{-\beta d_0 E}}{\beta d_0 E}$$

8.28 同8.27题。试证明在 $\beta d_0 E \ll 1$ 的条件下,单位体积的电偶极矩(电极化强度)可表为

$$P = n d_0 \overline{\cos \theta} = \frac{d_0^2}{3kT} E$$

n为单位体积中的分子数。上式称为居里定律。

提示: 分子在电场方向的平均电偶极矩为

$$\begin{aligned}\overline{P}_r &= \frac{1}{Z h^2} \int d_0 \cos \theta e^{-\beta \epsilon^r} d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi \\ &= \frac{1}{Z h^2} \frac{\partial}{\partial E} \int e^{-\beta \epsilon^r} d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi \\ &= \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} Z^r = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} \ln Z^r\end{aligned}$$

解: 在8.27题中已求得

$$Z^r = \frac{l}{\beta h^2} \frac{1}{\beta d_0 E} [e^{\beta d_0 E} - e^{-\beta d_0 E}]$$

$$\ln Z^r = \ln \frac{l}{h^2 \beta} + \ln \frac{1}{\beta d_0 E} [e^{\beta d_0 E} - e^{-\beta d_0 E}]$$

当 $\beta d_0 E \ll 1$ 时，可以简化上式。利用公式

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

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

$$e^x - e^{-x} = 2x + 2 \frac{x^3}{3!} + \dots \approx 2x + \frac{1}{3}x^3$$

$$\therefore \ln Z^r \approx$$

$$\approx \ln \frac{1}{\hbar^2 \beta} + \ln \frac{1}{\beta d_0 E} \left[\frac{1}{3} (\beta d_0 E)^3 + 2\beta d_0 E \right]$$

$$= \ln \frac{1}{\hbar^2 \beta} + \ln \left[2 + \frac{1}{3} (\beta d_0 E)^2 \right]$$

$$\therefore \overline{P_1} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} \ln Z^r = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\frac{2}{3} (\beta d_0)^2 E}{2 + \frac{1}{3} (\beta d_0 E)^2}$$

$$\approx \frac{1}{3} \beta d_0^2 E = \frac{d_0^2}{3kT} E$$

单位体积内的电偶极矩，即电极化强度为

$$P = n \overline{P_1} = \frac{n d_0^2}{3kT} E$$

(以下为补充题)

8.29 (i) 假定某种类型分子的许可能级为 $0, \omega, 2\omega, 3\omega, \dots$ ，而且都是非简并的，如果体系含有 6 个分子，问与总能量 3ω 相联系的是什么样的分布？并请根据公式

$$\Omega\{a_i\} = \frac{N!}{\prod a_i!} \prod_i \omega_i^{a_i} \quad (53.2)$$

计算每种分布的微观态数 Ω_D ，并由此确定各种分布的几率（设各微观态出现的几率相等）。

(ii) 在题(i)中，若 0 和 ω 两个能级是非简并的，而 2ω 和 3ω 两个能级分别是 6 度和 10 度简并。试重复上面的计算。

解：(i)

能 级： $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \dots$

能量值： 0, $\omega, 2\omega, 3\omega, \dots$

简并度： 1, 1, 1, 1, \dots (1)

分布数： $a_1, a_2, a_3, a_4, \dots$

分布 $\{a_i\}$ 要满足的条件是：

$$\sum_i a_i = N = 6$$

$$\sum_i a_i \varepsilon_i = E = 3\omega \quad (2)$$

满足上述限制条件的分布可以有：

$$D_1: \{a_i\} = \{5, 0, 0, 1, 0, \dots\}$$

$$D_2: \{a_i\} = \{4, 1, 1, 0, 0, \dots\} \quad (3)$$

$$D_3: \{a_i\} = \{3, 3, 0, 0, 0, \dots\}$$

按(53.2)式各分布所对应的微观态数为

$$\therefore \Omega_{D_1} = \frac{6!}{5!} \times 1 = 6$$

$$\Omega_{D_2} = \frac{6!}{4!} \times 1 = 30$$

$$\Omega_{D_3} = \frac{6!}{3!3!} \times 1 = 20$$

$$\Omega_{\text{总}} = \Omega_{D_1} + \Omega_{D_2} + \Omega_{D_3} = 6 + 30 + 20 = 56$$

各分布的几率为：

$$P_{D_1} = \Omega_{D_1} / \Omega_{\text{总}} = 6/56 = 0.107$$

$$P_{D_2} = \Omega_{D_2} / \Omega_{\text{总}} = 30/56 = 0.536$$

$$P_{D_3} = \Omega_{D_3} / \Omega_{\text{总}} = 20/56 = 0.357$$

(ii) 本题与题(i)不同之处是： $\omega_3 = 6$ ， $\omega_4 = 10$

满足约束条件(3)的分布仍是 D_1 , D_2 , D_3

$$\text{今 } \Omega_{D_1} = \frac{6!}{5!} \times 10 = 60$$

$$\Omega_{D_2} = \frac{6!}{4!} \times 6 = 180$$

$$\Omega_{D_3} = \frac{6!}{3!3!} \times 1 = 20$$

$$\therefore \Omega_{\text{总}} = \Omega_{D_1} + \Omega_{D_2} + \Omega_{D_3} = 260$$

各分布的几率为：

$$P_{D_1} = \Omega_{D_1} / \Omega_{\text{总}} = 60/260 = 0.230$$

$$P_{D_2} = \Omega_{D_2} / \Omega_{\text{总}} = 180/260 = 0.692$$

$$P_{D_3} = \Omega_{D_3} / \Omega_{\text{总}} = 20/260 = 0.077$$

8.30 体积V内有N个经典粒子，v是V中的一部份体积，在8.4题中已证明，在v中含有n个粒子的几率为：

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} (\text{式中 } p = \frac{v}{V})$$

请证明，当N和n都是很大时（可用斯特林公式）v中粒子数n的最可几值 n^* 和平均值 \bar{n} 相等

即 $n^* = \bar{n} = Np = (v/V)N$

解：习题8.5中，我们已证明了 $\bar{n} = (v/V)N$ ，现求n的最可几值 n^* ， n^* 值由 $\frac{\partial \ln P_N(n)}{\partial n} = 0$ 或 $\frac{\partial \ln P_N(n)}{\partial n} = 0$ 来决定，今

$$\begin{aligned}\ln P_N(n) &= \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n \ln p + \\ &+ (N-n) \ln(1-p) \\ &= N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) + n \ln p + \\ &+ (N-n) \ln(1-p)\end{aligned}$$

由 $\frac{\partial \ln P_N(n)}{\partial n} = -\ln n + \ln(N-n) + \ln p - \ln(1-p)$

$$= \ln \frac{N-n}{n} - \ln \frac{1-p}{p} = 0$$

得 $\frac{N-n^*}{n^*} = \frac{1-p}{p}$ ，即 $n^* = Np = N \cdot \frac{v}{V} = \bar{n}$

8.31 一个系统由N个微弱相互作用的粒子所组成，每个粒子仅仅有两个许可的能级 ϵ_1 和 ϵ_2 ，它们都是非简并的，求系统的内能和热容量的表示式，并求它们的低温极限值和高温极限值。

解：粒子的配分函数为

$$Z = \sum_i \omega_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (1)$$

若取 $\varepsilon_1 = 0$, 且令 $\varepsilon \equiv \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_2$, 则可以使计算大大简化:

$$Z = \sum_i \omega_i e^{-\beta \varepsilon_i} = 1 + e^{-\beta \varepsilon} \quad (2)$$

$$\therefore \ln Z = \ln(1 + e^{-\beta \varepsilon}) \quad (3)$$

$$U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \frac{\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} = N \varepsilon \frac{1}{e^{\beta \varepsilon} + 1} \quad (4)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial U}{\partial \beta} \cdot \frac{d\beta}{dT} = Nk (\beta \varepsilon)^2 \frac{e^{\beta \varepsilon}}{(e^{\beta \varepsilon} + 1)^2}$$

$$= Nk x^2 e^x / (e^x + 1)^2, [x \equiv \beta \varepsilon = \beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)] \quad (5)$$

如果不取 ε_1 为0, 则

$$Z = \sum_i \omega_i e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2}$$

$$= e^{-\beta \varepsilon_1} (1 + e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}) \quad (6)$$

$$U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$= N \varepsilon_1 + N(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / [e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} + 1] \quad (7)$$

$$C_v = Nk(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} / [e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} + 1]^2 (kT)^2$$

$$\approx Nk x^2 e^x / (e^x + 1)^2, [x = \beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)] \quad (8)$$

在低温极限下, $x = \beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \gg 1$, 由(7)式可知,
 $U \approx N \varepsilon_1$, 系统中的N个粒子几乎都处于低能级 ε_1 , 而处在高能级 ε_2 的几率为零, 由(8)式可知 $C_v \approx 0$ 。

在高温极限下， $x = \beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \ll 1$ ，由(7)式知，
 $U \approx \frac{1}{2}N(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ 即几乎各有一半粒子分别处于低能级和
 高能级，粒子处于高能级和
 低能级的几率相等，由(8)
 式可知，这时 $C_v \approx 0$ 。

图 8.31 表示内能 U 和
 热容量 C_v 随温度的变化曲线
 的大致形状。从图可见，当
 $T = 0$ 时，热容量等于零；
 当温度升高时，热容量也增
 加，并在某一温度处达到极
 大值，当温度继续增加时，
 热容量又下降，最后仍为
 零。这是具有两个能级的系
 统的代表性特征。

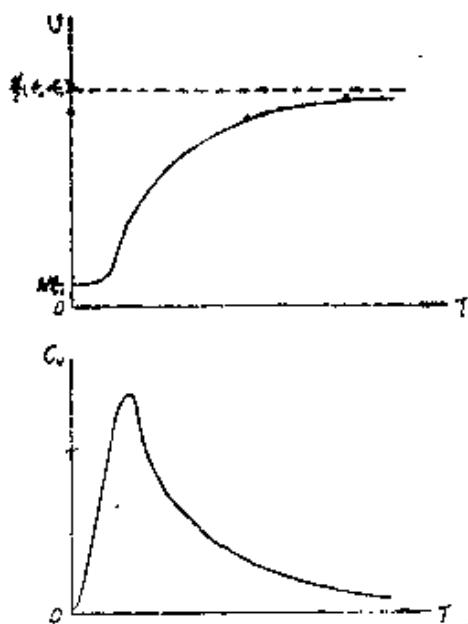


图 8.31

8.32 分子X的两个能级为 $\varepsilon_1 = 6.1 \times 10^{-21} \text{ J}$ ，
 $\varepsilon_2 = 8.4 \times 10^{-21} \text{ J}$ ，相应的简并度为 $\omega_1 = 3$ ， $\omega_2 = 5$ ，在X分子
 的系集中，分布数之比 a_1/a_2 当

(i) 300K时，(ii) 3000K时，各是多少？

说明： a_1 ， a_2 是能级 ε_1 和 ε_2 的平衡分布数。

解：按玻耳兹曼分布

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2} e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/kT}$$

(i) 当 $T = 300$ K 时， $kT = 1.38 \times 300 \times 10^{-23} \text{ J}$
 $= 4.14 \times 10^{-21} \text{ J}$

$$\therefore \frac{a_1}{a_2} = \frac{3}{5} e^{2.3 \times 10^{-21} / 4.14 \times 10^{-21}}$$

$$= 0.6 \times 1.74 = 1.046$$

(ii) 当 $T = 3000$ 开时, $kT = 1.38 \times 3000 \times 10^{-23}$

$$= 4.14 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\therefore \frac{a_1}{a_2} = \frac{3}{5} e^{2.3 \times 10^{-21} / 4.14 \times 10^{-20}} = 0.6 \times 1.057$$

$$= 0.634$$

8.33 一体系由 N 个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的核子组成, 每一核子有两个能级, 分别是 $-\mu H$ 和 μH , μ 是核磁矩, H 为磁场强度。已知 $\mu = 5 \times 10^{-24}$ 尔格/高斯, 取 $H = 2 \times 10^5$ 高斯, 试分别计算出

(a) 在 $T = 0.001$ 开时和(b)在 $T = -0.001$ 开时位于这两个能级上的核子数 a_1 与 a_2 之比值。

(参看熊吟涛: 《热力学》P206, §3)

解: 核子自旋方向沿 H 方向的态称为 (+) 态, 其能量数值为 $\epsilon_+ = -\mu H$, 核子自旋方向与 H 方向相反的态称为 (-) 态, 其能量值为 $\epsilon_- = \mu H$ 。按玻耳兹曼分布律, 核子处于 (+) 态和 (-) 态的几率分别为

$$P_+ = C e^{-\beta \epsilon_+} = C e^{-\beta \mu H} = C e^{-\mu H/kT}$$

$$P_- = C e^{-\beta \epsilon_-} = C e^{-\beta \mu H} = C e^{-\mu H/kT}$$

处于这两个能级上的核子数 a_1 与 a_2 之比值为

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{P_+}{P_-} = e^{2\mu H/kT}$$

(a) 当 $T = 0.001$ 时, 则 $\frac{a_1}{a_2} = e^{14.49} = 1.97 \times 10^6$

(b) 当 $T = -0.001$ 时, 则 $\frac{a_1}{a_2} = 5 \times 10^{-7}$

8.34 找出理想气体分子的x方向速度分量在间隔 $0 \leq v_x \leq v_x^{(0)}$ 内的分子数表达式。

解: 按麦克斯韦速度分布律, 单位体积内速度在 $v_x - v_x + dv_x, v_y - v_y + dv_y, v_z - v_z + dv_z$ 范围内的分子数为

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$= n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right) dv_x dv_y dv_z$$

上式对 v_y 及 v_z 从 $-\infty$ 到 ∞ 积分, 就给出单位体积中 x 方向速度分量在间隔 $v_x - v_x + dv_x$ 内的分子数:

$$f(v_x) dv_x = n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{mv_x^2}{2kT} \right] dv_x$$

上式再对 v_x 从 0 到 $v_x^{(0)}$ 积分, 就给出 x 方向速度分量 在 间隔 $0 \leq v_x \leq v_x^{(0)}$ 内的分子数

$$n_{0 \leq v_x \leq v_x^{(0)}} = \int_0^{v_x^{(0)}} n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x$$

引入无量纲变数 $x = v_x / \sqrt{\frac{2kT}{m}}$, 我们就得到

$$n_{0 \leq v_x \leq v_x^{(0)}} = \frac{n}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_0} e^{-x^2} dx$$

$$= \frac{n}{2} \operatorname{erf} \left\{ \frac{v_x^{(0)}}{\sqrt{\frac{2kT}{m}}} \right\}$$

式中 $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$ 是误差函数

8.35 证明, 若令 $x = v/v_m$, (v_m 为最可几速率), 则速率相当于 x_1 和 x_2 之间的分子数与总数之比例为

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} (x_1 e^{-x_1^2} - x_2 e^{-x_2^2}) + \operatorname{erfx}_2 - \operatorname{erfx}_1$$

其中 erfx 为误差函数。

解: 由麦氏速率分布律可知, 分子速率在 v_1 到 v_2 之间的分子数与总数之比例是

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv$$

令 $x = v/v_m = v / \sqrt{\frac{2kT}{m}}$, 则速率相当于 x_1 和 x_2 之间的分子数与总数之比例为

$$\begin{aligned} & \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-x^2} x^2 dx \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[\int_0^{x_2} e^{-x^2} x^2 dx - \int_0^{x_1} e^{-x^2} x^2 dx \right] \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} (x_1 e^{-x_1^2} - x_2 e^{-x_2^2}) + \operatorname{erfx}_2 - \operatorname{erfx}_1 \end{aligned}$$

8.36 速率与最可几速率相差不超过 1 % 的分子数有总数的百分之几?

解：令 $x = v/v_m$ (v_m 为最可几速率)，由上题结果可知，速率相当于 x_1 和 x_2 之间的分子数与总数的比例为

$$\Delta N/N = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (x_1 e^{-x_1^2} - x_2 e^{-x_2^2}) + \operatorname{erf} x_2 - \operatorname{erf} x_1 \quad (1)$$

今知 $v_1 = v_m - 0.01v_m = 0.99v_m$ ，
 $v_2 = v_m + 0.01v_m = 1.01v_m$ ，
 $\therefore x_1 = v_1/v_m = 0.99, x_2 = v_2/v_m = 1.01$

查表知（见王竹溪：《统计物理学导论》P339）

$$\operatorname{erf} x_2 = \operatorname{erf} 1.01 = 0.84081$$

$$\operatorname{erf} x_1 = \operatorname{erf} 0.99 = 0.83851$$

将上述结果代入(1)式，得 $\Delta N/N = 1.66\%$

8.37 (i) 求速率超过某一数值 v_1 的分子数与分子总数的比例。

(ii) 求速率超过 v_m (最可几速率) 的分子数与分子总数的比例。

(iii) 试计算单位体积中速率介于 $0 \leq v \leq v_m$ 内的分子数。设单位体积中的分子总数为 n_0 。

解：(i) 由8.35题可知，令 $x = v/v_m$ ，则速率相当于 x_1 和 x_2 之间的分子数与总数之比为

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} (x_1 e^{-x_1^2} - x_2 e^{-x_2^2}) + \operatorname{erf} x_2 - \operatorname{erf} x_1 \quad (1)$$

今 $x_1 = v_1/v_m, x_2 = \infty$ ，代入上式即得速率超过某一数值 v_1 的分子数与分子总数之比：

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} (x_1 e^{-x_1^2}) + 1 - \operatorname{erf} x_1 \quad (2)$$

(ii) 若 $x_1 = v_m/v_m = 1$, 则由(2)式得

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} (1/e) + 1 - 0.8427 = 0.57241 \quad (3)$$

(iii) 令 $x_1 = 0$, $x_2 = 1$ 代入(1)式, 得

$$n_{0 \leq v \leq v_m} = n_0 \left(-\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{e} + 0.8427 \right) = 0.42759 n_0 \quad (4)$$

8.38 证明从处于热力学平衡态的理想气体中任意地取两个分子 1 和 2, 它们的速度分别在 \vec{v}_1 到 $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ 和 \vec{v}_2 到 $\vec{v}_2 + d\vec{v}_2$ 之间的几率为

$$\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \exp \left(-\frac{m}{2kT} (v_1^2 + v_2^2) \right) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2$$

解: 已知处于热力学平衡态的气体分子的速度分布是麦氏分布, 一个分子具有速度为 \vec{v} 的几率为

$$dW = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) d\vec{v} \quad (1)$$

所以分子 1 具有速度在 \vec{v}_1 到 $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ 间的几率为

$$dW_1 = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv_1^2}{2kT} \right) d\vec{v}_1 \quad (2)$$

同理, 分子 2 速度在 \vec{v}_2 到 $\vec{v}_2 + d\vec{v}_2$ 内的几率是

$$dW_2 = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv_2^2}{2kT} \right) d\vec{v}_2 \quad (3)$$

由于理想气体分子间的相互作用可忽略，分子运动是相互独立的。故分子 1 的速度在 \vec{v}_1 到 $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ 内而同时分子 2 的速度在 \vec{v}_2 到 $\vec{v}_2 + d\vec{v}_2$ 内的几率是

$$dW_{12} = dW_1 \cdot dW_2 = \\ = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \exp \left[-\frac{m}{2kT} (v_1^2 + v_2^2) \right] d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \quad (4)$$

8.39 从处于热力学平衡态的理想气体中任取两个分子，其总能量为 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 之间的几率 $\Psi(\epsilon)d\epsilon = ?$ 并证明

$$\overline{\epsilon} = \int_0^\infty \epsilon \Psi(\epsilon) d\epsilon = 3kT$$

解：由上题已知，从处于热力学平衡状态的理想气体中任意地取出两个分子 1 和 2，它们的速度分别在 \vec{v}_1 到 $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ 和 \vec{v}_2 到 $\vec{v}_2 + d\vec{v}_2$ 之间的几率为

$$\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \exp \left[-\frac{m}{2kT} (v_1^2 + v_2^2) \right] d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \quad (1)$$

本题所求的则是

$$\Psi(\epsilon)d\epsilon = \\ = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \int \dots \int \exp \left[-\frac{m}{2kT} (v_1^2 + v_2^2) \right] d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \\ (\epsilon \leq \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 \leq \epsilon + d\epsilon) \\ = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \int \dots \int d\vec{v}_{1x} d\vec{v}_{1y} d\vec{v}_{1z} d\vec{v}_{2x} d\vec{v}_{2y} d\vec{v}_{2z} \\ (\epsilon \leq \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 \leq \epsilon + d\epsilon)$$

上式中的积分值，相当于以($v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z}$)为直角坐标轴构成的6维速度空间中半径为 $\sqrt{2\varepsilon/m}$ 及 $\sqrt{2(\varepsilon+d\varepsilon)/m}$ 的两个球面间的体积。

半径为 $\sqrt{2\varepsilon/m}$ 的6维球体的体积是

$$\int \cdots \int dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} dv_{2x} dv_{2y} dv_{2z} = C(2\varepsilon/m)^3$$

$$(v_{1x}^2 + v_{1y}^2 + v_{1z}^2 + v_{2x}^2 + v_{2y}^2 + v_{2z}^2 \leq 2\varepsilon/m)$$

$$\text{式中 } C = (\pi^{3/2}) / \left(\frac{n}{2}\right)! = (\pi^{6/2}) / \left(\frac{6}{2}\right)! = \frac{\pi^3}{6}$$

$$\therefore \int \cdots \int dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} dv_{2x} dv_{2y} dv_{2z} = \\ (\varepsilon \leq \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 \leq \varepsilon + d\varepsilon)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [C \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^3] d\varepsilon = 3C \left(\frac{2}{m}\right)^3 \varepsilon^2 d\varepsilon$$

$$\therefore \Psi(\varepsilon) d\varepsilon = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 3C \left(\frac{2}{m}\right)^3 e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^2 d\varepsilon \\ = \frac{1}{2(kT)^3} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^2 d\varepsilon \quad (2)$$

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty \varepsilon \Psi(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2(kT)^3} \int_0^\infty \varepsilon^3 e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = 3kT$$

本题的另一证明方法是，根据分子按能量的分布律

$$f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2n}{\sqrt{\pi(kT)^3}} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

得到气体中任取两个分子，一个分子的能量在 $\varepsilon_1 - d\varepsilon_1 + d\varepsilon_1$ 之间，另一分子的能量在 $\varepsilon_2 - d\varepsilon_2 + d\varepsilon_2$ 之间的几率是

$$\frac{4}{\pi(kT)^3} e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}} \varepsilon_1^{1/2} \varepsilon_2^{1/2} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2$$

本题所要求的几率是

$$\begin{aligned}\Psi(\varepsilon) d\varepsilon &= \frac{4}{\pi(kT)^3} \int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}} \varepsilon_1^{1/2} \varepsilon_2^{1/2} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \\ &\quad (\varepsilon \leq \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \leq \varepsilon + d\varepsilon) \\ &= \frac{1}{2(kT)^3} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^2 d\varepsilon \quad (2)\end{aligned}$$

上述积分参阅王竹溪：《统计物理学导论》第23题结果。

8.40 一容器体积为V，盛有稀薄气体，气体压力为p，分子数密度为n，容器壁上有一面积为A的小孔（小孔直径远小于分子的平均自由程），气体通过这一小孔进入真空；

证明：气体进入真空的泻流速率为

$$-\frac{dN}{dt} = A n \sqrt{kT/2\pi m} = A \sqrt{np/2\pi m}$$

若保持温度不变，，气体压强减低到一半所需的时间为
 $t = 4V \ln 2 / A \bar{v}$ ，（ \bar{v} 为气体分子的平均速率）。

解：分子通过器壁上的小孔（小孔直径远小于分子的平均自由程）而逸出的现象称为泻流。

由于单位时间内碰到单位面积器壁上的分子数为

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v} \text{，所以} dt \text{时间内，穿过面积为} A \text{的小孔逸出的分}$$

子数为

$$dN = -A \frac{1}{4} n(t) \bar{v} dt$$

气体进入真空的泻流速率为

$$-\frac{dN}{dt} = A n(t) \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = A \sqrt{\frac{n p}{2\pi m}}$$

若温度保持不变，由 $p = nkT$ 可知，当气体压强减低到一半时，分子数密度也降低到一半。

由 $dN = -\frac{A}{4} n(t) \bar{v} dt = -\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{V} A N(t) \bar{v} dt$

得 $t = -\frac{4V}{A \bar{v}} \ln \frac{N_2}{N_1} = 4V \ln 2 / A \bar{v}$

8.41 半径为10cm的球形容器，保持温度 $t = 27^\circ C$ ，但容器壁上有一块面积为 1cm^2 的地方保持极低温度，容器中装有水蒸汽，最初的压强 $p_0 = 10\text{mmHg}$ 。假设每一水分子撞击到冷面上时就凝结，并沉积在这个冷面上，试求需多长时间容器中的水汽压强才降到 $p = 10^{-4}\text{mmHg}$ 。

解：设初始时容器中的水蒸汽的数密度为 n_0 ，经时间 t 后变为 n ，由理想气体状态方程 $p = nkT$ 知，当 T 不变时，

$$\frac{p_0}{p} = \frac{n_0}{n} = \frac{10\text{mmHg}}{10^{-4}\text{mmHg}} = 10^6$$

由上题结果可知，当气体的压强从 p_0 降到 p 所需的时间 t 为：

$$t = \frac{4V}{\bar{v}} \ln \frac{n_0}{n} = 4V \ln \frac{n_0}{n} \times \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$= 4V1 \cdot \frac{n_0}{n} \times \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$= 4 \times \frac{4}{3} \times 3.14 \times 10^3 \times 5 \times$$

$$\times \ln 10 (8 \times 8.31 \times 10^7 \times 300 / 3.14 \times 18)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\approx 3.25 \text{ 秒}$$

8.42 设双原子分子的振动是非简谐的，相应的势能为

$$U(q) = cq^2 - aq^3 + bq^4$$

其中c, a和b都是正数。试求两原子的平均间距。

解：设 r_0 是两原子的平衡距离，则

$$\bar{r} = r_0 + \bar{q} \quad (1)$$

按玻耳兹曼分布，

$$\bar{q} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} q \cdot e^{-\beta U(q)} dq}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(q)} dq} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \approx \int_{-\infty}^{\infty} q \cdot e^{-\beta U(q)} dq \\ & \approx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta cq^2} (q^3 + \beta aq^4 - \beta bq^5) dq \\ & = (3\pi^{1/2}/4) (a/c^{5/2}) \beta^{-3/2} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \text{又 } \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(q)} dq \approx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta cq^2} dq \\ & = (\pi/\beta c)^{1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\therefore \bar{q} = \bar{r} - r_0 = (3a/4c^2) kT \quad (5)$$

8.43 已知水与其上方的蒸汽平衡，水蒸气可看作理想气体，并认为打到水面上的分子没有反射。水温25°C。相应的饱和蒸汽压为23.8mmHg，试计算单位时间从液体单位表面上蒸发出来的分子数。

解：按题设条件，单位时间内从液体单位表面上蒸发出来的分子数就等于单位时间内碰到单位液体表面上的蒸汽中的气体分子数。

我们已知，在单位时间内碰到单位面积液面上的分子数为

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (59.18)$$

因为蒸汽可以看成是理想气体，所以由 $p = nkT$ ，得

$$n = p/kT$$

又从麦氏分布律得知，处于热平衡的气体分子的平均速率为

$$\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2}$$

∴ 由(59.18)式。得

$$\Gamma = \frac{1}{4} \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{p}{2\pi mkT}} = \sqrt{\frac{p}{2\pi \mu RT}} N_0,$$

式中 N_0 为阿佛伽德罗常数。

$$将 \quad p = 23.8 \text{ mmHg} = 2.38 \times 13.6 \times 980$$

$$= 3.17 \times 10^4 \text{ 达因/厘米}^2$$

$$R = 8.31 \times 10^7 \text{ 尔格/开}, \quad \mu = 18 \text{ 克/摩尔}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ 开}, \quad N_0 = 6.022 \times 10^{23} / \text{摩尔}$$

代入，得

$$\Gamma = 1.14 \times 10^{22} / \text{秒} \cdot \text{厘米}^2$$

8.44 某气体的原子辐射出波长为 λ_0 的光，这原子相对观察者以 v_x cm/s的速率运动，由于多普勒效应，观察者看到的波长为

$$\lambda = \lambda_0 (1 + v_x/c) \quad (1)$$

其中c为光速。如果原子的速度分布满足麦克斯韦速度分布律，试找出这气体原子发射的光谱线强度的分布及谱线宽度 $\overline{(\lambda - \lambda_0)^2}$ 的表达式。

解：由(1)式我们得到

$$v_x = \frac{c}{\lambda_0} (\lambda - \lambda_0) \quad \text{及} \quad dv_x = \frac{c}{\lambda_0^2} d\lambda \quad (2) \quad (3)$$

按麦氏速度分布律，可知速度在 $v_x - dv_x$ 范围的分子数是

$$n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x \quad (4)$$

设一个原子发射出的波长介于 $\lambda - d\lambda$ 之间时，其辐射强度为 α ，则由原子辐射出来的波长介于 λ 和 $\lambda + d\lambda$ 之间的光强为

$$\begin{aligned} Id\lambda &= \alpha \cdot n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{mv_x^2}{2kT} \right] dv_x \\ &= \alpha \cdot n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{c}{\lambda_0} \exp \left[- \frac{mc^2(\lambda - \lambda_0)^2}{2kT\lambda_0^2} \right] d\lambda \\ &= I_0 \exp \left[- \frac{mc^2(\lambda - \lambda_0)^2}{2kT\lambda_0^2} \right] d\lambda \\ &= I_0 e^{-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\delta^2}} \quad (5) \end{aligned}$$

其中已利用(2)式，并引入了记号 δ

$$\delta = (2kT\lambda_0^2/mc^2)^{1/2} \quad (6)$$

由(5)式，得光谱线宽度 $(\overline{\lambda} - \overline{\lambda}_0)^2$ 为

$$\begin{aligned} & (\overline{\lambda} - \overline{\lambda}_0)^2 = \\ & = \int_0^\infty (\lambda - \lambda_0)^2 e^{-(\lambda - \lambda_0)^2/\delta^2} d\lambda / \int_0^\infty e^{-(\lambda - \lambda_0)^2/\delta^2} d\lambda \\ & = kT\lambda_0^2/mc^2 \end{aligned} \quad (7)$$

由(5)式可见，当 $\lambda = \lambda_0$ 时，辐射光的强度为极大 $I = I_0$ ，当 $\lambda = \lambda_0 \pm \delta$ 时，强度减小为e分之一。

8.45 两个半径为4cm的同样的圆盘，每个圆盘开有同样的狭缝8条，两个圆盘镶在一根长为 $L = 40.6\text{cm}$ 的轴两端，且将他们的狭缝对准，(图8.45)形成一个滤速器。以特定速度平行于轴运动的气体分子在适当转速的条件下，便可由某个狭缝射入由与之对应的狭缝射出，不受阻碍地通过两圆盘的狭缝而被记录下来。将此滤速器用于由 157°C 炉子中射出的钾原子射线，试计算通过射线强度最大时轴所需的转速。(已知钾的原子量 $\mu = 39.09$)。

解：由习题8.19和8.20知，单位时间内由器壁的单位面积小孔中射出的、速率介于 v 和 $v + dv$ 之间的分子数为

$$d\Gamma = \pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] v^3 dv,$$

由 $\frac{\partial}{\partial v} \left[e^{-mv^2/2kT} v^3 \right] = 0$ 可得在此射出的分子束中，分子的最可几速率 v_m 为

$$v_m = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

要求射线强度最大的转速，即要求与最可几速率 v_m 的值对应的转速。

以最可几速率运动的原子，经过两个圆盘狭缝的时间 t 为

$$t = \frac{L}{v_m} = \sqrt{\frac{\mu}{3RT}} L = \sqrt{\frac{39.09}{3 \times 8.31 \times 10^7 \times 430}} \times 40.6 \\ = 7.75 \times 10^{-4} \text{ sec}$$

注意到每个圆盘上有 8 条狭缝，原子通过第一个圆盘的狭缝到第二个圆盘的狭缝的时间须等于圆盘旋转 $1/8$ 周所需的时间，即圆盘旋转一周时间需为 $8t$ ，因此通过射线强度最大时所需轴的转速为

$$N = \frac{1}{8t} = \frac{1}{8 \times 7.75 \times 10^{-4}} = 161 \text{ 转/秒}$$

说明：当转速为 N 的整数倍时也行。

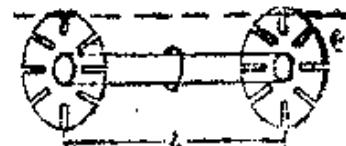


图3.45

- 8.46** 一维线性谐振子能谱为 $\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, $n = 0, 1, 2, \dots$, 系统的温度足够低 $\hbar\omega \gg kT$
- (i) 求振子处于第一激发态与基态几率之比。
 - (ii) 如果振子仅占据第一激发态和基态，试计算其平均能量。

解：(i) 振子服从 M-B 分布，在平衡时处于第 n 个能级的几率是

$$p_e = p(\varepsilon_n) = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon_n/kT} = \frac{1}{Z} e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT}$$

式中 $Z = \sum_n e^{-\varepsilon_n/kT}$

基态: $n=0$ 得 $p_0 = p(\varepsilon_0) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}$

第一激发态: $n=1$ 得: $p_1 = p(\varepsilon_1) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{3\hbar\omega}{2kT}}$

所以 $\frac{p(\varepsilon_1)}{p(\varepsilon_0)} = e^{-\hbar\omega/kT}$

(ii) 如果振子仅占据第一激发态和基态, 则

$$Z = e^{-\hbar\omega/2kT} + e^{-3\hbar\omega/2kT}$$

$$\begin{aligned}\therefore \overline{\varepsilon} &= \varepsilon_0 p(\varepsilon_0) + \varepsilon_1 p(\varepsilon_1) \\ &= \frac{1}{Z} \left(\frac{1}{2} \hbar\omega e^{-\hbar\omega/2kT} + \frac{3}{2} \hbar\omega e^{-3\hbar\omega/2kT} \right) \\ &= \frac{1}{2} \hbar\omega (1 + 3e^{-\hbar\omega/kT}) / (1 + e^{-\hbar\omega/kT})\end{aligned}$$

8.47 服从玻耳兹曼统计的某理想气体, 粒子的能量与动量关系为 $\varepsilon = Cp$, C 为光速, 气体占据的体积为 V , 求此气体的热力学函数。

解: 粒子的配分函数是:

$$Z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta\varepsilon} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

$$= \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty e^{-\beta Cp} p^2 dp = \frac{8\pi V}{h^3 C^3} \cdot \frac{1}{\beta^3} \quad (1)$$

$$\therefore \ln Z = \ln \frac{8\pi}{h^3 C^3} + \ln V - 3 \ln \beta \quad (2)$$

$$\therefore U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3N}{\beta} = 3NkT \quad (3)$$

$$C_V = 3Nk \quad (4)$$

$$P = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N}{\beta V} = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad (5)$$

$$\text{即 } PV = \frac{1}{3} U = NkT \quad (5)'$$

$$\begin{aligned} S &= Nk \left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) - k \ln N! \\ &= Nk \left[\ln \frac{8\pi V}{h^3 C^3} + 3 \right] - kN \ln N + Nk - 3Nk \ln \beta \\ &= Nk \ln \frac{V}{N} + Nk \ln \frac{8\pi}{h^3 C^3} + 4Nk + 3Nk \ln kT \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F &= -NkT \ln Z + kT \ln N! \\ &= -NkT \ln \left(\frac{8\pi k^3 V e}{h^3 C^3 N} T^3 \right) \quad (7) \end{aligned}$$

$$H = U + PV = 3NkT + NkT = 4NkT \quad (8)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = 4Nk \quad (9)$$

$$\gamma = C_P / C_V = 4/3 \quad (10)$$

8.48 通过测量被电弧炬加热的氮的光谱线的相对强

度，得到各种受激分子的数目相对于基态的分布为：

$$\text{能级 } n: 0, 1, 2, 3,$$

$$N_n/N_0: 1.000, 0.261, 0.069, 0.018,$$

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 $\theta_v = 3350$ 开

解：要证明氮气处于平衡态，只需证明上面给出的比例与玻耳兹曼分布一致，这分布可以写成：

$$N_n = N_0 e^{-n\hbar\omega/kT} \quad (1)$$

$$\text{当 } n = 0 \text{ 时, } N_n = N_0$$

$$\text{由(1)式可得: } \ln \frac{N_n}{N_0} = -n\hbar\omega/kT \quad (2)$$

由于 $\hbar\omega/kT$ 是一个定值，所以若 $\ln \frac{N_n}{N_0}$ 随 $n\hbar\omega/kT$ 的整数倍增加，则得证。由给出的比例得：

$$n = 1, \ln 0.261 = -1.34$$

$$n = 2, \ln 0.069 = -2.68 = -2 \times 1.34$$

$$n = 3, \ln 0.018 = -4.02 = -3 \times 1.34$$

可见，氮气处于热力学平衡状态，且 $\hbar\omega/kT = 1.34$

$$\therefore T = \frac{\hbar\omega}{k} \cdot \frac{1}{1.34} = \frac{\theta_v}{1.34} = 2500 \text{ 开}$$

8.49 在一次重力沉积实验中，皮兰观察到20°C的水中藤黄树脂颗粒的数目随高度变化，得到以下资料：

$$\text{高度 } (\mu) 0, 25, 50, 75, 100,$$

$$\text{平均粒子数 } 203, 166, 136, 112, 91,$$

假定藤黄树脂颗粒的平均体积为 $9.78 \times 10^{-21} \text{ m}^3$ ，密度为 1351 kg/m^3 ，试计算玻耳兹曼常数 k 。

解：把藤黄树脂颗粒在重力场中作为达到热平衡的巨分子，它的数密度遵守玻耳兹曼分布律：

$$n(z) = n_0 e^{-\varphi/kT} \quad (1)$$

其中 φ 为粒子在重力场中的势能， n 为粒子数密度， n_0 为 n 在 $\varphi = 0$ 处的数值。由于此颗粒在水中运动，它受到的外力有二：一是重力 mg ，一是浮力。设颗粒的密度为 ρ ，水的密度为 ρ_0 ，则浮力等于 $mg\rho_0/\rho$ 。设粒子离底面（参考面）的高度为 z ，则势能为

$$\varphi = mgz(1 - \rho_0/\rho) \quad (2)$$

由(1)式可得

$$k = \frac{\varphi}{T \ln \frac{n_0}{n(z)}} = \frac{mgz(1 - \rho_0/\rho)}{T \ln \frac{n_0}{n(z)}} \quad (3)$$

今 $\rho_0 = 1000 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 1351 \text{ kg/m}^3$, $g = 9.8 \text{ 米/秒}^2$,
 $m = \rho \times V = 1351 \times 9.78 \times 10^{-21} = 1.32 \times 10^{-17} \text{ kg}$

将上述数据及题中所给的数据代入(3)式，可得

$$k_1 = 1.425 \times 10^{-23} \text{ 焦/开}, \quad k_2 = 1.432 \times 10^{-23} \text{ 焦/开}, \\ k_3 = 1.446 \times 10^{-23} \text{ 焦/开}, \quad k_4 = 1.429 \times 10^{-23} \text{ 焦/开}。 \\ \text{其平均值为 } k = 1.433 \times 10^{-23} \text{ 焦/开}$$

8.50 在体积为 V 的容器中，有 N 个互相独立的、能量与动量关系为 $e = cp$ 的粒子，平衡时粒子按动量的分布为 $dW = Vf(p)p^2 \sin\theta d\theta d\varphi dp$ ，其中 $f(p)$ 为 p 的任意函数，证明其压强 P 与体系的平均能量 U 之间存在如下关系

$$P = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad (1)$$

解：气体的压强是由于粒子碰撞器壁而引起的。

$$\begin{aligned}
 P &= \int v \cos\theta \cdot n dW \cdot 2pcos\theta \\
 &= \iiint \frac{\partial e}{\partial p} \cos\theta \cdot \frac{N}{V} \cdot V f(p) p^2 d\omega \sin\theta d\theta d\varphi \cdot 2pcos\theta \\
 &= 2Ne \int_0^\infty f(p) p^3 dp \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos^2\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\
 &= \frac{4\pi Ne}{3} \int_0^\infty f(p) p^3 dp
 \end{aligned} \tag{2}$$

另一方面，该气体的平均能量是

$$\begin{aligned}
 U &= N \bar{e} = N \iiint c p \cdot V f(p) p^2 \sin\theta d\theta d\varphi \\
 &= 4\pi Ne V \int_0^\infty f(p) p^3 dp
 \end{aligned} \tag{3}$$

比较(2)式和(3)式，即得(1)式

8.51 由单原子分子组成的顺磁气体，每单位体积中含有 N_0 个原子，当温度T不太高时可看成每个原子都处于基态，其固有的磁矩 μ 在外磁场H中只能取平行于H或反平行于H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 $\bar{\mu}$ 。
- (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：(i)一个原子处于外磁场中，可以有两个状态： μ

平行于H(我们用(+表示),和μ反平行于H(我们用(-)表示)。在态(+中,相应的原子能量是 $\varepsilon_+ = -\mu H$,按玻耳兹曼分布,在这个态中找到原子的几率是 p_+

$$p_+ = Ce^{-\beta\varepsilon_+} = Ce^{-\beta\mu H} \quad (1)$$

其中C是比例常数。这是较低的能态,因而原子处于该态的机会较多。

(ii)在状态(-)中,相应的原子能量为 $\varepsilon_- = \mu H$,在此态中找到原子的几率为:

$$p_- = Ce^{-\beta\varepsilon_-} = Ce^{-\beta\mu H} \quad (2)$$

常数C由归一化条件确定:

$$\begin{aligned} p_+ + p_- &= C(e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}) = 1 \\ \therefore C &= 1 / (e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}) \end{aligned} \quad (3)$$

(iii)一个原子的平均磁矩为

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \mu \cdot p_+ + (-\mu) \cdot p_- \\ &= \mu (e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}) / (e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}) \\ &= \mu \tanh(\mu H/kT) \end{aligned} \quad (4)$$

(IV)单位体积内的平均磁矩就是磁化强度

$$M \approx N_0 \bar{\mu} = N_0 \mu \tanh(\mu H/kT) \quad (5)$$

在低温情况下, $\mu H \gg kT$, 由(5)式或(4)式得

$$M \approx N_0 \mu \quad (6)$$

这是它的最大许可值(饱和值)。

在高温情况下， $\mu H \ll kT$ ，

$$e^{\beta\mu H} \approx 1 + \beta\mu H, e^{-\beta\mu H} \approx 1 - \beta\mu H$$

由(5)式或(4)式可得

$$M = N_0 \mu \beta \mu H = (N_0 \mu^2 / kT) H = \chi H \quad (7)$$

式中 $\chi = N_0 \mu^2 / kT \quad (8)$

(8)式就是居里定律：磁化率与绝对温度成反比。

8.52 气体中一个分子的平均值的计算。

设有许多分子组成的气体，每个分子的质量为m，在绝对温度T下达到平衡，以 \vec{v} 表示分子的速度($\vec{v} = v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k}$)，试计算下列平均值：

(a) $\overline{v_x}$, (b) $\overline{v_x^2}$, (c) $\overline{v^2 v_x}$, (d) $\overline{v_y^2 v_x}$
(e) $\overline{(v_x + b v_y)^2}$ (b是常数)。

提示：用对称性的论证和均分定理足够回答这些问题，不需作任何深入的计算。

解：按提示，由麦氏速度分布律知，

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0 \quad \text{及} \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{3}{2} kT$$

因此：(a) $\overline{v_x} = 0$

(b) $\frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT, \therefore \overline{v_z^2} = kT/m$

(c) $\overline{v^2 v_x} = 0$

(d) $\overline{v_y^2 v_x} = \overline{v_y^2} \cdot \overline{v_x} = 0$

$$\langle e \rangle \overline{(v_x + bv_y)^2} = \overline{v_x^2} + b^2 \overline{v_y^2} + 2b\overline{v_x v_y}$$

$$= \frac{kT}{m} + b^2 \frac{kT}{m} + 0 = (1 + b^2) \frac{kT}{m}$$

8.53 高度各向异性固体的比热。

考虑某一固体，它有高度各向异性的晶体结构。在这个结构中每一个原子都可以看成作三维简谐振动。平行于晶层方向的恢复力很大；因此在晶层平面内x和y方向振动的固有频率都等于一个很大的数值 ω_{11} ，使 $\hbar\omega_{11} \gg 300k$ ，即远大于室温下的热能。另一方面垂直于晶层的恢复力很小；因此一个原子在垂直于晶层的z方向振动频率 ω_1 很小，使 $\hbar\omega_1 \ll 300k$ 。根据这个模型，固体在300开时的摩尔比热（等容）是什么？

解：一个量子化振子的平均能量是

$$\overline{\epsilon} = \frac{\hbar\omega}{\exp[\hbar\omega/kT] - 1} \quad (1)$$

由(1)式可知，在 $x = \hbar\omega/kT \gg 1$ 及 $x \ll 1$ 的极限下有

$$\overline{\epsilon} = \begin{cases} \hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT} \approx 0 & \text{当 } x \gg 1 \\ \hbar\omega \times (kT/\hbar\omega) = kT & \text{当 } x \ll 1 \end{cases} \quad (2)$$

因为根据这个模型，每一个原子可看作三个简谐振子，其中有两个振子的频率 ω_{11} 满足关系式 $\hbar\omega_{11} \gg kT$ （在 $T \approx 300$ 开时），一个振子的频率满足关系式 $\hbar\omega_1 \ll kT$ （在 $T \approx 300$ 开时），所以根据(2)式，

$$\overline{\epsilon}_1 = \overline{\epsilon}_2 \approx 0, \quad \overline{\epsilon}_3 = kT \quad (3)$$

因此该固体在300开时的摩尔内能是

$$U = N_0 \bar{\varepsilon}_1 + N_0 \bar{\varepsilon}_2 + N_0 \bar{\varepsilon}_3 \approx N_0 \bar{\varepsilon}_3 = N_0 kT \quad (4)$$

式中 N_0 是阿氏常数。因此固体在300开的摩尔定容比热为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = N_0 k = R \quad (5)$$

8.54 非谐振子比热。

考虑一维振子（非简谐的），由位置坐标 x 和动量 p 描述，其能量由下式给出：

$$\varepsilon = (p^2/2m) + bx^4 \quad (1)$$

右边第一项是动能，第二项是势能。其中 m 表示振子的质量， b 为某一常数。假定这一振子与温度 T 足够高的热库处于热平衡，使得经典统计能适用，请回答：

- (a) 这个振子的平均动能是什么？
- (b) 它的平均势能是什么？
- (c) 它的平均总能量是什么？
- (d) 考虑一弱相互作用的系统，系统的每一个粒子都作一维振动而能量由(1)给出。这些粒子的等容摩尔比热是什么？

提示：回答这些问题用不着作任何具体的积分计算。

解：由广义能量均分定理知（参阅10.17题）

$$\bar{\varepsilon}_j = b \xi_j^3 = kT/n$$

由上式可知：

$$\text{若 } \varepsilon_j = ap_j^2, \text{ 则 } \bar{\varepsilon}_j = kT/2$$

$$\text{若 } \varepsilon_j = bq_j^2 \text{ 则 } \bar{\varepsilon}_j = kT/n$$

所以： (a) 这个振子的平均动能是 $kT/2$ ；

(b) 这个振子的平均势能是 $kT/4$;

(c) 它的平均总能量是 $(\frac{1}{2} + \frac{1}{4})kT = \frac{3}{4}kT$;

(d) $U = N_0 \bar{\epsilon} = \frac{3}{4}N_0 kT$

$$\therefore C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{4}N_0 k = \frac{3}{4}R \quad (2)$$

8.55 s 维简谐振子的能量本征值可以写成

$$\epsilon_j = (j + \frac{s}{2})\hbar\omega \quad j = 0, 1, 2, 3, \dots$$

证明，第 j 能级的简并度为 $\frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!}$ ，计算由 N 个这样的振子所组成的系统的内能。

解： s 维简谐振子的能量本征值为

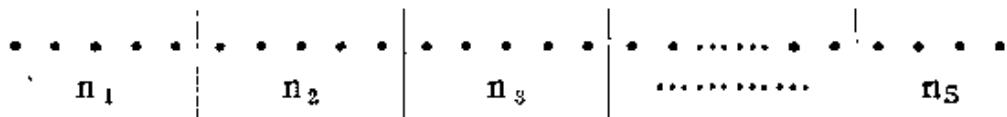
$$\epsilon_{n_1, n_2, \dots, n_s} = (n_1 + \frac{1}{2} + n_2 + \frac{1}{2} + \dots + n_s + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

n_1, n_2, \dots, n_s 均分别取值为 $0, 1, 2, 3 \dots$

令 $j = n_1 + n_2 + \dots + n_s$ ，则有

$$\epsilon_j = (j + s/2)\hbar\omega, \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

能级 ϵ_j 的简并度数，也就是把 j 表示成 s 个正整数之和的方法总数，我们也可以把它考虑为用 $s-1$ 条线来划分 j 个点的方法数。因为共



有 $(j+s-1)!$ 个排列 j 个点和 $s-1$ 条线的不同方法，但其中点子或线的重新排列并不使我们感兴趣，所以不同划分的总

数为 $(j+s-1)!/j!(s-1)!$ 。

一个s维振子的配分函数为

$$\begin{aligned} Z &= \sum_j \frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!} e^{-\beta(j+s/2)\hbar\omega} \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta s \hbar\omega} \sum_j \frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!} e^{-\beta \hbar\omega j} \\ &= \exp\left(-\frac{\beta \hbar\omega s}{2}\right) (1 - e^{-\beta \hbar\omega})^{-s} \end{aligned}$$

(其中我们利用了公式 $(1-x)^{-n} = \sum_j \frac{(j+n-1)!}{j!(n-1)!} x^j$)

$$\therefore \ln Z = s \left[-\frac{1}{2} \beta \hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta \hbar\omega}) \right]$$

$$U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = s N \left[\frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta \hbar\omega) - 1} \right]$$

第九章 玻色统计和费密统计理论

9.1 对于玻色系统，试证明玻耳兹曼关系式

$$S \approx k \ln \Omega \quad (1)$$

式中

$$\ln \Omega = \sum_i [(\omega_i + a_i) \ln (\omega_i + a_i) - a_i \ln a_i - \omega_i \ln \omega_i] \quad (2)$$

解：对于玻色系统，我们已知下列关系式：

$$\bar{N} = \sum_i a_i = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \quad (3)$$

$$U = \sum_i a_i \varepsilon_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \quad (4)$$

$$S = k (\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi) \quad (5)$$

$$= k (\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) \quad (5)'$$

其中 $\ln \Xi$ 是玻色系统的巨配分函数的对数， a_i 是玻色分布：

$$\ln \Xi = -\sum_i \omega_i \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}) \quad (6)$$

$$a_i = \omega_i / (e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1) \quad (7)$$

由(7)式可得

$$e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = \frac{a_i}{a_i + \omega_i}, \quad 1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = \frac{\omega_i}{a_i + \omega_i} \quad (8)$$

$$\text{以及 } \alpha + \beta \varepsilon_i = \ln \frac{a_i + \omega_i}{a_i} \quad (9)$$

将(8)式代入(6)式得

$$\ln \Xi = - \sum_i \omega_i \ln \frac{\omega_i}{a_i + \omega_i} \quad (10)$$

把(10)式、(3)式、(4)式代入(5)式，并利用(9)式，得

$$\begin{aligned} S &= k \left[- \sum_i \omega_i \ln \frac{\omega_i}{a_i + \omega_i} + \sum_i (\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i \right] \\ &= k \left[- \sum_i \omega_i \ln \omega_i + \sum_i \omega_i \ln (a_i + \omega_i) \right. \\ &\quad \left. + \sum_i a_i \ln \frac{a_i + \omega_i}{a_i} \right] \\ &= k \sum_i [(a_i + \omega_i) \ln (a_i + \omega_i) - a_i \ln a_i - \omega_i \ln \omega_i] \\ &= k \ln \Omega \end{aligned}$$

最后一步我们利用了(2)式。

9.2 试证明，对于费密系统，熵可表为

$$S = -k \sum_s [f_s \ln f_s + (1 - f_s) \ln (1 - f_s)]$$

其中 f_s 为量子态 s 上的平均粒子数， \sum_s 为对粒子的所有量子态求和。

提示： $f_s = 1/(e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1)$ ， ε_s 为量子态 s 的能量。巨配分函数的对数可表为：

$$\ln \Xi = \sum_i \omega_i \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i})$$

$$= \sum_s \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}) \quad (1)$$

解：方法一：对于费密系统，已知，

$$\bar{N} = \sum_i a_i = \sum_s f_s \quad (2)$$

$$U = \sum_i a_i \varepsilon_i = \sum_s f_s \varepsilon_s \quad (3)$$

$$S = k \left[\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right] \quad (4)$$

$$= k[\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U] \quad (4)'$$

$$f_s = 1/(e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1) \quad (5)$$

由(5)式可得

$$e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} = (1 - f_s)/f_s$$

$$\text{即 } \alpha + \beta \varepsilon_s = \ln(1 - f_s) - \ln f_s \quad (6)$$

$$\text{及 } 1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s} = 1 + \frac{f_s}{1 - f_s} = \frac{1}{1 - f_s} \quad (7)$$

把(1)、(2)、(3)、(7)式代入(4)式，并利用(6)式，得

$$\begin{aligned} S &= k \left[\sum_s \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}) + \sum_s \alpha f_s + \beta \sum_s \varepsilon_s f_s \right] \\ &= k \sum_s [-\ln(1 - f_s) + (\alpha + \beta \varepsilon_s) f_s] \\ &= k \sum_s [-\ln(1 - f_s) + f_s \ln(1 - f_s) - f_s \ln f_s] \\ &= -k \sum_s [f_s \ln f_s + (1 - f_s) \ln(1 - f_s)] \quad (8) \end{aligned}$$

证明(8)式的另一种方法：

$$\text{对于费密系统, } \Omega = \prod_t \frac{\omega_t!}{a_t!(\omega_t - a_t)!} \quad (64.3)$$

$$\begin{aligned}\therefore \ln \Omega &= \sum_t [\ln \omega_t! - \ln a_t! - \ln(\omega_t - a_t)!] \\&= \sum_t [\omega_t \ln \omega_t - a_t \ln a_t - (\omega_t - a_t) \ln(\omega_t - a_t)] \\&= \sum_t \left[-a_t \ln \frac{a_t}{\omega_t} - (\omega_t - a_t) \ln \frac{\omega_t - a_t}{\omega_t} \right] \\&= - \sum_t \omega_t \left[\frac{a_t}{\omega_t} \ln \frac{a_t}{\omega_t} + \left(1 - \frac{a_t}{\omega_t}\right) \ln \left(1 - \frac{a_t}{\omega_t}\right) \right] \\&= - \sum_s [f_s \ln f_s + (1 - f_s) \ln(1 - f_s)] \\\\therefore S &= k \ln \Omega \\&= -k \sum_s [f_s \ln f_s + (1 - f_s) \ln(1 - f_s)]\end{aligned}$$

9.3 试证明, 对于玻色系统, 熵可表为

$$S = -k \sum_s [f_s \ln f_s - (1 + f_s) \ln(1 + f_s)]$$

其中 f_s 为量子态 s 上的平均粒子数, \sum_s 为对所有量子态求和。

解: 对玻色系统

$$\bar{N} = \sum_t a_t = \sum_s f_s \quad (1)$$

$$U = \sum_t a_t \varepsilon_t = \sum_s \varepsilon_s f_s \quad (2)$$

$$S = k \left[\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right] \quad (3)$$

$$= k(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) \quad (3)'$$

$$\begin{aligned}\ln \Xi &= -\sum_t \omega_t \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_t}) \\ &= -\sum_s \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s})\end{aligned}\quad (4)$$

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} - 1} = \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}}{1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}} \quad (5)$$

由(5)式可得:

$$1 + f_s = 1/(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}) \quad (6)$$

$$\ln(1 + f_s) = -\ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}) \quad (7)$$

及 $\ln f_s = -(\alpha + \beta \varepsilon_s) - \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s})$

$$= -(\alpha + \beta \varepsilon_s) + \ln(1 + f_s) \quad (8)$$

把(1)、(2)、(4)式代入(3)'式，并利用(7)式和(8)式，得

$$\begin{aligned}S &= k[-\sum_s \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}) + \sum_s (\alpha + \beta \varepsilon_s) f_s] \\ &= -k \sum_s \{-\ln(1 + f_s) + [\ln f_s - \ln(1 + f_s)] f_s\} \\ &= -k \sum_s [f_s \ln f_s - (1 + f_s) \ln(1 + f_s)] \quad (9)\end{aligned}$$

(9)式还可以这样证明，由书p247，(64.4)式：

$$\ln \Omega = \sum_t ((\omega_t + a_t) \ln(\omega_t + a_t) - a_t \ln a_t - \omega_t \ln \omega_t) \quad (10)$$

$$\begin{aligned}S &= k \ln \Omega \\ &= k \sum_t ((\omega_t + a_t) \ln(a_t + \omega_t) - a_t \ln a_t - \omega_t \ln \omega_t) \\ &= k \sum_t \left[(a_t + \omega_t) \ln \frac{a_t + \omega_t}{\omega_t} - a_t \ln \frac{a_t}{\omega_t} \right] \\ &= k \sum_t \left[\omega_t \left(\frac{a_t}{\omega_t} + 1 \right) \ln \left(1 + \frac{a_t}{\omega_t} \right) - \omega_t \left(\frac{a_t}{\omega_t} \right) \ln \frac{a_t}{\omega_t} \right]\end{aligned}$$

$$= -k \sum_s [f_s \ln f_s - (1 + f_s) \ln (1 + f_s)] \quad (11)$$

在最后一步我们利用了按能级指标 ℓ 求和与按量子态指标 s 求和的关系 $\sum_{\ell} \omega_{\ell} \cdots = \sum_s \cdots$

9.4 根据公式 $p = - \sum a_{\ell} \frac{\partial \varepsilon_{\ell}}{\partial V}$ 证明，光子气体的压力

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V}.$$

提示：光子的能量 $\varepsilon_{\ell} = \hbar \omega = \hbar c k$

$$= \hbar c \frac{2\pi}{L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$$

解：按提示

$$\varepsilon_{\ell} = \hbar c \frac{2\pi}{L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} = \frac{A}{L} = \frac{A}{V^{1/3}} \quad (1)$$

式中 $A = \hbar c 2\pi (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$, $L = V^{1/3}$

由(1)式，得

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_{\ell}}{\partial V} &= A \left(-\frac{1}{3} \right) V^{-4/3} = -\left(\frac{1}{3} A V^{-1/3} \right) / V \\ &= -\frac{1}{3} \varepsilon_{\ell} / V \end{aligned}$$

$$\therefore p = - \sum_{\ell} \frac{\partial \varepsilon_{\ell}}{\partial V} a_{\ell} = \frac{1}{3V} \sum \varepsilon_{\ell} a_{\ell} = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad (2)$$

式中 $U = \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell} a_{\ell}$ 是光子气体的内能。

(2) 式说明，平衡辐射的压强等于辐射能量密度的三分之一。

9.5⁷由热力学公式

$$S = \int \frac{C_v}{T} dT$$

及光子气体的热容量 $C_v = (\partial U / \partial T)_v$, 求光子气体的熵。

解：已知光子气体的内能为

$$U = \frac{\pi^2 k^4}{15 C_v^3 h^3} V T^4 = a T^4 V, \quad (a = \frac{\pi^2 k^4}{15 C_v^3 h^3})$$

$$\therefore C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 4a T^3 V$$

$$\therefore S = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT = \int_0^T 4a V T^2 dT = \frac{4}{3} a V T^3$$

9.6 计算温度为T时，在体积V内光子气体的平均总光子数 \bar{N} 。

解：已知在体积为V的空室内，在圆频率 ω 到 $\omega + d\omega$ 内的平均光子数为

$$d\bar{N}_\omega = \frac{V}{\pi^2 C_v^3} \omega^2 d\omega \frac{1}{e^{h\omega/kT} - 1} \quad (1)$$

所以在空室V内的平均光子总数（包括一切频率的光子）为

$$\bar{N} = \int_0^\infty d\bar{N}_\omega = \frac{V}{\pi^2 C_v^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{h\omega/kT} - 1}$$

令 $\frac{h\omega}{kT} = x$, $d\omega = \frac{kT}{h} dx$, 得

$$\bar{N} = \frac{V}{\pi^2 C^3} \cdot \left(\frac{kT}{h} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (2)$$

由书 p363 的 (4.4) 式知

$$\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2 \times 1.202 = 2.404$$

$$\therefore \bar{N} = 2.404 \frac{k^3}{\pi^2 C^3 h^3} T^3 V \quad (3)$$

由 (3) 式可见，空腔内的光子气体的平均总光子数 \bar{N} 与 T^3 成正比，即随温度的升高而很快增加。

9.7 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 。

提示：积分

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx &= \left[\frac{x^3}{3} - x \ln(1 - e^{-x}) \right]_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \\ &= -\frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = -\frac{1}{3} \times 6 \times \frac{\pi^4}{90} = -\frac{\pi^4}{45} \end{aligned}$$

解：对于光子气体来说， $\alpha = 0$ ，及 $\varepsilon = \hbar\omega$ ，所以巨配分函数的对数是

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= - \sum_i \omega_i \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) = - \sum_s \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_s}) \\ &= - \sum_s \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_s}) \quad (1) \end{aligned}$$

今知频率在 $\omega - \omega + d\omega$ 内的光子量子态数为

$$g(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 C^3} \omega^2 d\omega \quad (2)$$

所以

$$\begin{aligned}
 \ln \Xi &= -\sum_i \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) \\
 &= -\int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) g(\omega) d\omega \\
 &= -\int_0^\infty \frac{V}{\pi^2 C^3} \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega \\
 &\quad \left(\text{令 } x = \beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{kT} \right) \\
 &= -\frac{V}{\pi^2 C^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \\
 &= -\frac{V}{\pi^2 C^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \left(-\frac{\pi^4}{45} \right) = \frac{\pi^2}{45} \frac{V}{C^3 \hbar^3} \frac{1}{\beta^3} \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = -\frac{\pi^2}{45} \frac{V}{C^3 \hbar^3} (-3) \frac{1}{\beta^4} \\
 &= \frac{\pi^2 (kT)^4}{15 C^3 \hbar^3} V = a T^4 V \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{1}{\beta} \frac{\pi^2}{45 C^3 \hbar^3} \cdot \frac{1}{\beta^3} \\
 &= \frac{1}{3V} \left(\frac{\pi^2 k^4}{15 C^3 \hbar^3} V T^4 \right) = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad (5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S &= k \left[\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right] = k \left[\ln \Xi + \beta U \right] \\
 &= k \left[\frac{\pi^2 V}{45 C^3 \hbar^3} (kT)^3 + \frac{\pi^2 V}{15 C^3 \hbar^3} (kT)^3 \right] \\
 &= \frac{4}{45} \frac{\pi^2 k^4}{C^3 \hbar^3} V T^3 = \frac{4}{3} a T^3 V \quad (6)
 \end{aligned}$$

9.8 试证明空腔辐射的辐射通量密度 J_u 为

$$J_u = \frac{\pi^2 k^4 T^4}{60 h^3 C^2}$$

提示：计算单位时间内碰到单位面积器壁上的光子所携带的能量。

解：在单位体积内，频率在 $\omega - \omega + d\omega$ 内的光子数为

$$d\bar{N}_\omega = \frac{1}{\pi^2 C^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{h\omega/kT} - 1} \quad (1)$$

这些光子向各个方向飞行的机会是均等的，飞向立体角元 $d\Omega$ 内的几率是

$$\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi \quad (2)$$

在 dt 时间内能以确定方向 (θ, φ) 碰到单位面积器壁（或通过假想的单位面元）的光子，必须位于图示的柱体内，此柱体的体积是 $Cd\cos\theta \times 1$ ，在此柱体内的频率在 $\omega - \omega + d\omega$ 范围的光子数是

$$Cd\cos\theta \times d\bar{N}_\omega$$

其中以确定方向 (θ, φ) 飞行的光子数是

$$Cd\cos\theta \times d\bar{N}_\omega \times \sin\theta d\theta d\varphi / 4\pi \quad (3)$$

这些光子所带的能量都是 $h\omega$ ，所以单位时间内 ($dt = 1$)，上述这些光子碰到单位面积器壁（或穿过假想的单位面元）所携带的能量是

$$\frac{1}{\pi^2 C^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{h\omega/kT} - 1} \times \frac{1}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi \times C \cos\theta \times h\omega \quad (4)$$

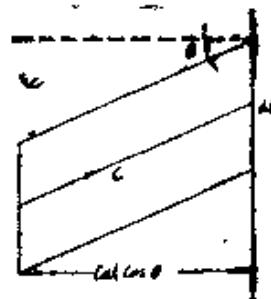


图9.8

上式对一切频率(ω 从 $0 \rightarrow \infty$)和一切可能方向(φ 从 $0 \rightarrow 2\pi$, θ 从 $0 \rightarrow \frac{\pi}{2}$)积分, 即得辐射通量密度J_u为

$$\begin{aligned}
 J_u &= -\frac{\hbar}{4\pi^3 C^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^\infty -\frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \\
 &= -\frac{\hbar}{4\pi^3 C^2} \times 2\pi \times \frac{1}{2} \times \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \times \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x-1} \\
 &= -\frac{\hbar}{4\pi^3 C^2} \times 2\pi \times \frac{1}{2} \times \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \times \frac{\pi^4}{15} \\
 &= \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 C^2} T^4 = \sigma T^4
 \end{aligned} \tag{5}$$

其中 $\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 C^2} = \frac{1}{4} aC$,

9.9 将固体中原子的热运动看作声子气体。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($T \ll \theta_D$)下的表达式, 从而求内能和熵。

解: 已知在 ω 到 $\omega + d\omega$ 的范围内, 声子的量子态数为

$$g(\omega) d\omega = B \omega^2 d\omega \tag{1}$$

设声子的最大圆频率为 ω_D , 则由

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = B \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N, \text{ 得}$$

$$\omega_D^3 = \frac{9N}{B}, B = 9N/\omega_D^3 \tag{2}$$

由于声子的总数不定, 所以 $\alpha = 0$ 。又声子遵从玻色分布, 所以声子气体的巨配分函数的对数为

$$\begin{aligned}
 \ln \Xi &= - \sum_i \omega_i \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_i}) \\
 &= - \sum_s \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_s}) = - \sum_s \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_s}) \\
 &= - \int_0^{\infty} \left[\ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right] g(\omega) d\omega \\
 &= - B \int_0^{\infty} \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega
 \end{aligned} \tag{3}$$

$$\text{令 } x = \frac{\hbar \omega}{kT} = \beta \hbar \omega, \quad x_D = \frac{\hbar \omega_D}{kT} = \beta \hbar \omega_D \tag{4}$$

$$\text{则 } \ln \Xi = - B \left(\frac{1}{\beta \hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \tag{5}$$

(i) 在低温情况下, $x_D = \frac{\hbar \omega_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T} \gg 1$, $\theta_D = \left(\frac{\hbar \omega_D}{k} \right)$

可把(5)式的积分上限取为 ∞ (x 很大时, 被积函数值很小)

$$\begin{aligned}
 \therefore \ln \Xi &= - B \left(\frac{1}{\beta \hbar} \right)^3 \int_0^{\infty} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \\
 &= - B \left(\frac{1}{\beta \hbar} \right)^3 \left(\frac{\pi^4}{45} \right) = - \frac{B}{45} \frac{\pi^4}{(\hbar)^3} \left(\frac{1}{\beta} \right)^3
 \end{aligned} \tag{6}$$

(见9.7题提示)

$$U \approx - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{B \pi^4 k^4 T^4}{15 \hbar^3} \tag{7}$$

把 $B = \frac{9N}{\omega_D^3} = \frac{9N\hbar^3}{k^3 \theta_D^3}$ 代入上式, 得

$$U = 3Nk \frac{\pi^4 T^4}{5 \theta_D^3} \tag{7}'$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -\frac{12}{5} N k \frac{\pi^4 T^3}{\theta_D^3} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} S &= \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = \frac{12}{5} N k \frac{\pi^4}{\theta_D^3} \int_0^T T^2 dT \\ &= \frac{4}{5} \pi^4 N k \frac{T^3}{\theta_D^3} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\text{或 } S = k(\ln \Xi + \beta U)$$

$$\begin{aligned} &= k \left[\frac{B}{45} \frac{\pi^4}{\hbar^3} \left(\frac{1}{\beta} \right)^3 + \frac{3B}{45} \frac{\pi^4}{\hbar^3} \left(\frac{1}{\beta} \right)^3 \right] \\ &= \frac{4B}{45} k \frac{\pi^4}{\hbar^3} \left(\frac{1}{\beta} \right)^3 = \frac{4\pi^4}{5} N k \frac{T^3}{\theta_D^3} \end{aligned} \quad (9)'$$

(ii) 在高温情况下, $x_D = \theta_D/T \ll 1$, $e^x \approx 1 + x$,

由(5)式, 通过分部积分, 得

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= -3N \ln(1 - e^{-x_D}) + \frac{3N}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &\approx -3N \ln(1 - e^{-x_D}) + \frac{3N}{x_D^3} \int_0^{x_D} x^2 dx \\ &= -3N \ln(1 - e^{-x_D}) + N \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \\ &= 3N \frac{\hbar \omega_D}{\beta \hbar \omega_D - 1} \approx 3N \frac{\hbar \omega_D}{\beta \hbar \omega_D} = 3NkT \end{aligned} \quad (11)$$

$$S = k \left[\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right] =$$

$$\begin{aligned}
&= -3Nk \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_D}) + Nk + k\beta \frac{3N}{\beta} \\
&\approx -3Nk \ln(\beta\hbar\omega_D) + 4Nk \\
&= 3Nk \ln \frac{T}{\theta_D} + 4Nk \tag{12}
\end{aligned}$$

9.10 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，这种准粒子的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，准粒子的动量在 p 到 $p + dp$ 范围内的量子态数为 $4\pi V p^2 dp / h^3$

波矢在 k 到 $k + dk$ 范围内的量子态数为

$$\frac{4\pi V}{(2\pi)^3} k^2 dk$$

用色散关系 $\omega = Ak^2$ 代入上式，得频率在 ω 到 $\omega + d\omega$ 范围内的量子态数为

$$g(\omega) d\omega = B\omega^{1/2} d\omega \quad (\omega \leq \omega_c) \tag{1}$$

式中 B 是一常数， ω_c 是最高频率

按玻色分布，（由于准粒子总数不守恒，所以 $\alpha = 0$ ），每一量子态中的平均粒子数为

$$f = 1 / (e^{\beta\hbar\omega} - 1) \tag{2}$$

$$\therefore U = \int_0^{\omega_c} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} g(\omega) d\omega$$

$$\begin{aligned}
 &= B\hbar \int_0^{\omega_C} \frac{\omega^{3/2} d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (\text{令 } x = \beta\hbar\omega) \\
 &= B\hbar \left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^{5/2} \int_0^{x_C} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} \quad (\text{在低温下, } x_C \rightarrow \infty) \\
 &\simeq B\hbar \left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} \\
 &= \text{常数} \times \beta^{-5/2} = \text{常数} \times T^{5/2} \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\text{因而 } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \text{常数} \times T^{-3/2} \sim T^{3/2} \quad (4)$$

9.11 试根据公式 $P = - \sum_i \frac{\partial \epsilon_i}{\partial V} a_i$ 证明, 理想玻色气体或

$$\text{费米气体的压力 } P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

$$\text{提示: } \epsilon_i = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right)$$

解: 按提示:

$$\epsilon_i = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right) = A \cdot \frac{1}{L^2} = A \cdot V^{-2/3}$$

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial V} = -\frac{2}{3} A \cdot V^{-5/3} = -\frac{2}{3} \left(A \cdot V^{-2/3} \right) / V = -\frac{2\epsilon_i}{3V}$$

$$\therefore P = - \sum_i a_i \frac{\partial \epsilon_i}{\partial V} = \sum_i a_i \epsilon_i \cdot \frac{2}{3V} = -\frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

式中 $U = \sum_i a_i \epsilon_i$ 为气体的内能。

9.12 由热力学公式

$$S = \int \frac{C_V}{T} dT$$

及低温下电子气体的热容量，求电子气体的熵。

解：已知在低温下电子气体的热容量为

$$C_V = Nk \cdot \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)$$

$$\therefore S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = Nk \cdot \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k}{\mu_0} \right) \int_0^T dT = Nk \cdot \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{kT}{\mu_0}$$

按上面的结果，在 $T \rightarrow 0$ 时，我们有 $S \rightarrow 0$ ，这与热力学第三定律的要求相符合。

9.13 试求在绝对零度下电子气体中的电子平均速率 v 。

解：已知电子气体在 $T = 0$ 开时分布函数是

$$\begin{cases} f = 1, & \varepsilon \leq \mu_0 \\ f = 0, & \varepsilon > \mu_0 \end{cases} \quad (1)$$

即在 $T = 0$ 开时，在 $\varepsilon < \mu_0$ 的每一个量子态上，平均电子数为 1；在 $\varepsilon > \mu_0$ 的量子态上，平均电子数为零。 μ_0 称为费米能量，相应的动量 $p_0 = (2m\mu_0)^{1/2}$ 称为费米动量。费米动量 p_0 也就是在 $T = 0$ 开时电子气体中的电子所能具有的最大动量。

我们已知在体积 V 中，动量在 $p-p+dp$ 内的量子态数为

$$8\pi V p^2 dp / h^3 \quad (2)$$

考虑到 $T = 0$ 开时的分布函数 (1)，(2) 式也就是动量在在 $p-p+dp$ 内的电子数 ($p \leq p_0$)。所以

$$N = \int_0^{p_0} \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp = \frac{8\pi V}{3h^3} p_0^3 \quad (3)$$

$T = 0$ 开时，电子的平均动量 \bar{p} 是

$$\begin{aligned}\bar{p} &= \frac{1}{N} \int_0^{p_0} p \cdot \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp = \frac{1}{N} \cdot \frac{8\pi V}{h^3} \cdot \frac{1}{4} p_0^4 \\ &= \frac{3}{4} p_0\end{aligned}\quad (4)$$

所以 $T = 0$ 开时，电子气体的平均速率

$$\bar{v} = \bar{p}/m = 3p_0/4m \quad (5)$$

另一证明方法见下题。

9.14 试证明，在绝对零度下，自由电子的碰撞数可表为

$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$ ，其中 $n = \frac{N}{V}$ 是电子的数密度， \bar{v} 是电子的平均速率。

解：单位体积中，速度在 $v_x - v_x + dv_x, v_y - v_y + dv_y,$
 $v_z - v_z + dv_z$ 范围内的量子态数为

$$2m^3 dv_x dv_y dv_z / h^3$$

由 $T = 0$ 开时的电子的分布函数

$$f = \begin{cases} 1 & \text{当 } p \leq p_0 \\ 0 & \text{当 } p > p_0 \end{cases} \quad (p_0 \text{ 为费米动量})$$

知， $T = 0$ 开时，单位体积中速度在 $v_x - v_x + dv_x, v_y - v_y + dv_y,$
 $v_z - v_z + dv_z$ 范围内的电子数为 ($p \leq p_0$)

$$2m^3 dv_x dv_y dv_z / h^3 \quad (1)$$

按书 p222 (59.16) 式，单位时间内，在上述速度范围内的电子与单位器壁面积的碰撞数是

$$d\Gamma = \frac{2m^3 dv_x dv_y dv_z}{h^3} v_x =$$

$$= -\frac{2m^3}{h^3} v^3 \sin\theta d\theta d\varphi dv \cos\theta \quad (2)$$

将上式对v从0→p₀/m, θ从0→π/2, φ从0→2π积分, 得

$$\begin{aligned}\Gamma &= \int_0^{p_0/m} v^3 dv \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \times 2m^3/h^3 \\ &= -\frac{2m^3}{h^3} \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{p_0}{m}\right)^4 \cdot \frac{1}{2} \cdot 2\pi\end{aligned}\quad (3)$$

另一方面, T = 0时, 电子的平均速率为

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \frac{1}{n} \int_0^{p_0/m} v \frac{2m^3 dv_x dv_y dv_z}{h^3} \\ &= \frac{1}{n} \cdot \frac{2m^3}{h^3} \cdot 4\pi \int_0^{p_0/m} v^3 dv \\ &= \frac{1}{n} \cdot \frac{2m^3}{h^3} \cdot 4\pi \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{p_0}{m}\right)^4\end{aligned}\quad (4)$$

比较(3)式和(4)式, 即得

$$\Gamma = n\bar{v}/4 \quad (5)$$

另外, 由(1)式可以求得单位体积内的电子数n为

$$n = \int_0^{p_0/m} \frac{2m^3 4\pi v^2 dv}{h^3} = \frac{8\pi m^3}{h^3} \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{p_0}{m}\right)^3 \quad (6)$$

把(6)式代入(4)式, 得

$$\bar{v} = \frac{3p_0}{4m} \quad (7)$$

9.15 试求在低温下金属中自由电子气体的巨配分函数的对数, 从而求电子气体的压力, 内能和熵。

提示：积分

$$\begin{aligned}
 & \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln(1 + e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) d\varepsilon \\
 &= \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln(1 + e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) \Big|_0^\infty + \\
 & - \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}(-\beta)}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}+1} d\varepsilon \\
 &= -\frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}(-\beta)}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}+1} d\varepsilon
 \end{aligned}$$

解：对于金属中的自由电子气体，在能量范围 $\varepsilon - z + dz$ 中的量子态数为

$$g(\varepsilon)dz = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} dz \approx B \varepsilon^{-1/2} dz \quad (1)$$

$$\text{式中 } B = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2}.$$

所以巨配分函数的对数为

$$\begin{aligned}
 \ln \Xi &= \sum \ln(1 + e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) \\
 &= \int_0^\infty g(\varepsilon) dz \ln(1 + e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) \\
 &= B \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln(1 + e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) dz \quad (\text{按提示}) \\
 &= B \cdot \frac{2\beta}{3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}+1} d\varepsilon \quad (2)
 \end{aligned}$$

利用积分公式：

$$1 = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}+1} = \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \eta'(\mu) + \dots \quad (3)$$

$$\text{得 } \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}+1} = -\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{3\pi^2}{12} (kT)^2 \mu^{1/2} + \dots \quad (4)$$

把上式代入(2)式得

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= B - \frac{2\beta}{3} \left[\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3}{2} \mu^{1/2} \right] \\ &= \frac{16\pi V}{15h^3} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} (-\alpha)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{1}{\alpha^2} \right) \right] \quad (5) \\ \therefore U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \\ &= \frac{16\pi V}{15h^3} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \left(\frac{3}{2\beta} \right) (-\alpha)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{1}{\alpha^2} \right) \right] \\ &= \frac{3}{2\beta} \ln \Xi = \frac{3}{2} kT \ln \Xi \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{16\pi}{15h^3} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} (-\alpha)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{1}{\alpha^2} \right) \right] \\ &= \frac{1}{\beta V} \frac{16\pi V}{15h^3} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} (-\alpha)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{1}{\alpha^2} \right) \right] \\ &= \frac{1}{\beta V} \ln \Xi = \frac{kT}{V} \ln \Xi \end{aligned} \quad (7)$$

由(7)式和(6)式可得

$$pV = \frac{2}{3} U = kT \ln \Xi \quad (8)$$

$$\begin{aligned}
 S &= k \left[\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right] \\
 &= k \left[\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \frac{3}{2} \ln \Xi \right] \\
 &= k \left[\frac{5}{2} \ln \Xi + \alpha \bar{N} \right]
 \end{aligned} \tag{9}$$

其中 \bar{N} 由下式给出：

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{8\pi V}{3h^3} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} (-\alpha)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right) \tag{10}$$

由 (10) 式可得 α 的第一级近似为

$$-\alpha = \frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{3\bar{N}}{\pi V} \right)^{2/3} = \frac{\mu_0}{kT} \tag{11}$$

$$\text{式中 } \mu_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3\bar{N}}{\pi V} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{\bar{N}}{V} \right)^{2/3} \tag{12}$$

为电子气体的化学势。由 (10) 式可求出 α 的第二级近似为

$$-\alpha = \frac{\mu_0}{kT} - \frac{\pi^2}{12} \frac{kT}{\mu_0} \tag{13}$$

用 (10) 式除 (5) 式，再用 (13) 式可得

$$\begin{aligned}
 \ln \Xi &= \frac{2\bar{N}}{5} + \frac{\mu_0}{kT} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \\
 &= \frac{2\bar{N}\mu_0}{5kT} + \frac{\pi^2}{6} \bar{N} \frac{kT}{\mu_0}
 \end{aligned} \tag{14}$$

代入 (6) 式，得

$$U = \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

$$= \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 + \frac{\pi^2}{4} \frac{\bar{N} k^2 T^2}{\mu_0} \quad (15)$$

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{kT}{V} \ln \Xi = \frac{2 \bar{N} \mu_0}{5V} + \frac{\pi^2}{6} \frac{\bar{N} k^2 T^2}{V \mu_0} \quad (16)$$

$$S = \bar{N} k \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu_0} \quad (17)$$

其中 (15) 式与书 p275 (69.18) 式相一致。 (17) 式与第 9.12 题所给出的结果一致。

(以下为补充题)

9.16 讨论由 N 个近独立粒子所组成的系统。这些粒子分别遵从玻色统计和费密统计。假定我们把单粒子量子态分成群，其中每一群包含有能量相近的量子态。设第 j 群的能量为 ε_j ，而包含在其中的量子态数为 ω_j 。整个系统的一个状态可以用每一群中的粒子数 a_j 的值来确定，即由分布数 $\langle a_j \rangle$ 来确定。已知分布 $\langle a_j \rangle$ 的热力学权重（对应的微观态数）为

$$\Omega \langle a_j \rangle = \prod_j \frac{(a_j + \omega_j - 1)!}{a_j! (\omega_j - 1)!} = \prod_j \Omega_j \quad (B - E) \quad (1)$$

$$\Omega \langle a_j \rangle = \prod_j \frac{\omega_j!}{a_j! (\omega_j - a_j)!} = \prod_j \Omega_j \quad (F - D) \quad (2)$$

设整个系统和温度为 T 的热源相接触而达到平衡，试由系统的自由能 F 为极小的条件求出最可几分布数 $\langle a_j^* \rangle$ ，并由此导出玻色分布和费密分布。

解：量子态群：1, 2, …, j , …
 粒子能量： $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_j, \dots$
 群中量子态数： $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_j, \dots$ (3)
 分布数： $a_1, a_2, \dots, a_j, \dots$

显然分布 $\{a_i\}$ 应满足的条件是

$$\sum_i a_i = N \quad (4)$$

式中求和遍及所有的状态群。在由分布 $\{a_i\}$ 所确定的状态下，系统的能量是

$$E = \sum_j a_j \epsilon_j \quad (5)$$

按玻耳兹曼关系式，这一状态的熵是

$$S = k \ln \Omega \quad (6)$$

系统的自由能是

$$\begin{aligned} F &= E - TS = \sum_i a_i \epsilon_i - T k \ln \Omega \\ &= \sum_i a_i \epsilon_i - k T \ln (\prod_i \Omega_i) = \sum_i [a_i \epsilon_i - k T \ln \Omega_i] \end{aligned} \quad (7)$$

现在，在限制条件(4)下，由F的极小值来定出最可几分布 $\{a_i^*\}$ 。按拉氏未定乘子法，由

$$\delta[F\{a_i\} + \alpha' N] = 0$$

$$\text{得 } \epsilon_i - k T \frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial a_i} + \alpha' = 0$$

$$\text{或 } \frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial a_i} = \frac{\epsilon_i}{k T} + \frac{\alpha'}{k T} = \beta \epsilon_i + \alpha \quad (8)$$

式中 $\alpha = \alpha' / k T, \beta = 1 / k T$

由(1)式及(2)式

$$\Omega_i (B-E) = \frac{(a_i + \omega_i - 1)!}{a_i! (\omega_i - 1)!} \text{ 及 } \Omega_j (F-D) = \frac{\omega_i!}{a_i! (\omega_i - a_i)!}$$

利用斯特林公式，得

$$\left. \begin{aligned} \ln \Omega_{j(B-E)} &= -\omega_j \ln \omega_j + (\omega_j + a_j) \ln (\omega_j + a_j) - a_j \ln a_j \\ \ln \Omega_{j(F-D)} &= \omega_j \ln \omega_j - (\omega_j - a_j) \ln (\omega_j - a_j) - a_j \ln a_j \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega_{j(B-E)}}{\partial a_j} &= \ln \frac{\omega_j + a_j}{a_j}, \quad \frac{\partial \ln \Omega_{j(F-D)}}{\partial a_j} = \ln \frac{\omega_j - a_j}{a_j} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

将(10)式代入(8)式，得

$$\begin{aligned} a_j^* &= \omega_j / (e^{\alpha + \beta \omega_j} - 1) & (B-E) \\ a_j^* &= \omega_j / (e^{\alpha + \beta \omega_j} + 1) & (F-D) \end{aligned} \quad (11)$$

显然，处在能量为 ϵ_s 的量子态 s 上的平均粒子数为

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1}, \quad (B-E); \quad f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1}, \quad (F-D) \quad (12)$$

上式即为玻色分布和费密分布。

9.17证明：在黑体辐射腔中每一个光子的平均能量近似地等于 $2.7kT$

解：已知空腔辐射的内能为

$$U = \frac{\pi^2 k^4}{15 C^3 h^3} V T^4 \quad (66.15)$$

又由习题9.6知，在此空腔辐射中的平均光子数为

$$\bar{N} = 2.404 \frac{k^3}{\pi^2 C^3 h^3} T^3 V$$

所以辐射腔内每一个光子的平均能量为

$$\bar{\epsilon} = U / \bar{N} = \frac{\pi^4}{15 \times 2.404} k T \approx 2.71 k T$$

9.18 (i) 试由黑体辐射能量按频率的分布

$$U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 C^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega \quad (1)$$

推求黑体辐射能量按波长的分布，并求与最大辐射能量密度相对应的波长 λ_m 。

(ii) 太阳光的能量谱曲线在波长 4840 Å 处有一极大值。求太阳发射表面的温度。假定太阳表面是一个绝对黑体。

解：(i) 已知 $\omega = 2\pi\nu$, $d\omega = 2\pi d\nu$ (2)

将上式代入 (1) 式，得

$$U(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3 V d\nu}{C^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} \quad (3)$$

考虑到 $\nu = \frac{C}{\lambda}$, $|d\nu| = \left| \frac{Cd\lambda}{\lambda^2} \right|$ 及

$$U(\nu, T) d\nu = U(\lambda, T) d\lambda$$

$$\text{得 } U(\lambda, T) d\lambda = \frac{8\pi hCV}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{hC}{\lambda kT}} - 1}$$

与最大辐射能量密度相对应的波长 λ_m 由

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} U(\lambda, T) = 0$$

决定，即

$$-\frac{5}{\lambda^6} \frac{1}{e^{\frac{hC}{\lambda kT}} - 1} + \frac{hCe^{\frac{hC}{\lambda kT}}}{\lambda^7 kT \left(e^{\frac{hC}{\lambda kT}} - 1 \right)^2} = 0$$

令 $x = \frac{hC}{\lambda_m k T}$, 则得

$$xe^x/(e^x - 1) = 5 \quad (6)$$

此超越方程的解是 $x = 4.96$

$$\begin{aligned} \therefore \lambda_m T &= \frac{hC}{4.96k} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{4.96 \times 1.38 \times 10^{-23}} = \\ &= 2.90 \times 10^{-3} \text{ 米} \cdot \text{开} = 0.290 \times 10^8 \text{ } \text{\AA} \cdot \text{开} \end{aligned} \quad (7)$$

(7) 式即是维恩位移定律。

(ii) 将太阳的发射表面看成是绝对黑体, 用维恩位移定律可以估算出太阳表面的温度

$$T_{\text{日}} = \frac{0.290 \times 10^8}{4840} \text{ 开} \approx 6000 \text{ 开}$$

说明: 由与 $U(\omega, T)$ 的极大值相对应的 ω_m 转换成的 λ_m , 和此处与 $U(\lambda, T)$ 的极大值相对应的 λ_m , 意义不一样, 所以数值也不一样。请同书(66.16)式(p257)相比较。

9.19 假设极端相对论电子的能量 ε 与 p 有如下关系

$\varepsilon = pC$, 其中 C 为光速, 试计算绝对零度时, 极端相对论的理想电子气体的费密能级和内能。

解: 已知 $T = 0$ 开时

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & \text{当 } \varepsilon > \mu_0 \\ 1 & \text{当 } \varepsilon < \mu_0 \end{cases}$$

又动量在 $p-p+dp$ 范围内的量子态数是

$$2 \times \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} \times V$$

将 $\epsilon = Cp$ 代入上式，得 $\epsilon - \epsilon_0 + d\epsilon$ 范围的量子态数为

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{8\pi V}{h^3 C^3} \epsilon^2 d\epsilon$$

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad N &= \int_0^\infty f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon = \int_0^{\mu_0} g(\epsilon)d\epsilon \\ &= \frac{8\pi V}{C^3 h^3} \int_0^{\mu_0} \epsilon^2 d\epsilon = \frac{8\pi V}{C^3 h^3} \cdot \frac{1}{3} \mu_0^3 \\ \therefore \mu_0 &= \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{1/3} hC \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(ii)} \quad U_0 &= \int_0^\infty f(\epsilon)g(\epsilon) \cdot \epsilon d\epsilon = \int_0^{\mu_0} \epsilon g(\epsilon)d\epsilon \\ &= \frac{8\pi V}{C^3 h^3} \int_0^{\mu_0} \epsilon^3 d\epsilon = \frac{8\pi V}{C^3 h^3} \cdot \frac{1}{4} \mu_0^4 = (3/4)N\mu_0^4 \end{aligned}$$

9.20 某种样品中的电子服从费密分布，其态密度有如下特征

$$\epsilon < 0 \text{ 时, } D(\epsilon) = 0$$

$$\epsilon \geq 0 \text{ 时, } D(\epsilon) = D_0$$

电子总数为 N ，试求

(i) $T = 0$ 开时的化学势 μ_0 ，总能量 U_0 。

(ii) 证明系统的非简并条件为 $T \gg N/D_0 k$ ，

(iii) 证明此系统强烈简并时 $C_v \propto T$ 。

解：(i) 在 $T = 0$ 开时，费米分布为

$$\left. \begin{array}{ll} f(\epsilon) = 0 & \text{当 } \epsilon > \mu_0 \\ f(\epsilon) = 1 & \text{当 } \epsilon < \mu_0 \end{array} \right\} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \therefore N &= \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu_0} D(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \int_0^{\mu_0} D_0 d\varepsilon = D_0 \mu_0 \\ \therefore \mu_0 &= N/D_0. \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} U_0 &= \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu_0} \varepsilon D_0 d\varepsilon = \frac{1}{2} D_0 \mu_0^2 \\ &= \frac{1}{2} N \mu_0 \end{aligned} \quad (3)$$

(ii) 非简并条件是 $e^\alpha \gg 1$ ($\alpha = -\mu/kT$) (4)

现在该系统的化学势由关系式

$$N = D_0 \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (5)$$

确定。当满足非简并条件(4)时, 由(5)式可得

$$\frac{N}{D_0} = \int_0^\infty e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} d\varepsilon = e^{\beta\mu}/\beta \quad (6)$$

$$\text{即 } e^{+\beta\mu} = \beta \left(\frac{N}{D_0} \right) = \frac{N}{D_0 k T}$$

所以非简并条件(4)等价于

$$\frac{N}{D_0 k T} \ll 1, \text{ 或 } T \gg \frac{N}{D_0 k} \quad (7)$$

(iii) 利用积分公式

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} = \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \eta'(\mu) + \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (8)$$

可以算出公式(5)的积分 [$\eta(\varepsilon) = 1, \eta'(\mu) = 0$]

$$N = D_0 \left[\int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \eta'(\mu) + \dots \right] = D_0 \mu (9)$$

同样，利用公式(8)可以算出下面的积分($\eta = \varepsilon$, $\eta'(\mu) = 1$)

$$U = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon D_0 d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} = -D_0 \left[\int_0^{\mu} \varepsilon d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 + \dots \right] = D_0 \left[\frac{\mu^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \right] \quad (10)$$

$\therefore \mu \approx \mu_0$, 所以得

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{3} \pi^2 D_0 k^2 T \propto T \quad (11)$$

9.21 证明极端相对论理想费密气体(假定一电子能量动量关系为 $\varepsilon = Cp$, 自旋为 $\frac{1}{2}$)在低温下的化学势与定容热容量为

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right] \quad (1)$$

$$\text{其中: } \mu_0 = hC \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3}, \quad \left(n = \frac{N}{V} \right) \quad (2)$$

$$C_v \approx N \frac{\pi^2 k^2 T}{\mu_0} \quad (3)$$

解: 由(9.19)题(i)已知, 这种气体在 $T = 0$ 开时的化学势 μ_0 为

$$\mu_0 = hC \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3} = hC \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (2)$$

且能量在 $\varepsilon - \varepsilon + d\varepsilon$ 间的量子态数为

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi V}{h^3 C^3} \varepsilon^2 d\varepsilon = \frac{3N}{\mu_0^3} \varepsilon^2 d\varepsilon \quad (4)$$

$$(i) \quad N = \int_0^\infty f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3N}{\mu_0^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

利用上题公式(8)

$$\text{得} \quad N \approx \frac{N\mu^3}{\mu_0^3} \left[1 + \left(\frac{\pi k T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (5)$$

$$\text{所以} \quad \mu = \mu_0 \left[1 + \left(\frac{\pi k T}{\mu} \right)^2 \right]^{-1/3}$$

上式右方第二项很小，用 μ_0 代替 μ ，并作展开，得

$$\mu \approx \mu_0 \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right] \quad (6)$$

$$(ii) \quad U = \frac{3N}{\mu_0^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (7)$$

利用上题公式(8)，得

$$\begin{aligned} U &= \frac{3N}{\mu_0^3} \left[\frac{1}{4} \mu^4 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 + 3\mu^2 \right] \\ &\approx \frac{3N}{\mu_0^3} \frac{1}{4} \mu^4 \left[1 + 2 \left(\frac{\pi k T}{\mu} \right)^2 \right] \\ &= \frac{3N}{\mu_0^3} \frac{1}{4} \mu_0^4 \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right]^4 \left[1 + 2 \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right] \\ &\approx \frac{3}{4} N \mu_0 \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right] \\ &= \frac{3}{4} N \mu_0 \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\therefore C_v = (\partial U / \partial T)_V = N \pi^2 k^2 T / \mu_0 \quad (9)$$

9.22 求 $T = 0$ 开时，金属中自由电子气体的压强。

解：由9.11题知，理想费密气体的压强 $p = 2U/3V$ ，所以 $T = 0$ 开时，金属中自由电子气体的压强为

$$P_0 = \frac{2}{3} \frac{U_0}{V} \quad (1)$$

式中 U_0 是 $T = 0$ 开时电子气体的总能量，按(69.8)式和(69.6)式

$$U_0 = \frac{3}{5} N \mu_0 = \frac{3}{5} N \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \right] \quad (2)$$

将上式代入(1)式，得

$$P_0 = \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \quad (3)$$

或者由 $F = U - TS$ 知， $T = 0$ 开时，电子气体的自由能为

$$F_0 = U_0 = \frac{3}{5} N \mu_0 = \frac{3}{5} N \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \right]$$

$$P_0 = - \left(\frac{\partial F_0}{\partial V} \right)_T \approx \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}$$

从考虑电子与器壁碰撞入手，也可以求出电子气体的压强。

由9.14题知， $T = 0$ 开时，单位时间内速度在 $v_x - v_x + dv_x$, $v_y - v_y + dv_y$, $v_z - v_z + dv_z$ 内的电子与单位器壁面积的碰撞数为

$$d\Gamma = \frac{2m^3 dv_x dv_y dv_z}{h^3} \cdot v_x$$

每次碰撞，电子动量的改变为 $2mv_x$ ，所以器壁受到的压力是

$$\begin{aligned} P_0 &= \iiint \frac{2m^3 dv_x dv_y dv_z}{h^3} 2mv_x^2 \\ &= \frac{4m^4}{h^3} \int_0^{p_0/h} v^4 dv \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos^2\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} \cdot \frac{h^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \end{aligned}$$

其中利用了 $T = 0$ 时的费密动量(69.7)式 $p_0 = (3\pi^2 n)^{1/3} h$

9.23 求低温理想电子气体的亥姆霍兹自由能，并求状态方程。

解：本题可先求低温理想电子气体的内能U及 C_V ，然后求出S，再由 $F = U - TS$ 及 $P = -(\partial F / \partial V)_T$ ，求出自由能和物态方程。

在§69中，我们已求得低温理想电子气体的内能和热容量为

$$U = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad (69.18)$$

$$\text{及 } C_V = Nk \cdot \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right) \quad (69.19)$$

在习题9.12中，我们已由 $S = \int \frac{C_V}{T} dT$ 求得熵为

$$S = Nk \cdot \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right) \quad (1)$$

$$\therefore F = U - TS = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 - \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad (2)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = P_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad (3)$$

或者，将(69.18)代入 $P = 2U/3V$ ，也得(3)式。

9.24 电子由于自旋而具有磁矩 μ_B ，如果把金属中的导电电子作为自由电子处理，则当把金属放入磁场中时，就可求得由于传导电子的磁矩而引起的磁化强度的表示式。试计算 $T = 0$ 开时这一表示式。

解：当有磁场 B 时，动量为 p 的电子具有能量，

$$\varepsilon \mp \mu_B B = (p^2/2m) \mp \mu_B B \quad (1)$$

式中上面的符号对应于磁矩 μ_B 与磁场 B 平行的情况。下面的符号对应于 μ_B 与 B 反平行的情况。

磁矩平行于 B 与反平行于 B 的电子总数为

$$N_{\pm} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} g(\varepsilon) d\varepsilon f(\varepsilon \mp \mu_B B) \quad (2)$$

式中 $g(\varepsilon) d\varepsilon$ 是在电子能量 ε — $\varepsilon + d\varepsilon$ 间的量子态数

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (3)$$

而 $f(\varepsilon \mp \mu_B B)$ 是费密分布函数，

$$f(\varepsilon \mp \mu_B B) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon \mp \mu_B - \mu)] + 1} \quad (4)$$

由于系统处于平衡之中，这两个分布中的化学势 μ 是相同的。

由于电子自旋的这种排列而使系统的磁化强度为

$$M = \frac{\mu_B}{V} (N_+ - N_-) \quad (5)$$

在 $T = 0$ 开时

$$f(\varepsilon \mp \mu_B B) = \begin{cases} 1 & \text{如果 } \varepsilon \mp \mu_B B < \mu_0 \\ 0 & \text{如果 } \varepsilon \mp \mu_B B > \mu_0 \end{cases} \quad (6)$$

因此(2)式成为

$$\begin{aligned} N_{\pm} &= \frac{1}{2} \int_0^{\mu_0 \pm \mu_B B} g(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} (\mu_0 \pm \mu_B B)^{3/2} \\ &\approx \frac{4\pi V}{3h^3} (2m\mu_0)^{3/2} \left(1 \pm \frac{3\mu_B B}{2\mu_0} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

最后一步的近似是由于 $\mu_B B \ll \mu_0$ 的缘故，($\because \mu_B = 5.8 \times 10^{-5} \text{ eV/特斯拉}$ 而 μ_0 为几个eV量级)，考虑到 $N = N_+ + N_-$ ，我们有

$$\begin{aligned} N_{\pm} &= \frac{1}{2} N \left(1 \pm \frac{3\mu_B B}{2\mu_0} \right) \\ \text{及} \quad M &= \frac{3N\mu_B^2}{2V\mu_0} B \end{aligned} \quad (8)$$

第十章 系综理论

10.1 试用正则分布求单原子分子理想气体的物态方程，内能和熵。

解：对于单原子分子理想气体，其哈密顿函数为

$$H = \sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2) / 2m \quad (1)$$

把上式代入气体配分函数 z

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int e^{-\beta H(p, q)} dq dp \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int \exp\left(-\beta \sum \frac{1}{2m} (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)\right) dq_1 \cdots dq_N dp_1 \cdots dp_N \\ &= \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} \end{aligned} \quad (2)$$

上式也可以这样求得。由 N 个分子组成的理想气体，其配分函数 $z(T, V, N)$ 与单个分子的配分函数 z_1 ，有如下关系：

$$z(T, V, N) = (z_1)^N / N! \quad (3)$$

式中 z_1 为

$$\begin{aligned} z_1 &= \frac{1}{h^3} \int \cdots \int \exp\left(-\frac{\beta}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right) dx dy dz \\ &= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \end{aligned} \quad (4)$$

将(4)式代入(3)式，即得(2)式。
由(2)式得

$$\ln z = N \ln V - \frac{3N}{2} \ln \beta + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + \\ - N \ln N + N \quad (5)$$

因此气体内能，物态方程和熵分别为

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = \frac{3N}{2} \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k T \quad (6)$$

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z = \frac{1}{\beta} \cdot N \frac{1}{V} = \frac{N k T}{V} \quad (7)$$

即 $PV = NkT$

$$S = k \left[\ln z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \right] = k \left(\ln z + \beta U \right) \\ = k \left[N \ln V - \frac{3N}{2} \ln \beta + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right. \\ \left. - N \ln N + N + \frac{3}{2} N \right] \\ = \frac{3}{2} N k \ln T + N k \ln \frac{V}{N} + N k \left(\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right) + 5/2 \right) \quad (8)$$

10.2 空窖辐射可以分解为无穷多个单色平面波的迭加。圆频率为 ω_i 的单色平面波的能级为 $\hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})$ ，其中 $n_i = 0, 1, 2, \dots$ 是标志该单色平面波的量子状态的量子数。由(66.2)式可以证明，在体积为 V 的空窖内，在 $\omega - \omega + d\omega$ 的圆频率范围内，单色平面波数为 $\frac{V}{\pi^2 C^3} \omega^2 d\omega$ 。
试用正则分布导出普朗克公式。

提示：配分函数

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_s \exp(-\beta E_s) = \sum_{\{n_i\}} \exp \left[-\beta \sum \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right] \\
 &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp \left[-\beta \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right] \\
 &= \prod_i \sum_{n_i} \exp \left[-\beta \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right] \\
 &= \prod_i \frac{\exp[-\beta \hbar \omega_i / 2]}{1 - \exp[-\beta \hbar \omega_i]} \quad (1)
 \end{aligned}$$

解：由提示，可以得 $\ln Z$ 为

$$\ln Z = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_i - \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i} \right) \right] \quad (2)$$

内能为

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \sum_i \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i + \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \right] \quad (3)$$

其中和式中的第一项与温度无关，我们略去这一项时，得

$$U = \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \quad (4)$$

由于在 $\omega - \omega + d\omega$ 的频率范围内的单色平面波数是

$$g(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 C^3} \omega^2 d\omega \quad (5)$$

所以 (4) 式可以写成

$$U = \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \int_0^\infty \frac{V}{\pi^2 C^3} \frac{\hbar \omega^3 d\omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \quad (6)$$

其中

$$u(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 C^3} \frac{\hbar \omega^3 d\omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1} \quad (7)$$

就是在体积 V 内，在频率 ω 到 $\omega + d\omega$ 范围辐射场的能量，
(7) 式就是普朗克公式。

10.3 固体中原子的振动可以看成 $3N$ 个简正坐标的谐振动。如果简正坐标的频谱是德拜频谱，试求高温和低温条件下配分函数的对数 $\ln z$ ，从而求内能和熵。

解：按德拜频谱，在 $\omega - \omega + d\omega$ 范围内的振动模数为

$$g(\omega) d\omega = \begin{cases} \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 d\omega & (\text{当 } \omega \leq \omega_D) \\ 0 & (\text{当 } \omega > \omega_D) \end{cases} \quad (1)$$

式中 ω_D 为德拜频率，由公式

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \quad (2)$$

确定，式中 N 是原子数， $3N$ 是自由度数。把每一个简正振动方式作为一个线性振子，则可以把固体看成是 $3N$ 个简谐振子系统。

系统的配分函数是（按上题提示）

$$\begin{aligned} z &= \sum_s e^{-\beta E_s} \\ &= \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-\beta \hbar \omega_i/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 \therefore \ln z &= \sum_{i=1}^{3N} \left[-\frac{\beta \hbar \omega_i}{2} - \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i} \right) \right] \\
 &= -\frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \left[\frac{1}{2} \beta \hbar \omega - \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \right] \\
 &= -\beta U_0 - \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) d\omega \quad (4)
 \end{aligned}$$

式中 $U_0 = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{2}$

(i) 低温情况 $\beta \hbar \omega = \hbar \omega / kT \gg 1$, 可以把(4)式中积分上限取为 ∞ , 即

$$\begin{aligned}
 &\int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \\
 &\approx \int_0^{\infty} \omega^2 \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) d\omega \\
 &= -\frac{1}{3} \left(\frac{1}{\beta \hbar} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = -\frac{1}{3} \left(\frac{1}{\beta \hbar} \right)^3 \frac{\pi^4}{15}
 \end{aligned}$$

(参阅9.7题的提示)

将上面的结果代入(4)式, 得

$$\ln z = -\beta U_0 + \frac{\pi^4}{5} \frac{N}{\omega_D^3 \hbar^3} \cdot \frac{1}{\beta^3} \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
 \therefore U &= -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = U_0 + \frac{3\pi^4 N}{5} \left(\frac{1}{\omega_D \hbar} \right)^3 \cdot \frac{1}{\beta^4} \\
 &= U_0 + \frac{3\pi^4 N k T^4}{5 \theta_D^3} \quad (6)
 \end{aligned}$$

式中 $\theta_D = \hbar\omega_D/k$ 是德拜特征温度。

$$\begin{aligned} S &= k \left[\ln z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \right] \\ &\approx \frac{1}{5} \pi^4 N k \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 + \frac{3}{5} \pi^4 N k \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \\ &= \frac{4}{5} \pi^4 N k \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \end{aligned} \quad (7)$$

(ii) 高温情形: $\beta \hbar \omega_D \ll 1$

$$\therefore \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \approx \ln (\beta \hbar \omega)$$

把上式代入 (4) 式, 得

$$\begin{aligned} \ln z &= -\beta U_0 - \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 \ln (\beta \hbar \omega) d\omega \\ &= -\beta U_0 - \frac{9N}{\omega_D^3} \left[\frac{1}{3} \omega^3 \ln (\beta \hbar \omega) \right]_0^{\omega_D} + \\ &\quad + \frac{9N}{\omega_D^3} \times \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega \times -\frac{\beta \hbar}{\beta \hbar \omega} \\ &= -\beta U_0 - 3N \ln (\beta \hbar \omega_D) + N \end{aligned} \quad (8)$$

所以

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = U_0 + \frac{3N}{\beta} = U_0 + 3NKT \quad (9)$$

$$\begin{aligned} S &= k \left[\ln z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \right] = k \left[\ln z + \beta U \right] \\ &= k \left[-\beta U_0 - 3N \ln (\beta \hbar \omega_D) + N + \beta U_0 + 3N \right] \end{aligned}$$

$$= 3Nk\ln\frac{T}{\theta_D} + 4Nk \quad (10)$$

10.4 固体的结合能 U_0 和德拜特征温度 θ_D 都是体积 V 的函数。利用上题的 $\ln z$ 求低温以及高温条件下固体的物态方程。以符号 γ 表示

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V}$$

试证明，在高温和低温的条件下，固体的物态方程都可表为

$$p = -\frac{dU_0}{dV} + \gamma \frac{U - U_0}{V}$$

解：由上题结果知，在低温条件下

$$\ln z = -\beta U_0 + \frac{N\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad [\text{其中 } \theta_D = \theta_D(V)] \quad (1)$$

$$U = U_0 + \frac{3\pi^4 N k}{5 \theta_D^3} T^4 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \therefore p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln z}{\partial V} = -\frac{dU_0}{dV} - \frac{3\pi^4 N k T^4}{5 \theta_D^3} \cdot \frac{1}{\theta_D} \cdot \frac{\partial \theta_D}{\partial V} \\ &= -\frac{dU_0}{dV} - (U - U_0) \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial V} = -\frac{dU_0}{dV} - \frac{U - U_0}{V} \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\therefore p = -\frac{dU_0}{dV} + \gamma \frac{U - U_0}{V} \quad (4)$$

其中 $\gamma = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V}$

在高温条件下，由上题结果知

$$\ln z = -\beta U_0 - 3N \ln(\theta_D/T) + N \quad (5)$$

$$U = U_0 + 3NkT \quad (6)$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln z}{\partial V} = - \frac{dU_0}{dV} - 3NkT \frac{1}{\theta_D} \frac{\partial \theta_D}{\partial V} \\ &= - \frac{dU_0}{dV} - (U - U_0) \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial V} \\ &= - \frac{dU_0}{dV} - \frac{U - U_0}{V} \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \\ &= - \frac{dU_0}{dV} + \gamma \frac{U - U_0}{V} \end{aligned} \quad (7)$$

10.5 仿照三维固体中的德拜理论，计算长度为L的线性原子链（一维晶格）在高温及低温条件下的内能和热容量。

解：与习题10.3相仿，我们把线形原子链中的原子振动看成N个简正坐标的谐振动，先求高温和低温条件下配分函数的对数 $\ln z$ ，然后再求内能和热容量。

由于
$$z = \prod_{i=1}^N \frac{e^{-\beta \hbar \omega_i / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}}$$

$$\begin{aligned} \therefore \ln z &= - \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_i + \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i} \right) \right] \\ &= - \int_0^{\theta_D} g(\omega) d\omega \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega + \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \right) \end{aligned} \quad (1)$$

配置在长度L上的波的数目，等于 $L/(\lambda/2)$ 。波长介于 λ 和 $\lambda + d\lambda$ 之间的驻波数目，等于

$$g(\lambda) d\lambda = \frac{2L}{\lambda^2} d\lambda$$

忽略掉晶格的不连续性，我们令 $\lambda = \frac{v^0}{\omega} = \frac{2\pi v_0}{\omega}$ ，于是

$$g(\omega)d\omega = \frac{L}{\pi v_0}d\omega, \quad \int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = \frac{L}{\pi v_0} \omega_D = N$$

$$\therefore g(\omega)d\omega = \frac{N}{\omega_D}d\omega$$

$$\begin{aligned} \ln z &= -\beta U_0 - \frac{N}{\omega_D} \int_0^{\omega_D} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega \quad (\text{令 } x = \beta \hbar \omega) \\ &= -\beta U_0 - \frac{N}{\omega_D} \frac{1}{\beta \hbar} \int_0^{x_D} \ln(1 - e^{-x}) dx \end{aligned} \quad (2)$$

在低温下， $x = \beta \hbar \omega$ 较大，

$$\begin{aligned} \therefore \int_0^{x_D} \ln(1 - e^{-x}) dx &\approx \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-x}) dx \\ &= x \ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{x}{e^x - 1} dx \approx -\frac{\pi^2}{6} \end{aligned}$$

将上式代入 (2) 式，得

$$\ln z = -\beta U_0 + \frac{N\pi^2}{6\omega_D \beta \hbar} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \therefore U &= -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = U_0 + \frac{\pi^2 N}{6\omega_D \hbar \beta^2} \\ &= U_0 + \frac{\pi^2 N k}{6\theta_D} T^2 \end{aligned} \quad (4)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{\pi^2}{3} N k \left(\frac{T}{\theta_D} \right) \quad (5)$$

在高温下， $x = \beta \hbar \omega \ll 1$ ， $\ln(1 - e^{-x}) \approx -x$

$$\int_0^{x_D} \ln(1 - e^{-x}) dx \approx \int_0^{x_D} -x dx$$

$$\begin{aligned}
 &= x \ln x \Big|_0^{x_D} - \int_0^{x_D} dx = x_D \ln x_D - x_D \\
 &= \beta \hbar \omega_D \ln(\beta \hbar \omega_D) - \beta \hbar \omega_D \\
 \therefore \ln z &= -\beta U_0 - N \ln(\beta \hbar \omega_D) + N \quad (6) \\
 1 &= -\partial \ln z / \partial \beta = U_0 + NkT \quad (7) \\
 C_v &= Nk \quad (8)
 \end{aligned}$$

10.6 利用 § 75 求得的范氏气体的配分函数，求内能和熵。

解：§ 75 给出的范氏气体的配分函数是

$$z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \cdot Q \quad (75.3)$$

$$Q = V^N \left(1 - \frac{NB}{V} \right) \quad (75.7, 75.10)$$

$$B = -\frac{N}{2} \int f_{12} d\tau_1 = b - \frac{a}{NkT} \quad (75.17)$$

$$\therefore z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} V^N \left(1 - \frac{NB}{V} \right)$$

$$\begin{aligned}
 \ln z &= N \ln V - N \ln N + N - \frac{3N}{2} \ln \beta \\
 &\quad + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + \ln \left[1 - \frac{N(b - \beta a/N)}{V} \right]
 \end{aligned}$$

$$U = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} - \frac{a/V}{1 - (Nb - \beta a)/V} \approx \frac{3}{2} NkT - \frac{a}{V}$$

$$S = k[\ln z + \beta U] = Nk \ln V - Nk \ln N + Nk +$$

$$+ \frac{3}{2} Nk \ln kT + \frac{3Nk}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) +$$

$$+ k \ln \left[1 - \frac{Nb - \beta a}{V} \right] + \frac{3}{2} Nk - \frac{\beta ka}{V}$$

$$\approx \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V - b}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right) \right]$$

其中利用了近似式：

$$-\frac{Nb}{V} \approx Nk \ln \left(1 - \frac{b}{V} \right) = Nk \ln \frac{V - b}{V}$$

10.7 被吸附在液体表面的分子形成一种二维气体。考虑及分子之间的相互作用，试用正则分布证明，二维气体的物态方程可以表为

$$PS = NkT [1 + B/S] \quad (1)$$

$$\text{其中 } B = -\frac{N}{2} \int \left(e^{-\Phi/kT} - 1 \right) 2\pi r dr$$

S为液面的面积， Φ 为两分子间的互作用势。

解：对于二维气体

$$Z = \frac{1}{N! h^{2N}} \int e^{-\beta E} d\mathbf{p} d\mathbf{q}$$

$$= \frac{1}{N! h^{2N}} \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{2N} p_i^2 / 2m} dp_1 \cdots dp_{2N} \times$$

$$\times \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{i < j} \Phi(r_{ij})} d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_{2N}$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^N Q \quad (2)$$

$$\text{其中 } Q = \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{i < j} \Phi(r_{ij})} dS_1 \cdots dS_N \quad (3)$$

引入函数 $f_{ij} = e^{-\Phi(r_{ij})/kT} - 1$, 即

$$e^{-\Phi(r_{ij})/kT} = 1 + f_{ij}$$

$$\text{则 } e^{-\beta \sum_{i < j} \Phi(r_{ij})} \approx 1 + \frac{N^2}{2} f(r_{ij})$$

$$\begin{aligned} \therefore Q &= S^N + \frac{N^2}{2} \int f_{ij} dS_1 \cdots dS_N \\ &= S^N + \frac{N^2}{2} S^{N-1} \int \left(e^{-\Phi/kT} - 1 \right) dS_1 \\ &= S^N \left\{ 1 - \frac{N}{S} \left[-\frac{N}{2} \int \left(e^{-\Phi/kT} - 1 \right) 2\pi r dr \right] \right\} \\ &= S^N \left[1 - \frac{N}{S} B \right] \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{式中 } B = -\frac{N}{2} \int \left(e^{-\Phi/kT} - 1 \right) 2\pi r dr$$

把(4)式代入(2)式得

$$z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^N Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^N S^N \left[1 - \frac{N}{S} B \right] \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \ln z &= \ln \left(\frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^N \right) + N \ln S + \ln \left[1 - \frac{N}{S} B \right] \\ &\approx \ln \left(\frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^N \right) + N \ln S - \frac{N}{S} B \end{aligned} \quad (6)$$

$$\therefore P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln z}{\partial S} = \frac{N}{\beta} \cdot \frac{1}{S} + \frac{1}{\beta} \cdot \frac{N B}{S^2} \quad (7)$$

$$\text{即 } PS = N k T \left(1 + \frac{B}{S} \right) \quad (8)$$

10.8 用巨正则分布导出单原子分子理想气体的物态方程、内能、熵和化学势。

解：对于单原子分子理想气体来说

$$\Xi = \sum_N \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(q, p)} dq dp = \sum_N e^{-\alpha N} z(T, V, N) \quad (1)$$

式中 $z(T, V, N)$ 是由 N 个分子组成的理想气体的正则分布配分函数，由 10.1 题已知

$$z(T, V, N) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \quad (2)$$

把 (2) 式代入 (1)，得

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_N \frac{e^{-\alpha N}}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \cdot V^N \\ &= \sum_N \frac{1}{N!} \left[e^{-\alpha} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \cdot V \right]^N = \exp \left[e^{-\alpha} \cdot V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

$$\therefore \ln \Xi = e^{-\alpha} V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \quad (4)$$

$$\bar{N} = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = e^{-\alpha} \cdot V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} = \ln \Xi \quad (5)$$

$$U = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = e^{-\alpha} \cdot V \cdot \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{3}{2} \right) \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} \bar{N} k T \quad (6)$$

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{1}{V \beta} \left[e^{-\alpha} V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right] = \frac{1}{V \beta} \bar{N}$$

$$\text{所以 } P V = \bar{N} \frac{1}{\beta} = \bar{N} k T \quad (7)$$

$$S = k \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)$$

$$= k \left[\bar{N} + \alpha \bar{N} + \frac{3}{2} \bar{N} \right] = k \bar{N} \left(\frac{5}{2} + \alpha \right) \quad (8)$$

$$\text{由 (5) 式, } e^\alpha = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \quad (9)$$

$$\text{即 } \alpha = \ln \frac{V}{\bar{N}} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \ln T \quad (9')$$

把 (9)' 式代入 (8) 式, 得

$$S = \frac{3}{2} \bar{N} k \ln T + \bar{N} k \ln \frac{V}{\bar{N}} + \bar{N} k \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (10)$$

由 $\mu = -kT\alpha$, 把 (9) 式代入得

$$\mu = -kT \ln \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \quad (11)$$

10.9 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。

解: 按巨正则分布的涨落公式, 粒子数和能量的相对涨落为

$$\frac{\langle N - \bar{N} \rangle^2}{(\bar{N})^2} = - \frac{1}{(\bar{N})^2} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, v} = \frac{kT}{(\bar{N})^2} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, v} \quad (1)$$

$$\frac{\langle E - \bar{E} \rangle^2}{(\bar{E})^2} = \frac{kT^2 C_v}{(\bar{E})^2} + \frac{\langle N - \bar{N} \rangle^2}{(\bar{E})^2} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, v}^2 \quad (2)$$

由上题的结果知, 对于单原子分子理想气体,

$$\bar{N} = e^{-\alpha} V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}, \quad \mu = -kT\alpha, \quad (3)$$

$$U = \bar{E} = \frac{3}{2} \bar{N} kT, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{3}{2} kT \quad (4)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \bar{N} k \quad (5)$$

$$\text{由 (3) 式知, } - \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{T,V} = e^{-\alpha} V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} = \bar{N} \quad (6)$$

把 (6) 式代入 (1) 式, 得

$$\frac{(N - \bar{N})^2}{(\bar{N})^2} = \frac{1}{\bar{N}} \quad (7)$$

把 $\frac{(N - \bar{N})^2}{(\bar{N})^2} = - \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} = \bar{N}$ 及 (4) 式, (5) 式代入 (2) 式, 得:

$$\frac{(E - \bar{E})^2}{(\bar{E})^2} = \frac{5}{3} \frac{1}{\bar{N}} \quad (8)$$

10.10 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 $p_n = e^{-\bar{n}} (\bar{n})^n / n!$ 其中 \bar{n} 为体积 v 内的平均粒子数, $\bar{n} = N(v/V)$ 。上式称为泊松分布。

提示: 将小体积 v 内的分子作为系统, 体积 $V - v$ 中的分子作为热源和粒子源。

解: 按提示, 将体积 v 内的 n 个分子作为系统, 则按巨正

则分布函数，体积 v 内有 n 个分子且其能量为 E_s 的几率是

$$\rho_{n,s} = \frac{1}{\Xi} \exp[-\alpha n - \beta E_s] \quad (1)$$

式中 Ξ 为巨正则配分函数

$$\Xi = \sum_{n,s} \exp[-\alpha n - \beta E_s] \quad (2)$$

若只计及 v 内有 n 个分子而不考虑其能量如何，则其几率为

$$p_n = \sum_s \rho_{n,s} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha n} \sum_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha n} z(T, V, n) \quad (3)$$

$$\text{式中 } z(T, V, n) = \sum_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{n!} z_1^n \quad (4)$$

$z(T, V, n)$ 是由 n 个分子组成的理想气体的正则分布配分函数， z_1 是一个分子的配分函数。将(4)代入(3)得

$$p_n = \frac{1}{\Xi} \frac{(e^{-\alpha} \cdot z_1)^n}{n!} \quad (5)$$

对于单原子分子理想气体来说，由10.8题已知，

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{n,s} e^{-\alpha n - \beta E_s} = \sum_n e^{-\alpha n} z(T, V, n) \\ &= \sum_n e^{-\alpha n} \frac{z_1^n}{n!} = \exp[e^{-\alpha} z_1] \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{又 } \bar{n} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} [\exp[e^{-\alpha} z_1]] = e^{-\alpha} \cdot z_1 \quad (7)$$

把(7)式代入(6)式，得

$$\Xi = e^{\bar{n}} \quad (8)$$

把(7)和(8)式代入(5)式，即得

$$p_n \approx e^{-\bar{n}} \cdot (\bar{n})^n / n! \quad (9)$$

10.11 试证明在玻色分布和费密分布中，能级 ε_i 上粒子数的涨落为

$$\text{玻色分布: } \overline{(a_i - \bar{a}_i)^2} = \bar{a}_i + \frac{(\bar{a}_i)^2}{\omega_i}$$

$$\text{费密分布: } \overline{(a_i - \bar{a}_i)^2} = \bar{a}_i - \frac{(\bar{a}_i)^2}{\omega_i}$$

$$\text{提示: } \overline{(a_i - \bar{a}_i)^2} = kT \frac{\partial \bar{a}_i}{\partial \mu}$$

解：根据书 p311 (78.5) 式知，能级 ε_i 上的平均粒子数 \bar{a}_i 为

$$\bar{a}_i = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s a_i e^{-\alpha N - \beta E_s} = \dots = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_i \quad (1)$$

$$\text{式中 } \Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \prod_i \Xi_i \quad (2)$$

$$\Xi_i = \sum_{a_i} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i} \quad (3)$$

根据平均值的定义：

$$\bar{a}_i = \frac{1}{\Xi_i} \sum_{a_i} a_i e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i} \quad (4)$$

$$\bar{a}_i^2 = \frac{1}{\Xi_i} \sum_{a_i} a_i^2 e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i} \quad (5)$$

由(4)式，得

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{a}_i}{\partial \alpha} &= - \frac{\sum_i a_i^2 e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i}}{\sum_i a_i} - \left(\frac{\sum_i a_i e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i}}{\sum_i a_i} \right)^2 \\ &= - \frac{\bar{a}_i^2}{\bar{a}_i} + (\bar{a}_i)^2 \\ \therefore \quad \overline{(a_i - \bar{a}_i)^2} &= \bar{a}_i^2 - (\bar{a}_i)^2 = - \frac{\partial \bar{a}_i}{\partial \alpha} = kT \frac{\partial \bar{a}_i}{\partial \mu} \quad (6) \end{aligned}$$

对于玻色分布，已知能级 ε_i 上的平均粒子数 \bar{a}_i 为

$$\bar{a}_i = \omega_i / (e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1) \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \therefore \quad (-\partial \bar{a}_i / \partial \alpha) &= \omega_i e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} / (e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1)^2 \\ &= \omega_i (e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1) / (e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1)^2 \\ &+ \omega_i / (e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1)^2 = \bar{a}_i + (\bar{a}_i)^2 / \omega_i \quad (8) \end{aligned}$$

所以对于玻色分布，我们有

$$\overline{(a_i - \bar{a}_i)^2} = - \frac{\partial \bar{a}_i}{\partial \alpha} = \bar{a}_i + \frac{(\bar{a}_i)^2}{\omega_i} \quad (9)$$

对于费密分布，已知能级 ε_i 上的平均粒子数 \bar{a}_i 为

$$\bar{a}_i = \omega_i / (e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \therefore \quad \frac{\partial \bar{a}_i}{\partial \alpha} &= \frac{\omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}}{(e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1)^2} = \frac{\omega_i (e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1 - 1)}{(e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1)^2} \\ &= - \frac{\omega_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1} - \left(- \frac{\omega_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1} \right)^2 \frac{1}{\omega_i} \end{aligned}$$

$$= \bar{a}_t - (\bar{a}_t)^2 \frac{1}{\omega_t}$$

所以对于费密分布我们有

$$\overline{(a_t - \bar{a}_t)^2} = - \frac{\partial \bar{a}_t}{\partial \alpha} = \bar{a}_t - \frac{(\bar{a}_t)^2}{\omega_t} \quad (1)$$

10.12 试由巨正则分布导出玻耳兹曼分布。

解：对于由经典粒子所组成的系统，粒子是可以分辨的（非定域系），巨配分函数要补进一个因子 $\frac{1}{N!}$ ，即

$$\Xi = \sum_N \sum_s \frac{1}{N!} e^{-\alpha N - \beta E_s} \quad (1)$$

当变到按能级分布数求和时，必须引入该分布的统计权重因子

$$\Omega_{M-B} = N! \prod_t \frac{\omega_t^{a_t}}{a_t!} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \Xi &= \sum_{\{a_t\}} \left(\prod_t \frac{\omega_t^{a_t}}{a_t!} \right) e^{-\alpha \sum_t a_t - \beta \sum_t \epsilon_t a_t} \\ &= \sum_{\{a_t\}} \prod_t \frac{[\omega_t e^{-(\alpha + \beta \epsilon_t)}]^{a_t}}{a_t!} = \prod_t \frac{[\omega_t e^{-(\alpha + \beta \epsilon_t)}]^{a_t}}{a_t!} \\ &= \prod_t \exp[\omega_t e^{-(\alpha + \beta \epsilon_t)}] = \prod_t z_t \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{式中 } z_t = \exp[\omega_t e^{-(\alpha + \beta \epsilon_t)}] \quad (4)$$

$$\ln z_t = \omega_t e^{-(\alpha + \beta \epsilon_t)} \quad (5)$$

能级 ε_i 上的平均粒子数为

$$\begin{aligned}\bar{a}_i &= \sum_N \sum_s a_i p_{N,s} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s \frac{a_i}{N!} e^{-\alpha - \beta E_s} \\ &= \sum a_i \frac{\omega_i}{a_i!} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i} \quad / \quad \sum \frac{\omega_i}{a_i!} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i} \\ &= -\frac{1}{z_i} \frac{\partial}{\partial \alpha} z_i = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln z_i\end{aligned}\quad (6)$$

将(5)代入(6)，即得

$$\bar{a}_i = -\frac{\partial \ln z}{\partial \alpha} = \omega_i e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)} \quad (7)$$

(7)式即为待求的玻耳兹曼分布。应当指出的是，在§55中玻耳兹曼分布是作为粒子按能级的最可几分布给出的。由此可见，用巨正则系综求得的平均分布等于最可几分布（见书p206的说明）。

（以下为补充题）

10.13 试对玻耳兹曼分布求出 $(\bar{a}_i - \bar{a}_i)^2$ 。

解：由10.12题可知：（设 $\omega_i = 1$ ）

$$\bar{a}_i = \left[\sum_i a_i \frac{1}{a_i!} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)} \right] / \sum_i \frac{1}{a_i!} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i} \quad \dots \dots (1)$$

同理 \bar{a}_i^2

$$= \left[\sum_i a_i^2 \frac{1}{a_i!} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i} \right] / \left[\sum_i \frac{1}{a_i!} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i} \right] \quad (2)$$

且已知: $\bar{a}_t = e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_t)}$ (3)

由(1)式得:

$$-\frac{\partial \bar{a}_t}{\partial \alpha} = -\bar{a}_t^2 + \left(\frac{\partial \bar{a}_t}{\partial t}\right)^2 \quad (4)$$

由(3)式可得:

$$\frac{\partial \bar{a}_t}{\partial \alpha} = -e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_t)} = -\bar{a}_t \quad (5)$$

把(5)式代入(4)式得:

$$\frac{1}{(\bar{a}_t - \bar{a}_t)^2} = \bar{a}_t^2 - (\bar{a}_t)^2 = -\frac{\partial \bar{a}_t}{\partial \alpha} = \bar{a}_t \quad (6)$$

(请与上题结果相比较。)

10.14 某正则系统(复合系统)由A与B两个子系组成, A,B之间仅有微弱的相互作用, 于是整个系统的能量可写为: $E = E_A + E_B$ 。试证明复合系统的熵具有可加性, 即 $S = S_A + S_B$

解: 设系统A的状态用指标r来表征, 相应的能量用 E_r 来表示。系统B的状态用指标s来表征, 相应的能量用 E_s 来表示。则复合系统的状态可用指标r,s来表征, 相应的能量为

$$E_{r,s} = E_r + E_s \quad (1)$$

于是复合系统的配分函数为

$$\begin{aligned} z &= \sum_{r,s} e^{-\beta E_{r,s}} = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_r + E_s)} \\ &= \left(\sum_r e^{-\beta \bar{E}_r} \right) \cdot \left(\sum_s e^{-\beta \bar{E}_s} \right) = z_A \cdot z_B \end{aligned} \quad (2)$$

复合系统的自由能为

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln z = -kT \ln z_A - kT \ln z_B \\ &= F_A + F_B \end{aligned} \quad (3)$$

复合系统的熵为

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial F_A}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial F_B}{\partial T}\right)_V = S_A + S_B \quad (4)$$

以上结果可以推广到由两个以上的子系所组成的复合系统的情况，只要子系之间的相互作用很微弱就行。

当系统状态可连续变化时，证明方法类似。

10.15 在体积 V 内盛有均匀混合的惰性单原子理想气体，温度为 T 。共有 S 种气体，各种气体的摩尔数分别是 $n_1, \dots, n_2, \dots, n_1, \dots, n_S$ 。

(i) 求出此种混合气体的状态方程式。

(ii) 证明分压定律。

解：如果把每一种单原子理想气体看作是一个子系，则整个气体是由 S 个子系组成的。由于理想气体分子之间的相互作用可以忽略，所以这些子系都是近独立的，整个气体的能量可以表示成各子系能量之和。

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots + E_S \quad (1)$$

由上题的结果可知，整个系统的配分函数是各子系的配分函数的乘积：

$$Z = Z_1 \cdot Z_2 \cdots Z_i \cdots \cdots Z_S \quad (2)$$

整个系统的自由能是各子系的自由能之和：

$$F = F_1 + F_2 + \dots + F_i + \dots + F_S \quad (3)$$

气体的总压强可以表示为：

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial F_i}{\partial V} \right)_T = \sum_{i=1}^s P_i \quad (4)$$

式中 $P_i = -(\partial F_i / \partial V)_T$ 是第 i 种气体对压强的贡献，即第 i 种气体所产生的分压，(4) 式表示分压定律。由于

$$z_i = \frac{1}{N_i!} V^{N_i} \left(\frac{2\pi m_i k T}{h^2} \right)^{3N_i/2}$$

$$F_i = -k T N_i \ln \left[\frac{eV}{N_i} \left(\frac{2\pi m_i k T}{h^2} \right)^{3/2} \right]$$

$$P_i = - \left(\frac{\partial F_i}{\partial V} \right)_T = \frac{N_i k T}{V} = \frac{n_i N_0 k T}{V} \quad (5)$$

式中 N_0 是阿氏常数， N_i 是第 i 种气体的分子数， n_i 是第 i 种气体的摩尔数，将(5) 式代入(4) 式得：

$$PV = \left(\sum_{i=1}^s n_i \right) RT \quad (6)$$

(6) 式就是混合理想气体的物态方程。

10.16 设体系为单元系，由 N 个粒子组成，且外参量只有体积 V ，试证明正则系综的配分函数满足如下关系：

$$N \left(\frac{\partial \ln z}{\partial N} \right)_{T,V} + V \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_{T,N} = \ln z$$

解： $\ln z(T, V, N)$ 是一个广延量。当 x 个近独立的全同体系在温度为 T 时集合在一起组成一个复合系统时，则复合系统的配分函数由单个体系的配分函数的 x 次幂给出。注意到复合系统的粒子数为 xN ，体积为 xV ，则有

$$z(xN, xV, T) = [z(N, V, T)]^x \quad (1)$$

$$\therefore \ln z(xN, xV, T) = x \ln z(N, V, T) \quad (2)$$

把(2)式对x求偏导数得：

$$N \frac{\partial \ln z(xN, xV, T)}{\partial (xN)} + V \frac{\partial \ln z(xN, xV, T)}{\partial (xV)} \\ = \ln z(N, V, T) \quad (3)$$

在上式中令x=1，即得要证结果。

(3)式也是欧拉齐次函数定理的直接结果。因为广延量 $\ln z(N, V, T)$ 是广延变量N, V的一次齐次函数，所以由

欧拉齐次函数定理： $\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = f$ 就直接给出要证明的结果。另一个证明的方法是利用配分函数与自由能F之间的关系： $F = -kT \ln z$

$$\text{由 } dF = -SdT - PdV + \mu dN \text{ 知, } P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N},$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V}$$

$$\therefore P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N, T} \approx kT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V}\right)_{N, T},$$

$$G = N\mu = N\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = -NkT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial N}\right)_{T, V}$$

注意到 $G = F + PV$, 应有

$$-NkT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial N}\right)_{T, V} = -kT \ln z + V kT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V}\right)_{T, N}$$

$$\text{即, } \ln z = N \left(\frac{\partial \ln z}{\partial N}\right)_{T, V} + V \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V}\right)_{T, N}.$$

10.17 试由吉布斯正则分布证明广义能量均分定理

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = kT, \quad \overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = kT$$

并由此证明：能量H中每一平方项的平均值为 $\frac{1}{2}kT$ 。

$$\text{解：(i)} \quad \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{1}{Z} e^{-\beta H} dq dp \quad (1)$$

$$\text{由于 } \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\beta H} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p_i} e^{-\beta H} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \therefore \int_{-\infty}^{\infty} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\beta H} dp_i &= -\frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} p_i \frac{\partial}{\partial p_i} e^{-\beta H} dp_i \\ &= -\frac{1}{\beta} p_i e^{-\beta H} \left[\int_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta H} dp_i \right] = \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta H} dp_i \end{aligned} \quad (3)$$

把(3)式代入(1)式得：

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{Z} \int e^{-\beta H} dq dp = \frac{1}{\beta} = kT \quad (4)$$

可用同样的办法证明， $\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = kT$ 。在证明过程中，我们利用了系统的哈密顿量的这样一个性质，即当 $p_i = \pm\infty$ 时， $H = \infty$ ，及当 $q_i = \pm\infty$ 时 $H = \infty$ 。

(ii) 若 ξ 代表 p_i 或 q_i 中的任何一个，则当H中含有 ξ^2 的平方项时，即若

$$H = a\xi^2 + H' \quad (H' \text{ 中不含 } \xi)$$

$$\text{则} \quad \frac{\partial H}{\partial \xi} = 2a\xi, \quad \xi \frac{\partial H}{\partial \xi} = 2a\xi^2$$

$$\therefore \overline{\xi \frac{\partial H}{\partial \xi}} = \overline{2a\xi^2} = kT, \quad \therefore \overline{a\xi^2} = \frac{1}{2}kT.$$

同理可证，若 H 中含有 ξ 的 n 次方项，即

$$H = a\xi^n + H', \quad (H' \text{ 中不含 } \xi)$$

则 $\frac{\partial H}{\partial \xi} = na\xi^{n-1}$, $\xi \frac{\partial H}{\partial \xi} = na\xi^n$

$$\therefore \overline{\frac{\partial H}{\partial \xi}} = n \overline{a\xi^n} = kT, \quad \text{即有: } \overline{a\xi^n} = \frac{1}{n} kT.$$

10.18 证明，由近独立子组成的玻色系统和费密系统，巨正则配分函数可表示成：

$$\Xi = \prod_i \Xi_i = \prod_i (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i})^{-\omega_i} \quad (\text{玻色系统}) \quad (1)$$

$$\text{和 } \Xi = \prod_i \Xi_i = \prod_i (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i})^{\omega_i} \quad (\text{费密系统}) \quad (2)$$

(1) 式和 (2) 式即书上 p249—252 的 (65.1) 式和 (65.13) 式

解：我们知道，对于近独立子系，巨配分函数可以表示为：(书 p300, (78.3) (78.4))

$$\Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta \varepsilon_s} = \prod_i \Xi_i \quad (3)$$

$$\text{其中 } \Xi_i = \sum_{a_i} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i} \quad (4)$$

式中 \sum 是对能级分布数 a_i 的一切可能值求和，其中 i 是能级指标。

(4) 式也可以改写成对量子态指标 s 求和，即

$$\Xi_s = \sum_{a_s} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_s) a_s} \quad (5)$$

其中 a_s 是第s个量子态中的粒子填充数，我们知道：

$$\begin{aligned} a_s &= 0, 1, 2, 3, \dots, & (\text{玻色系统}) \\ a_s &= 0, 1, & (\text{费密系统}) \end{aligned} \quad (6)$$

所以对于玻色系统：

$$\Xi_s = \sum_{a_s=0}^{\infty} \left[e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_s)} \right]^{a_s} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}} \quad (7)$$

如果能级 ε_i 是 ω_i 重简并的话，则把(7)式代入(3)式时有：

$$\begin{aligned} \Xi &= \prod_i \Xi_i = \prod_i (\Xi_s)^{\omega_i} = \prod_i \left[\frac{1}{1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}} \right]^{\omega_i} \\ &= \prod_i \left[1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \right]^{-\omega_i} \end{aligned} \quad (1)$$

对于费密系统，

$$\Xi_s = \sum_{a_s=0}^1 e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_s)} a_s = 1 + e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_s)} \quad (8)$$

若能级 ε_i 是 ω_i 重简并的话，则把(8)式代入(3)式时得：

$$\Xi = \prod_i \Xi_i = \prod_i (\Xi_s)^{\omega_i} = \prod_i \left[1 + e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)} \right]^{\omega_i} \quad (2)$$

10.19 证明正则系综中系统的熵可以表示为：

$$S = -k \sum_s \rho_s \ln \rho_s \quad (1)$$

$$\text{其中 } \rho_s = \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_s} \quad (2)$$

是正则分布函数。

解：已知，在正则系综中系统的熵可以表示成：

$$S = k \left[\ln z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \right] = k \left[\ln z + \beta U \right] \quad (3)$$

式中 $U = \bar{E} = \sum_s p_s E_s = -\partial \ln z / \partial \beta$ (4)

由 (2) 式得 $\ln p_s = -\ln z - \beta E_s$ (5)

$$\begin{aligned} \therefore -k \sum_s p_s \ln p_s &= -k \sum_s p_s [-\ln z - \beta E_s] \\ &= k \sum_s p_s \ln z + k \beta \sum_s p_s E_s \\ &= k (\ln z + \beta U) = S \end{aligned}$$

10.20 设 p_s 是系统处在能量为 E_s 状态中的几率，定义系统的熵为

$$S = -k \sum_s p_s \ln p_s, \quad (1)$$

(称为广义熵或信息熵)。请证明，在给定系统的平均能量为 $\bar{E} = U$ 的条件下使 S 为极大的 p_s 值，给出吉布斯正则分布函数。

解：现在就是要在限制条件

$$\sum_s p_s = 1 \quad (\text{归一化条件}) \quad (2)$$

及 $\sum_s E_s p_s = U \quad (\text{给定平均能量}) \quad (3)$

下，求 S 的极大值来确定 p_{ss} 。利用拉氏未定乘子法，用 α 和 β 分别乘 (2) 式和 (3) 式，然后令

$$\delta(S/k - \alpha \times 1 - \beta \times U) = 0$$

得 $\ln p_{ss} + 1 + \alpha + \beta E_s = 0 \quad (4)$

$$\text{即 } \rho_s = e^{-(1+\alpha) - \beta E_s} = \frac{1}{z} e^{-\beta E_s} \quad (5)$$

$$\text{其中 } z = \sum_s e^{-\beta E_s} \quad (6)$$

(5) 式为吉布斯正则分布, (6) 式为配分函数。

10.21 最简单的气体分子模型是直径为 σ ($\sigma = 2r_0$) 的刚球, 且假设分子之间没有吸引力, 此模型的定义是:

$$\begin{cases} \Phi(r) = \infty & r \leq \sigma \\ \Phi(r) = 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (1)$$

试求出该种气体的第二维里系数和物态方程。

$$\text{解: 已知 } PV = NkT(1 + B/V) \quad (2)$$

式中第二维里系数 B 是

$$B = -\frac{N}{2} \int f_{12} d\tau_1 = -2\pi N \int_0^\infty (e^{-\Phi(r)/kT} - 1) r^2 dr \quad (3)$$

将(1)式代入上式得:

$$\begin{aligned} B &= -2\pi N \int_0^\sigma (e^{-\Phi(r)/kT} - 1) r^2 dr \\ &\quad - 2\pi N \int_\sigma^\infty (e^{-\Phi(r)/kT} - 1) r^2 dr \\ &= -2\pi N \left[-\frac{1}{3} \sigma^3 + 0 \right] = \frac{2\pi N}{3} \sigma^3 = 4 N \cdot \frac{4\pi}{3} r_0^3 \\ &= 4 N v_0 = b \end{aligned} \quad (4)$$

式中 $v_0 = (4\pi/3)r_0^3$ 是分子的固有体积。

将(4)式代入(2)式, 得:

$$PV = NkT \left[1 + \frac{b}{V} \right] \approx NkT \left[1 - \frac{b}{V} \right]^{-1}$$

$$\text{或 } P(V - b) = NkT \quad (5)$$

将上式与范氏气体方程比较，可知相当于 $a = 0$ 的情况。

10.22 某非理想气体分子具有相互作用势

$$\Phi(r) = \xi \exp(-\alpha r^2)$$

如果 ξ 很小，能把配分函数展开为 ξ 的幂级数。求该气体的状态方程（到 ξ 的量级）。

$$\text{解：已知 } PV = NkT(1 + B/V) \quad (75.11)$$

令 $\Phi(r) = \xi e^{-\alpha r^2} = \xi \Delta$ ，由于 ξ 很小，我们可以把 $e^{-\Phi(r)/kT}$ 展开成 ξ 的幂级数：

$$e^{-\Phi(r)/kT} = e^{-\xi \Delta/kT} \approx 1 - \frac{\xi \Delta}{kT} = 1 - \frac{\xi}{kT} e^{-\alpha r^2}$$

$$\begin{aligned} \therefore B &= -2\pi N \int_0^\infty \left(1 - \frac{\xi}{kT} e^{-\alpha r^2} - 1 \right) r^2 dr \\ &= 2\pi N \frac{\xi}{kT} \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} r^2 dr = \frac{N\xi}{2kT} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

将上式代入 (75.11) 得：

$$PV = NkT \left[1 + \frac{N\xi}{2VkT} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2} \right] \text{ 或}$$

$$P = \frac{NkT}{V} + \left(\frac{N}{V} \right)^2 \frac{1}{2} \xi \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2}$$

10.23 有某种气体，其两个分子之间的作用可表为方

形势阱

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & r < a \\ -u_0 & a < r < b \\ 0 & r > b \end{cases}$$

试计算第二维里系数。

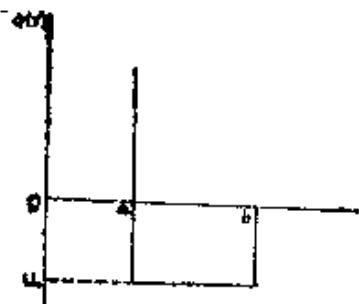


图10.23

解：由(75.14)知

$$\begin{aligned} B &= -2\pi N \int_0^\infty (e^{-\Phi(r)/kT} - 1) r^2 dr \\ &= -2\pi N \left[\int_0^a (e^{-\Phi(r)/kT} - 1) r^2 dr + \right. \\ &\quad \left. + \int_a^b (e^{-\Phi(r)/kT} - 1) r^2 dr + \int_b^\infty (e^{-\Phi(r)/kT} - 1) r^2 dr \right] \\ &= -2\pi N \left[-\frac{a^3}{3} + (e^{u_0/kT} - 1) \frac{(b^3 - a^3)}{3} + 0 \right] \\ &= \frac{2\pi N}{3} (b^3 - e^{u_0/kT} (b^3 - a^3)) \end{aligned}$$

第十一章 非平衡态的统计理论

11.1 设有一个圆柱形容器，半径为R，高为L，以角速度 ω 绕其轴线转动。容器内有一个同轴圆柱体，半径为 $R-\delta$ ($\delta \ll R$)，高为L，用扭丝固定。两圆柱间充有气体。试证明，扭丝所受的力矩G为

$$G = 2\pi R^3 L \cdot \eta \omega / \delta$$

由力矩G可测得气体的粘滞系数 η 。

解：当外园筒以角速度 ω 转动时，带动气体转动，气体再带动内园柱转动（通过气体的内摩擦）。内园柱转动某一角度后与扭丝产生的力矩G达到平衡。

设气体的内摩擦系数为 η ，外园筒内壁处的气体的速度为 $v_1 = \omega R$ ，内园柱壁处的气体速度为 $v_2 = 0$ ，所以园柱与园筒间的气体的速度梯度为

$$\frac{v_1 - v_2}{\delta} = \frac{v_1}{\delta} = \frac{\omega R}{\delta} \quad (1)$$

由于内摩擦，内园柱单位面积上受到的力是，

$$p = \eta \frac{v_1 - v_2}{\delta} = \eta \frac{\omega R}{\delta} \quad (2)$$

内园柱的面积是 $2\pi(R - \delta)L$

故内园柱壁受到的总力为，

$$2\pi(R-\delta)L \times \eta \frac{\omega R}{\delta} \approx 2\pi RL \times \eta \frac{\omega R}{\delta}$$

而扭丝受到的力矩是

$$\begin{aligned} G &= 2\pi RL \times \eta \frac{\omega R}{\delta} \times (R-\delta) \\ &\approx 2\pi RL \times \eta \frac{\omega R}{\delta} R = 2\pi R^2 L \eta \omega / \delta \end{aligned} \quad (3)$$

11.2 设粒子的质量为m，带有电量e，在平衡状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示为

$$\sigma = ne^2 \bar{\tau}_0 / m$$

其中n是粒子数密度， $\bar{\tau}_0$ 是弛豫时间的某种平均值。

解：假设存在一个恒定而均匀的沿Z方向的电场 E_z ，则实验发现，电流密度 j_z 与电场强度 E_z 成正比

$$j_z = \sigma E_z \quad (1)$$

上式称为欧姆定律， σ 为电导率。

由题意可知，粒子在外场中受到的力为 eE_z ，加速度为

$$Z = \frac{eE_z}{m}, (X, Y \text{ 为零}) \text{, 又在达到稳定时 } \frac{\partial f}{\partial t} = 0, \text{ 且 } f$$

与x, y, z无关，把这些条件代入玻耳兹曼方程

$$\begin{aligned} -\frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + \\ + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{得 } \frac{eE_z}{m} \frac{\partial f}{\partial v_z} = - \frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \quad (3)$$

式中 $f^{(0)}$ 是麦克斯韦速度分布律

$$f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] \quad (4)$$

由于电场很弱，速度分布 f 与平衡的 $f^{(0)}$ 偏离很小（即 $\frac{f - f^{(0)}}{f} \ll 1$ ），所以我们可以把 (3) 式左方的 f 用 $f^{(0)}$ 代替，因而由 (3) 式可得

$$f = f^{(0)} - \frac{eE_z}{m} \tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \approx f^{(0)} - \frac{eE_z}{m} \tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \quad (5)$$

将 f 代入电流密度公式

$$\begin{aligned} j_z &= \iiint e v_z f d v_x d v_y d v_z \\ &= \iiint e v_z \left[f^{(0)} - \tau_0 \frac{eE_z}{m} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \right] d v_x d v_y d v_z \\ &= - \iiint e v_z \left(\tau_0 \frac{eE_z}{m} \right) \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} d v_x d v_y d v_z \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{又 } \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m v_z^2}{2kT} \right] \left(- \frac{m}{kT} v_z \right) \\ &= f^{(0)} \left(- \frac{m}{kT} v_z \right) \quad (7) \end{aligned}$$

将上式代入 (6) 式，得

$$j_z = \frac{e^2 E_z \tau_0}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 f^{(0)} d v_x d v_y d v_z \times \frac{m}{kT}$$

$$= \frac{e^2 E_z \bar{\tau}_0}{m} \times n \bar{v_z^2} \times \frac{m}{kT} \quad (8)$$

由于 $\bar{v^2} = \frac{3kT}{m}$, $\therefore \bar{v_z^2} = \frac{1}{3} \bar{v^2} = \frac{kT}{m}$

所以 $j_z = \frac{e^2 n \bar{\tau}_0}{m} E_z \quad (9)$

将(9)式和(1)式相比较, 即得电导率 σ 为

$$\sigma = ne^2 \bar{\tau}_0 / m \quad (10)$$

在(8)式中, 我们已把 $\bar{\tau}_0$ 取出积分号外, 这意味 $\bar{\tau}_0$ 是数豫时间 τ_0 的某种平均值。

11.3 试根据H函数的定义

$$H = \iint f \ln f d\tau d\omega$$

证明, 在平衡状态下单原子分子理想气体的H为

$$H = N \left[\ln n + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi kT} - \frac{3}{2} \right]$$

将这个结果与单原子分子理想气体的熵(58.7)式比较,
证明

$$S = -kH + Nk \left[1 + \left(\frac{m}{h} \right)^3 \right]$$

说明: 按(58.7)式, 单原子分子理想气体的熵为

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left\{ \frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right\}$$

解：在平衡状态下，由麦克斯韦速度分布律

$$f = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] \quad (1)$$

可得在平衡态下单原子分子理想气体的H为

$$\begin{aligned} H &= \iiint f \ln f d\tau d\omega \\ &= \iiint f \cdot \left[\ln n + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi kT} - \frac{m v^2}{2kT} \right] d\tau d\omega \\ &= \ln n \cdot N + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi kT} \right) N - N \frac{m}{2kT} \cdot \overline{v^2} \\ &= N \left[\ln n + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi kT} - \frac{m}{2kT} \cdot \frac{3kT}{m} \right] \\ &= N \left[\ln n + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi kT} - \frac{3}{2} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \therefore -kH + Nk \left[1 + \ln \left(\frac{m}{h} \right)^3 \right] &= -Nk \ln \frac{N}{V} + \frac{3}{2} Nk \ln kT \\ &\quad - \frac{3}{2} Nk \ln \frac{m}{2\pi} + \frac{3}{2} Nk + Nk + Nk \ln \left(\frac{m}{h} \right)^3 \\ &= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \\ &= S \end{aligned} \quad (58.7) \text{式}$$

$$\text{即 } S = -kH + Nk \left[1 + \ln \left(\frac{m}{h} \right)^3 \right] \quad (3)$$

11.4 试由细致平衡原理导出费密分布。

在单位时间内，两个费密子由状态*i*和状态*j*跃迁到状态*k*和状态*l*的数目，与状态*i*和状态*j*被占据的几率*f_i*和*f_j*，及状态*k*和状态*l*未被占据的几率($1-f_k$)和($1-f_l$)成正比。

这个数目可表为

$$A_{ij}^{ki} f_i f_j (1 - f_k) (1 - f_l)$$

同理，在单位时间内，两个费密子由状态k和状态l跃迁到状态i和状态j的数目为

$$A_{kl}^{ij} f_k f_l (1 - f_i) (1 - f_j)$$

细致平衡要求

$$A_{kl}^{ij} f_k f_l (1 - f_i) (1 - f_j) = A_{ij}^{ki} f_i f_j (1 - f_k) (1 - f_l)$$

因为元过程和元反过程的几率相同，有

$$A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{ki}$$

所以得

$$f_k f_i (1 - f_i) (1 - f_j) = f_i f_j (1 - f_k) (1 - f_l) \quad (1)$$

由这个函数方程可以导出费密分布。

解：在跃迁过程(i, j) \rightleftharpoons (k, l)中，能量守恒，

$$\varepsilon_i + \varepsilon_j = \varepsilon_k + \varepsilon_l \quad (2)$$

(1)式两边分别除以 $f_i f_j f_k f_l$ ，得

$$\left(\frac{1}{f_i} - 1\right) \left(\frac{1}{f_j} - 1\right) = \left(\frac{1}{f_k} - 1\right) \left(\frac{1}{f_l} - 1\right) \quad (3)$$

令 $\omega_i = \frac{1}{f_i} - 1$, $\omega_j = \frac{1}{f_j} - 1$,

$$\omega_k = \frac{1}{f_k} - 1, \quad \omega_l = \frac{1}{f_l} - 1 \quad (4)$$

则(3)式变成 $\omega_i \omega_j = \omega_k \omega_l$ $\quad (5)$

或 $\omega(\varepsilon_i) \omega(\varepsilon_j) = \omega(\varepsilon_k) \omega(\varepsilon_l)$ $\quad (5)'$

上式两边取对数，得

$$\ln \omega(\varepsilon_i) + \ln \omega(\varepsilon_j) = \ln \omega(\varepsilon_k) + \ln \omega(\varepsilon_l) \quad (6)$$

$$= \ln \omega(\varepsilon_k) + \ln \omega(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_k) \quad (6)'$$

其中我们已利用了(2)式: $\varepsilon_i = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_k$

将(6)'式分别对自变量 ε_i 和 ε_j 求导, 得

$$\frac{1}{\omega(\varepsilon_i)} \frac{\partial \omega(\varepsilon_i)}{\partial \varepsilon_i} = \frac{1}{\omega(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \frac{\partial \omega(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_k)}{\partial (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \quad (7)$$

$$\frac{1}{\omega(\varepsilon_j)} \frac{\partial \omega(\varepsilon_j)}{\partial \varepsilon_j} = \frac{1}{\omega(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \frac{\partial \omega(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_k)}{\partial (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \quad (8)$$

比较(7), (8)两式, 得

$$\frac{1}{\omega(\varepsilon_i)} \frac{\partial \omega(\varepsilon_i)}{\partial \varepsilon_i} = \frac{1}{\omega(\varepsilon_j)} \frac{\partial \omega(\varepsilon_j)}{\partial \varepsilon_j} \quad (9)$$

由于 ε_i 和 ε_j 是独立自变量, 而(9)式对自变量 ε_i 和 ε_j 的任意值都成立, 故(9)式左右两端必须等于同一恒量 β 才可能, 故

$$\frac{1}{\omega(\varepsilon_i)} \frac{\partial \omega(\varepsilon_i)}{\partial \varepsilon_i} = \beta \quad (10)$$

积分后得

$$\ln \omega(\varepsilon_i) = \beta \varepsilon_i + \alpha \quad (11)$$

式中 α 是一个积分恒量。由上式得

$$\omega(\varepsilon_i) = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$$

将上式代入(4)式, 得

$$f_i = \frac{1}{\omega_i + 1} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} = f(\varepsilon_i) \quad (12)$$

$$\text{或一般地有 } f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1} \quad (13)$$

这是要求的费密分布函数。

(11)式也可以这样求得, 对(5)式两边取对数

$$\ln\omega_i + \ln\omega_j = \ln\omega_k + \ln\omega_l \quad (14)$$

这说明 $\ln\omega$ 这个量是跃迁过程中的守恒量，根据跃迁过程中粒子数守恒和能量守恒可知，方程(14)的特解是

$$\ln\omega = 1, \text{ 及 } \ln\omega = e \quad (15)$$

既然方程(14)是线性方程，则它的一般解应是特解(15)的线性组合，故

$$\ln\omega = \alpha + \beta e \quad (11)'$$

进而可求得(13)式。

11.5 试由细致平衡原理导出玻色分布。

玻色子有聚集的倾向，与上题相应的函数方程是

$$f_k f_i (1 + f_i) (1 + f_j) = f_i f_j (1 + f_k) (1 + f_l) \quad (1)$$

由这个函数方程可以导出玻色分布。

解：讨论方法与上题相同。

根据跃迁过程 $(i, j) \rightleftharpoons (k, l)$ 中能量守恒的要求，得

$$\varepsilon_i + \varepsilon_j = \varepsilon_k + \varepsilon_l \quad (2)$$

(1) 式两边同除以 $f_i f_j f_k f_l$ ，得

$$(1 + \frac{1}{f_i})(1 + \frac{1}{f_j}) = (1 + \frac{1}{f_k})(1 + \frac{1}{f_l}) \quad (3)$$

$$\text{令 } \omega_i = 1 + \frac{1}{f_i}, \quad \omega_j = 1 + \frac{1}{f_j},$$

$$\omega_k = 1 + \frac{1}{f_k}, \quad \omega_l = 1 + \frac{1}{f_l} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{则由(3)式得} \quad \omega(\varepsilon_i)\omega(\varepsilon_j) &= \omega(\varepsilon_k)\omega(\varepsilon_l) \\ &= \omega(\varepsilon_k)\omega(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_k) \end{aligned} \quad (5),$$

采用与上题相同的方法，由(5)式得

$$\omega(\varepsilon_i) = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \quad (6)$$

把(6)式代入(4)式，得

$$f_i = \frac{1}{\omega(\epsilon_i) + 1} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} = f(\epsilon_i) \quad (7)$$

或一般地有 $f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon} - 1} \quad (8)$

上式即为玻色分布。

(说明：第11.4题和11.5题的详细讨论可参阅：
Tolman: The principles of statistical mechanics
§ 100和§ 102)

11.6 试由(84.11)式，即

$$\vec{v} \cdot \nabla (\vec{v} \cdot \vec{v}_0) = 0$$

导出(84.12)式，即

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial v_{0x}}{\partial x} &= \frac{\partial v_{0y}}{\partial y} = \frac{\partial v_{0z}}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial v_{0y}}{\partial z} + \frac{\partial v_{0z}}{\partial y} &= \frac{\partial v_{0z}}{\partial x} + \frac{\partial v_{0x}}{\partial z} = \frac{\partial v_{0x}}{\partial y} + \frac{\partial v_{0y}}{\partial x} = 0 \end{aligned} \right\}$$

解： $\vec{v} \cdot \vec{v}_0 = v_x v_{0x} + v_y v_{0y} + v_z v_{0z}$

$$\begin{aligned} \nabla (\vec{v} \cdot \vec{v}_0) &= \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} (\vec{v} \cdot \vec{v}_0) + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} (\vec{v} \cdot \vec{v}_0) \\ &+ \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} (\vec{v} \cdot \vec{v}_0) \end{aligned}$$

所以， $\vec{v} \cdot \nabla (\vec{v} \cdot \vec{v}_0) =$

$$= v_x \frac{\partial}{\partial x} (\vec{v} \cdot \vec{v}_0) + v_y \frac{\partial}{\partial y} (\vec{v} \cdot \vec{v}_0) + v_z \frac{\partial}{\partial z} (\vec{v} \cdot \vec{v}_0)$$

$$\begin{aligned}
&= v_x \frac{\partial}{\partial x} (v_x v_{0x} + v_y v_{0y} + v_z v_{0z}) + \\
&+ v_y \frac{\partial}{\partial y} (v_x v_{0x} + v_y v_{0y} + v_z v_{0z}) + v_z \frac{\partial}{\partial z} (v_x v_{0x} + v_y v_{0y} + v_z v_{0z}) \\
&= v_x^2 \frac{\partial v_{0x}}{\partial x} + v_x v_y \frac{\partial v_{0y}}{\partial x} + v_x v_z \frac{\partial v_{0z}}{\partial x} \\
&+ v_y v_x \frac{\partial v_{0x}}{\partial y} + v_y^2 \frac{\partial v_{0y}}{\partial y} + v_y v_z \frac{\partial v_{0z}}{\partial y} \\
&+ v_z v_x \frac{\partial v_{0x}}{\partial z} + v_z v_y \frac{\partial v_{0y}}{\partial z} + v_z^2 \frac{\partial v_{0z}}{\partial z} \\
&= v_x^2 \frac{\partial v_{0x}}{\partial x} + v_y^2 \frac{\partial v_{0y}}{\partial y} + v_z^2 \frac{\partial v_{0z}}{\partial z} + v_x v_y \left(\frac{\partial v_{0y}}{\partial x} + \frac{\partial v_{0x}}{\partial y} \right) \\
&+ v_y v_z \left(\frac{\partial v_{0z}}{\partial y} + \frac{\partial v_{0y}}{\partial z} \right) + v_z v_x \left(\frac{\partial v_{0x}}{\partial z} + \frac{\partial v_{0z}}{\partial x} \right) = 0
\end{aligned}$$

从而有: $\frac{\partial v_{0x}}{\partial x} = \frac{\partial v_{0y}}{\partial y} = \frac{\partial v_{0z}}{\partial z} = 0$ (1)

$$\frac{\partial v_{0y}}{\partial x} + \frac{\partial v_{0x}}{\partial y} = \frac{\partial v_{0z}}{\partial x} + \frac{\partial v_{0x}}{\partial z} = \frac{\partial v_{0y}}{\partial z} + \frac{\partial v_{0z}}{\partial y} = 0 \quad (2)$$

11.7 试证明 (84.12) 式, 即上题的(1)式和(2)式的解为(84.13)式, 即 $\vec{v}_0 = \vec{a} + \vec{\omega} \times \vec{r}$ (3)

提示: 先证明 $\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z^2} = 0$ (4)

解: 按提示, 先证(4)式。

由上题(1)式可得:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y^2} &= \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y^2} = 0
\end{aligned} \quad (5)$$

由上题(2)式可得：

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial x \partial y} &= \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x \partial z} \\ &= \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x^2} = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y^2} &= \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial y \partial z} \\ &= \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y \partial x} = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z \partial y} &= \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial z \partial y} + \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial z^2} \\ &= \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial z \partial x} = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

把(5)式的结果分别代入(6), (7), (8)式，得

$$\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial z^2} = 0 \quad (9)$$

由上题(2)式可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial z \partial x} &= -\frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z \partial y}, \quad \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x \partial y} = -\frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x \partial z}, \\ \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y \partial z} &= -\frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y \partial x} \end{aligned} \quad (10)$$

把(10)式中的第一式代入(6)式，得

$$\frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y \partial z}$$

再把上式代入(7)式，得；

$$2 \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z \partial y} = 0 \quad (11)$$

$$\text{同理有: } 2 \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z \partial x} = 0, \quad 2 \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x \partial y} = 0 \quad (11)'$$

这就证明了

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial y^2} &= \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 v_{0x}}{\partial z^2} = 0 \\ \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial z \partial x} = \frac{\partial^2 v_{0y}}{\partial z^2} = 0 \\ \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v_{0z}}{\partial y^2} = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

由上题(1)式和(12)式我们可以得出以下结论:

v_{0x} 与x无关, 且只是y和z的一次函数。

v_{0y} 与y无关, 且只是x和z的一次函数。

v_{0z} 与z无关, 且只是y和x的一次函数。

所以 $v_{0x} = m_1 y + n_1 z + a$,

$$v_{0y} = m_2 z + n_2 x + b, \quad v_{0z} = m_3 x + n_3 y + c \quad (13)$$

其中 $m_1, m_2, m_3, n_1, n_2, n_3$, 和 a, b, c , 均为常数。

$$\text{由 } \frac{\partial v_{0x}}{\partial x} + \frac{\partial v_{0z}}{\partial y} = 0 \quad \text{得: } m_1 + n_2 = 0$$

$$\text{由 } \frac{\partial v_{0z}}{\partial y} + \frac{\partial v_{0x}}{\partial z} = 0 \quad \text{得: } m_2 + n_3 = 0$$

$$\text{由 } \frac{\partial v_{0x}}{\partial z} + \frac{\partial v_{0z}}{\partial x} = 0 \quad \text{得: } m_3 + n_1 = 0$$

令 $m_1 = -n_2 \equiv -\gamma$, $m_2 = -n_3 \equiv -p$, $m_3 = -n_1 \equiv -q$,

其中 p, q, γ 也是常数。把上式代回(13)式, 得

$$\begin{aligned} v_{0x} &= -\gamma y + q z + a \\ v_{0y} &= -p z + \gamma x + b \\ v_{0z} &= -q x + p y + c \end{aligned} \quad (14)$$

把(14)式换一种写法, 即得

$$\vec{v}_0 = \vec{a} + \vec{\omega} \times \vec{r} \quad (15)$$

其中 $\vec{a} = \vec{i} a_x + \vec{j} b_y + \vec{k} c_z$

$$\vec{\omega} = \vec{i} \omega_x + \vec{j} \omega_y + \vec{k} \omega_z \quad \vec{r} = \vec{i} r_x + \vec{j} r_y + \vec{k} r_z \quad (16)$$

(以下为补充题)

11.8 求出(84.6)式

$$\ln f = \alpha_0 + \alpha_1 m v_{0x} + \alpha_2 m v_{0y} + \alpha_3 m v_{0z} + \alpha_4 \frac{1}{2} m (v_{0x}^2 + v_{0y}^2 + v_{0z}^2)$$

中的五个系数 $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ 和(84.7)式

$$f = n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{m}{2kT} \left[(v_{0x} - v_{00x})^2 + (v_{0y} - v_{00y})^2 + (v_{0z} - v_{00z})^2 \right] \right\}$$

中的五个系数 $n, T, v_{00x}, v_{00y}, v_{00z}$ 之间的关系。

解：由(84.7)式两边取对数得：

$$\ln f = \ln n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} - \frac{m}{2kT} \left(v_{0x}^2 + v_{0y}^2 + v_{0z}^2 \right) \\ + \frac{m}{kT} \left(v_x v_{00x} + v_y v_{00y} + v_z v_{00z} \right) - \frac{m}{2kT} \left(v_{0x}^2 + v_{0y}^2 + v_{0z}^2 \right)$$

将上式与(84.6)式相比较得：

$$\alpha_0 = \ln n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} - \frac{m}{2kT} \left(v_{0x}^2 + v_{0y}^2 + v_{0z}^2 \right)$$

$$\alpha_1 = v_{00x}/kT, \quad \alpha_2 = v_{00y}/kT$$

$$\alpha_3 = v_{00z}/kT, \quad \alpha_4 = -1/kT$$

11.9 请证明，在满足条件

$$\int f(\vec{v}, t) d\omega = n \quad (1)$$

$$\int f(\vec{v}, t) \frac{1}{2} m v^2 d\omega = n \bar{\epsilon} \quad (2)$$

的所有各种可能分布 $f(\vec{v}, t)$ 中, 当 f 为麦克斯韦分布时, H 为极小。

解: 我们首先证明: 在限制条件(1)、(2)下, 使 H 取极值的 f 为麦克斯韦分布。为此按拉格朗日未定乘子法, 引入未定乘子 α 和 β , 由

$$\delta(H + \alpha n + \beta n \bar{\epsilon}) = 0 \quad (3)$$

$$\text{即 } \int d\omega [lnf + 1 + \alpha + \beta \frac{1}{2} mv^2] \delta f = 0$$

$$\text{得: } ln f + 1 + \alpha + \beta \frac{1}{2} mv^2 = 0$$

$$\text{或 } f = e^{-(1+\alpha)-\beta mv^2/2} = A e^{-\beta mv^2/2} \quad (4)$$

(4) 式即为麦克斯韦分布律。其次我们来证明, 当 f 为麦克斯韦分布时, H 是极小。

$$\text{因为 } \delta H = \int (1 + ln f) \delta f d\omega$$

$$\delta^2 H = \int \frac{1}{f} (\delta f)^2 d\omega > 0 \quad (\because f > 0)$$

\therefore 当 f 为麦克斯韦分布(4)时, H 是极小。

11.10 证明在总能量和总动量不变的条件下使 H 函数为极小的分布是带有整体运动的麦氏分布。

解: H 函数的定义是:

$$H = \iint f(\vec{r}, \vec{v}, t) ln f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\tau d\omega = \iint f ln f d\tau d\omega \quad (1)$$

式中 $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ 是速度分布函数。依题意, 分布函数 f 要满足的条件是:

$$N = \iiint f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\tau d\omega \quad (\text{粒子数守恒}) \quad (2)$$

$$U = \iiint f(\vec{r}, \vec{v}, t) (\frac{1}{2}mv^2) d\tau d\omega \quad (\text{能量守恒}) \quad (3)$$

$$P_x = \iiint f(\vec{r}, \vec{v}, t) (mv_x) d\tau d\omega \quad (4)$$

$$P_y = \iiint f(\vec{r}, \vec{v}, t) (mv_y) d\tau d\omega \quad (\text{动量守恒}) \quad (5)$$

$$P_z = \iiint f(\vec{r}, \vec{v}, t) (mv_z) d\tau d\omega \quad (6)$$

现在在限制条件(2)一(6)下，求H的极小值。用拉氏乘子 $\alpha, \beta, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ ，分别乘(2)一(6)式，与(1)式相加后取变分，令它为0，得：

$$\begin{aligned} & \delta(H + \alpha N + \beta U + \gamma_1 P_x + \gamma_2 P_y + \gamma_3 P_z) \\ &= \int (lnf + \alpha + 1 + \beta e + \gamma_1 mv_x + \gamma_2 mv_y + \gamma_3 mv_z) \delta f d\tau d\omega \\ &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

由上式得：

$$lnf = - [\alpha + 1 + \beta e + \gamma_1 mv_x + \gamma_2 mv_y + \gamma_3 mv_z] \quad (8)$$

$$\text{或: } f = A \exp \left[-\frac{\beta m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \gamma_1 mv_x - \gamma_2 mv_y - \gamma_3 mv_z \right] \quad (9)$$

式中系数A, β , γ_1 , γ_2 , γ_3 ，分别由限制条件(2)一(6)式决定。采用11.8题的方法，可以把f表示成：

$$\begin{aligned} f = n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m}{2kT} \left[(v_x - v_{ex})^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + (v_y - v_{ey})^2 + (v_z - v_{ez})^2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

上式即为带有整体运动的麦氏分布律。

第十二章 涨落理论

12.1 在 18.8°C 的温度下，观察半径为 $0.4 \times 10^{-6}\text{m}$ 的粒子在粘滞系数为 $2.78 \times 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的液体中的布朗运动。测得粒子在时间间隔 10s 的位移平方的平均值为

$$\overline{x^2} = 3.3 \times 10^{-12}\text{m}^2$$

试根据这些数据求玻耳兹曼常数 k 的数值。

解：按朗之万理论，在时间间隔 t 内，布朗微粒位移平方的平均值为

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha} t \quad (1)$$

又，按斯托克斯定律，球形粒子在粘滞流体中运动所受的阻力为

$$F = -\alpha v = -6\pi\eta Rv$$

$$\text{即 } \alpha = 6\pi\eta R \quad (2)$$

式中 R 为粒子的半径， η 是流体的粘滞系数，

$$\text{所以 } \overline{x^2} = \frac{2kT}{6\pi R \eta} t = \frac{kT}{3\pi R \eta} t \quad (3)$$

由上式得玻耳兹曼常数 k 为

$$k = 3\pi R \eta \overline{x^2} / T t \quad (4)$$

用已知数据代入，得

$$k = \frac{3 \times 3.1416 \times 2.78 \times 10^{-3} \times 3.3 \times 10^{-12} \times 0.4 \times 10^{-6}}{10 \times (273 + 18.8)}$$

$$= 1.19 \times 10^{-23} \text{ 焦/开}$$

12.2 容器内盛有电离气体，离子所带的电量为e，置于沿z方向的恒定电场E之下。

(1) 试求出达到平衡状态后，处在z到 $z + dz$ 之间的离子数 $d_n = n(z)dz$ 。

假设离子遵从玻耳兹曼分布，温度为T。

(2) 由于离子的浓度随z而变，离子将发生扩散。试根据斐克定律

$$J_D = -D \frac{dn(z)}{dz}$$

计算离子的扩散通量。

(3) 在外电场E的作用下，离子将获得z方向的漂移速度 \bar{v} ，漂移速度 \bar{v} 与外电场成正比

$$\bar{v} = \mu E$$

μ 称为迁移率。试由公式 $J_\mu = n\bar{v}$ 计算离子的漂移通量。

(4) 在达到平衡时，扩散通量与漂移通量相互抵消
 $J_D + J_\mu = 0$ 。试由此证明

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT}$$

这个关系称为爱因斯坦关系。

解：(1) 设电场E沿着z方向，则离子在电场作用下发生漂移，使沿z的正方向的离子浓度增加，离子分布有一梯度 $dn(z)/dz$

设离子电荷为e，它在电场E中的势能为

$$u = -eEz \quad (1)$$

所以离子平衡时的浓度分布——玻耳兹曼分布为

$$n(z) = n_0 e^{-u/kT} = n_0 e^{eEz/kT} \quad (2)$$

式中 n_0 是 $z = 0$ 处的离子浓度， $n(z)$ 是 z 处的离子浓度。

因此， $dn = n(z) dz = n_0 e^{eEz/kT} dz \quad (3)$

(2) 由(2)式得离子浓度分布的梯度为

$$\frac{dn(z)}{dz} = n_0 \frac{eE}{kT} e^{eEz/kT}$$

按斐克定律，由于离子浓度分布所引起的离子扩散通量为

$$J_D = -D \frac{dn(z)}{dz} = -D n_0 \frac{eE}{kT} e^{eEz/kT} \text{ (指向 } -z \text{ 方向)} \quad (4)$$

(3) 在外电场 E 的作用下，引起离子在电场正方向的漂移通量为

$$J_\mu = n(z) \bar{v} = n(z) \mu E = \mu E n_0 e^{eEz/kT} \text{ (指向 } +z \text{ 方向)} \quad (5)$$

(4) 在平衡时，

$$J_D + J_\mu = 0, \text{ 即 } J_D = -J_\mu \quad (6)$$

$$\text{因此 } D n_0 \frac{eE}{kT} e^{eEz/kT} = \mu E n_0 e^{eEz/kT}$$

$$\text{由此得到 } \frac{De}{kT} = \mu, \text{ 或 } \frac{D}{\mu} = \frac{kT}{e} \quad (7)$$

上式即为爱因斯坦关系式。

(7)式也可以这样得，由(6)式得

$$-D \frac{dn}{dz} + n \mu E = 0, \quad \text{或} \frac{dn}{dz} = n \frac{\mu E}{D}$$

$$\text{由此得 } \ln n(z) = \ln n_0 + \mu Ez/D$$

$$\text{即 } n(z) = n_0 e^{\mu Ez/D} \quad (8)$$

将(8)式与玻耳兹曼分布(2)式相比较，即得(7)式。

12.3 试证明

$$W \propto \exp \left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p} (\Delta S)^2 \right] \quad (1)$$

从而证明

$$\overline{(\Delta S)(\Delta p)} = 0 \quad (2)$$

$$\overline{(\Delta S)^2} = k C_p \quad (3)$$

$$\overline{(\Delta p)^2} = -kT(\partial p / \partial V)_S \quad (4)$$

解：已知热力学量涨落的基本公式：〔书p358，(87.8)〕

$$W \propto \exp [(\Delta p \Delta V - \Delta S \Delta T) / 2kT] \quad (5)$$

今以S, p为独立变量，则

$$\begin{aligned} \Delta V &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Delta T &= \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p \\ &= \frac{T}{C_p} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p \Delta V - \Delta S \Delta T}{2kT} &= \frac{1}{2kT} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\Delta p)^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{T}{C_p} (\Delta S)^2 - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta S \Delta p \right] = \\ &= \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p} (\Delta S)^2 \end{aligned} \quad (8)$$

将(8)式代入(5)式，即得(1)式：

$$W \propto \exp\left(\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p} (\Delta S)^2\right)$$

可把上式写成 $W d(\Delta p) d(\Delta S) \approx$

$$= W_0 \exp\left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p} (\Delta S)^2\right] \times \\ \times d(\Delta p) d(\Delta S) \quad (9)$$

上式给出压强具有偏差 Δp , 而同时熵具有偏差 ΔS 的几率。这个几率分布可以分解为依赖于 Δp 和 ΔS 的两个因子, 说明压强与熵的涨落是统计独立的。由(9)式可得

$$\overline{(\Delta S)(\Delta p)} = \overline{(\Delta S)} \cdot \overline{(\Delta p)} = 0 \quad (2)$$

$$\text{又 } \overline{(\Delta S)^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta S)^2 \exp(-(\Delta S)^2/2kC_p) d(\Delta S)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-(\Delta S)^2/2kC_p) d(\Delta S)} \\ = kC_p$$

$$\text{同理 } \overline{(\Delta p)^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta p)^2 \exp\left(\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2\right) d(\Delta p)}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2\right) d(\Delta p)} \\ = -kT \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

注意到 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\left|\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\right|$, 上式积分可查积分表求得。

12.4 证明 $\overline{(\Delta S)(\Delta T)} = kT$

提示: 以V, T为独立变量。

解: 已知 $W = W_0 \exp[(\Delta p \Delta V - \Delta S \Delta T)/2kT] \quad (1)$

当选T, V为独立变量时,

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V \quad (2)$$

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \therefore \Delta P \Delta V - \Delta S \Delta T \\ &= \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V \right] \Delta V \\ & - \left[\frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V \right] \Delta T \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 - \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 \end{aligned} \quad (4)$$

将(4)式代入(1)式，得

$$W = W_0 \exp \left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 - \frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 \right] \quad (5)$$

$$\text{又 } \Delta S \Delta T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V \Delta T + \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 \quad (6)$$

$$\therefore \overline{\Delta S \Delta T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \overline{\Delta V \Delta T} + \frac{C_V}{T} \overline{(\Delta T)^2} \quad (7)$$

$$\text{利用(5)式，可得 } \overline{\Delta V \Delta T} = 0 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{及 } \overline{(\Delta T)^2} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta T)^2 \exp[-C_V(\Delta T)^2/2kT^2] d(\Delta T)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-C_V(\Delta T)^2/2kT^2] d(\Delta T)} \\ &= kT^2/C_V \end{aligned} \quad (9)$$

把(8)，(9)两式代入(7)式，得

$$\overline{\Delta S \Delta T} = \frac{C_V}{T} \overline{(\Delta T)^2} = \frac{C_V}{T} \frac{kT^2}{C_V} = kT \quad (10)$$

说明：如果选 T , V 为独立变量，则由 P358 (87.10),
 (87.11), (87.9) 式，得 $\overline{\Delta T \Delta V} = 0$, $\overline{(\Delta T)^2} = kT^2/C_v$
 及 $W = W_0 \exp \left[-\frac{C_v}{2kT} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right]$ (11)

$$\therefore \overline{(\Delta S)(\Delta T)} = \frac{C_v}{T} \overline{(\Delta T)^2} + \overline{(\Delta V)(\Delta T)} = kT \quad (12)$$

如果选 S , P 为独立变量，则由上题的结果可以知道

$$\overline{\Delta S \Delta p} = 0 \quad \text{及} \quad \overline{(\Delta S)^2} = kC_p \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{待求的} \overline{(\Delta S)(\Delta T)} &= \overline{\Delta S \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \Delta S \right]} \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \overline{\Delta p \Delta S} + \frac{T}{C_p} \overline{(\Delta S)^2} = kT \end{aligned} \quad (14)$$

(以下为补充题)

12.5 利用已求得 $\overline{(\Delta T)^2}$, $\overline{(\Delta V)^2}$, $\overline{(\Delta T)(\Delta V)}$ 结果，推导出如下公式：

$$(i) \quad \overline{(\Delta V)(\Delta p)} = -kT$$

$$(ii) \quad \overline{(\Delta S)(\Delta V)} = kT(\partial V/\partial T)_P$$

$$(iii) \quad \overline{(\Delta p)(\Delta T)} = \frac{kT^2}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

解：已知 [见书 P358, (87.10)(87.11)(87.12) 式]

$$\overline{(\Delta T)(\Delta V)} = 0 \quad (1)$$

$$\overline{(\Delta T)^2} = kT^2/C_v \quad (2)$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT(\partial V/\partial p)_T \quad (3)$$

(i) 把p看成是T, V的函数

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \therefore \overline{(\Delta V)(\Delta p)} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \overline{\Delta T \Delta V} + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \overline{(\Delta V)^2} \\ &= 0 + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (-kT) \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -kT \end{aligned} \quad (5)$$

(ii) 把S看成是T, V的函数

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V \\ &= -\frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \therefore \overline{(\Delta S)(\Delta V)} &= -\frac{C_V}{T} \overline{(\Delta T)(\Delta V)} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \overline{(\Delta V)^2} \\ &= 0 + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V (-kT) \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = kT \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \quad (7)$$

(iii) 把p看成是T, V的函数, 由(4)式,

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta p)(\Delta T)} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \overline{(\Delta T)^2} + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \overline{(\Delta V)(\Delta T)} \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{kT^2}{C_V} + 0 = \frac{kT^2}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

12.6 用本章计算涨落的方法找出:

$$(i) \overline{(\Delta E)^2} = kT^2 C_V + kT \kappa V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]^2 \quad (1)$$

$$(ii) \overline{(\Delta E)(\Delta V)} = kT \left[\left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right) \right] \quad (2)$$

解：以T, V为独立变量，利用已知结果：

$$\overline{(\Delta T)(\Delta V)} = 0 \quad (3)$$

$$\overline{(\Delta T)^2} = kT^2/C_v \quad (4)$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT(\partial V/\partial p)_T \quad (5)$$

(i) 由 $\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V$

$$\overline{(\Delta E)^2} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]^2 \overline{(\Delta T)^2} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]^2 \overline{(\Delta V)^2}$$

$$+ 2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \overline{\Delta T \Delta V}$$

$$= C_v^2 \cdot \frac{kT^2}{C_v} - \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]^2 kT \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + 0$$

$$= kT^2 C_v + kT \kappa V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]^2 \quad (1)$$

式中： $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 是压缩系数。

(ii) $\overline{(\Delta E)(\Delta V)} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \overline{(\Delta T)(\Delta V)} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \overline{(\Delta V)^2}$

$$= 0 + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[-kT \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right]$$

$$= \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] kT \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right]$$

$$= kT \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right] \quad (2)$$

12.7 皮兰发现半径为 0.212μ 的藤黄树脂微粒沿x轴方

向的平均平方位移如下：

时间间隔(秒)	30	60	90	120
平均平方位移($10^{-12} m^2$)	45	86.5	140	195

温度是 $13^\circ C$, 介质的粘滞度是0.012泊。

试利用这些资料计算阿伏伽德罗常数。

解：由 $\bar{x}^2 = 2kTt/\alpha$ 及 $\alpha = 6\pi a \eta$ 得：

$$\bar{x}^2 = kTt/3\pi a \eta$$

$$\therefore k = 3\pi a \eta \bar{x}^2 / T$$

阿伏伽德罗常数N为：

$$N = \frac{R}{k} = \frac{RTt}{3\pi a \eta \bar{x}^2}$$

已知：1 泊 = 0.1 Pa·s, $T = 13 + 273 = 290$ 开

$$\begin{aligned}\therefore N &= \frac{8.31 \times 290}{3 \times 3.14 \times 0.212 \times 10^{-6}} \times \frac{t}{0.0012 \bar{x}^2} \\ &= 1.005 \times 10^{12} \frac{t}{\bar{x}^2}\end{aligned}$$

将题给数据代入，得

$$N_1 = 6.70 \times 10^{23}/mol, N_2 = 6.97 \times 10^{23}/mol,$$

$$N_3 = 6.46 \times 10^{23}/mol, N_4 = 6.18 \times 10^{23}/mol$$

其平均值为

$$N = 6.58 \times 10^{23}/mol$$

向的平均平方位移如下：

时间间隔(秒)	30	60	90	120
平均平方位移($10^{-12} m^2$)	45	86.5	140	195

温度是 $13^\circ C$, 介质的粘滞度是0.012泊。

试利用这些资料计算阿伏伽德罗常数。

解：由 $\bar{x^2} = 2kTt/\alpha$ 及 $\alpha = 6\pi a \eta$ 得：

$$\bar{x^2} = kTt/3\pi a \eta$$

$$\therefore k = 3\pi a \eta \bar{x^2}/T$$

阿伏伽德罗常数N为：

$$N = \frac{R}{k} = \frac{RTt}{3\pi a \eta \bar{x^2}}$$

已知：1 泊 = 0.1 Pa·s, T = $13 + 273 = 290$ 开

$$\begin{aligned}\therefore N &= \frac{8.31 \times 290}{3 \times 3.14 \times 0.212 \times 10^{-6}} \times \frac{t}{0.0012 \bar{x^2}} \\ &= 1.005 \times 10^{12} \frac{t}{\bar{x^2}}\end{aligned}$$

将题给数据代入，得

$$N_1 = 6.70 \times 10^{23}/mol, N_2 = 6.97 \times 10^{23}/mol,$$

$$N_3 = 6.46 \times 10^{23}/mol, N_4 = 6.18 \times 10^{23}/mol$$

其平均值为

$$N = 6.58 \times 10^{23}/mol$$