3.15

1.1，1.2，1.3，1.4，1.5，1.6

1.1

解：
理想气体物态方程 $pV = nRT$，代入定义即得

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{p}\frac{nR}{V} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V}\frac{nRT}{p^2} = \frac{1}{p}$$

1.2

证明：
由于 $V = V(p, T)$，有全微分

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

又由于

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

故

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

积分即得

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

若 $\alpha=\frac{1}{T},\kappa_T=\frac{1}{p}$，则

$$\ln V=\int(\alpha \mathrm{d}T-\kappa_T\mathrm{d}p)=\ln V=\int\left(\frac{1}{T}\mathrm{d}T-\frac{1}{p}\mathrm{d}p\right)=\ln T-\ln p+C$$

即

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

1.3

证明：
根据上题结论，我们有

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

从 $(T,p)=(T_0,0)$ 积分到 $(T,p)=(T,p)$，得

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

上式中利用了 $\alpha(T-T_0),\kappa_Tp\ll 1$

1.4

解：

(1)
根据上题结论，

$$V(T,p')=V_0(T_0,p)[1+\alpha(T-T_0)-\kappa_T\Delta p]$$

因为 $V(T,p')=V_0(T_0,p)$，即 $\alpha(T-T_0)-\kappa_T\Delta p=0$。所以

$$\Delta p=\frac{\alpha}{\kappa_T}(T-T_0)=\frac{4.85\times10^{-5}}{7.8\times10^{-7}}\times10=622\,\mathrm{atm}$$

(2)
根据上题结论，

$$\frac{\Delta V}{V}=\alpha\Delta T-\kappa_T\Delta p=4.85\times10^{-5}\times10-7.8\times10^{-7}\times100=4.07\times10^{-4}$$

即铜块体积增加 4.07×10^{-4} 倍。

1.5

证明：
金属丝两端固定，L 为常数。

根据物态方程 $f(\mathscr{J},L,T)=0$，得偏导关系

$$\left(\frac{\partial\mathscr{J}}{\partial L}\right)_T\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathscr{J}}\left(\frac{\partial T}{\partial\mathscr{J}}\right)_L=-1$$

故

$$\left(\frac{\partial\mathscr{J}}{\partial T}\right)_L=-\left(\frac{\partial\mathscr{J}}{\partial L}\right)_T\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathscr{J}}=-EA\alpha_l$$

在温度变化不大时，$\alpha_l=\alpha$ 视为常数。则

$$\Delta\mathscr{J}=-EA\alpha(T_2-T_1)$$

1.6

证明：
有物态方程 $\mathscr{J}=\mathscr{J}(L,T)$

(a)
等温弹性模量

$$E=\frac{L}{A}\left(\frac{\partial\mathscr{J}}{\partial L}\right)_T=\frac{L}{A}bT\left(\frac{1}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^3}\right)=\frac{bT}{A}\left(\frac{L}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^2}\right)$$

(b)

线膨胀系数

$$\alpha_l=\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathscr{J}}=-\frac{1}{L}\left(\frac{\partial \mathscr{J}}{\partial T}\right)_L/\left(\frac{\partial \mathscr{J}}{\partial L}\right)_T=-\frac{1}{T}\frac{L/L_0-L_0^2/L^2}{L/L_0+2L_0^2/L^2}+\frac{1}{L_0}\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}$$

3.20

1.7，1.8，1.9，1.10

1.7

证明：

将该部分气体作为系统，过程中来不及热量交换，$Q=0$。在大气将气体等压压入盒中时，大气对系统做功

$$W=p_0V_0$$

根据热力学第一定律，系统内能

$$U-U_0=W=p_0V_0$$

若气体是理想气体，$U=U(T)$，那么

$$U-U_0=C_V(T-T_0)=\frac{nR}{\gamma-1}(T-T_0)$$

又由理想气体状态方程 $p_0V_0=nRT_0,p_0V=nRT$，得

$$T=\gamma T_0,V=\gamma V_0$$

1.8

证明：

多方过程 $pV^n=C$。理想气体 $pV=nRT$，故 $TV^{n-1}=C'$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n=-\frac{V}{(n-1)T}$$

又

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_n=\frac{nR}{\gamma-1}$$

得到热容

$$C_n=\lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_n=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_n+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n=C_V-\frac{pV}{(n-1)T}=\frac{n-\gamma}{n-1}C_V$$

1.9

证明：
根据热力学第一定律，

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

由状态方程 $pV=\nu RT$，且 $C_p-C_V=\nu R$，得

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

记 $n=(C_n-C_p)/(C_n-C_V)$，上式消去 T 项，得到

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

积分得

$$pV^n=C$$

这是一个多方过程。

1.10

证明：
引入比体积 $v=1/\rho$。在绝热过程中，气体

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S=-\gamma\frac{p}{v}$$

声速

$$a^2=\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S=-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S=\gamma pv$$

又由理想气体状态方程，$pmv=nRT$。
单位质量的内能和焓

$$u=u_0+\int c_V\mathrm{d}T/m=u_0+\frac{nRT}{(\gamma-1)m}=u_0+\frac{a^2}{\gamma(\gamma-1)}$$

$$h=h_0+\int c_p\mathrm{d}T/m=h_0+\frac{\gamma nRT}{(\gamma-1)m}=h_0+\frac{a^2}{\gamma-1}$$

3.22

1.11，1.12，1.13

1.11

讨论 z 处的空气。由于 $p(z+\mathrm{d}z)=p(z)+\rho(z)g\mathrm{d}z$，得到

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

又由物态方程，

$$p\frac{m}{\rho}=nRT\Rightarrow\rho(z)=\frac{M}{RT}p(z)$$

又绝热过程中

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

代入，得

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}=-\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{Mg}{R}$$

大气中，$\gamma=1.41,M=29$。故

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = -10\,\mathrm{K}\cdot\mathrm{km}^{-1}$$

1.12

理想气体在准静态绝热过程中，$C_V\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V = 0$。根据

$$C_p - C_V = nR, C_p/C_V = \gamma \Rrightarrow C_V = \frac{1}{\gamma-1}nR$$

故

$$\frac{1}{\gamma-1}\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\mathrm{d}V}{V} = 0$$

定义

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

积分得到

$$F(T)V = C$$

1.13

卡诺循环中，

$$Q_1 = RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}, Q_2 = RT_2 \ln\frac{V_3}{V_4}$$

由于绝热过程中，有

$$F(T_1)V_2 = F(T_2)V_3, F(T_2)V_4 = F(T_1)V_1$$

消去温度函数得到 $V_2/V_1 = V_3/V_4$。故 $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$。效率

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

3.27

1.14

1.14

证明：
假设有两条绝热线相交于点X。现做一等温线，交两条绝热线于点A,B。现在我们让一个热机工作在ABXA的正循环下。此时系统从单一热源T吸热，并对外做功，且回到了原来的状态。这一点违反了热力学第二定律。故两条绝热线不相交。

3.29

1.15，1.16，1.17，1.18，1.19

1.15

证明：
根据克劳修斯不等式，有

$$\oint \frac{\text{đ}Q}{T} \leqslant 0$$

若将 $\text{đ}Q$ 重定义为吸热/放热，分别为 Q_j, Q_k。那么

$$\sum_j \frac{Q_j}{T_j} \leqslant \sum_k \frac{Q_k}{T_k}$$

在热机吸收热源最高温度为 T_1，最低热源温度为 T_2。那么

$$\frac{1}{T_1}\sum_j Q_j \leqslant \sum_j \frac{Q_j}{T_j} \leqslant \sum_k \frac{Q_k}{T_k} \leqslant \frac{1}{T_2}\sum_k Q_k$$

记总吸热/放热为 Q_1, Q_2，则 $Q_1/T_1 \leqslant Q_2/T_2$。故

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

1.16

证明：
等压过程中，$S = C_p \ln T - nR \ln p + S_0$，故

$$(\Delta S)_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

等容过程中，$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$，故

$$(\Delta S)_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

所以

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

1.17

解：
水分别经历 $0^\circ\mathrm{C} - 100^\circ\mathrm{C}$ 的每个温度，故

$$\Delta_{\text{水}} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{mc\mathrm{d}T}{T} = mc \ln \frac{T_1}{T_0} = 4.18 \times 10^3 \times \ln \frac{373.15}{273.15} = 1304\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

热源保持温度不变，故

$$\Delta_{\text{源}} = -\frac{mc\Delta T}{T} = \frac{4.18 \times 10^3 \times 100}{373.15} = -1120\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

故系统总熵变

$$\Delta_{\text{总}} = \Delta_{\text{水}} + \Delta_{\text{源}} = 1304 - 1120 = 184\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

若要加热水使得体系没有熵增，应该采用可逆过程，用无穷多个热源依次给水加热，使得水温升高。

1.18

解：
电阻产生焦耳热

$$Q = I^2 Rt = 10^2 \times 25 \times 1 = 2500\,\mathrm{J}$$

(a)

电阻器保持 $27^\circ\mathrm{C}$ 温度不变，电阻仍处在初始状态，故熵不变，$\Delta S = 0$。

(b)

焦耳热全部被电阻吸收，

$$T' = T_0 + \frac{Q}{mc_p} = 300.15 + \frac{2500}{10 \times 0.84} = 597.77\,\mathrm{K}$$

故熵增

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T'} \frac{mc_p \mathrm{d}T}{T} = mc_p \ln\frac{T'}{T_0} = 0.84 \times 10 \times \ln\frac{597.77}{300.15} = 5.79\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

1.19

解：

设杆长为 L，单位长度热容量为 c。在杆方向上建坐标系，中心处为原点。初始温度分布为

$$T(x) = \frac{T_1 + T_2}{2} + \frac{T_2 - T_1}{L}x, \quad -\frac{L}{2} \leqslant x \leqslant \frac{L}{2}$$

在 x 处长度为 $\mathrm{d}x$ 的杆元熵变为

$$\mathrm{d}S(x) = \int_{T(x)}^{T(0)} \frac{c\mathrm{d}x\,\mathrm{d}T}{T} = c\mathrm{d}x \ln\frac{T(0)}{T(x)}$$

故全杆熵增为

$$\begin{aligned}
\Delta S = \int_{-L/2}^{L/2} c\mathrm{d}x \ln\frac{T(0)}{T(x)} &= c\int_{-L/2}^{L/2}\left(\ln\frac{T_1+T_2}{2} - \ln\left(\frac{T_1+T_2}{2} + \frac{T_2-T_1}{L}x\right)\right)\mathrm{d}x \\
&= cL\ln\frac{T_1+T_2}{2} - \frac{c}{(T_2-T_1)/L}\left(T_2\ln T_2 - T_1\ln T_1 - T_2 + T_1\right) \\
&= C\left(\ln\frac{T_1+T_2}{2} - \frac{T_2\ln T_2 - T_1\ln T_1}{T_2 - T_1} + 1\right)
\end{aligned}$$

4.3

1.20，1.21，1.22，1.23

1.20

在固定压强下，过冷液体和固体在 $T_0 - T_1$ 的熵变，以及相变的熵变分别为

$$\Delta S_l = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_l \mathrm{d}T}{T} = C_l \ln \frac{T_1}{T_0},\ \Delta S_g = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_g \mathrm{d}T}{T} = C_g \ln \frac{T_1}{T_0}$$
$$\Delta S_{lg} = \frac{Q_0}{T_0}$$

故

$$\Delta S = \Delta S_l + \Delta S_{lg} - \Delta S_g = \frac{Q_0}{T_0} + (C_s - C_l) \ln \frac{T_0}{T_1}$$

1.21

证明：
用 Q' 表示热机在热源处的总放热。根据热力学第一定律，有

$$Q_1 = Q_2 + W$$

过程中，物体和热源熵变分别为 $S_2 - S_1, Q'/T_2$。热机经历可逆循环回到初始状态，故熵变为0。根据熵增原理，

$$\Delta S = S_2 - S_1 + Q'/T_2 \geqslant 0$$

故

$$W \leqslant Q - T_2(S_1 - S_2)$$

1.22

证明：
制冷机回到初始状态，熵不变。而两个物体

$$\Delta S_1 = C_p \ln \frac{T_1}{T_i}$$
$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_i}$$

根据熵增原理

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geqslant 0$$

得

$$T_1 T_2 / T_i^2 \geqslant 1$$

制冷机

$$W = Q_2 - Q_1 = C_p(T_1 - T_2 - 2T_i) \geqslant C_p\left(\frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i\right)$$

1.23

解：
如图所示。

因为卡诺循环由两个绝热过程和两个等温过程构成，故在 $T-S$ 图上为一个长方形。显然，系统在高温热源吸热 $Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$，在低温热源放热 $Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$。故卡诺热机的效率

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

4.10

2.1，2.2，2.3，2.4，2.5

2.1

证明：
由题意

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = C > 0 \Rightarrow p = f(V)T,\ f(V) > 0$$

故根据麦克斯韦关系，有

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

即在物质温度不变时，熵随着体积的增加而增加。

2.2

证明：
根据麦克斯韦关系，有

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

故内能与体积无关。

2.3

证明：

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p = 0$$

故

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

同理，

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V = 0$$

故

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

2.4

证明：

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

2.5

证明：

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

其中 $C_p/T>0$。故前一项的正负取决于后一项的正负，即一个均匀物体在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。

4.12

2.8，2.9，2.10，2.11，2.12，2.13，2.14

2.8

解：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p=\frac{T}{V}f'(T)-p=0$$

故

$$Tf'(T)=f(T)\Rightarrow f(T)=CT$$

所以状态方程 $pV=CT$。

2.9

证明：

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

故

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

积分后有

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

同理，有

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

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

理想气体有 $pV = nRT$，故

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

所以 C_V, C_p 均只为 T 的函数。

2.10

证明：
范式气体

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

由

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

故范式气体的定容热容只是温度 T 的函数，与体积无关。

2.11

证明：
理想气体

$$U_m=\int C_{V,m}\mathrm{d}T+U_{m0}$$

$$S_m=\int \frac{C_{V,m}}{T}\mathrm{d}T+R\ln V_m+S_{m0}$$

故

$$\begin{aligned}F_m=U_m-TS_m&=\int C_{V,m}\mathrm{d}T+U_{m0}-T\int \frac{C_{V,m}}{T}\mathrm{d}T-RT\ln V_m-TS_{m0}\\&=-T\int\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int C_{V,m}\mathrm{d}T+U_{m0}-TS_{m0}-RT\ln V_{m0}\end{aligned}$$

2.12

解：
考虑 1mol 范式气体，特性函数

$$F_m=-S_m\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V$$

故

$$\left(\frac{\partial F_m}{\partial V_m}\right)_T=-p=-\frac{RT}{V_m-b}+\frac{a}{V_m^2}$$

积分，得到

$$F_m(T,V_m)=-RT\ln(V_m-b)-\frac{a}{V_m}+f(T)$$

我们有边界条件，即 $V_m\to\infty$ 时回到理想气体，则

$$f(T)=\int C_{V,m}\mathrm{d}T+U_{m0}-T\int \frac{C_{V,m}}{T}\mathrm{d}T-TS_{m0}$$

熵和内能

$$S_m = -\left(\frac{\partial F_m}{\partial T}\right)_V = \int \frac{C_{V,m}}{T}\mathrm{d}T + R\ln(V_m - b) + S_{m0}$$

$$U_m = F_m + TS_m = \int C_{V,m}\mathrm{d}T - \frac{a}{V_m} + U_{m0}$$

2.13

证明：
对于弹簧，有

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - F_x\mathrm{d}x \Rightarrow \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - F_x\mathrm{d}x$$

故

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

积分得到

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

所以

$$S(T,x) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x = S(T,0) - \frac{x^2}{2}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}$$

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

2.14

解：

(a)
橡皮筋经过拉伸，从无定形结构变为晶体结构，即从无序度降低了，所以熵减小了。

(b) 证明：
橡皮筋的自由能

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \mathscr{J}\mathrm{d}L$$

故

$$\left(\frac{\partial \mathscr{J}}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T > 0$$

所以膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathscr{J}} = -\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial \mathscr{J}}\right)_T\left(\frac{\partial \mathscr{J}}{\partial T}\right)_L < 0$$

4.17

2.15，2.16，2.17

2.15

解：
黑体辐射通量密度 $J_u = \sigma T^4$。由

$$J_u R_s^2 = J_s R_{se}^2$$

得

$$T = \left(\frac{J_u}{\sigma}\right)^{1/4} = \left(\frac{J_s R_{se}^2}{\sigma R_s^2}\right)^{1/4} = \left(\frac{1.35\times 10^3 \times (1.495\times 10^{11})^2}{5.67\times 10^{-8}\times (6.955\times 10^8)^2}\right)^{1/4} = 5760\,\mathrm{K}$$

2.16

解：
辐射场的熵 $S = \frac{4}{3}aT^3V$。等温吸热

$$\Delta Q = T\Delta S = \frac{4}{3}aT^3(V_2 - V_1)$$

2.17

解：
在 $T-S$ 图上讨论卡诺循环。等温膨胀吸热 $Q_1=T_1(S_2-S_1)$，等温压缩放出 $Q_2=T_2(S_2-S_1)$。故循环效率

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

4.19

2.18，2.19，2.20，2.21，2.22

2.18

解：
对于电介质，

$$dW=VE\mathrm{d}D$$

介电常量 $\varepsilon(T)=D/E$，故

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E=E\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}T},\ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D=-\frac{D}{\varepsilon^2}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}T}$$

类比简单热力学系统，有

$$C_E-C_D=-VT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E=VT\frac{DE}{\varepsilon^2}\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}T}\right)^2$$

2.19

证明：
对于磁介质，

$$dW=\mu_0\mathscr{H}\mathrm{d}\mathscr{M}$$

类比简单热力学系统，有

$$C_{\mathscr{H}}-C_{\mathscr{M}}=-\mu_0T\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}}\left(\frac{\partial\mathscr{M}}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}$$

$$= \mu_0 T \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)^2_{\mathscr{M}} \left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial \mathscr{H}}\right)_T$$

2.20

解：
根据居里定律，$m = CV/T\mathscr{H}$，则

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} = -\mu_0 \frac{CV}{T^2}\mathscr{H}$$

在等温过程中，熵增

$$\Delta S = \int_0^H \left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T \mathrm{d}\mathscr{H} = -\mu_0 \frac{CV}{2T^2}\mathscr{H}^2$$

故吸热

$$Q = T\Delta S = -\mu_0 \frac{CV}{2T}\mathscr{H}^2$$

2.21

证明：

(a)
因为超导体有 $\mathscr{H} + \mathscr{M} = 0$，故

$$\left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} = \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}} = 0$$

$$\left(\frac{\partial C_{\mathscr{M}}}{\partial \mathscr{M}}\right)_T = -\mu_0 T \left(\frac{\partial^2 \mathscr{H}}{\partial T^2}\right)_{\mathscr{M}} = 0$$

即 $C_{\mathscr{M}}$ 与 $\mathscr{M}$ 无关，只是T的函数。

(b)
内能的全微分

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{M}}\right)_T \mathrm{d}\mathscr{M} = C_{\mathscr{M}}\mathrm{d}T - \mu_0 \mathscr{M}\,\mathrm{d}\mathscr{M}$$

故

$$U = \int C_{\mathscr{M}}\mathrm{d}T - \frac{\mu_0 \mathscr{M}^2}{2} + U_0$$

(c)
熵的全微分

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{M}}\right)_T \mathrm{d}\mathscr{M} = \frac{C_{\mathscr{M}}}{T}\mathrm{d}T$$

故

$$S = \int \frac{C_{\mathscr{M}}}{T}\mathrm{d}T + S_0$$

2.22

解:
当 $dW = \mu_0 \mathscr{H}\,\mathrm{d}\mathscr{M}$ 时,

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \mu_0 \mathscr{H}\,\mathrm{d}\mathscr{M} = -S\mathrm{d}T + \mu_0 \frac{\mathscr{M}}{C/T}\mathrm{d}\mathscr{M}$$

积分得

$$F = \frac{\mu_0 \mathscr{M}^2}{2C/T} + F_0(T)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}} = -\frac{\mu_0 \mathscr{M}^2}{2C} + S_0(T)$$

$$U = F + TS = U_0(T)$$

当 $dW = -\mu_0 \mathscr{M}\,\mathrm{d}\mathscr{H}$ 时,

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - \mu_0 \mathscr{M}\,\mathrm{d}\mathscr{H} = -S\mathrm{d}T - \mu_0 C/T\mathscr{H}\,\mathrm{d}\mathscr{H}$$

积分得

$$F = -\frac{\mu_0 C/T\mathscr{H}^2}{2} + F_0(T)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}} = -\frac{\mu_0 C\mathscr{H}^2}{2T^2} + S_0(T)$$

$$U = F + TS = -\mu_0 C/T\mathscr{H}^2 + U_0(T)$$

两种表述的熵是等价的，但是内能有所不同。后者描述的内能与磁场有关。

4.24

3.1，3.2，3.3，3.4，3.5，4.11

3.1

证明：

(a)
在 S, V 不变的情况下，虚变动

$$\delta U < T\delta S - p\delta V = 0$$

故稳定平衡态的 U 最小。

(b)
在 S, p 不变的情况下，虚变动

$$\delta H < T\delta S + V\delta p = 0$$

故稳定平衡态的 H 最小。

(c)
在 H, p 不变的情况下，虚变动

$$\delta S > \frac{1}{T}(\delta H - V\delta p) = 0$$

故稳定平衡态的 S 最大。

(d)
在 F, V 不变的情况下，虚变动

$$\delta T < \frac{1}{S}(-\delta F - p\delta V) = 0$$

故稳定平衡态的 T 最小。

(e)
在 G, p 不变的情况下，虚变动

$$\delta T < \frac{1}{S}(-\delta G + V\delta p) = 0$$

故稳定平衡态的 T 最小。

(f)
在 U, S 不变的情况下，虚变动

$$\delta V < \frac{1}{p}(\delta U - T\delta S) = 0$$

故稳定平衡态的 V 最小。

(g)
在 F, T 不变的情况下，虚变动

$$\delta V < \frac{1}{p}(-\delta F - S\delta T) = 0$$

故稳定平衡态的 V 最小。

3.2

证明：

$$\delta^2 S=\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)(\delta U)^2+2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial U}\right)(\delta U\delta V)+\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)(\delta V)^2$$

由

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V=\frac{1}{T},\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U=\frac{p}{T}$$

可得

$$\begin{gathered}
\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}=\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial U}\right)_V=-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V=\frac{1}{C_V T^2}\\
\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial U}=-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{1}{T^2}\frac{1}{C_V}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]=\frac{p}{C_V T}\left(\beta-\frac{1}{T}\right)\\
\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}=\left(\frac{\partial(p/T)}{\partial V}\right)_U=\frac{1}{T^2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U-p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U\right]\\
=-\frac{1}{T}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p+C_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\right]\Big/\left[C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\right]+\frac{p}{T^2}\frac{1}{C_V}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\\
=-\frac{p^2\beta^2}{C_V}+\frac{p^2\beta}{C_V T}-\frac{1}{TV\kappa_T}+\frac{p^2}{T}\frac{\beta}{C_V}-\frac{p^2}{T^2}\frac{1}{C_V}\\
=\frac{2p^2\beta}{C_V T}-\frac{p^2}{C_V T^2}-\frac{p^2\beta^2}{C_V}-\frac{1}{TV\kappa_T}
\end{gathered}$$

即有所证式。

3.3

解：
对于孤立系统任意切分的两个子系统，有

$$\delta U_1+\delta U_2=0,\ \delta V_1+\delta V_2=0$$

系统熵变

$$\delta S=\delta S_1+\delta S_2=\delta U_1\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)+\delta V_1\left(\frac{p_1}{T_1}-\frac{p_2}{T_2}\right)=0$$

故有 $p_1=p_2=p, T_1=T_2=T$。
稳定性要求 $\delta^2 S<0$，故

$$\delta^2 S=\sum_{i=1,2}\left[-\frac{C_{V,i}}{T^2}(\delta T)^2+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V_i}\right)_T(\delta V_i)^2\right]<0$$

故

$$C_{V,i}>0,\ \left(\frac{\partial p}{\partial V_i}\right)_T<0,\ i=1,2$$

3.4

证明：

$$C_p-C_V=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\geqslant 0$$

故

$$C_p\geqslant C_V>0$$

又

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=C_p/C_V\geqslant 1$$

故

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\geqslant\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$$

3.5

解：
两个子系统间有 $p_1=p_2=p, T_1=T_2=T$。

根据

$$T\delta S_i = \delta U_i + p\delta V_i$$

变分得

$$\delta T\delta S_i + T\delta^2 S_i = \delta^2 U_i + \delta p\delta V_i + p\delta^2 V_i$$

对 i 求和，注意到 U, V 是不变量，有

$$\delta^2 S = \sum_{i=1,2} \frac{\delta p\delta V_i - \delta T\delta S_i}{T} < 0$$

根据两系统独立性，有

$$\delta p_i\delta V_i - \delta T_i\delta S_i < 0,\ i = 1, 2$$

取 T, V 为自变量，有

$$C_{V,i} > 0,\ \left(\frac{\partial V_i}{\partial p}\right)_T < 0$$

取 S, p 为自变量，有

$$C_{p,i} > 0,\ \left(\frac{\partial V_i}{\partial p}\right)_S < 0$$

4.11

证明：
表面系统中，$dW = \sigma \mathrm{d}A$。根据自由能 $F = -S\mathrm{d}T + \sigma\mathrm{d}A$ 的全微分

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A = \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T$$

根据热力学第三定律，

$$\lim_{T\to 0^+}\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = 0$$

又 $\sigma=\sigma(T)$，与 A 无关，故

$$\lim_{T\to 0^+}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} = \lim_{T\to 0^+}\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = 0$$

4.26

3.6，3.7，3.8，3.10，3.11，3.13

3.6

证明：

(a)
自由能的全微分

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n$$

得

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

(b)
吉布斯自由能的全微分

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n$$

得

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

3.7

证明：
自由能的全微分

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n$$

得

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

又 $F = U - TS$，得

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

故

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

3.8

解：
由一阶变分

$$\delta S^i = \frac{\delta U^i + p^i\delta V^i - \mu^i\delta n^i}{T^i}$$

得到 $p^1 = p^2 = p, T^1 = T^2 = T, \mu^1 = \mu^2 = \mu$。二阶变分

$$\delta^2 S^i = \frac{\delta^2 U^i + p\delta^2 V^i + \delta p\delta V^i - \mu\delta^2 n^i - \delta\mu\delta n^i - \delta T\delta S^i}{T}$$

对 i 求和，注意到 U, V, n 是不变量，有

$$\delta^2 S = \sum_{i=1,2} \frac{\delta p\delta V^i - \delta\mu\delta n^i - \delta T\delta S^i}{T} < 0$$

根据两系统独立性，有

$$\delta p^i\delta V^i - \delta T^i\delta S^i < 0,\ i = 1, 2$$

取 T, V 为自变量，有

$$C_V^i > 0,\ \left(\frac{\partial V^i}{\partial p}\right)_T < 0$$

取 S, p 为自变量，有

$$C_p^i > 0,\ \left(\frac{\partial V^i}{\partial p}\right)_S < 0$$

3.10

证明：
相变潜热即焓变 $\Delta H_m = L$。根据克拉伯龙方程，

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T\Delta V_m} \Rightarrow \Delta V_m = \frac{L}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}$$

故内能变化

$$\Delta U_m = \Delta H_m - p\Delta V_m = L\left(1 - \frac{p}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)$$

若一相为理想气体，另一相为凝聚态，则

$$\Delta V_m = V_{g,m} = \frac{RT}{p}$$

那么

$$\Delta U_m = L - RT$$

3.11

解：
联立两蒸气压方程，得到

$$\ln p_0 = 27.92 - \frac{3754}{T_0} = 24.38 - \frac{3063}{T_0} \Rightarrow T_0 = 195.2\,\mathrm{K}$$

根据蒸气压近似方程，

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

得到

$$L_{汽}=3754\times 8.31=3.12\times 10^{4}\ \mathrm{J}$$
$$L_{升}=3063\times 8.31=2.55\times 10^{4}\ \mathrm{J}$$

3.13

证明：
相变潜热 $L_m=H_m^\beta-H_m^\alpha$，故

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}&=\left(\frac{\partial H_m^\beta}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial H_m^\beta}{\partial p}\right)_T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}-\left(\frac{\partial H_m^\alpha}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial H_m^\beta}{\partial p}\right)_T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\\&=C_p^\beta-C_p^\alpha+(V_m^\beta-V_m^\alpha)\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}-T\left[\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\\&=C_p^\beta-C_p^\alpha+\frac{L}{T}-\left[\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\frac{L}{V_m^\beta-V_m^\alpha}\end{aligned}$$

若 β 相是气相，α 相是凝聚相，则 V_m^α 项可忽略。故

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}=C_p^\beta-C_p^\alpha+\frac{L}{T}-\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p\frac{L}{V_m^\beta}=C_p^\beta-C_p^\alpha$$

4.27

3.14，3.15，3.16，3.19，3.20，3.21，4.3，4.8，4.13

3.14

证明：
由

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}=C_p^\beta-C_p^\alpha$$

积分得

$$L=(C_p^\beta-C_p^\alpha)T+L_0$$

又

$$\frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{RT^2}=\frac{L_0}{RT^2}+\frac{C_p^\beta-C_p^\alpha}{RT}$$

积分得

$$\ln p=A-\frac{B}{T}+C\ln T$$

其中 $B=L_0/R, C=(C_p^\beta-C_p^\alpha)/R$。

3.15

证明：
根据克拉伯龙方程，

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{pL}{RT^2}$$

对理想气体，有

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

故

$$\begin{aligned}\frac{1}{V_m}\frac{\mathrm{d}V_m}{\mathrm{d}T}&=\frac{1}{V_m}\left[\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right]\\&=\frac{1}{T}-\frac{L}{RT^2}\end{aligned}$$

3.16

证明：
范式气体方程

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

等温线极值点

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T=-\frac{RT}{(V_m-b)^2}+\frac{2a}{V_m^3}=0$$

故有

$$pV_m^3=\left(\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}\right)V_m^3=\left(\frac{2a}{V_m^3}(V_m-b)-\frac{a}{V_m^2}\right)V_m^3=a(V_m-2b)$$

区域 II 为不稳定平衡点，会迅速演化到两相平衡的稳定状态。区域 I，III 为亚稳态，可以作为过热液体和过饱和蒸汽单相存在。

3.19

证明：
二级相变下，有 $\mathrm{d}v^1=\mathrm{d}v^2,\mathrm{d}s^1=\mathrm{d}s^2$。由

$$\begin{aligned}\mathrm{d}v&=\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T=-\kappa v\mathrm{d}p+\alpha v\mathrm{d}T\\ \mathrm{d}s&=\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T=-\alpha v\mathrm{d}p+\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T\end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}-\kappa^1\mathrm{d}p+\alpha^1\mathrm{d}T&=-\kappa^2\mathrm{d}p+\alpha^2\mathrm{d}T\\ -\alpha^1v\mathrm{d}p+\frac{C_p^1}{T}\mathrm{d}T&=-\alpha^2v\mathrm{d}p+\frac{C_p^2}{T}\mathrm{d}T\end{aligned}$$

整理得到

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\alpha^2-\alpha^1}{\kappa^2-\kappa^1}=\frac{C_p^2-C_p^1}{Tv(\alpha^2-\alpha^1)}$$

3.20

证明：
平衡下自由能取极小值，有

$$F=F_0,\ T>T_C;\quad F=F_0-\frac{a^2}{4b},\ T<T_C$$

故熵

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-F_0'(T),\ T>T_C$$
$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-F_0'(T)+\frac{a(T)a'(T)}{2b}=-F_0'(T)+\frac{a_0^2}{2b}\frac{T-T_C}{T_C^2},\ T<T_C$$

在 $T=T_C$ 处，熵连续。

3.21

解：
根据朗道自由能，得到

$$\mu_0\mathscr{H}=a\mathscr{M}+b\mathscr{M}^3$$

求导得

$$\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}}=\frac{a_0}{\mu_0T_C}\mathscr{M}$$

故

$$C_{\mathscr{H}}-C_{\mathscr{M}}=\mu_0T\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial T}\right)^2_{\mathscr{M}}\left(\frac{\partial\mathscr{M}}{\partial\mathscr{H}}\right)_T=T\frac{a_0^2\mathscr{M}^2}{\mu_0T_C^2}\left(\frac{\partial\mathscr{M}}{\partial\mathscr{H}}\right)_T$$

因为无序相 $\mathscr{M}=0$，故 $C_{\mathscr{H}}-C_{\mathscr{M}}=0$。
对于有序相，

$$\mathscr{M}^2 = -\frac{a_0}{b}t$$
$$\left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = -\frac{\mu_0}{2a_0}\frac{1}{t}$$

故

$$C_{\mathscr{H}} - C_{\mathscr{M}} = \frac{a_0^2 T}{2bT_C^2}$$

4.3

证明：

(a)
混合前 $G_0 = n_1 g_1 + n_2 g_2$，混合后 $G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$。故

$$\Delta G = G - G_0 = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2$$

(b)

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = 0$$

(c)

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

(d)
等温等压下，焓变

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 0$$

(e)

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 0$$

4.8

解：

(a)
混合前

$$p_1V_1 = n_1RT,\ p_2V_2 = n_2RT$$

混合后

$$p(V_1+V_2) = (n_1+n_2)RT$$

故

$$p = \frac{n_1+n_2}{n_1/p_1+n_2/p_2}$$

(b)

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1R\ln\frac{V_1+V_2}{V_1} + n_2R\ln\frac{V_1+V_2}{V_2}$$

(c)

$$\Delta S = (n_1+n_2)R\ln\frac{V_1+V_2}{n_1+n_2} - n_1R\ln\frac{V_1}{n_1} - n_2R\ln\frac{V_2}{n_2}$$

4.13

解：
温度为 T_0 的白锡的熵

$$S(T_0) = S_w(0) + \int_0^{T_0}\frac{C_w(T)}{T}\,\mathrm{d}T = S_g(0) + \int_0^{T_0}\frac{C_g(T)}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{L}{T_0}$$

故

$$\begin{aligned} S_w(0) - S_g(0) &= \int_0^{T_0}\frac{C_g(T)}{T}\,\mathrm{d}T - \int_0^{T_0}\frac{C_w(T)}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{L}{T_0} \\ &= 44.12 - 51.44 + \frac{2242}{292} = 0.25\,\mathrm{J/mol.K} \end{aligned}$$

是适用的

5.10

6.1，6.2，6.3，6.4

6.1

证明：
在体积 $V = L^3$ 内，自由粒子的量子态数目有

$$\mathrm{d}n = \frac{V}{h^3}\mathrm{d}^3p = \frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p$$

根据自由粒子能量动量关系，有

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

故

$$\mathrm{d}n = D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3}p^2\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon$$

6.2

证明：
在长度 L 内，自由粒子可能的状态数为

$$\mathrm{d}n = \frac{2L}{h}\mathrm{d}p$$

根据 $\varepsilon = p^2/2m$，得

$$\mathrm{d}n = D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2L}{h}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2L}{h}\sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\mathrm{d}\varepsilon$$

6.3

证明：
在面积 L^2 内，自由粒子可能的状态数为

$$\mathrm{d}n = \frac{2\pi L^2}{h^2}p\mathrm{d}p$$

根据 $\varepsilon = p^2/2m$，得

$$
\mathrm{d}n = D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2\pi L^2}{h^2} p \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2\pi L^2}{h^2} m \mathrm{d}\varepsilon
$$

6.4

解：
在体积 $V = L^3$ 内，相对论粒子的量子态数目有

$$
\mathrm{d}n = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 \mathrm{d}p
$$

根据极端相对论粒子能量动量关系 $\varepsilon = cp$，有

$$
\mathrm{d}n = D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi V}{c^3 h^3}\varepsilon^2 \mathrm{d}\varepsilon
$$

5.22

6.5

6.5

证明：
两种粒子的分布 $\{a_l\}, \{a_l'\}$ 满足

$$
\sum_l a_l = N,\ \sum_l a_l' = N',\ \sum_l (a_l\varepsilon_l + a_l'\varepsilon_l') = E
$$

由于粒子可分辨，处在一个个体量子态的粒子数不受限制，故微观状态数有

$$
\Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l \omega_l^{a_l}
$$
$$
\Omega' = \frac{N'!}{\prod_l a_l'!}\prod_l \omega_l'^{a_l'}
$$

系统的总状态数 $\Omega\Omega'$ 应该达到极大值。故

$$
\ln(\Omega\Omega') = N\ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln\omega_l + N'\ln N' - \sum_l a_l' \ln a_l' + \sum_l a_l' \ln\omega_l'
$$

取极大值。对分布取变分得

$$\delta\ln(\Omega\Omega')=-\sum_l\ln\frac{a_l}{\omega_l}\delta a_l-\sum_l\ln\frac{a_l'}{\omega_l'}\delta a_l'=0$$

由约束条件，

$$\delta N=\sum_l\delta a_l=0,\ \delta N'=\sum_l\delta a_l'=0,\ \delta E=\sum_l(\varepsilon_l\delta a_l+\varepsilon_l'\delta a_l')=0$$

对任意 α,α',β 有

$$\begin{gathered}\delta\ln(\Omega\Omega')-\alpha\delta N-\alpha'\delta N'-\beta\delta E\\=-\sum_l\left(\ln\frac{a_l}{\omega_l}+\alpha+\beta\varepsilon\right)\delta a_l-\sum_l\left(\ln\frac{a_l'}{\omega_l'}+\alpha'+\beta\varepsilon'\right)\delta a_l'=0\end{gathered}$$

故

$$\ln\frac{a_l}{\omega_l}+\alpha+\beta\varepsilon=\ln\frac{a_l'}{\omega_l'}+\alpha'+\beta\varepsilon'=0$$

即分布满足

$$a_l=\omega_l\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l},\ a_l'=\omega_l'\mathrm{e}^{-\alpha'-\beta\varepsilon_l'}$$

系数由约束式确定。故互为热平衡的两个子系统有相同的 β。

5.24

6.6

6.6

证明：
由上题我们知道，两种不同的粒子相互不影响，最后的状态数是对两种分布变分之和，不同粒子的区别只是状态数的表达式不同。故我们可以分开讨论，详细过程与上题相同。

若粒子为波色子，则微观状态数

$$\Omega_B = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$$

若粒子为费米子，则微观状态数

$$\Omega_F = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$

故

$$\delta \ln \Omega_B = \sum_l \ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} \delta a_l,\ \delta \ln \Omega_F = \sum_l \ln \frac{\omega_l - a_l}{a_l} \delta a_l$$

以下步骤相同。两种粒子的分布 $\{a_l\}, \{a_l'\}$ 满足

$$\sum_l a_l = N,\ \sum_l a_l' = N',\ \sum_l (a_l \varepsilon_l + a_l' \varepsilon_l') = E$$

系统的总状态数 $\Omega\Omega'$ 应该达到极大值。对分布取变分，两者求和为0。由约束条件，

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0,\ \delta N' = \sum_l \delta a_l' = 0,\ \delta E = \sum_l (\varepsilon_l \delta a_l + \varepsilon_l' \delta a_l') = 0$$

对任意 α, α', β 有

$$\delta \ln(\Omega\Omega') - \alpha \delta N - \alpha' \delta N' - \beta \delta E = 0$$

故对于波色子，有

$$\ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0$$

故对于费米子，有

$$\ln \frac{\omega_l - a_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0$$

即波色子和费米子的分布分别满足

$$
a_{l,B} = \frac{\omega_l}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_l) - 1},\ a_{l,F} = \frac{\omega_l}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_l) + 1}
$$

系数由约束式确定。

5.29

7.1，7.2，7.3，7.4，7.5，7.6

7.1

证明：
取 L^3 的立方体，对于非相对论的粒子

$$
\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}
$$

我们记

$$
l = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2,\ a_l = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m} l
$$

故 $\varepsilon_l = a_l V^{-2/3}$。根据公式，

$$
p = -\sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = -\sum_l a_l \cdot -\frac{2}{3} a_l V^{-5/3} = \sum_l \frac{2}{3V} a_l \varepsilon_l = \frac{2}{3}\frac{U}{V}
$$

与具体分布无关，故均适用。

7.2

证明：
取 L^3 的立方体，对于极端相对论的粒子

$$
\varepsilon = cp = c\frac{2\pi\hbar}{L}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}, \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}
$$

我们记

$$l=(n_x^2+n_y^2+n_z^2)^{1/2},\ a_l=2\pi c\hbar l$$

故 $\varepsilon_l=a_lV^{-1/3}$。根据公式，

$$p=-\sum_l a_l\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial V}=-\sum_l a_l\cdot-\frac{1}{3}a_lV^{-4/3}=\sum_l\frac{1}{3V}a_l\varepsilon_l=\frac{1}{3}\frac{U}{V}$$

与具体分布无关，故均适用。

7.3

证明：
不同能量零点的选取，有 $\varepsilon_l^*=\varepsilon_l+\Delta$。故配分函数

$$Z_1=\sum_l\omega_l\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l}$$

$$Z_1^*=\sum_l\omega_l\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l^*}=\mathrm{e}^{-\beta\Delta}\sum_l\omega_l\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l}=\mathrm{e}^{-\beta\Delta}Z_1$$

这样两个配分函数之差 $\ln Z_1^*=\ln Z_1-\beta\Delta$。故相应热力学函数有

$$U^*=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^*=U+N\Delta$$
$$p^*=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_1^*=p$$
$$S^*=Nk\left(\ln Z_1^*-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^*\right)=S$$

7.4

证明：
粒子处在量子态 s 上的概率

$$P_s=\frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_s}}{Z_1}$$

取对数得

$$\ln P_s = -\ln Z_1 - \beta\varepsilon_s$$

系统的熵为

$$\begin{aligned}
S = Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right) &= Nk(\ln Z_1 + \beta\bar{\varepsilon}) \\
&= Nk(\ln Z_1 + \beta\sum_s P_s\varepsilon_s) \\
&= Nk\sum_s P_s(\ln Z_1 + \beta\varepsilon_s) \\
&= -Nk\sum_s P_s\ln P_s
\end{aligned}$$

对于满足经典极限的非定域系统，熵

$$\begin{aligned}
S = Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right) - k\ln N! \\
= -Nk\sum_s P_s\ln P_s - Nk(\ln N - 1) \\
= -k\sum_s f_s\ln f_s + Nk
\end{aligned}$$

7.5

证明：
所有随机分布的微观状态数为

$$\Omega = \frac{N!}{(Nx)![N(1-x)]!}$$

故熵

$$\begin{aligned}
S = k\ln\Omega = k\ln\frac{N!}{(Nx)![N(1-x)]!} \\
= k\{N(\ln N - 1) - Nx(\ln Nx - 1) - N(1-x)[\ln N(1-x) - 1]\} \\
= -Nk[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]
\end{aligned}$$

7.6

证明：

(a)

格点和间隙的位置都是 N 选 n，故可能的微观状态数为

$$\Omega=\left(\frac{N!}{n!(N-n)!}\right)^2$$

故熵

$$S=k\ln\Omega=2k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

(b)

自由能

$$\begin{aligned}F&=nu-TS=nu-2kT\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}\\&=nu-2kT[N\ln N-n\ln n-(N-n)\ln(N-n)]\end{aligned}$$

自由能极小条件

$$\frac{\partial F}{\partial n}=u-2kT\ln\frac{N-n}{n}\approx u-2kT\ln\frac{N}{n}=0\quad(n\ll N)$$

得到

$$n\approx N\mathrm{e}^{-\frac{u}{2kT}}$$

5.31

7.7，7.8，7.9，7.11，7.14，7.16

7.7

证明：

可能的微观状态数为

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

故熵

$$S = k\ln\Omega = k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

自由能

$$\begin{aligned} F &= nW - TS = nW - kT\ln\frac{N!}{n!(N-n)!} \\ &= nW - kT[N\ln N - n\ln n - (N-n)\ln(N-n)] \end{aligned}$$

自由能极小条件

$$\frac{\partial F}{\partial n} = W - kT\ln\frac{N-n}{n} \approx W - kT\ln\frac{N}{n} = 0 \quad (n \ll N)$$

得到

$$n \approx N\mathrm{e}^{-\frac{W}{kT}}$$

7.8

解：
探测器只能探测沿着一个方向传播的光的频率。根据对称性，我们不妨设探测器检测的光来自 z 方向。
根据多普勒效应，频率改变

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = \omega_0\frac{v_z}{c} \quad (v_z \ll c)$$

故频率分布即为速度分布。
根据速度分布律，

$$f_v(v_z)\mathrm{d}v_z = \mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v_z^2}\mathrm{d}v_z$$

故有频率分布

$$f_\omega(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{c}{\omega_0}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}\frac{(\omega-\omega_0)^2}{(\omega_0/c)^2}}\mathrm{d}\omega$$

7.9

证明：

以气体本身为参考系，相对实验室系以恒定速度沿着z方向运动。在气体参考系即零动量系中，气体自然满足玻尔兹曼分布，即

$$f=\mathrm{e}^{-\alpha-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\frac{V\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{\hbar^3}$$

换回实验室系后，动量发生平移，即

$$f'=\mathrm{e}^{-\alpha-\frac{\beta}{2m}[p_x^2+p_y^2+(p_z-p_0)^2]}\frac{V\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{\hbar^3}$$

7.11

解：

二维气体的速度分布为

$$f_{\vec{v}}(\vec{v})=\frac{m}{2\pi kT}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y$$

速率分布为

$$f(v)=\frac{m}{2\pi kT}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}2\pi v\mathrm{d}v=\frac{m}{kT}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v\mathrm{d}v$$

故平均速率，最概然速率，方均根速率分别为

$$\bar{v}=\int vf(v)\mathrm{d}v=\frac{m}{kT}\int_0^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^2\mathrm{d}v=\sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}$$

$$\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v}=0\Rightarrow v_m=\sqrt{\frac{kT}{m}}$$

$$v_s=\sqrt{\bar{v^2}}=\sqrt{\int v^2f(v)\mathrm{d}v}=\sqrt{\frac{m}{kT}\int_0^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^3\mathrm{d}v}=\sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

7.14

解：
泻流分布

$$\mathrm{d}\Gamma(v)=\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^3\mathrm{d}v$$

故平均速率，方均根速率，平均能量分别为

$$\bar{v}=\frac{\int v\mathrm{d}\Gamma(v)}{\int \mathrm{d}\Gamma(v)}=\frac{\int_0^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^4\mathrm{d}v}{\int_0^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^3\mathrm{d}v}=\sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}$$

$$v_s=\sqrt{\bar{v^2}}=\sqrt{\frac{\int v^2\mathrm{d}\Gamma(v)}{\int \mathrm{d}\Gamma(v)}}=\sqrt{\frac{\int_0^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^5\mathrm{d}v}{\int_0^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^3\mathrm{d}v}}=\sqrt{\frac{4kT}{m}}$$

$$\bar{E_k}=\frac{1}{2}m\bar{v^2}=2kT$$

7.16

解：

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+ax^2+bx=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+a\left(x+\frac{b}{2a}\right)^2-\frac{b^2}{4a}$$

根据能量均分定理，

$$\bar{\varepsilon}=\frac{1}{2m}(\bar{p_x^2}+\bar{p_y^2}+\bar{p_z^2})+a\bar{\left(x+\frac{b}{2a}\right)^2}-\frac{b^2}{4a}=2kT-\frac{b^2}{4a}$$

6.5

7.10，7.12，7.13

7.10

解：

速度分布满足

$$f=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}\left[v_x^2+v_y^2+(v_z-v_0)^2\right]}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

故平均平动动能

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}&=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\iiint\frac{1}{2}m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}\left[v_x^2+v_y^2+(v_z-v_0)^2\right]}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z\\&=kT+\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}mv_z^2\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}(v_z-v_0)^2}\mathrm{d}v_z\\&=kT+\frac{1}{2}kT+mv_0^2-\frac{1}{2}mv_0^2=\frac{3}{2}kT+\frac{1}{2}mv_0^2\end{aligned}$$

7.12

解：

两个粒子的速度联合分布

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m\vec{v}_1^2}{2kT}}\mathrm{d}\vec{v}_1\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m\vec{v}_2^2}{2kT}}\mathrm{d}\vec{v}_2$$

做变换

$$\vec{v}_c=\frac{1}{2}(\vec{v}_1+\vec{v}_2),\ \vec{v}_r=\vec{v}_1-\vec{v}_2$$

又因为

$$\frac{1}{2}m\vec{v}_1^2+\frac{1}{2}m\vec{v}_2^2=\frac{1}{2}2m\vec{v}_c^2+\frac{1}{2}\frac{m}{2}\vec{v}_r^2$$

故联合分布可以写为

$$\left(\frac{2m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{2m\vec{v}_c^2}{2kT}}\mathrm{d}\vec{v}_c\left(\frac{m/2}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m\vec{v}_r^2/2}{2kT}}\mathrm{d}\vec{v}_r$$

其中可以看出第二项为相对速度分布。积分得相对速率分布

$$
4\pi\left(\frac{m/2}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{mv_r^2/2}{2kT}}v_r^2\mathrm{d}v_r
$$

平均相对速率

$$
\bar{v}_r=4\pi\int_0^{+\infty}\left(\frac{m/2}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{mv_r^2/2}{2kT}}v_r^3\mathrm{d}v_r=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m/2}}=\sqrt{2}\bar{v}
$$

7.13

证明：
单位速度分布，单位时间碰壁（假设为z方向垂直）的分子数为

$$
\mathrm{d}\Gamma=f(\vec{v})v_z\mathrm{d}\vec{v}=f(\vec{v})v\cos\theta v^2\sin\theta\mathrm{d}v\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi
$$

角向积分得

$$
\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2}\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi=\pi
$$

故得泻流分布

$$
\mathrm{d}\Gamma(v)=\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^3\mathrm{d}v
$$

6.7

7.17，7.18，7.19，7.20，7.21，7.22，7.23，7.24

7.17

证明：
重力场下，粒子能量为

$$
\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+mgz
$$

故配分函数

$$
\begin{aligned}
Z_1 &= \frac{1}{h^3}\iiiint\!\!\iint \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)-\beta mgz}\,\mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3p \\
&= \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}\iint \mathrm{d}x\mathrm{d}y\int_0^H \mathrm{e}^{-\beta mgz}\,\mathrm{d}z \\
&= \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2} S\frac{1-\mathrm{e}^{-\beta mgH}}{\beta mg}
\end{aligned}
$$

气体内能

$$
U=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1=\frac{3}{2}\frac{N}{\beta}+\frac{N}{\beta}-\frac{NmgH}{\mathrm{e}^{\beta mgH}-1}=U_0+NkT-\frac{NmgH}{\mathrm{e}^{mgH/kT}-1}
$$

热容

$$
C_V=\frac{\partial U}{\partial T}=C_V^0+Nk-\frac{N(mgH)^2\mathrm{e}^{mgH/kT}}{\left(\mathrm{e}^{mgH/kT}-1\right)^2}\frac{1}{kT^2}
$$

7.18

解：

双原子分子中的相对振动可以看作线性谐振子，能级为

$$
\varepsilon_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\quad n=0,1,2,\ldots
$$

振动配分函数

$$
Z_1^V=\sum_{n=0}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}=\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}
$$

故振动熵

$$
\begin{aligned}
S^V &= Nk\left(\ln Z_1^V-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^V\right) \\
&= Nk\left[\frac{\beta\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}-\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right)\right] \\
&= Nk\left[\frac{\theta_V/T}{\mathrm{e}^{\theta_V/T}-1}-\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\theta_V/T}\right)\right]
\end{aligned}
$$

其中 $\theta_V = \hbar\omega/k$ 为振动特征温度。

7.19

解：
能级间距远小于 kT，可以采用经典近似。转动配分函数

$$Z_1^r = \int \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)} \frac{\mathrm{d}p_\theta \mathrm{d}p_\varphi \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi}{h^2} = \frac{8\pi^2 I}{h^2\beta}$$

故转动熵

$$\begin{aligned} S^r &= Nk\left(\ln Z_1^r - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^r\right) \\ &= Nk\left(\ln\frac{2I}{\hbar^2\beta} + 1\right) \\ &= Nk(\ln T/\theta_r + 1) \end{aligned}$$

其中 $\theta_r = \hbar^2/2Ik$ 为转动特征温度。

7.20

解：
爱因斯坦固体配分函数

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}$$

熵

$$\begin{aligned} S &= 3Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right) \\ &= 3Nk\left[\frac{\beta\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} - \ln(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega})\right] \\ &= 3Nk\left[\frac{\theta_E/T}{\mathrm{e}^{\theta_E/T}-1} - \ln(1-\mathrm{e}^{-\theta_E/T})\right] \end{aligned}$$

其中 $\theta_E = \hbar\omega/k$ 为爱因斯坦特征温度。

7.21

解:
配分函数

$$Z_1 = \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_0} + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_1} = \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_0}[1 + \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}]$$

故内能

$$U = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 = N\varepsilon_0 + \frac{N(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}{1+\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}}$$

熵

$$\begin{aligned} S &= Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right) \\ &= Nk\left\{\ln[1+\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}] + \frac{\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}{1+\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}}\right\} \end{aligned}$$

高温极限下

$$U = N\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_0}{2}, \quad S = Nk\ln 2$$

低温极限下

$$U = N\varepsilon_0, \quad S = 0$$

7.22

解:
原子磁矩在外磁场中的势能可能为 $0, \pm\mu B$。故配分函数

$$Z_1 = 1 + \mathrm{e}^{\beta\mu B} + \mathrm{e}^{-\beta\mu B} = 1 + 2\cosh(\beta\mu B)$$

磁化强度

$$\mathscr{M} = \frac{n}{\beta}\frac{\partial}{\partial B}\ln Z_1 = n\mu\frac{2\sinh\beta\mu B}{1+2\cosh\beta\mu B}$$

弱场高温极限下 $\beta\mu B \ll 1$,

$$\mathscr{M} = \frac{2}{3}\frac{n\mu^2}{kT}B$$

强场低温极限下 $\beta\mu B \gg 1$,

$$\mathscr{M} = n\mu$$

7.23

证明：
根据公式

$$\varepsilon^r = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right) - d_0 E\cos\theta$$

经典转动配分函数

$$\begin{aligned} Z_1^r &= \int \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2l}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)}\mathrm{e}^{\beta d_0 E\cos\theta}\ \frac{\mathrm{d}p_\theta \mathrm{d}p_\varphi \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi}{h^2} \\ &= \frac{4\pi^2 I}{h^2\beta}\int_0^\pi \mathrm{e}^{\beta d_0 E\cos\theta}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \\ &= \frac{I}{\beta\hbar^2}\frac{\mathrm{e}^{\beta d_0 E} - \mathrm{e}^{-\beta d_0 E}}{\beta d_0 E} \end{aligned}$$

7.24

证明：
在高温极限下 $\beta d_0 E \ll 1$，电极化强度

$$P = \frac{n}{\beta}\frac{\partial}{\partial E}\ln Z_1 = n d_0\left[\frac{\mathrm{e}^{\beta d_0 E} + \mathrm{e}^{-\beta d_0 E}}{\mathrm{e}^{\beta d_0 E} - \mathrm{e}^{-\beta d_0 E}} - \frac{1}{\beta d_0 E}\right] \approx \frac{n d_0^2}{3kT}E$$

6.12

8.1，8.2，8.3

8.1

证明：
对于理想波色系统，

$$\Omega = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$$
$$\ln\Omega = \sum_l [(\omega_l + a_l - 1)\ln(\omega_l + a_l - 1) - a_l \ln a_l - (\omega_l - 1)\ln(\omega_l - 1)]$$

巨配分函数

$$\ln\Xi = -\sum_l \omega_l \ln(1 - \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})$$

故熵

$$\begin{aligned} S &= k\left(\ln\Xi - \alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\right) \\ &= -k\sum_l \left[(\omega_l - 1)\ln\frac{\omega_l - 1}{\omega_l - a_l - 1} + a_l \ln\frac{\omega_l - a_l - 1}{a_l}\right] \\ &= k\sum_l [(\omega_l + a_l - 1)\ln(\omega_l + a_l - 1) - a_l\ln a_l - (\omega_l - 1)\ln(\omega_l - 1)] \\ &= k\ln\Omega \end{aligned}$$

对于理想费米系统，

$$\Omega = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$
$$\ln\Omega = \sum_l [\omega_l \ln\omega_l - a_l\ln a_l - (\omega_l - a_l)\ln(\omega_l - a_l)]$$

巨配分函数

$$\ln\Xi = \sum_l \omega_l \ln(1 + \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) = \sum_l \omega_l \ln\frac{\omega_l}{\omega_l - a_l}$$

故熵

$$
\begin{aligned}
S &= k\left(\ln\Xi - \alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\right) \\
&= k\sum_l\left(\omega_l\ln\frac{\omega_l}{\omega_l - a_l} + a_l\ln\frac{\omega_l - a_l}{a_l}\right) \\
&= k\sum_l\left[\omega_l\ln\omega_l - a_l\ln a_l - (\omega_l - a_l)\ln(\omega_l - a_l)\right] = k\ln\Omega
\end{aligned}
$$

8.2

证明：

对于理想费米系统，

$$
\begin{aligned}
S_{\text{F.D.}} &= k\sum_l\left[\omega_l\ln\omega_l - a_l\ln a_l - (\omega_l - a_l)\ln(\omega_l - a_l)\right] \\
&= -k\sum_l\omega_l\left[\left(1 - \frac{a_l}{\omega_l}\right)\ln\left(1 - \frac{a_l}{\omega_l}\right) + \frac{a_l}{\omega_l}\ln\frac{a_l}{\omega_l}\right] \\
&= -k\sum_l\left[f_s\ln f_s + (1 - f_s)\ln(1 - f_s)\right]
\end{aligned}
$$

对于理想波色系统，

$$
\begin{aligned}
S_{\text{B.E.}} &= k\sum_l\left[(\omega_l + a_l - 1)\ln(\omega_l + a_l - 1) - a_l\ln a_l - (\omega_l - 1)\ln(\omega_l - 1)\right] \\
&= -k\sum_l(\omega_l - 1)\left[\left(1 + \frac{a_l}{\omega_l - 1}\right)\ln\left(1 + \frac{a_l}{\omega_l - 1}\right) - \frac{a_l}{\omega_l - 1}\ln\frac{a_l}{\omega_l - 1}\right] \\
&= -k\sum_l\left[f_s\ln f_s - (1 + f_s)\ln(1 + f_s)\right]
\end{aligned}
$$

当 $f_s \ll 1$ 时，

$$

(1 - f_s) \ln (1 - f_s) \approx - f_s,;

- (1 + f_s) \ln (1 + f_s) \approx - f_s

故有

S_\textrm{B.E.} \approx S_\textrm{F.D.} \approx S_\textrm{M.B.} = - k \sum_s (f_s \ln f_s - f_s)

$$

8.3

解：
弱简并费米（波色）气体的内能

$$U=\frac{3}{2}NkT\left[1\pm\frac{1}{4\sqrt{2}}\frac{1}{g}\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

其中上面表示费米，下面表示波色。压强

$$p=\frac{2}{3}\frac{U}{V}=nkT\left[1\pm\frac{1}{4\sqrt{2}}\frac{1}{g}\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

定容热容

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}Nk\left[1\mp\frac{1}{8\sqrt{2}}\frac{1}{g}\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

熵

$$\begin{aligned}S&=\int\frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T+S_0(V)\\&=\frac{3}{2}Nk\ln T\pm Nk\frac{1}{8\sqrt{2}}\frac{1}{g}\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}+S_0(V)\end{aligned}$$

根据理想极限，$N/V(h^2/2\pi mkT)^{3/2}\ll 1$，有

$$S=Nk\left[\ln ng\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}+\frac{5}{2}\pm\frac{1}{8\sqrt{2}}\frac{1}{g}\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

6.14

8.4，8.5，8.6，8.8，8.10，8.11

8.4

证明：
二维自由粒子

$$\mathrm{d}n = D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2\pi L^2}{h^2} m \mathrm{d}\varepsilon$$

假设临界温度 T_C 应满足

$$\int_0^{+\infty} \frac{D(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\varepsilon/kT_C} - 1} = n$$

令 $x = \varepsilon/kT_C$，则

$$\frac{2\pi L^2}{h^2} mkT_C \int_0^{+\infty} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = n$$

但是上式中积分发散，故不存在这样的 T_C，即二维理想波色气体不会发生波色-爱因斯坦凝聚。

8.5

证明：
三维谐振势场下原子能级

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \hbar\omega_x \left(n_x + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_y \left(n_y + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_z \left(n_z + \frac{1}{2}\right)$$

即 $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar(\omega_x + \omega_y + \omega_z)$。当温度降到临界温度时，有

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar}{kT_C}(n_x\omega_x + n_y\omega_y + n_z\omega_z)} - 1} = N$$

记 $\tilde{n}_x = \hbar\omega_x n_x/kT_C, \tilde{n}_y = \hbar\omega_y n_y/kT_C, \tilde{n}_z = \hbar\omega_z n_z/kT_C$，在 $N \to \infty, \bar{\omega} \to 0$ 的情况下，变求和为积分，即

$$\left(\frac{kT_C}{\hbar\bar{\omega}}\right)^3 \iiint \frac{\mathrm{d}\bar{n}_x \mathrm{d}\bar{n}_y \mathrm{d}\bar{n}_z}{\mathrm{e}^{\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z} - 1} = N$$

上式中积分式的结果为 1.202。故

$$N = 1.202\left(\frac{kT_C}{\hbar\bar{\omega}}\right)^3$$

当温度 $T < T_C$ 时，基态原子数

$$N - N_0 = 1.202\left(\frac{kT_C}{\hbar\bar{\omega}}\right)^3$$

即

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^3$$

8.6

证明：
同上题，z方向上原子冻结在基态。故上题中三维改为二维情况。

$$\iint \frac{\mathrm{d}\bar{n}_x \mathrm{d}\bar{n}_y}{\mathrm{e}^{\bar{n}_x+\bar{n}_y} - 1} = 1.645$$

故

$$N = 1.645\left(\frac{kT_C}{\hbar\bar{\omega}}\right)^2$$

当温度 $T < T_C$ 时，基态原子数

$$N - N_0 = 1.645\left(\frac{kT_C}{\hbar\bar{\omega}}\right)^2$$

即

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^2$$

8.8

证明：
辐射内能密度

$$u(\omega, T)\mathrm{d}\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3}\frac{\hbar\omega^3}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}\mathrm{d}\omega$$

根据 $\omega = 2\pi c/\lambda$，有

$$u_\lambda \mathrm{d}\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{e}^{\frac{hc}{\lambda kT}}-1}$$

令 $x = hc/\lambda kT$，则极大值应该有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\frac{x^5}{\mathrm{e}^x - 1}\right) = 0$$

即 λ_m 满足 $x_m = hc/\lambda_m kT$ 是

$$5\mathrm{e}^{-x} + x = 5$$

的根。这个根为 $x = 4.9651$。故

$$\lambda_m T = \frac{hc}{4.9651k}$$

8.10

解：
根据光子气体内能，得到热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{4\pi^2 k^4}{15c^3\hbar^3}VT^3$$

光子气体的熵

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T = \frac{4\pi^2 k^4}{15c^3\hbar^3}V\int_0^T T^2\,\mathrm{d}T = \frac{4\pi^2 k^4}{45c^3\hbar^3}VT^3$$

8.11

解：
根据辐射通量密度公式

$$J_u = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} T^4$$

当 $T = 6000\,\mathrm{K}$ 时，$J_u = 7.14 \times 10^7\,\mathrm{J \cdot m^{-2}}$。
当 $T = 1000\,\mathrm{K}$ 时，$J_u = 5.51 \times 10^4\,\mathrm{J \cdot m^{-2}}$。

6.19

8.17，8.20，8.22，8.23，8.24，8.25

8.17

证明：
$0\,\mathrm{K}$ 的费米气体压强

$$p = \frac{2}{5} n\mu(0) = \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{\frac{2}{3}} N \frac{1}{V}^{\frac{5}{3}}$$

故

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{\frac{2}{3}} N \frac{1}{V}^{\frac{7}{3}} = -\frac{2}{3} n\mu(0) \frac{1}{V}$$

故等温压缩系数

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{3}{2} \frac{1}{n\mu(0)}$$

在 $T = 0$ 下，绝热压缩系数

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{3}{2} \frac{1}{n\mu(0)}$$

8.20

解：
一级修正值

$$\mu(T)-\mu(0)=-\mu(0)\frac{\pi^2}{12}\left[\frac{kT}{\mu(0)}\right]^2=-7.04\times\frac{\pi^2}{12}\left[\frac{kT}{\mu(0)}\right]^2=-7.88\times10^{-5}\,\mathrm{eV}$$

8.22

解：
粒子能级

$$\varepsilon(n_x,n_y,n_z)=\hbar\omega_r(n_x+n_y+\lambda n_z)+\frac{1}{2}\hbar\omega_r(2+\lambda)$$

取常数项为势能零点。由 $kT\gg\hbar\omega_r$，化学势有

$$\begin{aligned}N&=\sum_{n_x,n_y,n_z}\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta[\hbar\omega_r(n_x+n_y+\lambda n_z)-\mu]}+1}\\&=\iiint\frac{\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z}{\mathrm{e}^{\beta[\hbar\omega_r(n_x+n_y+\lambda n_z)-\mu]}+1}\\&=\frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3}\int\frac{\varepsilon^2}{2}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}\end{aligned}$$

在绝对零度，有

$$N=\frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3}\int_0^{\mu(0)}\frac{\varepsilon^2}{2}\,\mathrm{d}\varepsilon=\frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3}\frac{\mu^3(0)}{6}$$

故化学势

$$\mu(0)=\hbar\omega_r(6\lambda N)^{\frac{1}{3}}$$

平均能量

$$\bar{\varepsilon}=\frac{1}{N}\frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3}\int_0^{\mu(0)}\frac{\varepsilon^2}{2}\varepsilon\,\mathrm{d}\varepsilon=\frac{3}{4}\mu(0)$$

代入数值得

$$\mu(0) = 2.98 \times 10^{-10}\,\mathrm{eV}$$
$$\bar{\varepsilon} = 2.24 \times 10^{-10}\,\mathrm{eV}$$

8.23

解：
低温极限下，

$$N = \frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3}\int_0^{+\infty}\frac{\varepsilon^2}{2}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}$$
$$\approx \frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3}\frac{\mu^3}{6}\left[1+\pi^2\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]$$

故有化学势

$$\mu \approx \mu(0)\left\{1-\frac{\pi^2}{3}\left[\frac{kT}{\mu(0)}\right]^2\right\}$$

内能

$$U = \frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3}\int_0^{+\infty}\frac{\varepsilon^2}{2}\frac{\varepsilon\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}$$
$$\approx \frac{3}{4}N\mu(0)\left\{1+\frac{2\pi^2}{3}\left[\frac{kT}{\mu(0)}\right]^2\right\}$$

热容

$$C = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = Nk\pi^2\frac{kT}{\mu(0)}$$

在高温极限下，费米气体近似非简并，故采用玻尔兹曼统计。配分函数

$$Z_1 = \frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3}\int_0^{+\infty}\frac{\varepsilon^2}{2}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3}\frac{1}{\beta^3}$$

化学势

$$\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N} = -kT \ln 6 \left[\frac{kT}{\mu(0)}\right]^3$$

内能

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = 3NkT$$

8.24

解：
简并费米气体密度

$$n = \frac{A/2}{\frac{4}{3}\pi(1.3 \times 10^{-15})^3 A} = \frac{3}{8}\pi \frac{1}{(1.3 \times 10^{-15})^3} \, \mathrm{m}^{-3}$$

$$\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} = 0.43 \times 10^{-11} \, \mathrm{J}$$

平均动能

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5}\mu(0) = 0.26 \times 10^{-11} \, \mathrm{J}$$

8.25

解：

$$\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

热容

$$C_V = Nk\frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\mu(0)} = \frac{\pi^2}{\hbar^2}\frac{m^* kT}{(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}} = 2.89NkT$$

故有有效质量

$$m^* \approx 3m$$

6.21

9.1，9.3，9.4，9.5，9.6，9.15，9.16，9.19，9.21，9.22

9.1

证明：
根据 $\rho_s = 1/\Omega$，有熵

$$S = k\ln\Omega = k\sum_s \rho_s \ln\Omega = -k\sum_s \rho_s \ln\rho_s$$

9.3

解：
N个单原子分子气体

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

配分函数

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \mathrm{e}^{-\beta E}\,\mathrm{d}\Omega \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \int \mathrm{e}^{-\beta\frac{p_i^2}{2m}}\,\mathrm{d}p_i \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}
\end{aligned}$$

压强

$$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z = \frac{N}{V\beta} = \frac{NkT}{V}$$

即物态方程

$$pV = NkT$$

内能

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3N}{2} kT$$

熵

$$\begin{aligned} S &= k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \\ &= Nk \left[\frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right] \end{aligned}$$

化学势

$$\mu = -kT \ln Z = -kT \left[\frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + \ln \frac{V}{N} \right]$$

9.4

解：
对于单原子分子，有

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

故能量相对涨落

$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{\bar{E}^2} = \frac{kT^2 C_V}{\bar{E}^2} = \frac{2}{3N}$$

对于双原子分子，有

$$C_V = \frac{5}{2} Nk$$

故能量相对涨落

$$\frac{\overline{(E-\bar{E})^2}}{\bar{E}^2}=\frac{kT^2C_V}{\bar{E}^2}=\frac{2}{5N}$$

9.5

解：
混合气体能量

$$E=\sum_{i=1}^{3N_A}\frac{p_{Ai}^2}{2m_A}+\sum_{i=1}^{3N_B}\frac{p_{Bi}^2}{2m_B}$$

配分函数

$$\begin{gathered}Z=\frac{1}{N_A!N_B!h^{3N_A}h^{3N_B}}\int \mathrm{e}^{-\beta E}\,\mathrm{d}\Omega \\ =\frac{1}{N_A!h^{3N_A}}\int \mathrm{e}^{-\beta E_A}\,\mathrm{d}\Omega_A\cdot\frac{1}{N_B!h^{3N_B}}\int \mathrm{e}^{-\beta E_B}\,\mathrm{d}\Omega_B \\ =Z_AZ_B\end{gathered}$$

故物态方程

$$pV=(N_A+N_B)kT$$

内能

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=\frac{3}{2}(N_A+N_B)kT$$

熵

$$\begin{gathered}S=k\left(\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right) \\ =N_Ak\left[\frac{3}{2}\ln\frac{2\pi m_AkT}{h^2}+\ln\frac{V}{N_A}+\frac{5}{2}\right]+N_Bk\left[\frac{3}{2}\ln\frac{2\pi m_BkT}{h^2}+\ln\frac{V}{N_B}+\frac{5}{2}\right]\end{gathered}$$

9.6

解：
极端相对论气体能量

$$E=\sum_{i=1}^{3N} cp_i$$

配分函数

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!h^{3N}}\int \mathrm{e}^{-\beta E}\,\mathrm{d}\Omega \\ &= \frac{V^N}{N!}\prod_{i=1}^{N}\frac{1}{h^3}\int \mathrm{e}^{-\beta c p_i}\,\mathrm{d}\vec{p}_i \\ &= \frac{V^N}{N!}\left[8\pi\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right]^N \end{aligned}$$

压强

$$p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z=\frac{N}{V\beta}=\frac{NkT}{V}$$

即物态方程

$$pV=NkT$$

内能

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=3NkT$$

熵

$$\begin{aligned} S &= k\left(\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right) \\ &= Nk\left[3\ln\frac{kT}{hc}+\ln\frac{8\pi V}{N}+4\right] \end{aligned}$$

化学势

$$\mu=-kT\ln Z=-kT\left[3\ln\frac{kT}{hc}+\ln\frac{8\pi V}{N}\right]$$

9.15

解：

巨配分函数

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{N=0}^{+\infty}\sum_s \mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_s} = \sum_{N=0}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\alpha N} Z_N \\ &= \sum_{N=0}^{+\infty}\frac{1}{N!}\left[\mathrm{e}^{-\alpha} V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \\ &= \exp\left[\mathrm{e}^{-\alpha} V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\end{aligned}$$

故气体的平均粒子数

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi = \mathrm{e}^{-\alpha} V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

得

$$\alpha = \ln\left[\frac{V}{\bar{N}}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

压强

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

即物态方程

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

内能

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi = \frac{3}{2}\bar{N}kT$$

熵

$$\begin{aligned} S &= k\left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi\right) \\ &= \bar{N}k\left(\alpha + \frac{5}{2}\right) \end{aligned}$$

化学势

$$\mu = -kT\alpha = -kT \ln\left[\frac{V}{\bar{N}}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

9.16

解：
单原子和双原子理想气体物态方程均有 $pV = \bar{N}kT$，故

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

粒子数相对涨落

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

9.19

解：
巨配分函数

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{+\infty} \sum_s \mathrm{e}^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_{N=0}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\alpha N} Z_N \\ &= \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{1}{N!}\left[\mathrm{e}^{-\alpha} A \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right) \mathrm{e}^{\beta \varepsilon_0}\right]^N \\ &= \exp\left[\mathrm{e}^{-\alpha} A \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right) \mathrm{e}^{\beta \varepsilon_0}\right] \end{aligned}$$

故吸附的平均粒子数

$$\bar{N}=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi=\mathrm{e}^{-\alpha}A\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_0}=A\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_0+\mu}{kT}}$$

单原子分子化学势

$$\mu=hT\ln\left[\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

故吸附分子的面密度为

$$\frac{\bar{N}}{A}=\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

9.21

证明：
玻尔兹曼分布

$$\bar{a}_l=\omega_l\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

粒子数涨落

$$\overline{(a_l-\bar{a}_l)^2}=-\frac{\partial\bar{a}_l}{\partial\alpha}=\bar{a}_l$$

9.22

证明：
光子气体有 $\alpha=0$，故巨配分函数

$$\Xi=\sum_{a_l}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l a_l}$$

平均粒子数

$$\bar{a}_l=\frac{\sum_{a_l}a_l\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l a_l}}{\sum_{a_l}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l a_l}}$$

故

$$-\frac{1}{\beta}\frac{\partial \bar{a}_l}{\partial \varepsilon_l} = \frac{\sum_{a_l} a_l^2 \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l a_l}}{\sum_{a_l} \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l a_l}} - \frac{(\sum_{a_l} a_l \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l a_l})^2}{(\sum_{a_l} \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l a_l})^2} = (a_l \bar{-} \bar{a}_l)^2$$

又光子气体有

$$\bar{a}_l = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_l} - 1}$$

故

$$(a_l \bar{-} \bar{a}_l)^2 = \bar{a}_l(1 + \bar{a}_l)$$

6.23

9.7，9.8，9.13，9.14

9.7

解：
实际气体能量

$$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \phi(r_{ij})$$

动量分布概率

$$f(p_j)\,\mathrm{d}p_j = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\frac{p_j^2}{2m}}\,\mathrm{d}p_j}{\int \mathrm{e}^{-\beta\frac{p_j^2}{2m}}\,\mathrm{d}p_j} = \left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{-\beta\frac{p_j^2}{2m}}\,\mathrm{d}p_j$$

故速度分布律

$$f(\vec{v})\,\mathrm{d}\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}\vec{v}^2}\,\mathrm{d}\vec{v}$$

9.8

证明：
二维气体能量

$$E=\sum_{i=1}^{2N}\frac{p_i^2}{2m}+\sum_{i<j}\phi(r_{ij})$$

配分函数

$$Z=\frac{1}{N!h^{2N}}\int \mathrm{e}^{-\beta E}\,\mathrm{d}\Omega=\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^N Q$$

定义函数

$$f_{ij}=\mathrm{e}^{-\beta\phi(r_{ij})}-1$$

位形积分

$$\begin{aligned} Q&=\int \mathrm{e}^{-\beta\sum_{i<j}\phi(r_{ij})}\,\mathrm{d}^N\vec{r}\\ &\approx\int(1+\sum_{i<j}f_{ij})\,\mathrm{d}^N\vec{r}\\ &\approx A^N\left[1+\frac{N^2}{2A}\int_0^{+\infty}(\mathrm{e}^{-\beta\phi(r)}-1)2\pi r\,\mathrm{d}r\right]\\ &=A^N\left(1-\frac{N^2}{N_AA}B\right)\end{aligned}$$

其中

$$B=-\frac{N_A}{2}\int_0^{+\infty}(\mathrm{e}^{-\beta\phi(r)}-1)2\pi r\,\mathrm{d}r$$

代入配分函数，得

$$pA=A\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z=\frac{NkT}{A}\left(1+\frac{N}{N_AA}B\right)$$

9.13

解：

平均场近似下，弱场高温下，顺磁体磁化强度

$$
\begin{aligned}
M &= n\mu \tanh \frac{\mu \bar{B}}{kT} \approx n\mu \frac{\mu \bar{B}}{kT} \\
&= \frac{n\mu^2}{kT} B + \frac{n\mu\bar{\sigma}}{kT} ZJ \\
&= \frac{n\mu^2}{kT} B + \frac{M}{kT} ZJ \\
&= \frac{n\mu^2 \mu_0}{k(T - ZJ/k)} H \\
&= \frac{C}{T-\theta} H
\end{aligned}
$$

9.14

解：
用平均场表示其他分子对单个分子的作用，有

$$
E = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{p_i^2}{2m} + \phi(\vec{r}_i) \right]
$$

记位形积分

$$
Z_1 = \int \mathrm{e}^{-\beta\phi(r)}\, \mathrm{d}\vec{r}
$$

除去钢球体积 $\tilde{V}$，相互作用用平均 ϕ 表示。设

$$
\tilde{V} = \frac{N}{N_A} b, \quad \phi = -\frac{a}{N_A^2} \frac{N}{V}
$$

故

$$
Z_1 = (V - \tilde{V}) \mathrm{e}^{-\beta\phi}
$$

则气体压强

$$
\begin{aligned}
p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = NkT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 \\
&= \frac{NkT}{V - \frac{N}{N_A} b} - \frac{N^2}{N_A^2} \frac{a}{V^2}
\end{aligned}
$$

即得范德瓦尔斯方程

$$\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=NkT$$