

热力学统计物理 (2014 年春) 作业整理

授课老师: 魏小林

周吕文
zhou.lv.wen@gmail.com

中国科学院力学研究所
2014 年 05 月 01 日

说明: 本文档是由本人的热力学统计物理作业, 参考相关答案整理而成. 时间有限, 难免有误, 发现问题, 请电邮我. 祝各位考试顺利.

目 录

1	第一章 热力学的基本规律	2
1.1	习题 1.2	2
1.2	习题 1.4	2
1.3	习题 1.9	3
1.4	习题 1.12	3
1.5	习题 1.16	4
1.6	习题 1.17	4
2	第二章 均匀物质的热力学性质	6
2.1	习题 2.6	6
2.2	习题 2.15	6
3	第三章 单元系的相变	7
3.1	习题 3.2	7
3.2	习题 3.8	8
3.3	习题 3.11	8
3.4	习题 3.14	9
4	第四章 多元系的复相平衡和化学平衡热力学第三定律	10
4.1	习题 4.3	10
4.2	习题 4.6	11
5	第五章 不可逆过程热力学简介	12
5.1	习题 5.1	12
6	第六章 近独立粒子的最概然分布	13
6.1	习题 6.1	13
6.2	习题 6.2	13
6.3	习题 6.3	14
7	第七章 玻耳兹曼统计	16
7.1	习题 7.18	16
7.2	习题 7.20	16

第一章 热力学的基本规律

1.2 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 及等温压缩系数 κ_T , 根据下述积分求得:

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

如果 $\alpha = 1/T, \kappa_T = 1/p$, 试求物态方程.

由题义可设具有两个独立参量 T, p 的物质, 其物态方程及其全微分为

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

因此有

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

将 $\alpha = 1/T, \kappa_T = 1/p$ 代入上式得

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

选择适当的积分路径 $(p_0, T_0) \rightarrow (p_0, T) \rightarrow (p, T)$ 对上式两端同时积分得

$$\int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} - \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} \implies \ln V + \ln P - \ln T = \ln V_0 + \ln P_0 - \ln T_0$$

因此最终可得该物质的物态方程为

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = C$$

其中 C 为待定常数, 可由实验进一步确定. ■

1.4 简单固体和液体的体胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 数值都很小, 在一定温度范围内可以把 α 和 κ_T 看作常量. 试证明简单固体和液体的物态方程可近似为

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]$$

以压强 p 和温度 T 为状态参量, 简单固体和液体的物态方程及其全微分为

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

因此有

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

在一定温度范围内可以把 α 和 κ_T 看作常量, 选择适当的积分路径 $(p_0, T_0) \rightarrow (p_0, T) \rightarrow (p, T)$ 对上式两端同时积分得

$$\ln V - \ln V_0 = \alpha(T - T_0) - \kappa(p - P_0) \implies V = V_0 \exp(\alpha(T - T_0) - \kappa(p - P_0))$$

对上式中的指数函数作泰勒展开得

$$V = V_0 \left[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - P_0) + O((\alpha(T - T_0) - \kappa(p - P_0))^2) \right]$$

由于固体和液体的体胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 数值都很小, 因此上式中的高阶项可忽略并取 $p_0 = 0$, 则简单固体和液体的物态方程可近似为

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]$$

■

1.9 试证明: 理想气体在某一过程中的热容量 C_n 如果是常数, 该过程一定是多方过程, 多方指数 $n = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_V}$. 假设气体的定压热容量和定容热容量是常量.

由热力学第一定律, 对于理想气体的准静态过程, 其内能变化

$$dU = C_v dT = \delta Q + \delta W = C_n dT - p dV \implies (C_n - C_V) dT = p dV$$

由理想气体状态方程 $pV = nRT = (C_p - C_V)T$ 与上式两端分别相乘后得

$$(C_n - C_V) \frac{dT}{T} = (C_p - C_V) \frac{dV}{V} \quad (1)$$

将理想气体状态方程进行微分有

$$V dp + p dV = mR dT \implies \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \quad (2)$$

由式 (1) 和式 (2) 联立可得

$$(C_n - C_V) \frac{dp}{p} + (C_n - C_p) \frac{dV}{V} = 0$$

代入多方指数 $n = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_V}$, 上式化为

$$\frac{dp}{p} + n \frac{dV}{V} = 0 \implies PV^n = C$$

其中 C 为常数, 因此该过程是多方过程.

■

1.12 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, 该关系式中要用到一个函数 $F(T)$, 其表达式为

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

由热力学第一定律, 理想气体在准静态绝热过程中有

$$dU = dW \implies C_v dT = -p dV$$

由理想气体状态方程 $pV = nRT$ 与上式两端相乘得

$$\frac{C_v}{nRT} dT = -\frac{dV}{V}$$

将 $C_p - C_v = nR$ 及 $C_p/C_V = \gamma$ 代入上式得

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

对上式两端同时积分

$$\int \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = -\int \frac{dV}{V} \implies \ln F(T) + \ln V = C$$

其中 C 为常数. ■

1.16 理想气体分别经等压过程和等容过程, 温度由 T_1 升至 T_2 . 假设 γ 是常数, 试证明前者的熵增加值为后者的 γ 倍.

理想气体的熵可表示为

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0 = C_p \ln T - R \ln p + S_0$$

理想气体分别经等压过程和等容过程, 温度由 T_1 升至 T_2 , 其熵变分别为

$$\Delta S_p = C_p \ln T_2 - C_p \ln T_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad \Delta S_V = C_V \ln T_2 - C_V \ln T_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

因此两过程的熵变比值为

$$\frac{S_p}{S_V} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma$$
■

1.17 温度为 0°C 的 1kg 水与温度为 100°C 的恒温热源接触后, 水温达到 100°C . 试分别求水和热源的熵变以及整个系统的总熵变. 欲使参与过程的整个系统的熵保持不变, 应如何使水温从 0°C 升至 100°C ? 已知水的比热容为 $4.18\text{J} \cdot \text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$.

温度为 0°C 的 1kg 水与温度为 100°C 的恒温热源接触后, 水温达到 100°C , 水的熵变为

$$\Delta S_{\text{水}} = \int_{0+273.15}^{100+273.15} \frac{c_p m dT}{T} = c_p m \ln \frac{373.15}{273.15} = 1304.0 \text{ J/K}$$

恒温热源放出的热量等于水吸收的热量, 因此热源熵变

$$\Delta S_{\text{源}} = -\frac{Q}{T_{\text{源}}} = -\frac{c_p m \Delta T}{373.15} = -1120.2 \text{ J/K}$$

因此系统的总熵变为

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{源}} = 183.8 \text{ J/K}$$

欲使参与过程的整个系统的熵保持不变, 并使水温从 0°C 升至 100°C , 则该过程必需是可逆过程: 让水分别从温度在 0°C 到 100°C 之间的一系列热源吸热. 此时热源的熵变为

$$\Delta S_{\text{源}} = - \int_{273.15}^{373.15} \frac{c_p m dT}{T} = -\Delta S_{\text{水}}$$

因此整个系统的熵保持不变. ■

第二章 均匀物质的热力学性质

2.6 试证明在相同的压强降落下, 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.

对于气体的准静态绝热膨胀过程中有 $dS = 0$, 其温度降落由 $(\partial T/\partial p)_S$ 描述, 熵函数 $S(T, p)$ 的全微分为

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

结合麦氏关系 $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ 及 $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$, 上式可化为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial p)_T}{(\partial S/\partial T)_p} = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

对于节流过程中有 $dH = 0$, 节流过程中的温度降落由 $(\partial T/\partial p)_H$ 描述, 焓函数 $H(T, p)$ 的全微分为

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

结合麦氏关系 $(\partial H/\partial p)_T = V - T(\partial V/\partial T)_p$ 及 $C_p = T(\partial H/\partial T)_p$, 上式可化为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p} = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{V}{C_p} \quad (4)$$

由式 (3) 及式 (4) 可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} > 0$$

因此在相同的压强降落下, 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. ■

2.15 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.

在可逆等温过程中系统吸收的热量为

$$Q = T\Delta S$$

由热辐射的熵函数 $S = 4aT^3V/3$ 可知, 热辐射在等温过程中体积由 V_1 变到 V_2 时所吸收的热量为

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

■

第三章 单元系的相变

3.2 试由式 (3.1.12) 导出式 (3.1.13). 即由

$$\delta^2 S = \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta U \delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 \right] < 0$$

导出

$$\delta^2 S = -\frac{C_v}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 < 0$$

由热力学基本方程 $TdS = dU + pdV$ 可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_v = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_u = \frac{p}{T}$$

将课本中的式

$$\delta^2 S = \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta U \delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 \right] < 0 \quad (3.1.12)$$

进行改写并代入以上两式得

$$\begin{aligned} \delta^2 S &= \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta U \delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 \right] \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \delta V \right] \delta U + \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta V \right] \delta V \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \right) \delta V \right] \delta U + \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{p}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T} \right) \delta V \right] \delta V \\ &= \left[\delta \left(\frac{1}{T} \right) \delta U + \delta \left(\frac{p}{T} \right) \delta V \right] < 0 \end{aligned} \quad (5)$$

若以 T, V 为自变量, 则有

$$\delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \delta V = C_v \delta T + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \delta V \quad (6)$$

$$\delta \left(\frac{1}{T} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_v \delta T + \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \right)_T \delta V = -\frac{1}{T^2} \delta T \quad (7)$$

$$\delta \left(\frac{p}{T} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T} \right)_v \delta T + \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T} \right)_T \delta V = \frac{1}{T^2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \delta T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V \quad (8)$$

将式6, 式7和8代入式5即可得式 (3.1.13) 即

$$\delta^2 S = -\frac{C_v}{T^2}(\delta T)^2 + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T(\delta V)^2 < 0$$

■

3.8 在三相点附近, 固态氨的蒸气压 (单位为 Pa) 方程为

$$\ln p = 27.92 - 3754/T$$

液态氨的蒸气压力方程为

$$\ln p = 24.38 - 3063/T$$

试求氨三相点的温度和压强, 氨的汽化热, 升华热及在三相点的熔解热.

固态氨的蒸气压方程是固相与气相的两相平衡曲线, 液态氨的蒸气压方程是液相与气相的两相平衡曲线. 氨三相点的温度 T_t 可由这两条曲线的交点确定

$$27.92 - 3754/T_t = 24.38 - 3063/T_t \implies T_t = 195.2 \text{ K}$$

将 $T_t = 195.2 \text{ K}$ 代入蒸气压方程得

$$p_t = 5934 \text{ Pa}$$

由蒸气压方程及式 (3.4.8) $\ln p = -\frac{L}{RT} + A$ 可得得汽化热 L_v 和升华热 L_s

$$L_v = 3.120 \times 10^4 \text{ J}, \quad L_s = 2.547 \times 10^4 \text{ J}$$

氨在三相点的熔解热 L 等于

$$L_f = L_v - L_s = 0.573 \times 10^4 \text{ J}$$

■

3.11 根据式 (3.4.7), 利用上题的结果计及潜热 L 是温度的函数, 但假设温度的变化范围不大, 定压热容量可以看作常量, 试证明蒸气压方程可以表为

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

由上题的结果

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha$$

假设温度的变化范围不大, 定压热容量可以看作常量, 则对上式积分可得

$$L = L_0 + (C_p^\beta - C_p^\alpha)T \quad (9)$$

下式给出了蒸气与凝聚相两平衡曲线斜率的近似表达式

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (3.4.7)$$

将式 (9) 代入式 (3.4.7) 得

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L_0}{RT^2} + \frac{C_p^\beta - C_p^\alpha}{RT}$$

积分得

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

其中 $B = L_0/R$, $C = C_p^\beta/C_p^\alpha$, A 为常数. ■

3.14 证明半径为 r 的肥皂泡的内压与外压之差为 $4\sigma/r$.

根据平衡条件

$$p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r} \quad (3.6.6)$$

肥皂泡外气体的压强 p^o , 泡内气体的压强 p^i 及肥皂液的压强 p 满足以下关系

$$p^o + \frac{2\sigma}{r} = p = p^i - \frac{2\sigma}{r}$$

其中 σ 为肥皂液的表面张力系数, r 是肥皂泡的半径, 整理上式可得

$$p^i - p^o = \frac{4\sigma}{r}$$

即半径为 r 的肥皂泡的内压与外压之差为 $4\sigma/r$. ■

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡热力学第三定律

4.3 二元理想溶液具有下列形式的化学势:

$$\mu_1 = g_1(T, p) + RT \ln x_1, \quad \mu_2 = g_2(T, p) + RT \ln x_2$$

其中 $g_i(T, p)$ 为纯 i 组元的化学势, x_i 是溶液中 i 组元的摩尔分数. 当物质的量分别为 n_1, n_2 的两种纯液体在等温等压下合成理想溶液时, 试证明混合前后

1. 吉布斯函数的变化为 $\Delta G = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$
2. 体积不变, 即 $\Delta V = 0$.
3. 熵变 $\Delta S = R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$
4. 焓变 $\Delta H = 0$, 因而没有混合热.
5. 内能变化为何?

1. 吉布斯函数是广延量, 具有相加性. 混合前两纯液体的吉布斯函数为

$$G_0(T, p) = n_1 g_1(T, P) + n_2 g_2(T, p)$$

根据 $G = \sum_i n_i \mu_i$, 混合后理想溶液的吉布斯函数为

$$G = n_1 \mu_1(T, p) + n_2 \mu_2(T, p) = n_1 g_1(T, P) + n_1 RT \ln x_1 + n_2 g_2(T, p) + n_2 RT \ln x_2$$

混合前后吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = G(T, p) - G_0(T, p) = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (10)$$

其中 $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$, $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$ 分别是溶液中组元 1, 2 的摩尔分数.

2. 根据 $(\partial G / \partial p)_{T, n_i} = V$ 可知混合前后体积的变化为

$$\Delta V = \left(\frac{\partial}{\partial p} \Delta G \right)_{T, n_1, n_2} = 0 \quad (11)$$

3. 根据 $(\partial G / \partial T)_{p, n_i} = -S$ 可知混合前后熵的变化为

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \Delta G \right)_{p, n_1, n_2} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (12)$$

注意 x_1 和 x_2 都小于 1, 故 $\Delta S > 0$, 混合后熵增加了.

4. 根据焓的定义 $H = G + TS$, 将式 (10) 和式 (12) 代入, 知混合前后焓的变化为

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = 0 \quad (13)$$

混合是在恒温恒压下进行的. 在等压过程中系统吸收的热量等于焓的增加值, 式 (13) 表明混合过程没有混合热.

5. 内能 $U = H - pV$. 将式 (13) 和式 (11) 代入, 知混合前后内能的变化为

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

■

4.6 如图 4.6 所示, 开口玻璃管底端有半透膜将管中的糖水溶液与容器内的水隔开. 半透膜只让水透过, 不让糖透过. 实验发现, 糖水溶液的液面比容器内的水现上升一个高度 h , 表明在同样温度下糖水溶液的压强 p 与水的压强 p_0 之差为 $p - p_0 = \rho gh$. 这一压强差称为渗透压. 试证明, 糖水与水达到平衡时有

$$g_1(T, p) + RT \ln(1 - x) = g_1(T, p_0)$$

其中 g_1 是纯水的摩尔吉布斯函数, x 是糖水中糖的摩尔分数, $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \ll 1$. 试据此证明

$$p - p_0 = \frac{n_2 RT}{V}$$

其中 V 是糖水溶液的体积.

管中的糖水和容器内的水形成两相. 平衡时两相的温度必须相等. 由于水可以通过半透膜, 水在两相中的化学势也必须相等. 半透膜可以承受两边的压强差, 两相的压强不必相等. 以 p 表示管内糖水的压强, p_0 表示容器内纯水的压强. 根据 $\mu_i(T, p) = g_i(T, p) + RT \ln x_i^L$, 管内糖水中水的化学势为

$$\mu_1(T, p) = g_1(T, p) + RT \ln(1 - x)$$

容器内纯水的化学势为 $g_1(T, p_0)$. 相平衡条件要求

$$g_1(T, p) + RT \ln(1 - x) = g_1(T, p_0) \quad (14)$$

由于 p 和 p_0 相差很小, 可令

$$g_1(T, p) - g_1(T, p_0) = \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T (p - p_0) = V_{1m}(p - p_0)$$

其中用了 $dG = -SdT + Vdp$. V_{1m} 是纯水的摩尔体积. 代入式 (14) 得

$$p - p_0 = -\frac{RT}{v_{1m}} \ln(1 - x) \quad (15)$$

在 $x \ll 1$ 的情形下, 可以作近似

$$\ln(1 - x) \approx -x$$

且糖水溶液的体积 $v \approx n_1 V_{1m}$, 因此式 (15) 可近似为

$$p - p_0 = \frac{RT}{V_{1m}} x = \frac{RT}{v_{1m}} \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2 RT}{V}$$

■

第五章 不可逆过程热力学简介

5.1 带有小孔的隔板将容器分为两半. 容器与外界隔绝, 其中盛有理想气体. 两侧气体存在小的温度差 ΔT 和压强差 Δp , 而各自处在局部平衡. 以 $J_n = \frac{dn}{dt}$ 和 $J_u = \frac{dU}{dt}$ 表示单位时间内从左侧转移到右侧的气体的物质的量和内能. 试导出气体的熵产生率公式, 从而确定相应的动力.

左右两侧气体的熵变分别为

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dn_1, \quad dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dn_2$$

因此两侧气体的熵变为

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dn_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dn_2 \quad (16)$$

容器与外界隔绝且被有小孔的隔板将容器分为两半, 因此可令

$$dU = dU_1 = -dU_2, \quad dn = dn_1 = -dn_2,$$

令 $T = T_2$, $\mu = \mu_2$, 则有 $T_1 = T + \Delta T$, $\mu_1 = \mu + \Delta\mu$. 因此气体的熵变式 (16) 可以表示为

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dn \\ &= \left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right) dU - \left(\frac{\mu + \Delta\mu}{T + \Delta T} - \frac{\mu}{T} \right) dn \end{aligned}$$

熵产生率为

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right) \frac{dU}{dt} - \left(\frac{\mu + \Delta\mu}{T + \Delta T} - \frac{\mu}{T} \right) \frac{dn}{dt} \\ &\approx -\frac{\Delta T}{T^2} \frac{dU}{dt} + \frac{\mu \Delta T - T \Delta\mu}{T^2} \frac{dn}{dt} \\ &= J_u \cdot X_u + J_n \cdot X_n \end{aligned}$$

其中 $J_u = \frac{dU}{dt}$ 为内能流量, $J_n = \frac{dn}{dt}$ 为物质流量, $X_u = -\frac{\Delta T}{T^2}$ 为内能流动力, $X_n = \frac{\mu \Delta T - T \Delta\mu}{T^2}$ 为物质流动力. ■

第六章 近独立粒子的最概然分布

6.1 试根据式 (6.2.13) 证明: 在体积 V 内, 在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内, 三维自由粒子的量子态数为

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

由式

$$dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z \quad (6.2.13)$$

可知, 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, 自由粒子可能的量子态数为

$$\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

用动量空间的球坐标描述自由粒子的动量, 并对动量方向积分, 可得在体积 V 内, 动量大小在 p 到 $p + dp$ 范围内三维自由粒子可能的量子态数为

$$\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp \quad (17)$$

由自由粒子的能量动量关系为 $\varepsilon = p^2/(2m)$ 知

$$p = \sqrt{2m\varepsilon}, \quad p dp = m d\varepsilon \quad (18)$$

将式 (18) 代入式 (17) 得

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

■

6.4 在极端相对论情形下, 粒子的能量动量关系为 $\varepsilon = cp$. 试求在体积 V 内, 在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内三维粒子的量子态数.

体积为 V , 在 p 到 $p + dp$ 的能量范围内三维自由粒子可能的状态数为

$$\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$$

将极端相对论粒子的能量动量关系 $\varepsilon = cp$ 代入上式可得在体积 V 内, 在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内三维粒子的量子态数为

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{\varepsilon}{c} \right)^2 d\left(\frac{\varepsilon}{c} \right) = \frac{4\pi V}{(ch)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon$$

■

6.5 设系统含有两种粒子, 其粒子数分别为 N 和 N' . 粒子间的相互作用很弱, 可以看作是近独立的. 假设粒子可以分辨, 处在一个个体量子态的粒子数不受限制. 试证明, 在平衡状态下两种粒子的最概然分布分别为

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad a'_l = \omega'_l e^{-\alpha' - \beta \varepsilon'_l}$$

其中 ε_l 和 ε'_l 是两种粒子的能级, ω_l 和 ω'_l 是能级的简并度.

系统含有两种粒子, 其粒子数分别为 N 和 N' , 设总能量和体积分别为 E 和 V , 则两种粒子的分布 $\{a_l\}$ 和 $\{a'_l\}$ 必需满足

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a'_l = N', \quad \sum_l \varepsilon_l a_l + \sum_l \varepsilon'_l a'_l = E \quad (19)$$

在粒子可以分辨, 且处在一个个体量子态的粒子数不受限制的情形下, 两种粒子分别处于分布 $\{a_l\}$ 和 $\{a'_l\}$ 时各自的微观状态数为

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}, \quad \Omega' = \frac{N'!}{\prod_l a'_l!} \prod_l \omega'_l^{a'_l}$$

系统的微观状态数为

$$\Omega^{(0)} = \Omega \cdot \Omega'$$

平衡状态下系统的最概然分布是在满足式 (19) 的条件下使 $\Omega^{(0)}$ 或 $\ln \Omega^{(0)}$ 为极大的分布. 利用斯特令公式, 由上式可得

$$\begin{aligned} \ln \Omega^{(0)} &= \ln (\Omega \cdot \Omega') \\ &= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l + N' \ln N' - \sum_l a'_l \ln a'_l + \sum_l a'_l \ln \omega'_l \end{aligned}$$

为求使 $\ln \Omega^{(0)}$ 为极大的分布, 令 a_l 和 a'_l 各有 δa_l 和 $\delta a'_l$ 的变化, $\ln \Omega^{(0)}$ 将因而有 $\delta \ln \Omega^{(0)}$ 的变化. 使 $\ln \Omega^{(0)}$ 为极大的分布 $\{a_l\}$ 和 $\{a'_l\}$ 必使

$$\delta \ln \Omega^{(0)} = - \sum_l \ln \left(\frac{a_l}{\omega_l} \right) \delta a_l - \sum_l \ln \left(\frac{a'_l}{\omega'_l} \right) \delta a'_l = 0$$

这些 δa_l 和 $\delta a'_l$ 不完全是独立的, 它们必须满足条件

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0, \quad \delta N' = \sum_l \delta a'_l = 0, \quad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l + \sum_l \varepsilon'_l \delta a'_l = 0$$

用拉氏乘子 α , α' 和 β 分别乘这三个式子并从 $\delta \ln \Omega^{(0)}$ 中减去, 得

$$\begin{aligned} &\delta \ln \Omega^{(0)} - \alpha \delta N - \alpha' \delta N' - \beta \delta E \\ &= \sum_l \left(\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l \right) \delta a_l - \sum_l \left(\ln \frac{a'_l}{\omega'_l} + \alpha' + \beta \varepsilon'_l \right) \delta a'_l \\ &= 0 \end{aligned}$$

根据拉氏乘子法原理, 每个 δa_l 和 $\delta a'_l$ 的系数都等于零, 所以得

$$\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l = 0, \quad \ln \frac{a'_l}{\omega'_l} + \alpha' + \beta' \varepsilon'_l = 0$$

即

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad a'_l = \omega'_l e^{-\alpha' - \beta' \varepsilon'_l}$$

■

第七章 玻耳兹曼统计

7.18 试求双原子分子理想气体的振动熵.

将双原子分子中原子的相对振动近似看作简谐振动. 以 ω 表示振动的圆频率, 振动能级为

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

振动配分函数为

$$Z_1^v = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-\beta\hbar\omega(n + 1/2)\} = \frac{\exp\{-\beta\hbar\omega/2\}}{1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}}$$

$$\ln Z_1^v = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\})$$

双原子理想气体的熵为

$$\begin{aligned} S^v &= NK \left(\ln Z_1^v - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^v \right) \\ &= NK \left[\frac{\beta\hbar\omega}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1} - \ln(1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}) \right] \\ &= NK \left[\frac{\theta_v/T}{\exp\{\theta_v/T\} - 1} - \ln(1 - \exp\{-\theta_v/T\}) \right] \end{aligned}$$

其中 $\theta_v = \hbar\omega/k$ 是振动的特征温度. ■

7.20 试求爱因斯坦固体的熵

根据配分函数

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

容易求得爱因斯坦固体的熵为

$$S = 3Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) = 3Nk \left[\frac{\beta\hbar\omega}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1} - \ln(1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}) \right]$$
■