II.2 某一物质具有下列性质:

(i) 在恒定温度 T_0 下体积从 V_0 膨胀到 V 所做的功为

$$W = RT_0 \ln\frac{V}{V_0}.$$

(ii) 该物质的熵由下式给出

$$S = R\frac{V}{V_0}\left(\frac{T}{T_0}\right)^a$$

其中 T_0, V_0 和 a 为固定常数。

1） 计算该物质的 Helmholtz 自由能。

2） 求该物质的状态方程。

3） 求在任意恒定温度 T 下体积从 V_0 膨胀到 V 所做的功。

解：1） 因为自由能是一个态函数,

$$F(T,V) - F(T_0,V_0) = F(T_0,V) - F(T_0,V_0) + F(T,V) - F(T_0,V)$$

$$F(T_0,V) - F(T_0,V_0) = -\int_{V_0}^{V} PdV = -W = -RT_0 \ln\frac{V}{V_0}$$

$$F(T,V) - F(T_0,V) = -\int_{T_0}^{T} SdT = -R\frac{V}{V_0}\left(\frac{T}{T_0}\right)^a \frac{T}{a+1} + R\frac{V}{V_0}\frac{T_0}{a+1}$$

$$F(T,V) = F(T_0,V_0) - R\frac{V}{V_0}\left(\frac{T}{T_0}\right)^a \frac{T}{a+1} + R\frac{V}{V_0}\frac{T_0}{a+1} - RT_0 \ln\frac{V}{V_0}$$

2）

自由能对体积求导即得状态方程

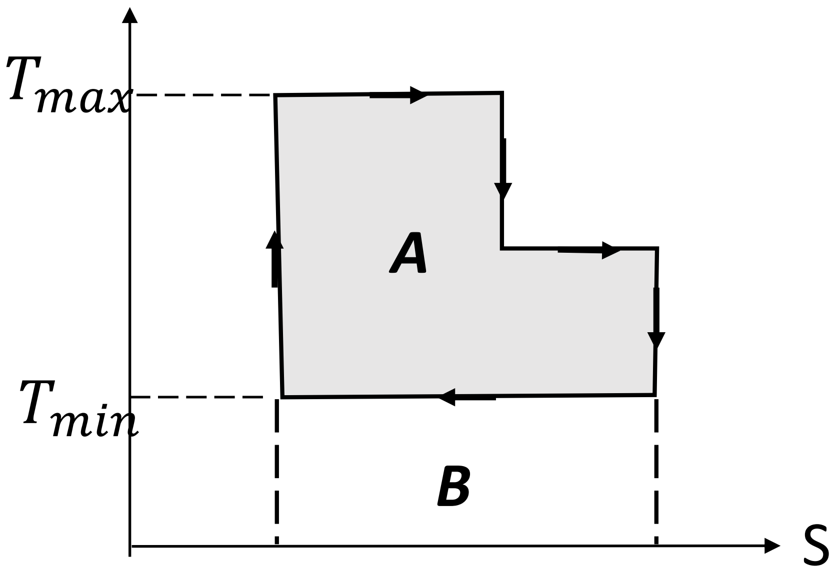
$$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=\frac{RT_0}{(a+1)V_0}\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1}-1\right]+\frac{RT_0}{V}$$

3）恒温 T 下所做的功 $=F(T,V)-F(T,V_0)$

II. 3 一热机循环如右边的 T-S 图所示。其中 A 代表灰色区域的面积，B 代表灰色区域以下至坐标轴的面积。

1）证明此热机循环的效率不可能超过可逆循环的效率。

2）证明可逆热机的效率不可能超过工作于最高和最低温度，T_{max} 和 T_{min}，之间的 Carnot 热机效率。



解：1) & 2) 并在一起。

对于任意一个过程 (可逆或不可逆），有

$$\delta Q\le TdS$$

可逆过程取等号。沿回路的循环不一定都可逆(只要温度和熵存在即可). 依箭头方向积分得

$$Q_2{}'-Q_1{}'\le Q_2-Q_1 \tag{1}$$

其中$Q_2'-Q_1'=\oint\delta Q$ 为一般热机吸收的热量

而 $$Q_2 - Q_1 = \oint TdS$$

为可逆热机吸收的**净**热量。我们已把它们分成吸收的热量$Q_2(Q_2')$与释放的热量$Q_1(Q_1')$。两者均为正。现在来看下面的水平过程，这是可逆循环中唯一的放热阶段。而一般热机还可在循环的其他阶段放热， 因此

$$Q_1' \geq Q_1 \tag{2}$$

将不等式（1）和（2）合并，即可证明

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

II. 4 从最小 Gibbs 势的原理而不用 Helmholtz 自由能推导气-液相变的 Maxwell 法则

解: 假设共存态沿水平方向从右图等温线上的 1 到 2。$P_1 = P_2 = P$

$$G_2 - G_1 = F_2 - F_1 + P_2V_2 - P_1V_1$$

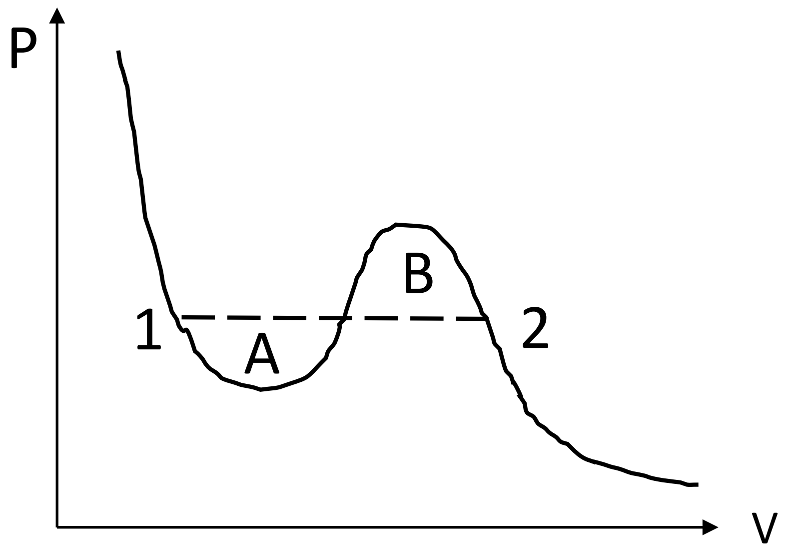
$$= -\int_{V_1}^{V_2} PdV + P(V_2 - V_1)$$

从最小 Gibbs 势得到的共存条件是

$$G_1 = G_2$$

$$\int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1)$$

此即 Maxwell 法则。



III.2 李政道书 190页第2题

解：用 μ 标记 Hamiltonian $H, H', H'', \ldots$ 描述的不同的系统，$j(\mu)$ 标记不同系统的本征态，则系综状态数为

$$\Omega = \prod_{\mu} \frac{M_\mu!}{\prod_{j(\mu)} M_{j(\mu)}!}$$

约束条件为

$$\sum_{j(\mu)} M_{j(\mu)} = M_\mu$$

$$\sum_{\mu} \sum_{j(\mu)} M_{j(\mu)} E_{j(\mu)} = \mathcal{E}$$

每种 Hamiltonian 描述的系统在系综内的总数是固定的，但相同系统和不同系统之间都有热交换，因此得到以上约束条件。假如系综内有$\mathcal{M}$ 个不同的系统，即 $\mu = 1,2,\ldots,\mathcal{M}$，则有 $\mathcal{M}+1$ 个约束条件。

引入 Lagrange 不定乘子，α_μ 和 β， 对

$$\ln\Omega - \sum_{\mu} \alpha_\mu \sum_{j(\mu)} M_{j(\mu)} - \beta \sum_{\mu} \sum_{j(\mu)} M_{j(\mu)} E_{j(\mu)}$$

求极大值即得到

$$M_{j(\mu)} = e^{-\alpha_\mu - \beta E_{j(\mu)}}$$

III.3

$$P = \frac{kT}{V}\ln Q \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} = \frac{1}{kTV}\Delta N^2$$

$$\frac{1}{v} = \rho = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{N}\sqrt{VkT\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}} = \sqrt{\frac{vkT}{N}\left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu}\right)_T} = \sqrt{-\frac{kT}{Nv}\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_T}$$

P, v 作为 T 和 μ 的函数有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T}{\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_T} = \frac{1}{v\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_T} \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_T = \frac{1}{v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} = -\kappa_T$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \sqrt{\frac{kT\rho\kappa_T}{N}}$$