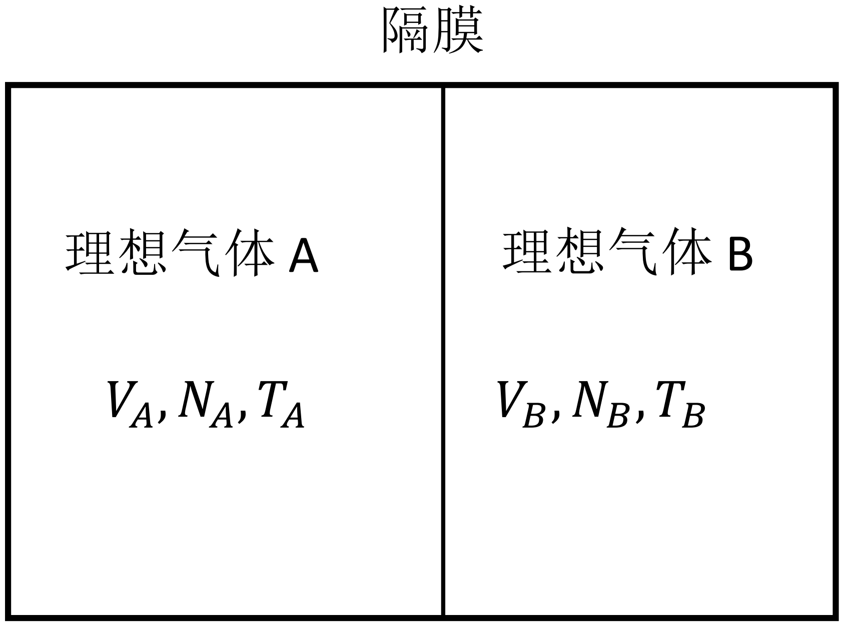
VI.2 由同一种分子组成的理想气体被隔膜分成两部分。每部分的体积，粒子数和温度如右图所示。假设隔膜左右温度相同，但密度不同, 且系统与外界热绝缘。证明隔膜撤掉后气体的熵增加。



解：

$$S_2 - S_1 = (N_A + N_B)k \ln \frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} - N_A k \ln \frac{V_A}{N_A} - N_B k \ln \frac{V_B}{N_B}$$

$$= (N_A + N_B)k \left(\ln \frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} - \frac{N_A}{N_A + N_B} \ln \frac{V_A}{N_A} - \frac{N_B}{N_A + N_B} \ln \frac{V_B}{N_B} \right)$$

$$w_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \qquad w_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \qquad w_A + w_B = 1$$

$$\frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} = w_A \frac{V_A}{N_A} + w_B \frac{V_B}{N_B}$$

$$S_2 - S_1 = (N_A + N_B)k \left[\ln \left(w_A \frac{V_A}{N_A} + w_B \frac{V_B}{N_B} \right) - w_A \ln \frac{V_A}{N_A} - w_B \ln \frac{V_B}{N_B} \right]$$

根据凹函数的性质

$$\ln \left(w_A \frac{V_A}{N_A} + w_B \frac{V_B}{N_B} \right) \geq w_A \ln \frac{V_A}{N_A} + w_B \ln \frac{V_B}{N_B}$$

$$S_2 - S_1 \geq 0$$

VI.3 李政道书 192 页第 8 题

解：先考虑 $A \neq B$ 的情况

$$q_r = (2s_A+1)(2s_B+1)\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\,e^{-\epsilon j(j+1)} \qquad \epsilon \equiv \frac{\hbar^2}{2IkT} \ll 1$$

在 Euler-Maclaurin 公式中，令

$$f(x) = (2x+1)e^{-\epsilon x(x+1)}$$

$$f(\infty) = f^{(2l-1)}(\infty) = 0$$

$$\int_0^{\infty} dx f(x) = \frac{1}{\epsilon} \qquad f(0) = 1$$

又 $f(x) = 2x+1-\epsilon(2x+1)x(x+1)+O(\epsilon^2) \Longrightarrow$

$$f^{(1)}(0) = 2-\epsilon \qquad f^{(3)}(0) = -12\epsilon$$

代入 Euler-Maclaurin 公式得

$$q_r = (2s_A+1)(2s_B+1)\sum_{j=0}^{\infty} f(j) = (2s_A+1)(2s_B+1)\left[\frac{1}{\epsilon}+\frac{1}{2}-\frac{1}{12}(2-\epsilon)-\frac{1}{24\times 30}\times 12\epsilon\right]$$

$$= (2s_A+1)(2s_B+1)\left(\frac{1}{\epsilon}+\frac{1}{3}+\frac{1}{15}\epsilon+\cdots\right)$$

再考虑 $A = B$ 的情况：令 $\omega_+(\omega_-)$ 为对应于对称（反对称）轨道波函数的自旋状态数，则

$$\omega_+ + \omega_- = (2s_A+1)^2$$

$$q_r=\omega_+\sum_{j=\mathrm{even}}^{\infty}(2j+1)\,e^{-\epsilon j(j+1)}+\omega_-\sum_{j=\mathrm{odd}}^{\infty}(2j+1)\,e^{-\epsilon j(j+1)}$$

在 Euler-Maclaurin 公式中，令

$$f(x)=(4x+1)e^{-2\epsilon x(2x+1)}=4x+1-2\epsilon(4x+1)x(2x+1)+O(\epsilon^2)$$

$$f(0)=1\qquad f^{(1)}(0)=4-2\epsilon\qquad f^{(3)}(0)=-96\epsilon$$

$$\int_0^\infty dxf(x)=\frac{1}{2\epsilon}$$

$$\sum_{j=\mathrm{even}}^{\infty}(2j+1)\,e^{-\epsilon j(j+1)}=\sum_{n=0}^{\infty}f(n)=\frac{1}{2\epsilon}+\frac{1}{2}-\frac{1}{12}(4-2\epsilon)-\frac{96}{24\times 30}\epsilon+\cdots$$

$$\cong\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\epsilon}+\frac{1}{3}+\frac{1}{15}\epsilon\right)\cong\frac{1}{2}\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\,e^{-\epsilon j(j+1)}$$

$$\sum_{j=\mathrm{even}}^{\infty}(2j+1)\,e^{-\epsilon j(j+1)}+\sum_{j=\mathrm{odd}}^{\infty}(2j+1)\,e^{-\epsilon j(j+1)}=\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\,e^{-\epsilon j(j+1)}$$

$$\sum_{j=\mathrm{odd}}^{\infty}(2j+1)\,e^{-\epsilon j(j+1)}\cong\sum_{j=\mathrm{even}}^{\infty}(2j+1)\,e^{-\epsilon j(j+1)}$$

$$q_r=\frac{1}{2}(\omega_++\omega_-)\left(\frac{1}{\epsilon}+\frac{1}{3}+\frac{1}{15}\epsilon+\cdots\right)=\frac{1}{2}(2s_A+1)^2\left(\frac{1}{\epsilon}+\frac{1}{3}+\frac{1}{15}\epsilon+\cdots\right)$$

VII. 3 李政道书194 页第 11 题

解: 写下Mayer 展开：

$$\frac{P}{kT}=\rho\left(1-\frac{1}{2}\beta_1\rho-\frac{2}{3}\beta_2\rho^2\right)$$

$$\beta_1=\frac{1}{V}\int d^3\vec{r}_1\int d^3\vec{r}_2\, f_{12}=-\frac{1}{V}\int d^3\vec{r}_1\int d^3\vec{r}_2\,\theta(d-|\vec{r}_2-\vec{r}_1|)$$

$$\theta(x)=\begin{cases}1 & x\geq 0\\ 0 & x<0\end{cases}$$

引入相对坐标 $\vec{r}=\vec{r}_2-\vec{r}_1$，并积出 $\vec{r}_1$，得

$$\beta_1=-\text{半径为}\,d\,\text{的球体积}=-\frac{4\pi}{3}d^3$$

$$\beta_2=-\frac{1}{2!\,V}\int d^3\vec{r}_1\int d^3\vec{r}_2\int d^3\vec{r}_3\, f_{12}f_{23}f_{13}$$

$$\vec{r}=\vec{r}_2-\vec{r}_1$$
$$\vec{r}\,'=\vec{r}_3-\vec{r}_1$$

$$=-\frac{1}{2}\int d^3\vec{r}\int d^3\vec{r}\,'\,\theta(d-r)\theta(d-r')\theta(d-|\vec{r}\,'-\vec{r}|)$$

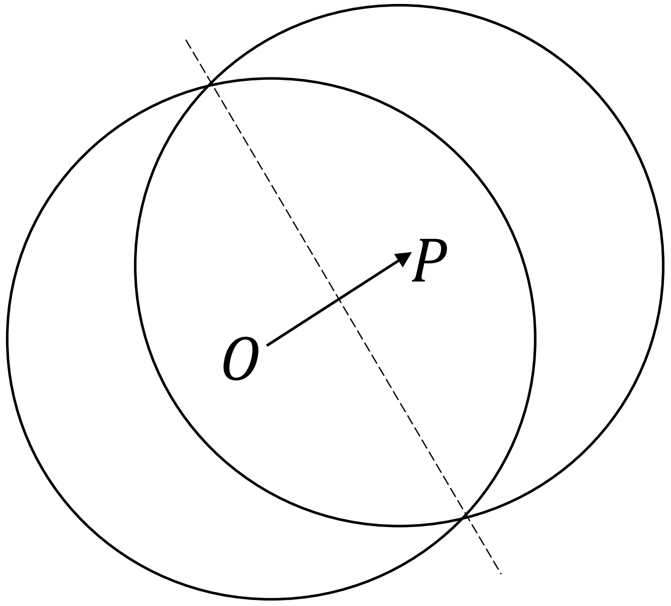
两相对坐标的积分区域如右图：其中 O, P 为球心，每个球的半径为 d, $\overrightarrow{OP} = \vec{r}$。给定 $r < d$, $\vec{r}'$ 的积分区域为两球重叠区域，即两个高为

$$h = d - \frac{1}{2} r$$

的球缺之和。因此

$$\int d^3\vec{r}'\,\theta(d - r')\theta(d - |\vec{r}' - \vec{r}|)$$

$$= 2\pi h^2 \left(d - \frac{1}{3} h\right) = 2\pi \left(d - \frac{1}{3} r\right)^2 \left(\frac{2}{3} d + \frac{1}{6} r\right)$$



由于以上结果与 $\vec{r}$ 的方向无关，$\vec{r}$ 的立体角积分给出 4π。于是

$$\beta_2 = -\frac{1}{2} \times 4\pi \int_0^d dr\, r^2 2\pi \left(d - \frac{1}{3} r\right)^2 \left(\frac{2}{3} d + \frac{1}{6} r\right) = -\frac{5}{12} \pi^2 d^6$$

VIII. 1. Liouville 定理的另一种证法：令 ω_{t} 为某一组系统在时间t 占据的相空间体积。用正则运动方程证明：

$$\frac{d\omega_t}{dt} = 0$$

提示：考虑 $\omega_{t+dt} - \omega_t$.

解： t 时刻的相体积：

$$\omega_t = \int \prod_a dq_a dp_a$$

$t + dt$ 时刻的相体积：

$$\omega_{t+dt} = \int \prod_a dq_a{}' dp_a{}'$$

$$q_a{}' = q_a + \dot{q}_a dt$$

$$p_a{}' = p_a + \dot{p}_a dt$$

定义了从 q，p 到 q', p' 的变换

$$\omega_{t+dt} = \int \prod_a dq_a dp_a J$$

其中相体积元变换的 Jacobean 为

$$J = \frac{\partial(q_1', \ldots; p_1', \ldots)}{\partial(q_1, \ldots; p_1, \ldots)} = 1 + \sum_a \left(\frac{\partial \dot{q}_a}{\partial q_a} + \frac{\partial \dot{p}_a}{\partial p_a} \right) dt + O(dt^2)$$

代入正则运动方程，O(dt) 项为零，得 $J = 1 + O(dt^2)$

$$\omega_{t+dt} - \omega_t = O(dt^2)$$

$$\frac{d\omega}{dt} = 0$$