

## 第一章 热力学的基本规律

1.1 试求理想气体的体胀系数 $\alpha$ , 压强系数 $\beta$ 和等温压缩系数 $\kappa_T$ 。

解: 已知理想气体的物态方程为

$$pV = nRT, \quad (1)$$

由此易得

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}, \quad (2)$$

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}, \quad (3)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left( -\frac{1}{V} \right) \left( -\frac{nRT}{p^2} \right) = \frac{1}{p}. \quad (4)$$

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 $\alpha$ 及等温压缩系数 $\kappa_T$ , 根据下述积分求得:

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

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

解: 以 $T, p$ 为自变量, 物质的物态方程为

$$V = V(T, p),$$

其全微分为

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

全式除以 $V$ , 有

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

根据体胀系数 $\alpha$ 和等温压缩系数 $\kappa_T$ 的定义, 可将上式改写为

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp. \quad (2)$$

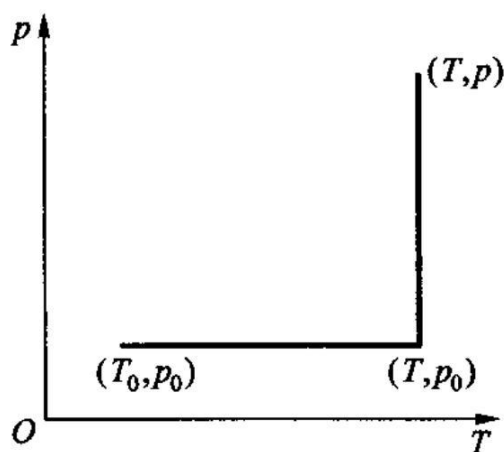
上式是以  $T, p$  为自变量的完整微分，沿一任意的积分路线积分，有

$$\ln V = \int (\alpha dT - \kappa_T dp). \quad (3)$$

若  $\alpha = \frac{1}{T}$ ,  $\kappa_T = \frac{1}{p}$ , 式 (3) 可表为

$$\ln V = \int \left( \frac{1}{T} dT - \frac{1}{p} dp \right). \quad (4)$$

选择图示的积分路线，从  $(T_0, p_0)$  积分到  $(T, p_0)$ ，再积分到  $(T, p)$ ，相应地体



积由  $V_0$  最终变到  $V$ ，有

$$\ln \frac{V}{V_0} = \ln \frac{T}{T_0} - \ln \frac{p}{p_0},$$

即

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = C \quad (\text{常量}),$$

或

$$pV = C \quad (5)$$

式 (5) 就是由所给  $\alpha = \frac{1}{T}$ ,  $\kappa_T = \frac{1}{p}$  求得的物态方程。确定常量  $C$  需要进一步的

实验数据。

1.3 在 $0^{\circ}\text{C}$ 和 $1 p_n$ 下, 测得一铜块的体胀系数和等温压缩系数分别为 $\alpha = 4.85 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 和 $\kappa_T = 7.8 \times 10^{-7} p_n^{-1}$ .  $\alpha$ 和 $\kappa_T$ 可近似看作常量, 今使铜块加热至 $10^{\circ}\text{C}$ . 问:

(a) 压强要增加多少 $p_n$ 才能使铜块的体积维持不变? (b) 若压强增加 $100 p_n$ , 铜块的体积改变多少?

解: (a) 根据 1.2 题式 (2), 有

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp. \quad (1)$$

上式给出, 在邻近的两个平衡态, 系统的体积差 $dV$ , 温度差 $dT$ 和压强差 $dp$ 之间的关系。如果系统的体积不变,  $dp$ 与 $dT$ 的关系为

$$dp = \frac{\alpha}{\kappa_T} dT. \quad (2)$$

在 $\alpha$ 和 $\kappa_T$ 可以看作常量的情形下, 将式 (2) 积分可得

$$p_2 - p_1 = \frac{\alpha}{\kappa_T} (T_2 - T_1). \quad (3)$$

将式 (2) 积分得到式 (3) 首先意味着, 经准静态等容过程后, 系统在初态和终态的压强差和温度差满足式 (3)。但是应当强调, 只要初态 $(V, T_1)$ 和终态 $(V, T_2)$ 是平衡态, 两态间的压强差和温度差就满足式 (3)。这是因为, 平衡状态的状态参量给定后, 状态函数就具有确定值, 与系统到达该状态的历史无关。本题讨论的铜块加热的实际过程一般不会是准静态过程。在加热过程中, 铜块各处的温度可以不等, 铜块与热源可以存在温差等等, 但是只要铜块的初态和终态是平衡态, 两态的压强和温度差就满足式 (3)。

将所给数据代入, 可得

$$p_2 - p_1 = \frac{4.85 \times 10^{-5}}{7.8 \times 10^{-7}} \times 10 = 622 p_n.$$

因此, 将铜块由 $0^{\circ}\text{C}$ 加热到 $10^{\circ}\text{C}$ , 要使铜块体积保持不变, 压强要增强 $622 p_n$

(b) 1.2 题式 (4) 可改写为

$$\frac{\Delta V}{V_1} = \alpha (T_2 - T_1) - \kappa_T (p_2 - p_1). \quad (4)$$

将所给数据代入, 有

$$\begin{aligned}\frac{\Delta V}{V_1} &= 4.85 \times 10^{-5} \times 10 - 7.8 \times 10^{-7} \times 100 \\ &= 4.07 \times 10^{-4}.\end{aligned}$$

因此，将铜块由  $0^\circ\text{C}$  加热至  $10^\circ\text{C}$ ，压强由  $1p_n$  增加  $100p_n$ ，铜块体积将增加原体积的  $4.07 \times 10^{-4}$  倍。

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

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

解：以  $T, p$  为状态参量，物质的物态方程为

$$V = V(T, p).$$

根据习题 1.2 式 (2)，有

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp. \quad (1)$$

将上式沿习题 1.2 图所示的路线求线积分，在  $\alpha$  和  $\kappa_T$  可以看作常量的情形下，有

$$\ln \frac{V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0), \quad (2)$$

或

$$V(T, p) = V(T_0, p_0) e^{\alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)}. \quad (3)$$

考虑到  $\alpha$  和  $\kappa_T$  的数值很小，将指数函数展开，准确到  $\alpha$  和  $\kappa_T$  的线性项，有

$$V(T, p) = V(T_0, p_0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)]. \quad (4)$$

如果取  $p_0 = 0$ ，即有

$$V(T, p) = V(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]. \quad (5)$$

1.5 描述金属丝的几何参量是长度  $L$ ，力学参量是张力  $J$ ，物态方程是

$$f(J, L, T) = 0$$

实验通常在  $1p_n$  下进行，其体积变化可以忽略。

线胀系数定义为

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_J$$

等温杨氏模量定义为

$$Y = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial J}{\partial L} \right)_T$$

其中  $A$  是金属丝的截面积，一般来说， $\alpha$  和  $Y$  是  $T$  的函数，对  $J$  仅有微弱的依赖关系，如果温度变化范围不大，可以看作常量，假设金属丝两端固定。试证明，当温度由  $T_1$  降至  $T_2$  时，其张力的增加为

$$\Delta J = -YA\alpha(T_2 - T_1)$$

解：由物态方程

$$f(J, L, T) = 0 \quad (1)$$

知偏导数间存在以下关系：

$$\left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_J \left( \frac{\partial T}{\partial J} \right)_L \left( \frac{\partial J}{\partial L} \right)_T = -1. \quad (2)$$

所以，有

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_L &= - \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_J \left( \frac{\partial J}{\partial L} \right)_T \\ &= -L\alpha \cdot \frac{A}{L} Y \\ &= -\alpha AY. \end{aligned} \quad (3)$$

积分得

$$\Delta J = -YA\alpha(T_2 - T_1). \quad (4)$$

与 1.3 题类似，上述结果不限于保持金属丝长度不变的准静态冷却过程，只要金属丝的初态是平衡态，两态的张力差

$$\Delta J = J(L, T_2) - J(L, T_1)$$

就满足式 (4)，与经历的过程无关。

1.6 一理想弹性线的物态方程为

$$J = bT \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right),$$

其中  $L$  是长度,  $L_0$  是张力  $J$  为零时的  $L$  值, 它只是温度  $T$  的函数,  $b$  是常量. 试证明:

(a) 等温杨氏模量为

$$Y = \frac{bT}{A} \left( \frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right).$$

在张力为零时,  $Y_0 = \frac{3bT}{A}$ . 其中  $A$  是弹性线的截面面积。

(b) 线胀系数为

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{1}{T} \frac{\frac{L^3}{L_0^3} - 1}{\frac{L^3}{L_0^3} + 2},$$

其中  $\alpha_0 = \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT}$ .

(c) 上述物态方程适用于橡皮带, 设  $T = 300\text{K}$ ,  $b = 1.33 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $A = 1 \times 10^{-6} \text{m}^2$ ,  $\alpha_0 = 5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ , 试计算当  $\frac{L}{L_0}$  分别为 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 时的  $J$ ,  $Y$ ,  $\alpha$  值, 并画出  $J$ ,  $Y$ ,  $\alpha$  对  $\frac{L}{L_0}$  的曲线.

解: (a) 根据题设, 理想弹性物质的物态方程为

$$J = bT \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right), \quad (1)$$

由此可得等温杨氏模量为

$$Y = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial J}{\partial L} \right)_T = \frac{L}{A} bT \left( \frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right) = \frac{bT}{A} \left( \frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right). \quad (2)$$

张力为零时,  $L = L_0$ ,  $Y_0 = \frac{3bT}{A}$ .

(b) 线胀系数的定义为

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_J.$$

由链式关系知

$$\alpha = -\frac{1}{L} \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_L \left( \frac{\partial L}{\partial J} \right)_T, \quad (3)$$

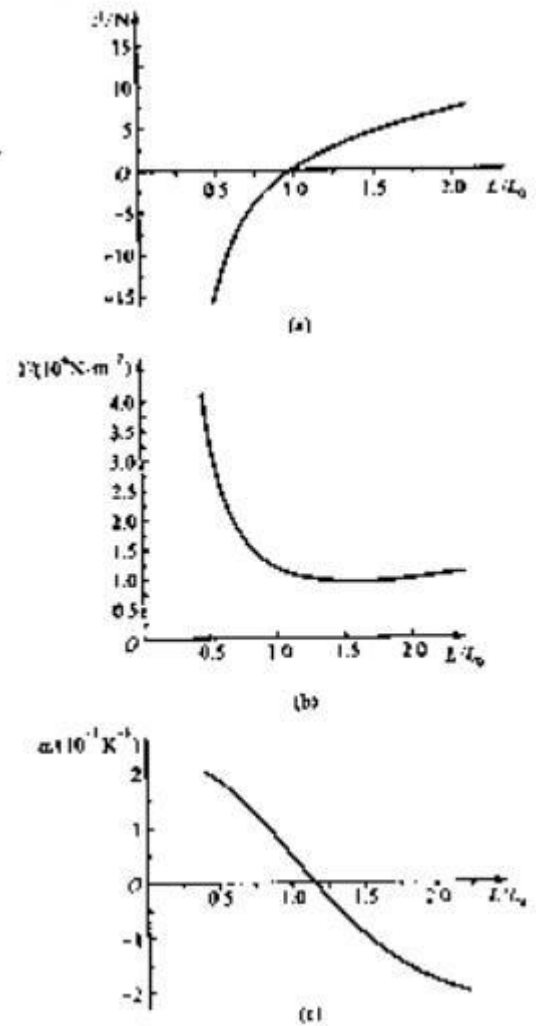
而

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_L &= b \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) + bT \left( -\frac{L}{L_0^2} - \frac{2L_0}{L^2} \right) \frac{dL_0}{dT}, \\ \left( \frac{\partial J}{\partial L} \right)_T &= bT \left( \frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3} \right), \end{aligned}$$

所以

$$\alpha = -\frac{\frac{1}{L} \left[ b \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) - bT \left( \frac{L}{L_0^2} + \frac{2L_0}{L^2} \right) \frac{dL_0}{dT} \right]}{bT \left( \frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3} \right)} = \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT} - \frac{1}{T} \frac{\frac{L^3}{L_0^3} - 1}{\frac{L^3}{L_0^3} + 2}. \quad (4)$$

(c) 根据题给的数据,  $J$ ,  $Y$ ,  $\alpha$  对  $\frac{L}{L_0}$  的曲线分别如图 1-2 (a), (b), (c) 所示。



1.7 抽成真空的小匣带有活门，打开活门让气体冲入，当压强达到外界压强  $p_0$  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：将冲入小匣的气体看作系统。系统冲入小匣后的内能  $U$  与其原来在大气中的内能  $U_0$  由式 (1.5.3)

$$U - U_0 = W + Q \quad (1)$$

确定。由于过程进行得很迅速，过程中系统与外界没有热量交换， $Q = 0$ 。过程中外界对系统所做的功可以分为  $W_1$  和  $W_2$  两部分来考虑。一方面，大气将系统压入小匣，使其在大气中的体积由  $V_0$  变为零。由于小匣很小，在将气体压入小匣的过程中大气压强  $p_0$  可以认为没有变化，即过程是等压的（但不是准静态的）。过程中大气对系统所做的功为

$$W_1 = -p_0 \Delta V = p_0 V_0.$$

另一方面，小匣既抽为真空，系统在冲入小匣的过程中不受外界阻力，与外界也就没有功交换，则

$$W_2 = 0.$$

因此式 (1) 可表为

$$U - U_0 = p_0 V_0. \quad (2)$$

如果气体是理想气体，根据式 (1.3.11) 和 (1.7.10)，有

$$p_0 V_0 = nRT, \quad (3)$$

$$U_0 - U = C_v(T - T_0) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T - T_0) \quad (4)$$

式中  $n$  是系统所含物质的量。代入式 (2) 即有

$$T = \gamma T_0. \quad (5)$$

活门是在系统的压强达到  $p_0$  时关上的，所以气体在小匣内的压强也可看作  $p_0$ ，其物态方程为

$$p_0 V = nR\gamma T_0. \quad (6)$$

与式 (3) 比较，知

$$V = \gamma V_0. \quad (7)$$

1.8 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



明：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：根据式 (1.6.1)，多方过程中的热容量

$$C_n = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_n = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_n + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_n. \quad (1)$$

对于理想气体，内能  $U$  只是温度  $T$  的函数，

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_n = C_V,$$

所以

$$C_n = C_V + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_n. \quad (2)$$

将多方过程的过程方程式  $pV^n = C$  与理想气体的物态方程联立，消去压强  $p$  可得

$$TV^{n-1} = C_1 \quad (\text{常量}). \quad (3)$$

将上式微分，有

$$V^{n-1}dT + (n-1)V^{n-2}TdV = 0,$$

所以

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_n = -\frac{V}{(n-1)T}. \quad (4)$$

代入式 (2)，即得

$$C_n = C_V - \frac{pV}{T(n-1)} = \frac{n-\gamma}{n-1} C_V, \quad (5)$$

其中用了式 (1.7.8) 和 (1.7.9)。

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。

解：根据热力学第一定律，有

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (1)$$

对于准静态过程有

$$\delta W = -pdV,$$

对理想气体有

$$dU = C_V dT,$$

气体在过程中吸收的热量为

$$\delta Q = C_n dT,$$

因此式 (1) 可表为

$$(C_n - C_V)dT = pdV. \quad (2)$$

用理想气体的物态方程  $pV = \nu RT$  除上式, 并注意  $C_p - C_V = \nu R$ , 可得

$$(C_n - C_V) \frac{dT}{T} = (C_p - C_V) \frac{dV}{V}. \quad (3)$$

将理想气体的物态方程全式求微分, 有

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}. \quad (4)$$

式 (3) 与式 (4) 联立, 消去  $\frac{dT}{T}$ , 有

$$(C_n - C_V) \frac{dp}{p} + (C_n - C_p) \frac{dV}{V} = 0. \quad (5)$$

令  $n = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_V}$ , 可将式 (5) 表为

$$\frac{dp}{p} + n \frac{dV}{V} = 0. \quad (6)$$

如果  $C_p$ ,  $C_V$  和  $C_n$  都是常量, 将上式积分即得

$$pV^n = C \quad (\text{常量}). \quad (7)$$

式 (7) 表明, 过程是多方过程。

### 1.10 声波在气体中的传播速度为

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

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

$$u = \frac{a^2}{\gamma(\gamma-1)} + u_0, \quad h = \frac{a^2}{\gamma-1} + h_0$$

其中  $u_0, h_0$  为常量。

解：根据式 (1.8.9)，声速  $a$  的平方为

$$a^2 = \gamma p v, \quad (1)$$

其中  $v$  是单位质量的气体体积。理想气体的物态方程可表为

$$pV = \frac{m}{m^+} RT,$$

式中  $m$  是气体的质量， $m^+$  是气体的摩尔质量。对于单位质量的气体，有

$$p v = \frac{1}{m^+} RT, \quad (2)$$

代入式 (1) 得

$$a^2 = \frac{\gamma}{m^+} RT. \quad (3)$$

以  $u, h$  表示理想气体的比内能和比焓（单位质量的内能和焓）。由式 (1.7.10) — (1.7.12) 知

$$m^+ u = \frac{RT}{\gamma-1} + m^+ u_0,$$

$$m^+ h = \frac{\gamma RT}{\gamma-1} + m^+ h_0. \quad (4)$$

将式 (3) 代入，即有

$$u = \frac{a^2}{\gamma(\gamma-1)} + u_0,$$

$$h = \frac{a^2}{\gamma-1} + h_0. \quad (5)$$

式 (5) 表明，如果气体可以看作理想气体，测定气体中的声速和  $\gamma$  即可确定气体的比内能和比焓。

1.11 大气温度随高度降低的主要原因是在对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，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  $\frac{dT}{dz}$ ，并给出数值结果。

解：取  $z$  轴沿竖直方向（向上）。以  $p(z)$  和  $p(z+dz)$  分别表示在竖直高度为  $z$  和  $z+dz$  处的大气压强。二者之差等于两个高度之间由大气重量产生的压强，即

$$p(z) = p(z+dz) + \rho(z)g dz, \quad (1)$$

式中  $\rho(z)$  是高度为  $z$  处的大气密度， $g$  是重力加速度。将  $p(z+dz)$  展开，有

$$p(z+dz) = p(z) + \frac{d}{dz} p(z) dz,$$

代入式 (1)，得

$$\frac{d}{dz} p(z) = -\rho(z)g. \quad (2)$$

式 (2) 给出由于重力的存在导致的大气压强随高度的变化率。

以  $m^+$  表大气的平均摩尔质量。在高度为  $z$  处，大气的摩尔体积为  $\frac{m^+}{\rho(z)}$ ，

则物态方程为

$$p(z) \frac{m^+}{\rho(z)} = RT(z), \quad (3)$$

$T(z)$  是竖直高度为  $z$  处的温度。代入式 (2)，消去  $\rho(z)$  得

$$\frac{d}{dz} p(z) = -\frac{m^+ g}{RT(z)} p(z). \quad (4)$$

由式 (1.8.6) 易得气体在绝热过程中温度随压强的变化率为

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{T}{p}. \quad (5)$$

综合式 (4) 和式 (5)，有

$$\frac{d}{dz} T(z) = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \frac{d}{dz} p(z) = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{m^+ g}{R}. \quad (6)$$

大气的  $\gamma = 1.41$ （大气的主要成分是氮和氧，都是双原子分子），平均摩尔质量为  $m^+ = 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ，代入式 (6) 得

$$\frac{d}{dz} T(z) = -10 \text{ K} \cdot \text{km}^{-1}. \quad (7)$$

式 (7) 表明，每升高 1km，温度降低 10K。这结果是粗略的。由于各种没有考虑的因素，实际每升高 1km，大气温度降低 6K 左右。

1.12 假设理想气体的  $C_p$  和  $C_v$  之比  $\gamma$  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

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

解：根据式 (1.8.1)，理想气体在准静态绝热过程中满足

$$C_v dT + p dV = 0. \quad (1)$$

用物态方程  $pV = nRT$  除上式，第一项用  $nRT$  除，第二项用  $pV$  除，可得

$$\frac{C_v dT}{nRT} + \frac{dV}{V} = 0. \quad (2)$$

利用式 (1.7.8) 和 (1.7.9)，

$$C_p - C_v = nR,$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma,$$

可将式 (2) 改定为

$$\frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0. \quad (3)$$

将上式积分，如果  $\gamma$  是温度的函数，定义

$$\ln F(T) = \int \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T}, \quad (4)$$

可得

$$\ln F(T) + \ln V = C_1 \text{ (常量)}, \quad (5)$$

或

$$F(T)V = C \text{ (常量)}. \quad (6)$$

式 (6) 给出当  $\gamma$  是温度的函数时，理想气体在准静态绝热过程中  $T$  和  $V$  的关系。

1.13 利用上题的结果证明：当  $\gamma$  为温度的函数时，理想气体卡诺循环的效率仍为  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 。

解：在  $\gamma$  是温度的函数的情形下，§ 1.9 就理想气体卡诺循环得到的式

(1.9.4) — (1.9.6) 仍然成立, 即仍有

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1)$$

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}, \quad (2)$$

$$W = Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (3)$$

根据 1.13 题式 (6), 对于 § 1.9 中的准静态绝热过程 (二) 和 (四), 有

$$F(T_1)V_2 = F(T_2)V_3, \quad (4)$$

$$F(T_2)V_4 = F(T_1)V_1, \quad (5)$$

从这两个方程消去  $F(T_1)$  和  $F(T_2)$ , 得

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \quad (6)$$

故

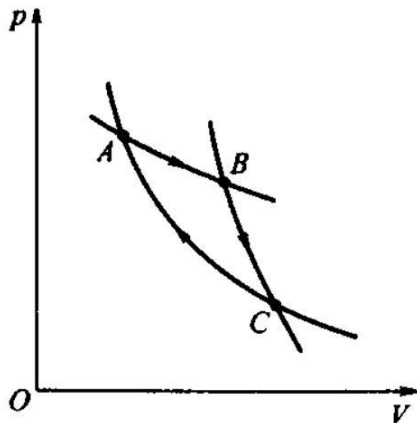
$$W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (7)$$

所以在  $\gamma$  是温度的函数的情形下, 理想气体卡诺循环的效率仍为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (8)$$

1.14 试根据热力学第二定律证明两条绝热线不能相交。

解: 假设在  $p-V$  图中两条绝热线交于  $C$  点, 如图所示。设想一等温线与



两条绝热线分别交于  $A$  点和  $B$  点 (因为等温线的斜率小于绝热线的斜率, 这样

的等温线总是存在的), 则在循环过程  $ABCA$  中, 系统在等温过程  $AB$  中从外界吸取热量  $Q$ , 而在循环过程中对外做功  $W$ , 其数值等于三条线所围面积(正值)。循环过程完成后, 系统回到原来的状态。根据热力学第一定律, 有

$$W = Q。$$

这样一来, 系统在上述循环过程中就从单一热源吸热并将之完全转变为功了, 这违背了热力学第二定律的开尔文说法, 是不可能的。因此两条绝热线不可能相交。

1.15 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 (式 (1.13.4)), 有

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (1)$$

式中  $Q_i$  是热机从温度为  $T_i$  的热源吸取的热量 (吸热  $Q_i$  为正, 放热  $Q_i$  为负)。将热量重新定义, 可将式 (1) 改写为

$$\sum_j \frac{Q_j}{T_j} - \sum_k \frac{Q_k}{T_k} \leq 0, \quad (2)$$

式中  $Q_j$  是热机从热源  $T_j$  吸取的热量,  $Q_k$  是热机在热源  $T_k$  放出的热量,  $Q_j, Q_k$  恒正。将式 (2) 改写为

$$\sum_j \frac{Q_j}{T_j} \leq \sum_k \frac{Q_k}{T_k}. \quad (3)$$

假设热机从其中吸取热量的热源中, 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  $T_2$ , 必有

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} \sum_j Q_j &\leq \sum_j \frac{Q_j}{T_j}, \\ \sum_k \frac{Q_k}{T_k} &\leq \frac{1}{T_2} \sum_k Q_k, \end{aligned}$$

故由式 (3) 得

$$\frac{1}{T_1} \sum_j Q_j \leq \frac{1}{T_2} \sum_k Q_k. \quad (4)$$

定义  $Q_1 = \sum_j Q_j$  为热机在过程中吸取的总热量,  $Q_2 = \sum_k Q_k$  为热机放出的总热量, 则式 (4) 可表为

$$\frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2}, \quad (5)$$

或

$$\frac{T_2}{T_1} \leq \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (6)$$

根据热力学第一定律, 热机在循环过程中所做的功为

$$W = Q_1 - Q_2.$$

热机的效率为

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (7)$$

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  $\gamma$  是常数, 试证明前者的熵增加值为后者的  $\gamma$  倍。

解: 根据式 (1.15.8), 理想气体的熵函数可表达为

$$S = C_p \ln T - nR \ln p + S_0. \quad (1)$$

在等压过程中温度由  $T_1$  升到  $T_2$  时, 熵增加值  $\Delta S_p$  为

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2)$$

根据式 (1.15.8), 理想气体的熵函数也可表达为

$$S = C_v \ln T + nR \ln V + S_0. \quad (3)$$

在等容过程中温度由  $T_1$  升到  $T_2$  时, 熵增加值  $\Delta S_v$  为

$$\Delta S_v = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4)$$

所以

$$\frac{\Delta S_p}{\Delta S_v} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma. \quad (5)$$



1.17 温度为 $0^{\circ}\text{C}$ 的  $1\text{kg}$  水与温度为 $100^{\circ}\text{C}$ 的恒温热源接触后，水温达到 $100^{\circ}\text{C}$ 。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 $0^{\circ}\text{C}$ 升至 $100^{\circ}\text{C}$ ？已知水的比热容为 $4.18\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

解： $0^{\circ}\text{C}$ 的水与温度为 $100^{\circ}\text{C}$ 的恒温热源接触后水温升为 $100^{\circ}\text{C}$ ，这一过程是不可逆过程。为求水、热源和整个系统的熵变，可以设想一个可逆过程，它使水和热源分别产生原来不可逆过程中的同样变化，通过设想的可逆过程来求不可逆过程前后的熵变。

为求水的熵变，设想有一系列彼此温差为无穷小的热源，其温度分布在 $0^{\circ}\text{C}$ 与 $100^{\circ}\text{C}$ 之间。令水依次从这些热源吸热，使水温由 $0^{\circ}\text{C}$ 升至 $100^{\circ}\text{C}$ 。在这可逆过程中，水的熵变为

$$\Delta S_{\text{水}} = \int_{273}^{373} \frac{mc_p dT}{T} = mc_p \ln \frac{373}{273} = 10^3 \times 4.18 \times \ln \frac{373}{273} = 1304.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}. \quad (1)$$

水从 $0^{\circ}\text{C}$ 升温至 $100^{\circ}\text{C}$ 所吸收的总热量 $Q$ 为

$$Q = mc_p \Delta T = 10^3 \times 4.18 \times 100 = 4.18 \times 10^5 \text{J}.$$

为求热源的熵变，可令热源向温度为 $100^{\circ}\text{C}$ 的另一热源放出热量 $Q$ 。在这可逆过程中，热源的熵变为

$$\Delta S_{\text{热源}} = -\frac{4.18 \times 10^5}{373} = -1120.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}. \quad (2)$$

由于热源的变化相同，式(2)给出的熵变也就是原来的不可逆过程中热源的熵变。则整个系统的总熵变为

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{热源}} = 184\text{J}\cdot\text{K}^{-1}. \quad (3)$$

为使水温从 $0^{\circ}\text{C}$ 升至 $100^{\circ}\text{C}$ 而参与过程的整个系统的熵保持不变，应令水与温度分布在 $0^{\circ}\text{C}$ 与 $100^{\circ}\text{C}$ 之间的一系列热源吸热。水的熵变 $\Delta \tilde{S}_{\text{水}}$ 仍由式(1)给出。这一系列热源的熵变之和为

$$\Delta \tilde{S}_{\text{热源}} = -\int_{273}^{373} \frac{mc_p dT}{T} = -1304.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}. \quad (4)$$

参与过程的整个系统的总熵变为

$$\Delta \tilde{S}_{\text{总}} = \Delta \tilde{S}_{\text{水}} + \Delta \tilde{S}_{\text{热源}} = 0. \quad (5)$$

1.18  $10\text{A}$  的电流通过一个 $25\Omega$ 的电阻器，历时  $1\text{s}$ 。

(a) 若电阻器保持为室温  $27^{\circ}\text{C}$ ，试求电阻器的熵增加值。

(b) 若电阻器被一绝热壳包装起来，其初温为  $27^{\circ}\text{C}$ ，电阻器的质量为  $10\text{g}$ ，比热容  $c_p$  为  $0.84\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，问电阻器的熵增加值为多少？

解：(a) 以  $T, p$  为电阻器的状态参量。设想过程是在大气压下进行的，如果电阻器的温度也保持为室温  $27^{\circ}\text{C}$  不变，则电阻器的熵作为状态函数也就保持不变。

(b) 如果电阻器被绝热壳包装起来，电流产生的焦耳热  $Q$  将全部被电阻器吸收而使其温度由  $T_i$  升为  $T_f$ ，所以有

$$mc_p(T_f - T_i) = i^2 R t,$$

故

$$T_f = T_i + \frac{i^2 R t}{mc_p} = 300 + \frac{10^2 \times 25 \times 1}{10^{-2} \times 0.48 \times 10^3} \approx 600\text{K}.$$

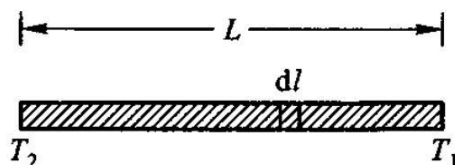
电阻器的熵变可参照 § 1.17 例二的方法求出，为

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{mc_p dT}{T} = mc_p \ln \frac{T_f}{T_i} = 10^{-2} \times 0.84 \times 10^3 \ln \frac{600}{300} = 5.8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

1.19 均匀杆的温度一端为  $T_1$ ，另一端为  $T_2$ ，试计算达到均匀温度  $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$  后的熵增。

解：以  $L$  表示杆的长度。杆的初始状态是  $l=0$  端温度为  $T_2$ ， $l=L$  端温度为  $T_1$ ，温度梯度为  $\frac{T_1 - T_2}{L}$ （设  $T_1 > T_2$ ）。这是一个非平衡状态。通过均匀杆中的热传导过程，最终达到具有均匀温度  $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$  的平衡状态。为求这一过程的熵变，我们将杆分为长度为  $dl$  的许多小段，如图所示。位于  $l$  到  $l+dl$  的小段，初温为

$$T = T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l. \quad (1)$$



这小段由初温  $T$  变到终温  $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$  后的熵增加值为

$$dS_l = c_p dl \int_T^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{dT}{T} = c_p dl \ln \frac{\frac{T_1+T_2}{2}}{T_2 + \frac{T_1-T_2}{L}l}, \quad (2)$$

其中  $c_p$  是均匀杆单位长度的定压热容量。

根据熵的可加性，整个均匀杆的熵增加值为

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int dS_l \\ &= c_p \int_0^L \left[ \ln \frac{T_1+T_2}{2} - \ln \left( T_2 + \frac{T_1-T_2}{L}l \right) \right] dl \\ &= c_p L \ln \frac{T_1+T_2}{2} - \frac{c_p}{T_1-T_2} \left[ \left( T_2 + \frac{T_1-T_2}{L}l \right) \ln \left( T_2 + \frac{T_1-T_2}{L}l \right) - \left( T_2 + \frac{T_1-T_2}{L}l \right) \right]_0^L \\ &= c_p L \ln \frac{T_1+T_2}{2} - \frac{c_p L}{T_1-T_2} (T_1 \ln T_1 - T_2 \ln T_2 - T_1 + T_2) \\ &= C_p \left( \ln \frac{T_1+T_2}{2} - \frac{T_1 \ln T_1 - T_2 \ln T_2}{T_1-T_2} + 1 \right). \end{aligned} \quad (3)$$

式中  $C_p = c_p L$  是杆的定压热容量。

1.20 一物质固态的摩尔热量为  $C_s$ ，液态的摩尔热容量为  $C_l$ 。假设  $C_s$  和  $C_l$  都可看作常量。在某一压强下，该物质的熔点为  $T_0$ ，相变潜热为  $Q_0$ 。求在温度为  $T_1$  ( $T_1 < T_0$ ) 时，过冷液体与同温度下固体的摩尔熵差。假设过冷液体的摩尔热容量亦为  $C_l$ 。

解：我们用熵函数的表达式进行计算。以  $T, p$  为状态参量。在讨论固定压强下过冷液体与固体的熵差时不必考虑压强参量的变化。以 a 态表示温度为  $T_1$  的固态，b 态表示在熔点  $T_0$  的固态。b, a 两态的摩尔熵差为（略去摩尔熵  $S_m$  的下标  $m$  不写）

$$\Delta S_{ba} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C_s dT}{T} = C_s \ln \frac{T_0}{T_1}. \quad (1)$$

以 c 态表示在熔点  $T_0$  的液相，c, b 两态的摩尔熵差为

$$S_{cb} = \frac{Q_0}{T_0}. \quad (2)$$

以 d 态表示温度为  $T_1$  的过冷液态，d, c 两态的摩尔熵差为

$$\Delta S_{dc} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_l dT}{T} = C_l \ln \frac{T_1}{T_0}. \quad (3)$$

熵是态函数，d，c 两态的摩尔熵差  $S_{da}$  为

$$\begin{aligned} \Delta S_{da} &= \Delta S_{dc} + \Delta S_{cd} + \Delta S_{ba} \\ &= C_l \ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{Q_0}{T_0} + C_s \ln \frac{T_0}{T_1} \\ &= \frac{Q_0}{T_0} + (C_s - C_l) \ln \frac{T_0}{T_1}. \end{aligned} \quad (4)$$

1.21 物体的初温  $T_1$ ，高于热源的温度  $T_2$ ，有一热机在此物体与热源之间工作，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

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

其中  $S_1 - S_2$  是物体的熵减少量。

解：以  $\Delta S_a$ ， $\Delta S_b$  和  $\Delta S_c$  分别表示物体、热机和热源在过程前后的熵变。由熵的相加性知，整个系统的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c.$$

由于整个系统与外界是绝热的，熵增加原理要求

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c \geq 0. \quad (1)$$

以  $S_1$ ， $S_2$  分别表示物体在开始和终结状态的熵，则物体的熵变为

$$\Delta S_a = S_2 - S_1. \quad (2)$$

热机经历的是循环过程，经循环过程后热机回到初始状态，熵变为零，即

$$\Delta S_b = 0. \quad (3)$$

以  $Q$  表示热机从物体吸取的热量， $Q'$  表示热机在热源放出的热量， $W$  表示热机对外所做的功。根据热力学第一定律，有

$$Q = Q' + W,$$

所以热源的熵变为

$$\Delta S_c = \frac{Q'}{T_2} = \frac{Q - W}{T_2}. \quad (4)$$

将式 (2) — (4) 代入式 (1)，即有

$$S_2 - S_1 + \frac{Q - W}{T_2} \geq 0. \quad (5)$$

上式取等号时，热机输出的功最大，故

$$W_{\max} = Q - T_2(S_1 - S_2). \quad (6)$$

式(6)相应于所经历的过程是可逆过程。

1.22 有两个相同的物体，热容量为常数，初始温度同为 $T_i$ 。今令一制冷机在这两个物体间工作，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

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

解： 制冷机在具有相同的初始温度 $T_i$ 的两个物体之间工作，将热量从物体2送到物体1，使物体2的温度降至 $T_2$ 为止。以 $T_1$ 表示物体1的终态温度， $C_p$ 表示物体的定压热容量，则物体1吸取的热量为

$$Q_1 = C_p(T_1 - T_i) \quad (1)$$

物体2放出的热量为

$$Q_2 = C_p(T_i - T_2) \quad (2)$$

经多次循环后，制冷机接受外界的功为

$$W = Q_1 - Q_2 = C_p(T_1 + T_2 - 2T_i) \quad (3)$$

由此可知，对于给定的 $T_i$ 和 $T_2$ ， $T_1$ 愈低所需外界的功愈小。

用 $\Delta S_1, \Delta S_2$ 和 $\Delta S_3$ 分别表示过程终了后物体1，物体2和制冷机的熵变。由熵的相加性和熵增加原理知，整个系统的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \geq 0 \quad (4)$$

显然

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

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

$$\Delta S_3 = 0.$$

因此熵增加原理要求

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_1 T_2}{T_i^2} \geq 0, \quad (5)$$

或

$$\frac{T_1 T_2}{T_i^2} \geq 1, \quad (6)$$

对于给定的  $T_i$  和  $T_2$ ，最低的  $T_1$  为

$$T_1 = \frac{T_i^2}{T_2},$$

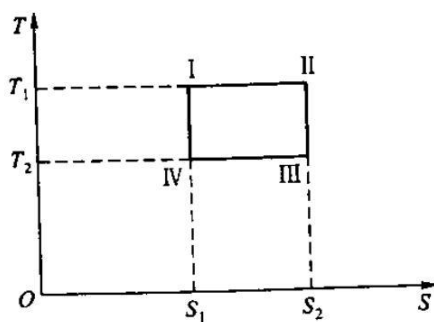
代入 (3) 式即有

$$W_{\min} = C_p \left( \frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i \right) \quad (7)$$

式 (7) 相应于所经历的整个过程是可逆过程。

1.23 简单系统有两个独立参量。如果以  $T, S$  为独立参量，可以以纵坐标表示温度  $T$ ，横坐标表示熵  $S$ ，构成  $T-S$  图。图中的一点与系统的一个平衡态相对应，一条曲线与一个可逆过程相对应。试在图中画出可逆卡诺循环过程的曲线，并利用  $T-S$  图求可逆卡诺循环的效率。

解：可逆卡诺循环包含两个可逆等温过程和两个可逆绝热过程。在  $T-S$



图上，等温线是平行于  $T$  轴的直线。可逆绝热过程是等熵过程，因此在  $T-S$  图上绝热线是平行于  $S$  轴的直线。图 1-5 在  $T-S$  图上画出了可逆卡诺循环的四条直线。

(一) 等温膨胀过程

工作物质经等温膨胀过程（温度为  $T_1$ ）由状态 I 到达状态 II。由于工作物质在过程中吸收热量，熵由  $s_1$  升为  $s_2$ 。吸收的热量为

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1), \quad (1)$$

$Q_1$  等于直线 I II 下方的面积。

## (二) 绝热膨胀过程

工作物质由状态 II 经绝热膨胀过程到达状态 III。过程中工作物质内能减少并对外做功，其温度由  $T_1$  下降为  $T_2$ ，熵保持为  $s_2$  不变。

## (三) 等温压缩过程

工作物质由状态 III 经等温压缩过程（温度为  $T_2$ ）到达状态 IV。工作物质在过程中放出热量，熵由  $s_2$  变为  $s_1$ ，放出的热量为

$$Q_2 = T_2(s_2 - s_1), \quad (2)$$

$Q_2$  等于直线 IIIIV 下方的面积。

## (四) 绝热压缩过程

工作物质由状态 IV 经绝热压缩过程回到状态 I。温度由  $T_2$  升为  $T_1$ ，熵保持为  $s_1$  不变。

在循环过程中工作物质所做的功为

$$W = Q_1 - Q_2, \quad (3)$$

$W$  等于矩形 I II III IV 所包围的面积。

可逆卡诺热机的效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2(s_2 - s_1)}{T_1(s_2 - s_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4)$$

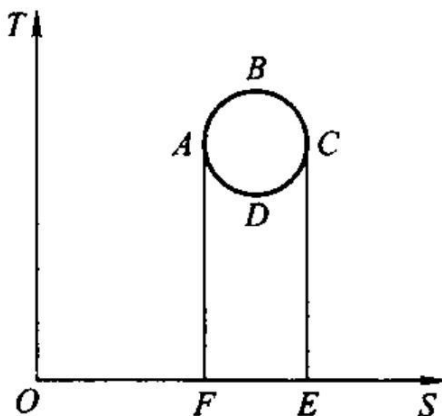
上面的讨论显示，应用  $T-s$  图计算（可逆）卡诺循环的效率是非常方便的。实际上  $T-s$  图的应用不限于卡诺循环。根据式 (1.14.4)

$$dQ = Tds, \quad (5)$$

系统在可逆过程中吸收的热量由积分

$$Q = \int Tds \quad (6)$$

给出。如果工作物质经历了如图中 ABCDA 的（可逆）循环过程，则在过程 ABC



中工作物质吸收的热量等于面积  $ABCEF$ ，在过程  $CDA$  中工作物质放出的热量等于面积  $ADCEF$ ，工作物质所做的功等于闭合曲线  $ABCD$  所包的面积。由此可见（可逆）循环过程的热功转换效率可以直接从  $T-S$  图中的面积读出。在热工计算中  $T-S$  图被广泛使用。

补充题 1  $1\text{mol}$  理想气体，在  $27^\circ\text{C}$  的恒温下体积发生膨胀，其压强由  $20 p_n$  准静态地降到  $1 p_n$ ，求气体所作的功和所吸取的热量。

解：将气体的膨胀过程近似看作准静态过程。根据式 (1.4.2)，在准静态等温过程中气体体积由  $V_A$  膨胀到  $V_B$ ，外界对气体所做的功为

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p dV = -RT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_B}{V_A} = -RT \ln \frac{p_A}{p_B}.$$

气体所做的功是上式的负值，将题给数据代入，得

$$-W = RT \ln \frac{p_A}{p_B} = 8.31 \times 300 \times \ln 20 = 7.47 \times 10^3 \text{ J}.$$

在等温过程中理想气体的内能不变，即

$$\Delta U = 0.$$

根据热力学第一定律（式 (1.5.3)），气体在过程中吸收的热量  $Q$  为

$$Q = -W = 7.47 \times 10^3 \text{ J}.$$

补充题 2 在  $25^\circ\text{C}$  下，压强在 0 至  $1000 p_n$  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  $1\text{mol}$  的水从  $1 p_n$  加压至  $1000 p_n$ ，求外界所作的功。

解：将题中给出的体积与压强关系记为

$$V = a + bp + cp^2, \quad (1)$$

由此易得

$$dV = (b + 2cp) dp. \quad (2)$$

保持温度不变，将  $1\text{mol}$  的水由  $1 p_n$  加压至  $1000 p_n$ ，外界所做的功为

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_A}^{V_B} p dV = -\int_{p_A}^{p_B} p(b + 2cp) dp = -\left(\frac{1}{2}bp^2 + \frac{2}{3}cp^3\right) \Big|_1^{1000} \\ &= 33.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$



在上述计算中我们已将过程近似看作准静态过程。

补充题 3 承前 1.6 题,使弹性体在准静态等温过程中长度由  $L_0$  压缩为  $\frac{L_0}{2}$ , 试计算外界所作的功。

解: 在准静态过程中弹性体长度有  $dL$  的改变时, 外界所做的功是

$$dW = JdL. \quad (1)$$

将物态方程代入上式, 有

$$dW = bT \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL. \quad (2)$$

在等温过程中  $L_0$  是常量, 所以在准静态等温过程中将弹性体长度由  $L_0$  压缩为  $\frac{L_0}{2}$  时, 外界所做的功为

$$\begin{aligned} W &= \int_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} JdL = bT \int_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL \\ &= bT \left[ \left( \frac{L^2}{2L_0} \right) \Big|_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} + \left( \frac{L_0^2}{L} \right) \Big|_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} \right] \\ &= \frac{5}{8} bTL_0. \end{aligned} \quad (3)$$

值得注意, 不论将弹性体拉长还是压缩, 外界作用力都与位移同向, 外界所做的功都是正值。

补充题 4 在  $0^\circ\text{C}$  和  $1 p_n$  下, 空气的密度为  $1.29\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 空气的定压比热容  $C_p = 996\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\gamma = 1.41$ 。今有  $27\text{m}^3$  的空气, 试计算:

- (i) 若维持体积不变, 将空气由  $0^\circ\text{C}$  加热至  $20^\circ\text{C}$  所需的热量。
- (ii) 若维持压强不变, 将空气由  $0^\circ\text{C}$  加热至  $20^\circ\text{C}$  所需的热量。
- (iii) 若容器有裂缝, 外界压强为  $1 p_n$ , 使空气由  $0^\circ\text{C}$  缓慢地加热至  $20^\circ\text{C}$  所需的热量。

解: (a) 由题给空气密度可以算  $27\text{m}^3$  得空气的质量  $m_1$  为

$$m_1 = 1.29 \times 27 = 34.83\text{kg}.$$

定容比热容可由所给定压比热容算出

$$c_v = \frac{c_p}{\gamma} = \frac{0.996 \times 10^3}{1.41} = 0.706 \times 10^3 \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

维持体积不变, 将空气由 $0^{\circ}\text{C}$ 加热至 $20^{\circ}\text{C}$ 所需热量 $Q_v$ 为

$$\begin{aligned}Q_v &= m_1 c_v (T_2 - T_1) \\&= 34.83 \times 0.706 \times 10^3 \times 20 \\&= 4.920 \times 10^5 \text{ J}.\end{aligned}$$

(b) 维持压强不变, 将空气由 $0^{\circ}\text{C}$ 加热至 $20^{\circ}\text{C}$ 所需热量 $Q_p$ 为

$$\begin{aligned}Q_p &= m_1 c_p (T_2 - T_1) \\&= 34.83 \times 0.996 \times 10^3 \times 20 \\&= 6.938 \times 10^5 \text{ J}.\end{aligned}$$

(c) 若容器有裂缝, 在加热过程中气体将从裂缝漏出, 使容器内空气质量发生变化。根据理想气体的物态方程

$$pV = \frac{m}{m^+} RT,$$

$m^+$  为空气的平均摩尔质量, 在压强和体积不变的情形下, 容器内气体的质量与温度成反比。以  $m_1, T_1$  表示气体在初态的质量和温度,  $m$  表示温度为  $T$  时气体的质量, 有

$$m_1 T_1 = mT,$$

所以在过程 (c) 中所需的热量  $Q$  为

$$Q = c_p \int_{T_1}^{T_2} m(T) dT = m_1 T_1 c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = m_1 T_1 c_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

将所给数据代入, 得

$$\begin{aligned}Q &= 34.83 \times 273 \times 0.996 \times 10^3 \ln \frac{293}{273} \\&= 6.678 \times 10^5 \text{ J}.\end{aligned}$$

补充题 5 热泵的作用是通过一个循环过程将热量从温度较低的物体传送到温度较高的物体上去。如果以逆卡诺循环作为热泵的循环过程, 热泵的效率可以定义为传送到高温物体的热量与外界所做的功的比值。试求热泵的效率。如果将功直接转化为热量而令高温物体吸收, 则“效率”为何?

解: 根据卡诺定理, 通过逆卡诺循环从温度为  $T_2$  的低温热源吸取热量  $Q_2$ , 将热量  $Q_1$  送到温度为  $T_1$  的高温热源去, 外界必须做功

$$W = Q_1 - Q_2.$$

因此如果以逆卡诺循环作为热泵的过程, 其效率为

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = 1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (1)$$

式中第三步用了

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

的结果（式（1.12.7）和（1.12.8））。由式（1）知，效率 $\eta$ 恒大于1。如果 $T_1$ 与 $T_2$ 相差不大， $\eta$ 可以相当高。不过由于设备的价格和运转的实际效率，这种方法实际上很少使用。

将功直接转化为热量（如电热器），效率为1。

补充题 6 根据熵增加原理证明第二定律的开氏表述：从单一热源吸取热量使之完全变成有用的功而不引起其它变化是不可能的。

解：如果热力学第二定律的开尔文表述不成立，就可以令一热机在循环过程中从温度为 $T$ 的单一热源吸取热量 $Q$ ，将之全部转化为机械功而输出。热机与热源合起来构成一个绝热系统。在循环过程中，热源的熵变为 $-\frac{Q}{T}$ ，而热机的熵不变，这样绝热系统的熵就减少了，这违背了熵增加原理，是不可能的。

## 第二章 均匀物质的热力学性质

2.1 已知在体积保持不变时，一气体的压强正比于其热力学温度。试证明在温度不变时，该气体的熵随体积而增加。

解：根据题设，气体的压强可表为

$$p = f(V)T, \quad (1)$$

式中 $f(V)$ 是体积 $V$ 的函数。由自由能的全微分

$$dF = -SdT - pdV$$

得麦氏关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2)$$

将式（1）代入，有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = f(V) = \frac{p}{T}. \quad (3)$$

由于  $p > 0, T > 0$ , 故有  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T > 0$ . 这意味着, 在温度保持不变时, 该气体的熵随体积而增加.

2.2 设一物质的物态方程具有以下形式:

$$p = f(V)T,$$

试证明其内能与体积无关.

解: 根据题设, 物质的物态方程具有以下形式:

$$p = f(V)T, \quad (1)$$

故有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = f(V). \quad (2)$$

但根据式 (2.2.7), 有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (3)$$

所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = Tf(V) - p = 0. \quad (4)$$

这就是说, 如果物质具有形式为 (1) 的物态方程, 则物质的内能与体积无关, 只是温度  $T$  的函数.

2.3 求证:  $(a) \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0; \quad (b) \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U >$

解: 焓的全微分为

$$dH = TdS + Vdp. \quad (1)$$

令  $dH = 0$ , 得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0. \quad (2)$$

内能的全微分为

$$dU = TdS - pdV. \quad (3)$$

令  $dU=0$ ，得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0. \quad (4)$$

2.4 已知  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ，求证  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$ 。

解：对复合函数

$$U(T, P) = U(T, V(T, p)) \quad (1)$$

求偏导数，有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (2)$$

如果  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ，即有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (3)$$

式 (2) 也可以用雅可比行列式证明：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T &= \frac{\partial(U, T)}{\partial(p, T)} \\ &= \frac{\partial(U, T)\partial(V, T)}{\partial(V, T)\partial(p, T)} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \end{aligned} \quad (2)$$

2.5 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：热力学用偏导数  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$  描述等压过程中的熵随体积的变化率，用  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$

描述等压下温度随体积的变化率。为求出这两个偏导数的关系，对复合函数

$$S = S(p, V) = S(p, T(p, V)) \quad (1)$$

求偏导数，有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p. \quad (2)$$

因为  $C_p > 0$ ,  $T > 0$ ，所以  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$  的正负取决于  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$  的正负。

式 (2) 也可以用雅可经行列式证明：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} \\ &= \frac{\partial(S, p)\partial(T, p)}{\partial(T, p)\partial(V, p)} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \end{aligned} \quad (2)$$

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。

解：气体在准静态绝热膨胀过程和节流过程中的温度降落分别由偏导数

$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$  和  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$  描述。熵函数  $S(T, p)$  的全微分为

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

在可逆绝热过程中  $dS = 0$ ，故有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}. \quad (1)$$

最后一步用了麦氏关系式 (2.2.4) 和式 (2.2.8)。

焓  $H(T, p)$  的全微分为

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

在节流过程中  $dH = 0$ ，故有

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

最后一步用了式 (2.2.10) 和式 (1.6.6) .

将式 (1) 和式 (2) 相减, 得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} > 0. \quad (3)$$

所以在相同的压强降落下, 气体在绝热膨胀中的温度降落大于节流过程中的温度降落. 这两个过程都被用来冷却和液化气体.

由于绝热膨胀过程中使用的膨胀机有移动的部分, 低温下移动部分的润滑技术是十分困难的问题, 实际上节流过程更为常用. 但是用节流过程降温, 气体的初温必须低于反转温度. 卡皮查 (1934 年) 将绝热膨胀和节流过程结合起来, 先用绝热膨胀过程使氦降温到反转温度以下, 再用节流过程将氦液化.

2.7 实验发现, 一气体的压强  $p$  与体积  $V$  的乘积以及内能  $U$  都只是温度的函数, 即

$$\begin{aligned} pV &= f(T), \\ U &= U(T). \end{aligned}$$

试根据热力学理论, 讨论该气体的物态方程可能具有什么形式.

解: 根据题设, 气体具有下述特性:

$$pV = f(T), \quad (1)$$

$$U = U(T). \quad (2)$$

由式 (2.2.7) 和式 (2), 有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0. \quad (3)$$

而由式 (1) 可得

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{V} \frac{df}{dT}. \quad (4)$$

将式 (4) 代入式 (3), 有

$$T \frac{df}{dT} = f,$$

或

$$\frac{df}{f} = \frac{dT}{T}. \quad (5)$$

积分得

$$\ln f = \ln T + \ln C,$$

或

$$pV = CT, \quad (6)$$

式中  $C$  是常量. 因此, 如果气体具有式 (1), (2) 所表达的特性, 由热力学理论知其物态方程必具有式 (6) 的形式. 确定常量  $C$  需要进一步的实验结果.

## 2.8 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

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

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

根据以上两式证明, 理想气体的定容热容量和定压热容呈只是温度  $T$  的函数.

解: 式 (2.2.5) 给出

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (1)$$

以  $T, V$  为状态参量, 将上式求对  $V$  的偏导数, 有

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

其中第二步交换了偏导数的求导次序, 第三步应用了麦氏关系 (2.2.3). 由理想气体的物态方程

$$pV = nRT$$

知, 在  $V$  不变时,  $p$  是  $T$  的线性函数, 即



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

所以

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

这意味着, 理想气体的定容热容量只是温度  $T$  的函数. 在恒定温度下将式(2)积分, 得

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

式(3)表明, 只要测得系统在体积为  $V_0$  时的定容热容量, 任意体积下的定容热容量都可根据物态方程计算出来.

同理, 式(2.2.8)给出

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (4)$$

以  $T, p$  为状态参量, 将上式再求对  $p$  的偏导数, 有

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T}\right) = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}\right) = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_p. \quad (5)$$

其中第二步交换了求偏导数的次序, 第三步应用了麦氏关系(2.2.4). 由理想气体的物态方程

$$pV = nRT$$

知, 在  $p$  不变时  $V$  是  $T$  的线性函数, 即

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

所以

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0.$$

这意味着理想气体的定压热容量也只是温度  $T$  的函数. 在恒定温度下将式(5)积分, 得

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

式(6)表明, 只要测得系统在压强为  $p_0$  时的定压热容量, 任意压强下的定压

热容量都可根据物态方程计算出来.

2.9 证明范氏气体的定容热容量只是温度  $T$  的函数, 与比体积无关.

解: 根据习题 2.8 式 (2)

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \quad (1)$$

范氏方程 (式 (1.3.12)) 可以表为

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2}. \quad (2)$$

由于在  $V$  不变时范氏方程的  $p$  是  $T$  的线性函数, 所以范氏气体的定容热容量只是  $T$  的函数, 与比体积无关.

不仅如此, 根据 2.8 题式 (3)

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

我们知道,  $V \rightarrow \infty$  时范氏气体趋于理想气体. 令上式的  $V_0 \rightarrow \infty$ , 式中的  $C_v(T, V_0)$  就是理想气体的热容量. 由此可知, 范氏气体和理想气体的定容热容量是相同的.

顺便提及, 在压强不变时范氏方程的体积  $V$  与温度  $T$  不呈线性关系. 根据 2.8 题式 (5)

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

这意味着范氏气体的定压热容量是  $T, p$  的函数.

2.10 证明理想气体的摩尔自由能可以表为

$$\begin{aligned} F_m &= \int C_{v,m} dT + U_{m0} - T \int \frac{C_{v,m}}{T} dT - RT \ln V_m - TS_{m0} \\ &= -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_{v,m} dT + U_{m0} - TS_{m0} - RT \ln V_m \end{aligned}$$

解: 式 (2.4.13) 和 (2.4.14) 给出了理想气体的摩尔吉布斯函数作为其自然变量  $T, p$  的函数的积分表达式. 本题要求出理想气体的摩尔自由能作为其自然变量  $T, V_m$  的函数的积分表达式. 根据自由能的定义 (式 (1.18.3)),

摩尔自由能为

$$F_m = U_m - TS_m, \quad (1)$$

其中  $U_m$  和  $S_m$  是摩尔内能和摩尔熵. 根据式 (1.7.4) 和 (1.15.2), 理想气体的摩尔内能和摩尔熵为

$$U_m = \int C_{V,m} dT + U_{m0}, \quad (2)$$

$$S_m = \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \ln V_m + S_{m0}, \quad (3)$$

所以

$$F_m = \int C_{V,m} dT - T \int \frac{C_{V,m}}{T} dT - RT \ln V_m + U_{m0} - TS_{m0}. \quad (4)$$

利用分部积分公式

$$\int x dy = xy - \int y dx,$$

令

$$x = \frac{1}{T},$$

$$y = \int C_{V,m} dT,$$

可将式 (4) 右方头两项合并而将式 (4) 改写为

$$F_m = -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_{V,m} dT - RT \ln V_m + U_{m0} - TS_{m0}. \quad (5)$$

2.11 求范氏气体的特性函数  $F_m$ , 并导出其他的热力学函数.

解: 考虑 1mol 的范氏气体. 根据自由能全微分的表达式 (2.1.3), 摩尔自由能的全微分为

$$dF_m = -S_m dT - p dV_m, \quad (1)$$

故

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

积分得

$$F_m(T, V_m) = -RT \ln(V_m - b) - \frac{a}{V_m} + f(T). \quad (3)$$

由于式 (2) 左方是偏导数, 其积分可以含有温度的任意函数  $f(T)$ . 我们利用

$V \rightarrow \infty$  时范氏气体趋于理想气体的极限条件定出函数  $f(T)$ . 根据习题 2.11 式 (4), 理想气体的摩尔自由能为

$$F_m = \int C_{V,m} dT - \int \frac{C_{V,m}}{T} dT - RT \ln V_m + U_{m0} - TS_{m0}. \quad (4)$$

将式 (3) 在  $V_m \rightarrow \infty$  时的极限与式 (4) 加以比较, 知

$$f(T) = \int C_{V,m} dT - T \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + U_{m0} - TS_{m0}. \quad (5)$$

所以范氏气体的摩尔自由能为

$$F_m(T, V_m) = \int C_{V,m} dT - T \int \frac{C_{V,m}}{T} dT - RT \ln(V_m - b) - \frac{a}{V_m} + U_{m0} - TS_{m0}. \quad (6)$$

式 (6) 的  $F_m(T, V_m)$  是特性函数

范氏气体的摩尔熵为

$$S_m = -\frac{\partial F_m}{\partial T} = \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \ln(V_m - b) + S_{m0}. \quad (7)$$

摩尔内能为

$$U_m = F_m + TS_m = \int C_{V,m} dT - \frac{a}{V_m} + U_{m0}. \quad (8)$$

2.12 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  $U$  的表达式分别为

$$\begin{aligned} F(T, x) &= F(T, 0) + \frac{1}{2} Ax^2, \\ S(T, x) &= S(T, 0) - \frac{x^2 dA}{2dT}, \\ U(T, x) &= U(T, 0) + \frac{1}{2} \left( A - T \frac{dA}{dT} \right) x^2. \end{aligned}$$

解: 在准静态过程中, 对弹簧施加的外力与弹簧的恢复力大小相等, 方向相反. 当弹簧的长度有  $dx$  的改变时, 外力所做的功为

$$dW = -Xdx. \quad (1)$$

根据式 (1.14.7), 弹簧的热力学基本方程为

$$dU = TdS - Xdx. \quad (2)$$

弹簧的自由能定义为

$$F = U - TS,$$

其全微分为

$$dF = -SdT - Xdx.$$

将胡克定律  $X = -Ax$  代入, 有

$$dF = -SdT + Ax dx, \quad (3)$$

因此

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

在固定温度下将上式积分, 得

$$\begin{aligned} F(T, x) &= F(T, 0) + \int_0^x Ax dx \\ &= F(T, 0) + \frac{1}{2} Ax^2, \end{aligned} \quad (4)$$

其中  $F(T, 0)$  是温度为  $T$ , 伸长为零时弹簧的自由能.

弹簧的熵为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S(T, 0) - \frac{1}{2} x^2 \frac{dA}{dT}. \quad (5)$$

弹簧的内能为

$$U = F + TS = U(T, 0) + \frac{1}{2} \left( A - T \frac{dA}{dT} \right) x^2. \quad (6)$$

在力学中通常将弹簧的势能记为

$$U_{\text{力学}} = \frac{1}{2} Ax^2,$$

没有考虑  $A$  是温度的函数. 根据热力学,  $U_{\text{力学}}$  是在等温过程中外界所做的功, 是自由能.

2.13 X 射线衍射实验发现, 橡皮带未被拉紧时具有无定形结构; 当受张力而被拉伸时, 具有晶形结构. 这一事实表明, 橡皮带具有大的分子链.

(a) 试讨论橡皮带在等温过程中被拉伸时, 它的熵是增加还是减少;

(b) 试证明它的膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial T}{\partial L} \right)_s$  是负的.

解: (a) 熵是系统无序程度的量度. 橡皮带经等温拉伸过程后由无定形结

构转变为晶形结构，说明过程后其无序度减少，即熵减少了，所以有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T < 0. \quad (1)$$

(b) 由橡皮带自由能的全微分

$$dF = -SdT + JdL$$

可得麦氏关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_L. \quad (2)$$

综合式 (1) 和式 (2)，知

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_L > 0. \quad (3)$$

由橡皮带的物态方程  $F(J, L, T)=0$  知偏导数间存在链式关系

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

即

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_J = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_L \left(\frac{\partial L}{\partial J}\right)_T. \quad (4)$$

在温度不变时橡皮带随张力而伸长说明

$$\left(\frac{\partial L}{\partial J}\right)_T > 0. \quad (5)$$

综合式 (3) - (5) 知

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_J < 0,$$

所以橡皮带的膨胀系数是负的，即

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_J < 0. \quad (6)$$

2.14 假设太阳是黑体，根据下列数据求太阳表面的温度；单位时间内投射到地球大气层外单位面积上的太阳辐射能量为  $1.35 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ （该值称为太阳常量），太阳的半径为  $6.955 \times 10^8 \text{ m}$ ，太阳与地球的平均距离为  $1.495 \times 10^{11} \text{ m}$ 。

解：以  $R_s$  表示太阳的半径. 顶点在球心的立体角  $d\Omega$  在太阳表面所张的面积为  $R_s^2 d\Omega$ . 假设太阳是黑体, 根据斯特藩-玻耳兹曼定律 (式 (2.6.8)), 单位时间内在立体角  $d\Omega$  内辐射的太阳辐射能量为

$$\sigma T^4 R_s^2 d\Omega. \quad (1)$$

单位时间内, 在以太阳为中心, 太阳与地球的平均距离  $R_{se}$  为半径的球面上接受到的在立体角  $d\Omega$  内辐射的太阳辐射能量为

$$1.35 \times 10^3 R_{se}^2 d\Omega.$$

令两式相等, 即得

$$T = \left( \frac{1.35 \times 10^3 \times R_{se}^2}{\sigma R_s^2} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (3)$$

将  $\sigma$ ,  $R_s$  和  $R_{se}$  的数值代入, 得

$$T \approx 5760K.$$

## 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.

解：根据式 (1.14.3), 在可逆等温过程中系统吸收的热量为

$$Q = T \Delta S. \quad (1)$$

式 (2.6.4) 给出了热辐射的熵函数表达式

$$S = \frac{4}{3} a T^3 V. \quad (2)$$

所以热辐射在可逆等温过程中体积由  $V_1$  变到  $V_2$  时所吸收的热量为

$$Q = \frac{4}{3} a T^4 (V_2 - V_1). \quad (3)$$

## 2.16 试讨论以平衡辐射为工作物质的卡诺循环, 计算其效率.

解：根据式 (2.6.1) 和 (2.6.3), 平衡辐射的压强可表为

$$p = \frac{1}{3} a T^4, \quad (1)$$

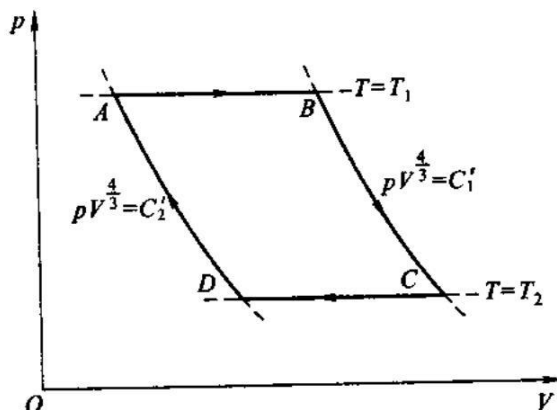
因此对于平衡辐射等温过程也是等压过程. 式 (2.6.5) 给出了平衡辐射在可逆绝热过程 (等熵过程) 中温度  $T$  与体积  $V$  的关系

$$T^3 V = C (\text{常量}). \quad (2)$$

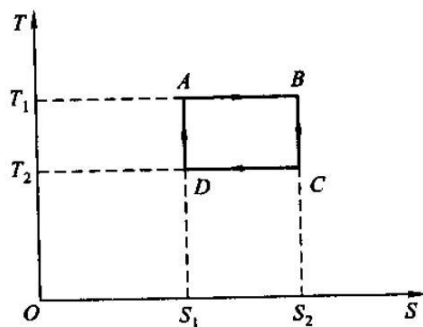
将式 (1) 与式 (2) 联立, 消去温度  $T$ , 可得平衡辐射在可逆绝热过程中压强  $p$  与体积  $V$  的关系

$$p V^{\frac{4}{3}} = C' (\text{常量}). \quad (3)$$

下图是平衡辐射可逆卡诺循环的  $p-V$  图，其中等温线和绝热线的方程分别为式 (1) 和式 (3)。



下图是相应的  $T-S$  图。计算效率时应用  $T-S$  图更为方便。



在由状态  $A$  等温（温度为  $T_1$ ）膨胀至状态  $B$  的过程中，平衡辐射吸收的热量为

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1). \quad (4)$$

在由状态  $C$  等温（温度为  $T_2$ ）压缩为状态  $D$  的过程中，平衡辐射放出的热量为

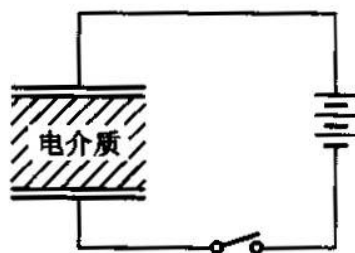
$$Q_2 = T_2(S_2 - S_1). \quad (5)$$

循环过程的效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (6)$$

2.17 如图所示，电介质的介电常量  $\varepsilon(T) = \frac{D}{E}$  与温度有关。试求电路为闭路时电介质的热容量与充电后再令电路断开后的热容量之差。





解：根据式 (1.4.5)，当介质的电位移有  $dD$  的改变时，外界所做的功是

$$dW = VEdD, \quad (1)$$

式中  $E$  是电场强度， $V$  是介质的体积。本题不考虑介质体积的改变， $V$  可看作常量。与简单系统  $dW = -pdV$  比较，在变换

$$p \rightarrow -E, \quad V \rightarrow VD \quad (2)$$

下，简单系统的热力学关系同样适用于电介质。

式 (2.2.11) 给出

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3)$$

在代换 (2) 下，有

$$C_E - C_D = -VT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_D \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_E, \quad (4)$$

式中  $C_E$  是电场强度不变时介质的热容量， $C_D$  是电位移不变时介质的热容量。电路为闭路时，电容器两极的电位差恒定，因而介质中的电场恒定，所以  $C_D$  也就是电路为闭路时介质的热容量。充电后再令电路断开，电容器两极有恒定的电荷，因而介质中的电位移恒定，所以  $C_E$  也就是充电后再令电路断开时介质的热容量。

电介质的介电常量  $\varepsilon(T) = \frac{D}{E}$  与温度有关，所以

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_E &= E \frac{d\varepsilon}{dT}, \\ \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_D &= -\frac{D}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dT}, \end{aligned} \quad (5)$$

代入式 (4)，有

$$C_E - C_D = -VT \left( -\frac{D}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dT} \right) \left( E \frac{d\varepsilon}{dT} \right)$$

$$= VT \frac{D^2}{\varepsilon^3} \left( \frac{d\varepsilon}{dT} \right)^2. \quad (6)$$

2.18 试证明磁介质  $C_H$  与  $C_M$  之差等于

$$C_H - C_M = \mu_0 T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M^2 \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$$

解：当磁介质的磁化强度有  $dM$  的改变时，外界所做的功是

$$dW = V \mu_0 H dM, \quad (1)$$

式中  $H$  是电场强度， $V$  是介质的体积. 不考虑介质体积的改变， $V$  可看作常量. 与简单系统  $dW = -pdV$  比较，在变换

$$p \rightarrow -\mu_0 H, \quad V \rightarrow VM \quad (2)$$

下，简单系统的热力学关系同样适用于磁介质.

式 (2.2.11) 给出

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3)$$

在代换 (2) 下，有

$$C_H - C_M = -\mu_0 T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (4)$$

式中  $C_H$  是磁场强度不变时介质的热容量， $C_M$  是磁化强度不变时介质的热容量. 考虑到

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_M \left( \frac{\partial H}{\partial M} \right)_T = -1 \quad (5)$$

(5) 式解出  $\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$ ，代入 (4) 式，得

$$C_H - C_M = \mu_0 T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M^2 \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$$

2.19 已知顺磁物质遵从居里定律：

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

若物质的温度不变，使磁场由 0 增至  $H$ ，求磁化热.

解：式 (1.14.3) 给出，系统在可逆等温过程中吸收的热量  $Q$  与其在过程中的熵增加值  $\Delta S$  满足

$$Q = T\Delta S. \quad (1)$$

在可逆等温过程中磁介质的熵随磁场的变化率为 (式 (2.7.7))

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H. \quad (2)$$

如果磁介质遵从居里定律

$$m = \frac{CV}{T} H \quad (C \text{ 是常量}), \quad (3)$$

易知

$$\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H = -\frac{CV}{T^2} H, \quad (4)$$

所以

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{CV\mu_0 H}{T^2}. \quad (5)$$

在可逆等温过程中磁场由 0 增至  $H$  时，磁介质的熵变为

$$\Delta S = \int_0^H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = -\frac{CV\mu_0 H^2}{2T^2}. \quad (6)$$

吸收的热量为

$$Q = T\Delta S = -\frac{CV\mu_0 H^2}{2T}. \quad (7)$$

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

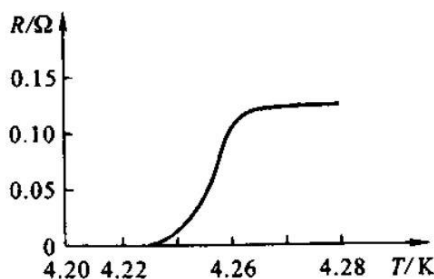
(a)  $C_M$  与  $M$  无关，只是  $T$  的函数，其中  $C_M$  是磁化强度  $M$  保持不变时的热容量.

$$(b) \quad U = \int C_M dT - \frac{\mu_0 M^2}{2} + U_0.$$

$$(c) \quad S = \int \frac{C_M}{T} dT + S_0.$$

解：先对超导体的基本电磁学性质作一粗浅的介绍.

1911 年昂尼斯 (Onnes) 发现水银的电阻在 4.2K 左右突然降低为零，如



图所示. 这种在低温下发生的零电阻现象称为超导电性. 具有超导电性质的材料称为超导体. 电阻突然消失的温度称为超导体的临界温度. 开始人们将超导体单纯地理解为具有无穷电导率的导体. 在导体中电流密度  $J_e$  与电场强度  $E$  满足欧姆定律

$$E = \frac{J_e}{\sigma}. \quad (1)$$

如果电导率  $\sigma \rightarrow \infty$ , 导体内的电场强度将为零. 根据法拉第定律, 有

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}, \quad (2)$$

因此对于具有无穷电导率的导体, 恒有

$$\frac{\partial B}{\partial t} = 0. \quad (3)$$

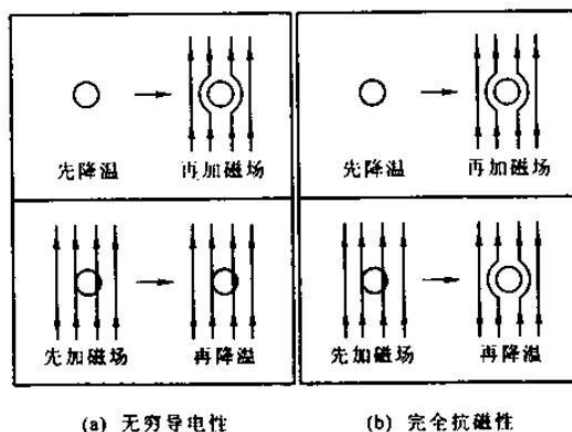
下图 (a) 显示具有无穷电导率的导体的特性, 如果先将样品降温到临界温度以下, 使之转变为具有无穷电导率的导体, 然后加上磁场, 根据式 (3) 样品内的  $B$  不发生变化, 即仍有

$$B = 0$$

但如果先加上磁场, 然后再降温到临界温度以下, 根据式 (3) 样品内的  $B$  也不应发生变化, 即

$$B \neq 0.$$

这样一来, 样品的状态就与其经历的历史有关, 不是热力学平衡状态了. 但是应用热力学理论对超导体进行分析, 其结果与实验是符合的. 这种情况促



使人们进行进一步的实验研究.

1933 年迈斯纳 (Meissner) 将一圆柱形样品放置在垂置于其轴线的磁场中, 降低到临界温度以下, 使样品转变为超导体, 发现磁通量完全被排斥于样品之外, 即超导体中的  $B$  恒为零:

$$B = \mu_0 (H + M) = 0. \quad (4)$$

这一性质称为完全抗磁性. 上图 (b) 画出了具有完全抗磁性的样品在先冷却后加上磁场和先加上磁场后冷却的状态变化, 显示具有完全抗磁性的超导体, 其状态与历史无关.

1953 年弗·伦敦 (F.London) 和赫·伦敦 (H.London) 兄弟二人提出了一个唯象理论, 从统一的观点概括了零电阻和迈斯纳效应, 相当成功地预言了超导体的一些电磁学性质.

他们认为, 与一般导体遵从欧姆定律不同, 由于零电阻效应, 超导体中电场对电荷的作用将使超导电子加速. 根据牛顿定律, 有

$$m\dot{\mathbf{v}} = q\mathbf{E}, \quad (5)$$

式中  $m$  和  $q$  分别是超导电子的质量和电荷,  $\dot{\mathbf{v}}$  是其加速度. 以  $n_s$  表示超导电子的密度, 超导电流密度  $\mathbf{J}_s$  为

$$\mathbf{J}_s = n_s q \mathbf{v}. \quad (6)$$

综合式 (5) 和式 (6), 有

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_s = \frac{1}{\Lambda} \mathbf{E}, \quad (7)$$

其中

$$\Lambda = \frac{m}{n_s q^2}. \quad (8)$$

将式 (7) 代入法拉第定律 (2), 有

$$\nabla \times \left[ \Lambda \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_s \right] = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t},$$

或

$$\frac{\partial}{\partial t} [\nabla \times (\Lambda \mathbf{J}_s) + \mathbf{B}] = 0. \quad (9)$$

式 (9) 意味着  $\nabla \times (\Lambda \mathbf{J}_s) + \mathbf{B}$  不随时间变化, 如果在某一时刻, 有

$$\nabla \times (\Lambda \mathbf{J}_s) = -\mathbf{B}, \quad (10)$$

则在任何时刻式 (10) 都将成立. 伦敦假设超导体满足式 (10).

下面证明, 在恒定电磁场的情形下, 根据电磁学的基本规律和式 (10) 可以得到迈斯纳效应. 在恒定电磁场情形下, 超导体内的电场强度显然等于零, 否则  $\mathbf{J}_s$  将无限增长, 因此安培定律给出

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_s. \quad (11)$$

对上式取旋度, 有

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) \mu_0 \nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{\mu_0}{\Lambda} \mathbf{B}, \quad (12)$$

其中最后一步用了式 (10). 由于

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B}.$$

而  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ , 因此式 (12) 给出

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\mu_0}{\Lambda} \mathbf{B} \quad (13)$$

式 (13) 要求超导体中  $\mathbf{B}$  从表面随深度很快地减少. 为简单起见, 我们讨论一维情形. 式 (13) 的一维解是

$$\mathbf{B} \approx e^{\pm \sqrt{\frac{\mu_0}{\Lambda}} x}. \quad (14)$$

式 (14) 表明超导体中  $\mathbf{B}$  随深度  $x$  按指数衰减. 如果  $n_s \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ , 可以得到

$$\sqrt{\frac{\Lambda}{\mu_0}} \approx 2 \times 10^{-6} \text{ cm}.$$

这样伦敦理论不仅说明了迈斯纳效应, 而且预言磁屏蔽需要一个有限的厚度, 磁场的穿透深度是  $10^{-6} \text{ cm}$  的量级. 实验证实了这一预言.

综上所述, 伦敦理论用式 (7) 和式 (10)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Lambda \mathbf{J}_s &= \mathbf{B}, \\ \nabla \times (\Lambda \mathbf{J}_s) &= -\mathbf{B} \end{aligned} \quad (15)$$

来概括零电阻和迈斯纳效应, 以式 (15) 作为决定超导体电磁性质的基本方

程. 迈斯纳效应的实质是, 磁场中的超导体在表面产生适当的超导电流分布, 使超导体内部  $\mathbf{B}=0$ . 由于零电阻, 这超导电流是永久电流, 不会衰减. 在外磁场改变时, 表面超导电流才会相应地改变.

伦敦理论是一个唯象理论. 1957 年巴丁、库柏和徐瑞佛 (Bardeen, Cooper, Schriffer) 发展了超导的微观理论, 阐明了低温超导的微观机制, 并对超导体的宏观特性给予统计的解释.

下面回到本题的求解. 由式 (3) 知, 在超导体内部恒有

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H}, \quad (16)$$

这是超导体独特的磁物态方程. 通常的磁物态方程  $f(H, M, T) = 0$  对超导体约化为式 (16). 根据式 (16), 有

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H &= 0, \\ \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M &= 0. \end{aligned} \quad (17)$$

(a) 考虑单位体积的超导体. 式 (2.7.2) 给出准静态过程中的微功为

$$\mathrm{d}W = \mu_0 H \mathrm{d}M. \quad (18)$$

与简单系统的微功  $\mathrm{d}W = -p \mathrm{d}V$  比较知在代换

$$p \rightarrow \mu_0 H, \quad V \rightarrow M$$

下, 简单系统得到的热力学关系同样适用于超导体. 2.9 题式 (2) 给出

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

超导体相应的热力学关系为

$$\left( \frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_T = -\mu_0 T \left( \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} \right)_M = 0. \quad (19)$$

最后一步用了式 (17). 由式 (19) 可知,  $C_M$  与  $M$  无关, 只是  $T$  的函数.

(b) 相应于简单系统的 (2.2.7) 式

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

超导体有

$$\left( \frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = -\mu_0 T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M + \mu_0 H = -\mu_0 M, \quad (20)$$

其中第二步用了式 (17) .

以  $T, M$  为自变量, 内能的全微分为

$$\begin{aligned} dU &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_M dT + \left( \frac{\partial U}{\partial M} \right)_T dM \\ &= C_M dT - \mu_0 M dM. \end{aligned}$$

积分得超导体内能的积分表达式为

$$U = \int C_M dT - \frac{\mu_0 M^2}{2} + U_0. \quad (21)$$

第一项是不存在磁场时超导体的内能, 第二项代表外磁场使超导体表面感生超导电流的能量. 第二项是负的, 这是式 (16) 的结果, 因此处在外磁场中超导体的内能低于无磁场时的内能.

(c) 相应于简单系统的 (2.4.5) 式

$$S = \int \left[ \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \right] + S_0,$$

超导体有

$$\begin{aligned} S &= \int \frac{C_M}{T} dT - \mu_0 \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M dM + S_0 \\ &= \int \frac{C_M}{T} dT + S_0, \end{aligned} \quad (22)$$

第二步用了式 (17) . 这意味着, 处在外磁场中超导体表面的感生超导电流对熵 (无序度) 没有贡献.

补充题 1 温度维持为  $25^\circ\text{C}$ , 压强在 0 至  $1000p_n$  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  $25^\circ\text{C}$  的恒温下将水从  $1p_n$  加压至  $1000p_n$ , 求水的熵增加值和从外界吸收的热量.

解: 将题给的  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  记为



$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = a + bp. \quad (1)$$

由吉布斯函数的全微分

$$dG = -SdT + Vdp$$

得麦氏关系

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

因此水在过程中的熵增加值为

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \\ &= -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \\ &= -\int_{p_1}^{p_2} (a + bp) dp \\ &= -\left[ a(p_2 - p_1) + \frac{b}{2}(p_2^2 - p_1^2) \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

将  $p_1 = 1p_n$ ,  $p_2 = 1000p_n$  代入, 得

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

根据式 (1.14.4), 在等温过程中水从外界吸收的热量  $Q$  为

$$\begin{aligned} Q &= T \Delta S \\ &= 298 \times (-0.527) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -157 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

补充题 2 试证明范氏气体的摩尔定压热容量与摩尔定容热容量之差为

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \frac{R}{1 - \frac{2a(V_m - b)^2}{V_m^3 RT}}.$$

解: 根据式 (2.2.11), 有

$$C_{p,m} - C_{V,m} = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p. \quad (1)$$

由范氏方程

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

易得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} &= \frac{R}{V_m - b}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T &= -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}.\end{aligned}\quad (2)$$

但

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

所以

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p &= -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T} \\ &= \frac{RV_m^3(V_m - b)}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2},\end{aligned}\quad (3)$$

代入式 (1), 得

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \frac{R}{1 - \frac{2a(V_m - b)^2}{RTV_m^3}}. \quad (4)$$

补充题 3 承前 1.6 和第一章补充题 3, 试求将理想弹性体等温可逆地由  $L_0$  拉长至  $2L_0$  时所吸收的热量和内能的变化.

解: 式 (2.4.4) 给出, 以  $T, V$  为自变量的简单系统, 熵的全微分为

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (1)$$

对于本题的情形, 作代换

$$V \rightarrow L, \quad p \rightarrow -J, \quad (2)$$

即有

$$TdS = C_L dT - T \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_L dL. \quad (3)$$

将理想弹性体等温可逆地由  $L_0$  拉长至  $2L_0$  时所吸收的热量  $Q$  为

$$Q = \int T dS = -T \int_{L_0}^{2L_0} \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_L dL. \quad (4)$$

由

$$J = bT \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)$$

可得

$$\left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_L = b \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) - bT \left( \frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right) \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT}, \quad (5)$$

代入式 (4) 可得

$$\begin{aligned} Q &= -bT \int_{L_0}^{2L_0} \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL + bT^2 \alpha_0 \int_{L_0}^{2L_0} \left( \frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right) dL \\ &= -bTL_0 \left( 1 - \frac{5}{2} \alpha_0 T \right), \end{aligned} \quad (6)$$

其中  $\alpha_0 = \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT}$ .

过程中外界所做的功为

$$W = \int_{L_0}^{2L_0} J dL = bT \int_{L_0}^{2L_0} \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL = bTL_0, \quad (7)$$

故弹性体内能的改变为

$$\Delta U = W + Q = \frac{5}{2} \alpha_0 b T^2 L_0. \quad (8)$$

补充题 4 承上题. 试求该弹性体在可逆绝热过程中温度随长度的变化率.

解: 上题式 (3) 已给出

$$T dS = C_L dT - T \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_L dL. \quad (1)$$

在可逆绝热过程中  $dS = 0$ , 故有

$$\left( \frac{\partial T}{\partial L} \right)_S = \frac{T}{C_L} \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_L. \quad (2)$$

将习题 2.15 式 (5) 求得的  $\left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_L$  代入, 可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_s = \frac{bT}{C_L} \left[ \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) - \alpha_0 T \left( \frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right) \right]. \quad (3)$$

补充题 5 实验测得顺磁介质的磁化率  $\chi(T)$ . 如果忽略其体积变化, 试求特性函数  $f(M, T)$ , 并导出内能和熵.

解: 在磁介质的体积变化可以忽略时, 单位体积磁介质的磁化功为 (式 (2.7.2))

$$dW = \mu_0 H dM. \quad (1)$$

其自由能的全微分为

$$df = -SdT + \mu_0 M dM.$$

将  $M = \chi(T)H$  代入, 可将上式表为

$$df = -SdT + \mu_0 \frac{M}{\chi} dM. \quad (2)$$

在固定温度下将上式对  $M$  积分, 得

$$f(T, M) = \frac{\mu_0}{2} \frac{M^2}{\chi(T)} + f(T, 0). \quad (3)$$

$f(T, M)$  是特性函数. 单位体积磁介质的熵为

$$\begin{aligned} S &= - \left[ \frac{\partial}{\partial T} f(T, M) \right]_M \\ &= \frac{\mu_0}{2} M^2 \frac{1}{\chi^2} \frac{d\chi}{dT} + S(T, 0). \end{aligned} \quad (4)$$

单位体积的内能为

$$U = f + TS = \frac{\mu_0}{2\chi} M^2 + \frac{\mu_0 M^2}{2\chi^2} T \frac{d\chi}{dT} + U_0. \quad (5)$$

### 第三章 单元系的相变

3.1 证明下列平衡判据 (假设  $S > 0$ );

(a) 在  $S, V$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $U$  最小.

(b) 在  $S, p$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $H$  最小.

(c) 在  $H, p$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $S$  最小.

(d) 在  $F, V$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $T$  最小.

(e) 在  $G, p$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $T$  最小.

(f) 在  $U, S$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $V$  最小.

(g) 在  $F, T$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $V$  最小.

解: 为了判定在给定的外加约束条件下系统的某状态是否为稳定的平衡状态, 设想系统围绕该状态发生各种可能的自发虚变动. 由于不存在自发的可逆变动, 根据热力学第二定律的数学表述 (式 (1.16.4)), 在虚变动中必有

$$\delta U < T\delta S + dW, \quad (1)$$

式中  $\delta U$  和  $\delta S$  是虚变动前后系统内能和熵的改变,  $dW$  是虚变动中外界所做的功,  $T$  是虚变动中与系统交换热量的热源温度. 由于虚变动只涉及无穷小的变化,  $T$  也等于系统的温度. 下面根据式 (1) 就各种外加约束条件导出相应的平衡判据.

(a) 在  $S, V$  不变的情形下, 有

$$\begin{aligned} \delta S &= 0, \\ dW &= 0. \end{aligned}$$

根据式 (1), 在虚变动中必有

$$\delta U < 0. \quad (2)$$

如果系统达到了  $U$  为极小的状态, 它的内能不可能再减少, 系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态, 因此, 在  $S, V$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $U$  最小.

(b) 在  $S, p$  不变的情形下, 有

$$\begin{aligned} \delta S &= 0, \\ dW &= -pdV, \end{aligned}$$

根据式 (1), 在虚变动中必有

$$\delta U + p\delta V < 0,$$

或

$$\delta H < 0. \quad (3)$$

如果系统达到了  $H$  为极小的状态, 它的焓不可能再减少, 系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态, 因此, 在  $S, p$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $H$  最小.

(c) 根据焓的定义  $H = U + pV$  和式 (1) 知在虚变动中必有

$$\delta H < T\delta S + V\delta p + p\delta V + dW.$$

在  $H$  和  $p$  不变的情形下, 有

$$\begin{aligned}\delta H &= 0, \\ \delta p &= 0, \\ dW &= -p\delta V,\end{aligned}$$

在虚变动中必有

$$T\delta S > 0. \quad (4)$$

如果系统达到了  $S$  为极大的状态, 它的熵不可能再增加, 系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态, 因此, 在  $H, p$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $S$  最大.

(d) 由自由能的定义  $F = U - TS$  和式 (1) 知在虚变动中必有

$$\delta F < -S\delta T + dW.$$

在  $F$  和  $V$  不变的情形下, 有

$$\begin{aligned}\delta F &= 0, \\ dW &= 0,\end{aligned}$$

故在虚变动中必有

$$S\delta T < 0. \quad (5)$$

由于  $S > 0$ , 如果系统达到了  $T$  为极小的状态, 它的温度不可能再降低, 系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态, 因此, 在  $F, V$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $T$  最小.

(e) 根据吉布斯函数的定义  $G = U - TS + pV$  和式 (1) 知在虚变动中必有

$$\delta G < -S\delta T + p\delta V + V\delta p - dW.$$

在  $G, p$  不变的情形下, 有

$$\begin{aligned}\delta G &= 0, \\ \delta p &= 0, \\ dW &= -p\delta V,\end{aligned}$$

故在虚变动中必有

$$S\delta T < 0. \quad (6)$$

由于  $S > 0$ , 如果系统达到了  $T$  为极小的状态, 它的温度不可能再降低, 系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态, 因此, 在  $G, p$  不变的情形下, 稳定的平衡态的  $T$  最小.

(f) 在  $U, S$  不变的情形下, 根据式 (1) 知在虚变动中心有

$$dW > 0.$$

上式表明, 在  $U, S$  不变的情形下系统发生任何的宏观变化时, 外界必做功, 即系统的体积必缩小. 如果系统已经达到了  $V$  为最小的状态, 体积不可能再缩小, 系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态, 因此, 在  $U, S$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $V$  最小.

(g) 根据自由能的定义  $F = U - TS$  和式 (1) 知在虚变动中必有

$$\delta F < -S\delta T + dW.$$

在  $F, T$  不变的情形下, 有

$$\delta F = 0,$$

$$\delta T = 0,$$

必有

$$dW > 0 \quad (8)$$

上式表明, 在  $F, T$  不变的情形下, 系统发生任何宏观的变化时, 外界必做功, 即系统的体积必缩小. 如果系统已经达到了  $V$  为最小的状态, 体积不可能再缩小, 系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态, 因此, 在  $F, T$  不变的情形下, 稳定平衡态的  $V$  最小.

### 3.2 试由式 (3.1.12) 导出式 (3.1.13)

解: 式 (3.1.12) 为

$$\delta^2 S = \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta U \delta V + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 \right] < 0. \quad (1)$$

将  $\delta^2 S$  改写为

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

但由热力学基本方程

$$TdS = dU + pdV$$

可得

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}, \quad (3)$$

代入式 (2), 可将式 (1) 表达为

$$\begin{aligned}\delta^2 S &= \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) \delta V \right] \delta U + \left[ \frac{\partial S}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{p}{T} \right) \delta V \right] \delta V \\ &= \left[ \delta \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \delta \left( \frac{p}{T} \right) \delta V \right] < 0.\end{aligned}\quad (4)$$

以  $T, V$  为自变量, 有

$$\begin{aligned}\delta U &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \delta V \\ &= C_V \delta T + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta V,\end{aligned}\quad (5)$$

$$\begin{aligned}\delta \left( \frac{1}{T} \right) &= \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \right)_T \delta V \\ &= -\frac{1}{T^2} \delta T,\end{aligned}\quad (6)$$

$$\begin{aligned}\delta \left( \frac{p}{T} \right) &= \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T} \right)_T \delta V \\ &= \frac{1}{T^2} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta T + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V.\end{aligned}\quad (7)$$

将式 (5) — (7) 代入式 (4), 即得

$$\delta^2 S = -\frac{C_V}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 < 0,\quad (8)$$

这就是式 (3.1.13) .

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

解: 式 (2.2.12) 给出

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}.\quad (1)$$

稳定性条件 (3.1.14) 给出

$$C_V > 0, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0,\quad (2)$$

其中第二个不等式也可表为



$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0, \quad (3)$$

故式(1)右方不可能取负值. 由此可知

$$C_p \geq C_v > 0, \quad (4)$$

第二步用了式(2)的第一式.

根据式(2.2.14), 有

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{C_v}{C_p}. \quad (5)$$

因为  $\frac{C_v}{C_p}$  恒正, 且  $\frac{C_v}{C_p} \leq 1$ , 故

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \leq \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0, \quad (6)$$

第二步用了式(2)的第二式.

3.4 求证:

$$(a) \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n} = - \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,V}; \quad (b) \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,n} = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p}.$$

解: (a) 由自由能的全微分 (式(3.2.9))

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn \quad (1)$$

及偏导数求导次序的可交换性, 易得

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

这是开系的一个麦氏关系.

(b) 类似地, 由吉布斯函数的全微分 (式(3.2.2))

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (3)$$

可得

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

这也是开系的一个麦氏关系.

3.5 求证：

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

解：自由能  $F = U - TS$  是以  $T, V, n$  为自变量的特性函数，求  $F$  对  $n$  的偏导数 ( $T, V$  不变)，有

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

但由自由能的全微分

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn$$

可得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} &= \mu, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}, \end{aligned} \quad (2)$$

代入式 (1)，即有

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

3.6 两相共存时，两相系统的定压热容量  $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ ，体胀系数

$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  和等温压缩系数  $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  均趋于无穷，试加以说明。

解：我们知道，两相平衡共存时，两相的温度、压强和化学势必须相等。如果在平衡压强下，令两相系统准静态地从外界吸取热量，物质将从比熵较低的相准静态地转移到比熵较高的相，过程中温度保持为平衡温度不变。两相系统吸取热量而温度不变表明它的（定压）热容量  $C_p$  趋于无穷。在上述过程中两相系统的体积也将发生变化而温度保持不变，说明两相系统的体胀系数  $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  也趋于无穷。如果在平衡温度下，以略高（相差无穷小）于平衡

压强的压强准静态地施加于两相系统，物质将准静态地从比容较高的相转移

到比容较低的相，使两相系统的体积发生改变. 无穷小的压强导致有限的体积变化说明，两相系统的等温压缩系数  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  也趋于无穷.

3.7 试证明在相变中物质摩尔内能的变化为

$$\Delta U_m = L \left( 1 - \frac{p}{T} \frac{dT}{dp} \right).$$

如果一相是气相，可看作理想气体，另一相是凝聚相，试将公式化简.

解：发生相变物质由一相转变到另一相时，其摩尔内能  $U_m$ 、摩尔焓  $H_m$  和摩尔体积  $V_m$  的改变满足

$$\Delta U_m = \Delta H_m - p \Delta V_m. \quad (1)$$

平衡相变是在确定的温度和压强下发生的，相变中摩尔焓的变化等于物质在相变过程中吸收的热量，即相变潜热  $L$ ：

$$\Delta H_m = L.$$

克拉珀龙方程（式（3.4.6））给出

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta V_m}, \quad (3)$$

即

$$\Delta V_m = \frac{L}{T} \frac{dT}{dp}. \quad (4)$$

将式（2）和式（4）代入（1），即有

$$\Delta U_m = L \left( 1 - \frac{p}{T} \frac{dT}{dp} \right). \quad (5)$$

如果一相是气体，可以看作理想气体，另一相是凝聚相，其摩尔体积远小于气相的摩尔体积，则克拉珀龙方程简化为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2}. \quad (6)$$

式（5）简化为

$$\Delta U_m = L \left( 1 - \frac{RT}{L} \right). \quad (7)$$

3.8 在三相点附近, 固态氨的蒸气压 (单位为 Pa) 方程为

$$\ln p = 27.92 - \frac{3754}{T}.$$

液态氨的蒸气压方程为

$$\ln p = 24.38 - \frac{3063}{T}.$$

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.

解: 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. 三相点的温度  $T_i$  可由两条相平衡曲线的交点确定:

$$27.92 - \frac{3754}{T_i} = 24.38 - \frac{3063}{T_i}, \quad (1)$$

由此解出

$$T_i = 195.2 \text{ K}.$$

将  $T_i$  代入所给蒸气压方程, 可得

$$p_i = 5934 \text{ Pa}.$$

将所给蒸气压方程与式 (3.4.8)

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A \quad (2)$$

比较, 可以求得

$$L_{\text{升}} = 3.120 \times 10^4 \text{ J},$$

$$L_{\text{汽}} = 2.547 \times 10^4 \text{ J}.$$

氨在三相点的熔解热  $L_{\text{溶}}$  等于

$$L_{\text{溶}} = L_{\text{升}} - L_{\text{汽}} = 0.573 \times 10^4 \text{ J}.$$

3.9 以  $C_{\alpha}^{\beta}$  表示在维持  $\beta$  相与  $\alpha$  相两相平衡的条件下  $1 \text{ mol } \beta$  相物质升高  $1 \text{ K}$  所吸收的热量, 称为  $\beta$  相的两相平衡摩尔热容量, 试证明:

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

如果  $\beta$  相是蒸气, 可看作理想气体,  $\alpha$  相是凝聚相, 上式可简化为

$$C_{\alpha}^{\beta} = C_p^{\beta} - \frac{L}{T},$$

并说明为什么饱和蒸气的热容量有可能是负的.

解：根据式 (1.14.4)，在维持  $\beta$  相与  $\alpha$  相两相平衡的条件下，使  $1\text{mol}$   $\beta$  相物质温度升高  $1\text{K}$  所吸收的热量  $C_\alpha^\beta$  为

$$C_\alpha^\beta = T \left( \frac{dS_m^\beta}{dT} \right) = T \left( \frac{\partial S_m^\beta}{\partial T} \right)_p + T \left( \frac{\partial S_m^\beta}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (1)$$

式 (2.2.8) 和 (2.2.4) 给出

$$\begin{aligned} T \left( \frac{\partial S_m^\beta}{\partial T} \right)_p &= C_p^\beta, \\ \left( \frac{\partial S_m^\beta}{\partial p} \right)_T &= - \left( \frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (2)$$

代入式 (1) 可得

$$C_\alpha^\beta = C_p^\beta - T \left( \frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT}. \quad (3)$$

将克拉珀龙方程代入，可将式 (3) 表为

$$C_\alpha^\beta = C_p^\beta - \frac{L}{V_m^\beta - V_m^\alpha} \left( \frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p. \quad (4)$$

如果  $\beta$  相是气相，可看作理想气体， $\alpha$  相是凝聚相， $V_m^\alpha \ll V_m^\beta$ ，在式 (4) 中略去  $V_m^\alpha$ ，且令  $pV_m^\beta = RT$ ，式 (4) 可简化为

$$C_\alpha^\beta = C_p^\beta - \frac{L}{T}. \quad (5)$$

$C_\alpha^\beta$  是饱和蒸气的热容量。由式 (5) 可知，当  $C_p^\beta < \frac{L}{T}$  时， $C_\alpha^\beta$  是负的。

### 3.10 试证明，相变潜热随温度的变化率为

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha + \frac{L}{T} - \left[ \left( \frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T} \right)_p \right] \frac{L}{V_m^\beta - V_m^\alpha}.$$

如果  $\beta$  相是气相， $\alpha$  相是凝聚相，试证明上式可简化为

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

解：物质在平衡相变中由  $\alpha$  相转变为  $\beta$  相时，相变潜热  $L$  等于两相摩尔焓之差：

$$L = H_m^\beta - H_m^\alpha. \quad (1)$$

相变潜热随温度的变化率为

$$\frac{dL}{dT} = \left( \frac{\partial H_m^\beta}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial H_m^\beta}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \left( \frac{\partial H_m^\alpha}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial H_m^\alpha}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (2)$$

式 (2.2.8) 和 (2.2.10) 给出

$$\begin{aligned} C_p &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \\ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T &= V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \end{aligned} \quad (3)$$

所以

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha + (V_m^\beta - V_m^\alpha) \frac{dp}{dT} - T \left[ \left( \frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dp}{dT}.$$

将式中的  $\frac{dp}{dT}$  用克拉珀龙方程 (3.4.6) 代入, 可得

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha + \frac{L}{T} - \left[ \left( \frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T} \right)_p \right] \frac{L}{V_m^\beta - V_m^\alpha}, \quad (4)$$

这是相变潜热随温度变化的公式.

如果  $\beta$  相是气相,  $\alpha$  相是凝聚相, 略去  $V_m^\alpha$  和  $\left( \frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T} \right)_p$ , 并利用  $pV_m^\beta = RT$ , 可

将式 (4) 简化为

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha. \quad (5)$$

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

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

解: 式 (3.4.7) 给出了蒸气与凝聚相两平衡曲线斜率的近似表达式

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

一般来说, 式中的相变潜热  $L$  是温度的函数. 习题 3.10 式 (5) 给出

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha. \quad (2)$$

在定压热容量看作常量的近似下, 将式 (2) 积分可得

$$L = L_0 + (C_p^\beta - C_p^\alpha)T, \quad (3)$$

代入式 (1), 得

$$\frac{1}{p} \frac{dL}{dT} = \frac{L_0}{RT^2} + \frac{C_p^\beta - C_p^\alpha}{RT}, \quad (4)$$

积分, 即有

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C \ln T, \quad (5)$$

其中  $B = \frac{L_0}{R}$ ,  $C = \frac{C_p^\beta - C_p^\alpha}{R}$ ,  $A$  是积分常数.

3.12 蒸气与液相达到平衡. 以  $\frac{dV_m}{dT}$  表示在维持两相平衡的条件下, 蒸气体积随温度的变化率. 试证明蒸气的两相平衡膨胀系数为

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

解: 蒸气的两相平衡膨胀系数为

$$\frac{1}{V_m} \frac{dV_m}{dT} = \frac{1}{V_m} \left[ \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} \right]. \quad (1)$$

将蒸气看作理想气体,  $pV_m = RT$ , 则有

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p &= \frac{1}{T}, \\ \frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T &= -\frac{1}{p}. \end{aligned} \quad (2)$$

在克拉珀龙方程中略去液相的摩尔体积, 因而有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{TV_m} = \frac{Lp}{RT^2}. \quad (3)$$

将式 (2) 和式 (3) 代入式 (1), 即有

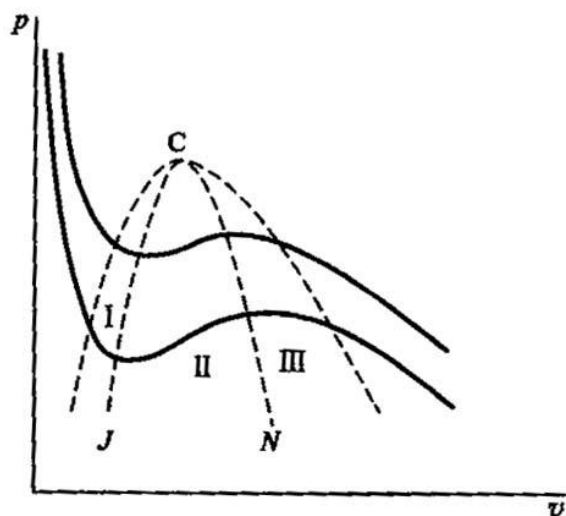
$$\frac{1}{V_m} \frac{dV_m}{dT} = \frac{1}{T} \left( 1 - \frac{L}{RT} \right). \quad (4)$$

3.13 将范氏气体在不同温度下的等温线的极大点  $N$  与极小点  $J$  联起来,

可以得到一条曲线  $NCJ$ ，如图所示。试证明这条曲线的方程为

$$pV_m^3 = a(V_m - 2b),$$

并说明这条曲线划分出来的三个区域 I、II、III 的含义。



解：范氏方程为

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (1)$$

求偏导数得

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

等温线的极大点  $N$  与极小点  $J$  满足

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = 0,$$

即

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

或

$$\frac{RT}{(V_m - b)} = \frac{2a}{V_m^3}(V_m - b). \quad (3)$$

将式 (3) 与式 (1) 联立，即有

$$p = \frac{2a}{V_m^3}(V_m - b) - \frac{a}{V_m^2},$$



或

$$\begin{aligned} pV_m^3 &= 2a(V_m - b) - aV_m \\ &= a(V_m - 2b). \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)就是曲线  $NCJ$  的方程.

图中区域 I 中的状态相应于过热液体; 区域 III 中的状态相应于过饱和蒸气; 区域 II 中的状态是不能实现的, 因为这些状态的  $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T > 0$ , 不满足平衡稳定性的要求.

3.14 证明半径为  $r$  的肥皂泡的内压强与外压强之差为  $\frac{4\sigma}{r}$ .

解: 以  $p^\beta$  表示肥皂泡外气体的压强,  $p^\gamma$  表示泡内气体的压强,  $p^\alpha$  表示肥皂液的压强, 根据曲面分界的力学平衡条件 (式 (3.6.6)), 有

$$p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r}, \quad (1)$$

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

式中  $\sigma$  是肥皂液的表面张力系数,  $r$  是肥皂泡的半径. 肥皂液很薄, 可以认为泡内外表面的半径都是  $r$ . 从两式中消去  $p^\alpha$ , 即有

$$p^\gamma - p^\beta = \frac{4\sigma}{r}. \quad (3)$$

3.15 证明在曲面分界面的情形下, 相变潜热仍可表为

$$L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha) = H_m^\beta - H_m^\alpha.$$

解: 以指标  $\alpha$  和  $\beta$  表示两相. 在曲面分界的情形下, 热平衡条件仍为两相的温度相等, 即

$$T^\alpha = T^\beta = T. \quad (1)$$

当物质在平衡温度下从  $\alpha$  相转变到  $\beta$  相时, 根据式 (1.14.4), 相变潜热为

$$L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha). \quad (2)$$

相平衡条件是两相的化学势相等, 即

$$\mu^\alpha(T, p^\alpha) = \mu^\beta(T, p^\beta). \quad (3)$$

根据化学势的定义

$$\mu = U_m - TS_m + pV_m,$$

式(3)可表为

$$U_m^\alpha - TS_m^\alpha + p^\alpha V_m^\alpha = U_m^\beta - TS_m^\beta + p^\beta V_m^\beta,$$

因此

$$\begin{aligned} L &= T(S_m^\beta - S_m^\alpha) \\ &= U_m^\beta + p^\beta V_m^\beta - (U_m^\alpha + p^\alpha V_m^\alpha) \\ &= H_m^\beta - H_m^\alpha. \end{aligned} \quad (4)$$

3.16 证明爱伦费斯特公式:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa^{(2)} - \kappa^{(1)}}, \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{C_p^{(2)} - C_p^{(1)}}{TV(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})}. \end{aligned}$$

解: 根据爱氏对相变的分类, 二级相变在相变点的化学势和化学势的一级偏导数连续, 但化学势的二级偏导数存在突变. 因此, 二级相变没有相变潜热和体积突变, 在相变点两相的比熵和比体积相等. 在邻近的两个相变点  $(T, p)$  和  $(T+dT, p+dp)$ , 两相的比熵和比体积的变化也相等, 即

$$dv^{(1)} = dv^{(2)}, \quad (1)$$

$$ds^{(1)} = ds^{(2)}. \quad (2)$$

但

$$\begin{aligned} dv &= \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \alpha v dT - \kappa v dp. \end{aligned}$$

由于在相变点  $v^{(1)} = v^{(2)}$ , 所以式(1)给出

$$\alpha^{(1)} dT - \kappa^{(1)} dp = \alpha^{(2)} dT - \kappa^{(2)} dp,$$

即

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa^{(2)} - \kappa^{(1)}}. \quad (3)$$

同理, 有

$$\begin{aligned}
ds &= \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp \\
&= \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \\
&= \frac{C_p}{T} dT - \alpha v dp.
\end{aligned}$$

所以式 (2) 给出

$$\frac{C_p^{(1)}}{T} dT - v^{(1)} \alpha^{(1)} dp = \frac{C_p^{(2)}}{T} dT - v^{(2)} \alpha^{(2)} dp,$$

即

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_p^{(2)} - C_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})}, \quad (4)$$

式中  $v = v^{(2)} = v^{(1)}$ . 式 (3) 和式 (4) 给出二级相变点压强随温度变化的斜率, 称为爱伦费斯特方程.

3.17 试根据朗道自由能式 (3.9.1) 导出单轴铁磁体的熵函数在无序相和有序相的表达式, 并证明熵函数在临界点是连续的。

3.18 承前 2.18 题。假设外磁场十分微弱, 朗道自由能式 (3.9.11) 近似适用, 试导出无序相和有序相的  $C_H - C_M$ 。

补充题 1 试由内能判据导出平衡稳定性条件

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

解: 习题 3.3 根据平衡稳定性条件

$$C_v > 0, \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0. \quad (1)$$

证明了

$$C_p > 0, \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S < 0. \quad (2)$$

式 (2) 也是一个平衡稳定性条件, 本题从内能判据直接证明 (2) 式.

内能判据为，在  $s, v$  不变的情形下，稳定平衡态的  $U$  最小。将内能判据用于由子系统和媒质构成的系统，在系统的熵  $\tilde{s}$  和体积  $\tilde{v}$  保持不变的条件下，它的稳定平衡状态满足

$$\begin{aligned}\delta\tilde{U} &= 0, \\ \delta^2\tilde{U} &> 0.\end{aligned}$$

内能、熵和体积具有相加性，故

$$\begin{aligned}\tilde{U} &= U + U_0, \\ \tilde{S} &= S + S_0, \\ \tilde{V} &= V + V_0.\end{aligned}\tag{3}$$

我们用不带下标的量表示子系统的热力学量，用带有下标“0”的量表示媒质的热力学量。在  $\tilde{s}, \tilde{v}$  不变的条件下发生虚变动时必有

$$\begin{aligned}\delta S + \delta S_0 &= 0, \\ \delta V + \delta V_0 &= 0.\end{aligned}\tag{4}$$

根据热力学基本方程，有

$$\begin{aligned}\delta U &= T\delta S - p\delta V, \\ \delta U_0 &= T_0\delta S_0 - p_0\delta V_0.\end{aligned}\tag{5}$$

内能为极值要求系统的内能在虚变动中的改变满足

$$\begin{aligned}\delta\tilde{U} &= \delta U + \delta U_0 \\ &= (T - T_0)\delta S - (p - p_0)\delta V \\ &= 0.\end{aligned}\tag{6}$$

由于在虚变动中  $\delta S$  和  $\delta V$  可以独立地改变， $\delta\tilde{U} = 0$  要求

$$T = T_0, \quad p = p_0.\tag{7}$$

上式意味着，子系统与媒质具有相同的压强和温度。

内能  $\tilde{U}$  为极小要求

$$\delta^2\tilde{U} = \delta^2U + \delta^2U_0 > 0.\tag{8}$$

由于媒质比子系统大得多 ( $C_{V_0} \gg C_V, V_0 \gg V$ )，当发生虚变动使子系统的熵和体积有  $\delta^2S$  和  $\delta^2V$  的改变时，有

$$|\delta^2U_0| \approx |\delta^2U|.$$

因此可以忽略  $\delta^2U_0$ ，而将式 (8) 近似为

$$\delta^2\tilde{U} \approx \delta^2U > 0.\tag{9}$$

由泰勒展开公式可以得到

$$\begin{aligned}
\delta^2 U &= \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \\
&= \left[ \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \delta S + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \delta V \right] \delta S + \\
&\quad \left[ \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) \delta S + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) \delta V \right] \delta V.
\end{aligned} \tag{10}$$

但由热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV,$$

有

$$\begin{aligned}
\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V &= T, \\
\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S &= -p,
\end{aligned}$$

代入式 (10), 内能为极小要求

$$\begin{aligned}
\delta^2 U &= \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \delta S + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \delta V \right] \delta S - \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \delta S + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \delta V \right] \delta V \\
&= \delta T \delta S - \delta p \delta V \\
&> 0.
\end{aligned} \tag{11}$$

如果以  $S, p$  为自变量, 利用

$$\begin{aligned}
\delta T &= \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \delta S + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \delta p \\
&= \frac{T}{C_p} \delta S + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \delta p, \\
\delta V &= \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \delta S + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \delta p \\
&= \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \delta S + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \delta p,
\end{aligned}$$

代入式 (11) 可得

$$\delta^2 U = \frac{T}{C_p} (\delta S)^2 - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\delta p)^2 > 0. \tag{12}$$

$\delta S, \delta p$  是独立变量, 式 (12) 要求

$$C_p > 0, \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S < 0. \tag{13}$$

式 (13) 是平衡的稳定性条件.

补充题 2 试由补充题 1 式 (11)

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V > 0$$

导出平衡稳定性条件

$$\frac{C_p}{T}(\delta T)^2 - 2\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \delta T \delta p - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T (\delta p)^2 > 0.$$

解: 补充题 1 式 (11) 已给出  $\delta T \delta S - \delta p \delta V > 0$ . (1)

以  $T, p$  为自变量, 有

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

代入式 (1), 即有

$$\frac{C_p}{T}(\delta T)^2 - 2\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \delta T \delta p - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T (\delta p)^2 > 0. \quad (2)$$

补充题 3 试验证临界指数  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  的实验值满足下面的标度律:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (\text{劳氏标度律})$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (\text{韦氏标度律})$$

解: 下表列出临界指数的一些实验值, 可验证之.

表 临界指数的实验值

临界指数	磁性系统	液气系统	二元液体	二元合金	铁电系统	He <sup>4</sup> 超流体	平均场结果
$\alpha, \alpha'$	0.0-0.2	0.1-0.2	0.05-0.15	---	---	-0.026	0
$\beta$	0.30-0.36	0.32-0.35	0.30-0.34	0.305±0.005	0.33-0.34	---	1/2
$\gamma$	1.2-1.4	1.2-1.3	1.2-1.4	1.24±0.015	1.0±0.2	inaccessible	1
$\gamma'$	1.0-1.2	1.1-1.2	---	1.23±0.025	1.23±0.02	inaccessible	1
$\delta$	4.2-4.8	4.6-5.0	4.0-5.0	---	---	inaccessible	3

$\nu$	0.62-0.68	---	---	$0.65 \pm 0.02$	0.5-0.8	0.675	1/2
$\eta$	0.03-0.15	---	---	0.03-0.06	---	---	0

补充题 4 试验证，朗道理论得到的  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  满足劳氏和韦氏标度律。

解：上表也列出临界指数的一些平均场理论（朗道理论）的结果。可自行验证。表取自 R. K. Pathria. Statistical Mechanics. 2nd edition. 1996.336. 关于标度律，请参看《量子统计物理学》（北京大学物理系）§7.4.

## 第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 若将  $U$  看作独立变量  $T, V, n_1, \dots, n_k$  的函数，试证明：

$$(a) \quad U = \sum_i n_i \frac{\partial U}{\partial n_i} + V \frac{\partial U}{\partial V};$$

$$(b) \quad u_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} + u_i \frac{\partial U}{\partial V}.$$

解：(a) 多元系的内能  $U = U(T, V, n_1, \dots, n_k)$  是变量  $V, n_1, \dots, n_k$  的一次齐函数。根据欧勒定理（式 (4.1.4)），有

$$U = \sum_i n_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} + V \frac{\partial U}{\partial V}, \quad (1)$$

式中偏导数的下标  $n_i$  指全部  $k$  个组元， $n_j$  指除  $i$  组元外的其他全部组元。

(b) 式 (4.1.7) 已给出

$$\begin{aligned} V &= \sum_i n_i v_i, \\ U &= \sum_i n_i u_i, \end{aligned} \quad (2)$$

其中  $v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$ ,  $u_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$  偏摩尔体积和偏摩尔内能。将式 (2) 代入式

(1)，有

$$\sum_i n_i u_i = \sum_i n_i v_i \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} + \sum_i n_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (3)$$

上式对  $n_i$  的任意取值都成立，故有

$$u_i = v_i \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} + \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} . \quad (4)$$

4.2 证明  $\mu_i(T, p, n_1, \dots, n_k)$  是  $n_1, \dots, n_k$  的零次齐函数

$$\sum_i n_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right) = 0.$$

解：根据式 (4.1.9)，化学势  $\mu_i$  是  $i$  组元的偏摩尔吉布斯函数

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} . \quad (1)$$

$G$  是广延量，是  $n_1, \dots, n_k$  的一次齐函数，即

$$G(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda G(T, p, n_1, \dots, n_k). \quad (2)$$

将上式对  $\lambda$  求导，有

$$\begin{aligned} \text{左方} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} G(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) \\ &= \sum_i \frac{\partial}{\partial (\lambda n_i)} G(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) \frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda n_i) \\ &= \sum_i n_i \frac{\partial}{\partial (\lambda n_i)} G(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) \\ &= \sum_i n_i \mu_i(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{右边} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} [\lambda G(T, p, n_1, \dots, n_k)] \\ &= G(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ &= \sum_i n_i \mu_i(T, p, n_1, \dots, n_k). \end{aligned} \quad (4)$$

令式 (3) 与式 (4) 相等，比较可知

$$\mu_i(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \mu_i(T, p, n_1, \dots, n_k). \quad (5)$$

上式说明  $\mu_i$  是  $n_1, \dots, n_k$  的零次齐函数。根据欧勒定理 (式 (4.1.4))，有

$$\sum_j n_j \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right) = 0. \quad (6)$$

4.3 二元理想溶液具有下列形式的化学势：



$$\begin{aligned}\mu_1 &= g_1(T, p) + RT \ln x_1, \\ \mu_2 &= g_2(T, p) + RT \ln x_2,\end{aligned}$$

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

(a) 吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).$$

(b) 体积不变, 即  $\Delta V = 0$ .

(c) 熵变  $\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$ .

(d) 焓变  $\Delta H = 0$ , 因而没有混合热.

(e) 内能变化为多少?

解: (a) 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

$$G_0(T, p) = n_1 g_1(T, p) + n_2 g_2(T, p). \quad (1)$$

根据式 (4.1.8), 混合后理想溶液的吉布斯函数为

$$\begin{aligned}G(T, p) &= n_1 \mu_1(T, p) + n_2 \mu_2(T, p) \\ &= n_1 g_1(T, p) + n_1 RT \ln x_1 + n_2 g_2(T, p) + n_2 RT \ln x_2.\end{aligned} \quad (2)$$

混合前后吉布斯函数的变化为

$$\begin{aligned}\Delta G &= G(T, p) - G_0(T, p) \\ &= RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2),\end{aligned} \quad (3)$$

其中  $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ ,  $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$  分别是溶液中组元 1, 2 的摩尔分数.

(b) 根据式 (4.1.10), 混合前后体积的变化为

$$\Delta V = \left( \frac{\partial}{\partial p} \Delta G \right)_{T, n_1, n_2} = 0. \quad (4)$$

(c) 根据式 (4.1.10), 混合前后熵的变化为

$$\begin{aligned}\Delta S &= - \left( \frac{\partial}{\partial T} \Delta G \right)_{p, n_1, n_2} \\ &= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).\end{aligned} \quad (5)$$

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

(d) 根据焓的定义  $H = G + TS$ , 将式 (3) 和式 (5) 代入, 知混合前后焓的变化为

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 0. \quad (6)$$

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 (6) 表明混合过程没有混合热.

(e) 内能  $U = H - pV$ . 将式 (6) 和式 (4) 代入, 知混合前后内能的变化为

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 0. \quad (7)$$

#### 4.4 理想溶液中各组元的化学势为

$$\mu_i = g_i(T, p) + RT \ln x_i.$$

(a) 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

$$g_1' = g_1 + RT \ln(1-x),$$

其中  $g_1'$  是蒸气的摩尔吉布斯函数,  $g_1$  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.

(b) 求证: 在一定温度下, 溶剂的饱和蒸气压随溶质浓度的变化率为

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

(c) 将上式积分, 得

$$p_x = p_0(1-x),$$

其中  $p_0$  是该温度下纯溶剂的饱和蒸气压,  $p_x$  是溶质浓度为  $x$  时的饱和蒸气压. 上式表明, 溶剂饱和蒸气压的降低与溶质的摩尔分数成正比. 该公式称为拉乌定律.

解: (a) 溶液只含一种溶质. 以  $x$  表示溶质在液相的摩尔分数, 则溶剂在液相的摩尔分数为  $1-x$ . 根据式 (4.6.17), 溶剂在液相的化学势  $\mu_1$  为

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

在溶质是非挥发性的情形下, 气相只含溶剂的蒸气, 其化学势为

$$\mu_1'(T, p) = g_1'(T, p). \quad (2)$$

平衡时溶剂在气液两相的化学势应相等, 即

$$\mu_1(T, p, x) = \mu_1'(T, p). \quad (3)$$

将式 (1) 和式 (2) 代入, 得

$$g_1(T, p) + RT \ln(1-x) = g_1'(T, p), \quad (4)$$

式中已根据热学平衡和力学平衡条件令两相具有相同的温度  $T$  和压强  $p$ . 式 (4) 表明, 在  $T, p, x$  三个变量中只有两个独立变量, 这是符合吉布斯相律的.

(b) 令  $T$  保持不变, 对式 (4) 求微分, 得

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T dp - \frac{RT}{1-x} dx = \left(\frac{\partial g'_1}{\partial p}\right)_T dp. \quad (5)$$

根据式 (3.2.1),  $\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = V_m$ , 所以式 (5) 可以表示为

$$(V'_m - V_m) dp = -\frac{RT}{1-x} dx, \quad (6)$$

其中  $V'_m$  和  $V_m$  分别是溶剂气相和液相的摩尔体积. 由于  $V'_m \gg V_m$ , 略去  $V_m$ , 并假设溶剂蒸气是理想气体,

$$pV'_m = RT,$$

可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{RT}{(1-x)V'_m} = -\frac{p}{1-x}. \quad (7)$$

(c) 将上式改写为

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dx}{1-x}. \quad (8)$$

在固定温度下对上式积分, 可得

$$p_x = p_0(1-x), \quad (9)$$

式中  $p_0$  是该温度下纯溶剂的饱和蒸气压,  $p_x$  是溶质浓度为  $x$  时溶剂的饱和蒸气压. 式 (9) 表明, 溶剂饱和蒸气压的降低与溶质浓度成正比.

#### 4.5 承 4.4 题:

(a) 试证明, 在一定压强下溶剂沸点随溶质浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT^2}{L(1-x)},$$

其中  $L$  为纯溶剂的汽化热.

(b) 假设  $x \ll 1$ . 试证明, 溶液沸点升高与溶质在溶液中的浓度成正比, 即

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} x.$$

解：(a) 习题 4.4 式 (4) 给出溶液与溶剂蒸气达到平衡的平衡条件

$$g_1(T, p) + RT \ln(1-x) = g_1'(T, p), \quad (1)$$

式中  $g_1$  和  $g_1'$  是纯溶剂液相和气相的摩尔吉布斯函数,  $x$  是溶质在溶液中的摩尔分数, 令压强保持不变, 对式 (1) 求微分, 有

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p dT + R \ln(1-x) dT - \frac{RT}{1-x} dx = \left(\frac{\partial g_1'}{\partial T}\right)_p dT. \quad (2)$$

根据 (3.2.1), 有

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -S_m,$$

所以式 (2) 可以改写为

$$\frac{RT}{1-x} dx = \left[ S_m' - S_m + R \ln(1-x) \right] dT. \quad (3)$$

利用式 (1) 更可将上式表为

$$\begin{aligned} \frac{RT}{1-x} dx &= \left[ \frac{g_1' + TS_m' - (g_1 + TS_m)}{T} \right] dT \\ &= \frac{H_m' - H_m}{T} dT, \end{aligned} \quad (4)$$

其中  $H_m = g + TS_m$  是摩尔焓. 由式 (4) 可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT^2}{1-x} \cdot \frac{1}{H_m' - H_m} = \frac{RT^2}{1-x} \cdot \frac{1}{L}, \quad (5)$$

式中  $L = H_m' - H_m$  是纯溶剂的汽化热.

(b) 将式 (5) 改写为

$$-\frac{dT}{T^2} = \frac{R}{L} \frac{d(1-x)}{1-x}. \quad (6)$$

在固定压强下对上式积分, 可得

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} = \frac{R}{L} \ln(1-x), \quad (7)$$

式中  $T$  是溶质浓度为  $x$  时溶液的沸点,  $T_0$  是纯溶剂的沸点. 在稀溶液  $x \ll 1$  的情形下, 有

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

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} = \frac{-(T-T_0)}{T_0 T} \approx \frac{-\Delta T}{T^2},$$

式(7)可近似为

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} x. \quad (8)$$

上式意味着, 在固定压强下溶液的沸点高于纯溶剂的沸点, 二者之差与溶质在溶液中的浓度成正比.

4.6 如图所示, 开口玻璃管底端有半透膜将管中的糖的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

$$p - p_0 = \rho g h.$$

这一压强差称为渗透压. 从理想溶液化学势的表达式可知, 如果糖的水溶液与纯水具有相同的压强和温度, 糖水溶液的化学势将低于纯水的化学势. 因此水将从容器流入玻璃管, 直到糖水的压强增为  $p$ , 两相的化学势相等而达到平衡. 平衡时有

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

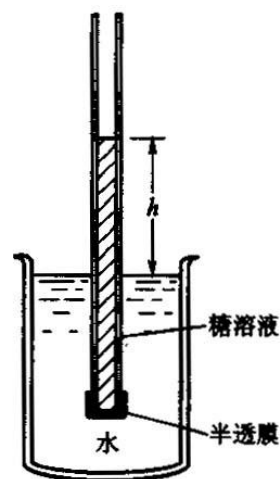
其中  $g_1$  是纯水的摩尔吉布斯函数,  $x$  是糖水中糖的摩尔分数,  $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \ll 1$

( $n_1, n_2$  分别是糖水中水和糖的物质的量). 试据证明

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

$V$  是糖水溶液的体积.

解: 这是一个膜平衡问题. 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. 根据式(4.6.17), 管内糖水中水的化学势为



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

容器内纯水的化学势为  $g_1(T, p_0)$ . 相平衡条件要求

$$g_1(T, p) + RT \ln(1-x) = g_1(T, p_0). \quad (2)$$

由于  $p$  和  $p_0$  相差很小, 可令

$$\begin{aligned} g_1(T, p) - g_1(T, p_0) &= \left( \frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T (p - p_0) \\ &= V_{lm} (p - p_0), \end{aligned} \quad (3)$$

其中用了 (3.2.1) 式,  $V_{lm} = \left( \frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T$  是纯水的摩尔体积. 代入式 (2), 得

$$p - p_0 = -\frac{RT}{V_{lm}} \ln(1-x). \quad (4)$$

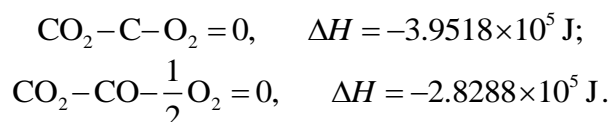
在  $x \ll 1$  的情形下, 可以作近似

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

且糖水溶液的体积  $V \approx n_1 V_{lm}$ , 因此式 (4) 可近似为

$$p - p_0 = \frac{RT}{V_{lm}} x = \frac{RT}{V_{lm}} \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2 RT}{V}. \quad (5)$$

4.7 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  $Q = -\Delta H$ , 其数值分别如下:



试根据赫斯定律计算碳燃烧为一氧化碳的燃烧热.

解: 本题给出了两个实验数据, 在 291K 和  $1p_n$  下, 有

$$\text{CO}_2 - \text{C} - \text{O}_2 = 0, \quad \Delta H = -3.9518 \times 10^5 \text{ J}; \quad (1)$$

$$\text{CO}_2 - \text{CO} - \frac{1}{2} \text{O}_2 = 0, \quad \Delta H = -2.8288 \times 10^5 \text{ J}. \quad (2)$$

式 (1) 的含义是, 1mol 的 C 与 1mol 的  $\text{O}_2$  燃烧为 1mol 的  $\text{CO}_2$ , 放出燃烧热  $Q = 3.9518 \times 10^5 \text{ J}$ . 由于等压过程中系统吸收的热量等于焓的增量, 所以燃烧热为

$$Q_1 = -\Delta H_1.$$

式 (2) 的含义是, 1mol 的 CO 与  $\frac{1}{2}$  mol 的  $\text{O}_2$  燃烧为 1mol 的  $\text{CO}_2$ , 放出燃烧热

$$Q_2 = 2.8288 \times 10^5 \text{ J},$$

$$Q_2 = -\Delta H_2.$$

焓是态函数，在初态和终态给定后，焓的变化  $\Delta H$  就有确定值，与中间经历的过程无关。将式 (1) 减去式 (2)，得

$$\text{CO}_2 - \text{CO} - \frac{1}{2}\text{O}_2 = 0, \quad \Delta H = -1.1230 \times 10^5 \text{ J}. \quad (3)$$

式中  $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ 。式 (3) 意味着，1 mol 的 C 与  $\frac{1}{2}$  mol 的  $\text{O}_2$  燃烧为 1 mol 的 CO 将放出燃烧热  $1.1230 \times 10^5 \text{ J}$ 。C 燃烧为 CO 的燃烧热是不能直接测量的。上面的计算表明，它可由 C 燃烧为  $\text{CO}_2$  和 CO 燃烧为  $\text{CO}_2$  的燃烧热计算出来。这是应用赫斯定律的一个例子。

4.8 绝热容器中有隔板隔开，两边分别装有物质的量为  $n_1$  和  $n_2$  的理想气体，温度同为  $T$ ，压强分别为  $p_1$  和  $p_2$ 。今将隔板抽去，

(a) 试求气体混合后的压强。

(b) 如果两种气体是不同的，计算混合后的熵增加值。

(c) 如果两种气体是相同的，计算混合后的熵增加值。

解：(a) 容器是绝热的，过程中气体与外界不发生热量交换。抽去隔板后气体体积没有变化，与外界也就没有功的交换。由热力学第一定律知，过程前后气体的内能没有变化。理想气体的内能只是温度的函数，故气体的温度也不变，仍为  $T$ 。

初态时两边气体分别满足

$$\begin{aligned} p_1 V_1 &= n_1 R T, \\ p_2 V_2 &= n_2 R T. \end{aligned} \quad (1)$$

式 (1) 确定两边气体初态的体积  $V_1$  和  $V_2$ 。终态气体的压强  $p$  由物态方程确定：

$$p(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2) R T,$$

即

$$p = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} R T. \quad (2)$$

上述结果与两气体是否为同类气体无关。

(b) 如果两气体是不同的。根据式 (1.15.8)，混合前两气体的熵分别为

$$\begin{aligned} S_1 &= n_1 C_{1p,m} \ln T - n_1 R \ln p_1 + n_1 S_{1m0}, \\ S_2 &= n_2 C_{2p,m} \ln T - n_2 R \ln p_2 + n_2 S_{2m0}. \end{aligned} \quad (3)$$

由熵的相加性知混合前气体的总熵为

$$S = S_1 + S_2. \quad (4)$$

根据式 (4.6.11), 混合后气体的熵为

$$\begin{aligned} S' &= n_1 C_{1p,m} \ln T - n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} p + n_1 S_{1m0} + \\ &\quad n_2 C_{2p,m} \ln T - n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} p + n_2 S_{2m0}. \end{aligned} \quad (5)$$

两式相减得抽去隔板后熵的变化  $\Delta S_{(b)}$  为

$$\begin{aligned} \Delta S_{(b)} &= -n_1 R \ln \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot \frac{p}{p_1} \right) - n_2 R \ln \left( \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{p}{p_2} \right) \\ &= n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}, \end{aligned} \quad (6)$$

第二步利用了式 (1) 和式 (2). 式 (6) 与式 (1.17.4) 相当. 这表明, 如果两气体是不同的, 抽去隔板后两理想气体分别由体积  $V_1$  和  $V_2$  扩散到  $V_1 + V_2$ . 式 (6) 是扩散过程的熵增加值.

(c) 如果两气体是全同的, 根据式 (1.15.4) 和 (1.15.5), 初态两气体的熵分别为

$$\begin{aligned} S_1 &= n_1 C_{V,m} \ln T + n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} + n_1 S_{m0}, \\ S_2 &= n_2 C_{V,m} \ln T + n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2} + n_2 S_{m0}. \end{aligned} \quad (7)$$

气体初态的总熵为

$$S = S_1 + S_2. \quad (8)$$

在两气体是全同的情形下, 抽去隔板气体的“混合”不构成扩散过程. 根据熵的广延性, 抽去隔板后气体的熵仍应根据式 (1.15.4) 和 (1.15.5) 计算, 即

$$S' = (n_1 + n_2) C_{V,m} \ln T + (n_1 + n_2) R \ln \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} + (n_1 + n_2) S_{m0}. \quad (9)$$

两式相减得抽去隔板后气体的熵变  $\Delta S_{(c)}$  为



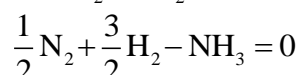
$$\Delta S_{(c)} = (n_1 + n_2) R \ln \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} - n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} - n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2}. \quad (10)$$

值得注意，将式（6）减去式（10），得

$$\Delta S_{(b)} - \Delta S_{(c)} = -n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} - n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (11)$$

式（11）正好是式（4.6.15）给出的混合熵。

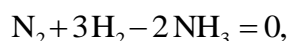
4.9 试证明，在  $\text{NH}_3$  分解为  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  的反应



中，平衡常量可表为

$$K_p = \frac{\sqrt{27}}{4} \times \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} p,$$

其中  $\varepsilon$  是分解度。如果将反应方程写作



平衡常量为何？

解： 已知化学反应

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (1)$$

的平衡常量  $K_p$  为

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i} = p^{\nu} \prod_i x_i^{\nu_i} \quad \left( \nu = \sum_i \nu_i \right). \quad (2)$$

对于  $\text{NH}_3$  分解为  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  的反应



有

$$\nu_1 = \frac{1}{2}, \quad \nu_2 = \frac{3}{2}, \quad \nu_3 = -1, \quad \nu = 1,$$

故平衡常量为

$$K_p = \frac{x_1^{\frac{1}{2}} \cdot x_2^{\frac{3}{2}}}{x_3} p. \quad (4)$$

假设原有物质的量为  $n_0$  的  $\text{NH}_3$ ，达到平衡后分解度为  $\varepsilon$ ，则平衡混合物中有  $\frac{1}{2}n_0\varepsilon$  的  $\text{N}_2$ ， $\frac{3}{2}n_0\varepsilon$  的  $\text{H}_2$ ， $n_0(1-\varepsilon)$  的  $\text{NH}_3$ ，混合物物质的量为  $n_0(1+\varepsilon)$ ，因此

$$x_1 = \frac{\varepsilon}{2(1+\varepsilon)}, \quad x_2 = \frac{3\varepsilon}{2(1+\varepsilon)}, \quad x_3 = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}. \quad (5)$$

代入式 (4), 即得

$$K_p = \frac{\sqrt{27}}{4} \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} p. \quad (6)$$

如果将方程写作

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 - 2\text{NH}_3 = 0, \quad (7)$$

与式 (1) 比较, 知

$$\nu_1 = 1, \quad \nu_2 = 3, \quad \nu_3 = -2, \quad \nu = 2.$$

则根据式 (2), 平衡常量为

$$K_p = \frac{x_1 x_2^3}{x_3^2} p^2. \quad (8)$$

将式 (5) 代入式 (8), 将有

$$K_p = \frac{27}{16} \frac{\varepsilon^4}{(1-\varepsilon^2)^2} p^2. \quad (9)$$

比较式 (4) 与式 (8), 式 (6) 与式 (9) 可知, 化学反应方程的不同表达不影响平衡后反应度或各组元摩尔分数的确定.

4.10 物质的量为  $n_0 \nu_1$  的气体  $A_1$  和物质的量为  $n_0 \nu_2$  的气体  $A_2$  的混合物在温度  $T$  和压强  $p$  下体积为  $V_0$ , 当发生化学变化

$$\nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 - \nu_1 A_1 - \nu_2 A_2 = 0,$$

并在同样的温度和压强下达到平衡时, 其体积为  $V_e$ . 证明反应度  $\varepsilon$  为

$$\varepsilon = \frac{V_e - V_0}{V_0} \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}.$$

解: 根据式 (4.6.3), 初始状态下混合理想气体的物态方程为

$$pV_0 = n_0 (\nu_1 + \nu_2) RT. \quad (1)$$

以  $\varepsilon$  表示发生化学变化达到平衡后的反应度, 则达到平衡后各组元物质的量依次为

$$n_0 \nu_1 (1-\varepsilon), \quad n_0 \nu_2 (1-\varepsilon), \quad n_0 \nu_3 \varepsilon, \quad n_0 \nu_4 \varepsilon.$$

总的物质的量为

$$n_0 [\nu_1 + \nu_2 + \varepsilon (\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2)],$$

其物态方程为

$$pV_e = n_0 [v_1 + v_2 + \varepsilon(v_3 + v_4 - v_1 - v_2)] RT. \quad (2)$$

两式联立, 有

$$\varepsilon = \frac{V_e - V_0}{V_0} \cdot \frac{v_1 + v_2}{v_3 + v_4 - v_1 - v_2}. \quad (3)$$

因此, 测量混合气体反应前后的体积即可测得气体反应的反应度.

4.11 试根据热力学第三定律证明, 在  $T \rightarrow 0$  时, 表面张力系数与温度无关, 即  $\frac{d\sigma}{dT} \rightarrow 0$ .

解: 根据式 (1.14.7), 如果在可逆过程中外界对系统所做的功为

$$dW = Ydy,$$

则系统的热力学基本方程为

$$dU = TdS + Ydy. \quad (1)$$

相应地, 自由能  $F = U - TS$  的全微分为

$$dF = -SdT + Ydy. \quad (2)$$

由式 (2) 可得麦氏关系

$$\left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_y = - \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)_T. \quad (3)$$

根据热力学第三定律, 当温度趋于绝对零度时, 物质的熵趋于一个与状态参量无关的绝对常量, 即

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)_T = 0.$$

由式 (3) 知

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_y = 0. \quad (4)$$

对于表面系统, 有

$$dW = \sigma dA,$$

即  $\sigma \sim Y$ ,  $A \sim y$ , 所以

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A = 0. \quad (5)$$

考虑到  $\sigma$  只是温度  $T$  的函数，与面积  $A$  无关（见 § 2.5），上式可表为

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0. \quad (6)$$

4.12 设在压强  $p$  下，物质的熔点为  $T_0$ ，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  $C_p'$ 。试求液相的绝对熵的表达式。

解：式（4.8.12）给出，以  $T, p$  为状态参量，简单系统的绝对熵的表达式为

$$S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p(T, p)}{T} dT. \quad (1)$$

积分中压强  $p$  保持恒定。一般来说，式（1）适用于固态物质，这是因为液态或气态一般只存在于较高的温度范围。为求得液态的绝对熵，可以将式（1）给出的固态物质的绝对熵加上转变为液态后熵的增加值。

如果在所考虑的压强下，物质的熔点为  $T_0$ ，相变潜热为  $L$ ，固相和液相的定压热容量分别为  $C_p$  和  $C_p'$ ，则液相的绝对熵为

$$S(T, p) = \int_0^{T_0} \frac{C_p(T, p)}{T} dT + \frac{L}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_p'(T, p)}{T} dT. \quad (2)$$

4.13 锡可以形成白锡（正方晶系）和灰锡（立方晶系）两种不同的结晶状态。常压下相变温度  $T_0 = 292K$ 。  $T_0$  以下灰锡是稳定的。如果在  $T_0$  以上将白锡迅速冷却到  $T_0$  以下，样品将被冻结在亚稳态。已知相变潜热  $L = 2242J \cdot mol^{-1}$ 。

由热容量的测量数据知，对于灰锡  $\int_0^{T_0} \frac{C_g(T)}{T} dT = 44.12J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ，对于白锡

$\int_0^{T_0} \frac{C_w(T)}{T} dT = 51.54J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。试验证能氏定理对于亚稳态的白锡的适用性。

补充题 1 隔板将容器分为两半，各装有  $1mol$  的理想气体 A 和 B。它们的构成原子是相同的，不同仅在于 A 气体的原子核处在基态，而 B 气体的原子核处在激发态。已知核激发态的寿命远大于抽去隔板后气体在容器内的扩散时间。令容器与热源接触，保持恒定的温度。

(a) 如果使 B 气体的原子核激发后，马上抽去隔板，求扩散完成后气体

的熵增加值.

(b) 如果使 B 气体的原子核激发后, 经过远大于激发态寿命的时间再抽去隔板, 求气体的熵增加值.

解: (a) 核激发后两气体中的原子核状态不同, 它们是不同的气体. 如果马上抽去隔板, 将发生不同气体的扩散过程. 由 4.8 题式 (6) 知, 熵增加值为

$$\Delta S = 2R \ln 2. \quad (1)$$

(b) 核激发后经过无大于激发态寿命的时间之后, B 气体中的原子核已衰变到基态, 两气体就形成同种气体, 由 4.8 题式 (10) 可知, 抽去隔板后熵变为

$$\Delta S = 0. \quad (2)$$

补充题 2 试根据热力学第三定律证明, 在  $T \rightarrow 0$  时, 一级相变两相平衡曲线的斜率  $\frac{dp}{dT}$  为零.

解: 式 (3.4.4) 给出一级相变两相平衡曲线的斜率为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}. \quad (1)$$

根据热力学第三定律, 当温度趋于绝对零度时, 物质的熵趋于一个绝对常量. 这意味着在  $T \rightarrow 0$  时,  $\beta$  相与  $\alpha$  相的摩尔熵相等, 即

$$S_m^\beta = S_m^\alpha.$$

对于一级相变, 有

$$V_m^\beta \neq V_m^\alpha.$$

所以由式 (1) 知

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dp}{dT} = 0.$$

这一结论得到实验的证实. 例如,  $\text{He}^4$  和  $\text{He}^3$  的熔解曲线在  $T \rightarrow 0$  时斜率为零, 如《热力学·统计物理 (第四版)》教材图 9.7 和 9.14 所示.

补充题 3 热力学第三定律要求遵从居里-外斯定律

$$M = \frac{C}{T \pm \theta} H$$

的顺磁性固体, 在足够低的某一温度发生相变, 试加以证明.

解：根据式 (2.7.3)，磁性介质的热力学基本方程（单位体积）为

$$du = Tds + \mu_0 H dm. \quad (1)$$

吉布斯函数  $G = u - Ts - \mu_0 H m$  的全微分为

$$dG = -s dT - \mu_0 m dH. \quad (2)$$

由此可得麦氏关系

$$\left( \frac{\partial s}{\partial H} \right)_T = \mu_0 \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_H. \quad (3)$$

热力学第三定律要求

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial s}{\partial H} \right)_T = 0,$$

因而

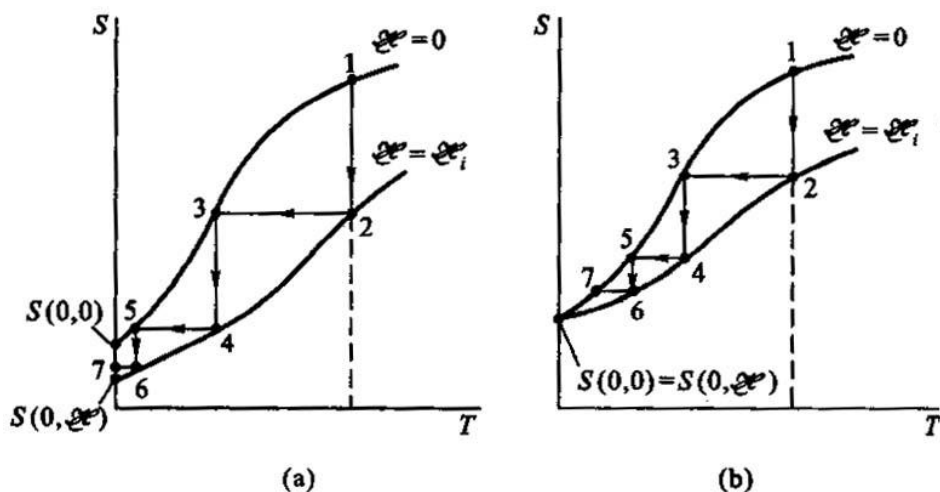
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_H = 0.$$

遵从居里-外斯定律的顺磁性固体，有

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_H = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{-C}{(T \pm \theta)^2} H \neq 0, \quad (5)$$

不满足热力学第三定律的要求。这表明，居里-外斯定律仅在一定的温度范围适用。在足够低的某一温度，物质将由顺磁相转变为居里-外斯定律不再适用的新相。这一结论得到实验事实的支持。例如，Fe 在 1043K 转变为铁磁相，FeSO<sub>4</sub> 在 23K 转变为反铁磁相等等。

补充题 4 试根据热力学第三定律讨论 (a)，(b) 两图中哪一个图是正确的？图上画出的是顺磁性固体在  $H = 0$  和  $H = H_i$  时的  $S-T$  曲线。



解：图（a）不正确。它违背了热力学第三定律的要求：（1）图中  $S(0,0) \neq S(0,H)$  不符合能氏定理；（2）通过图中  $5 \rightarrow 6$  的等温过程和  $6 \rightarrow 7$  的等熵过程就可以达到绝对零度，不符合绝对零度不能达到原理。

图（b）是正确的。可以注意，图中的  $S(0,0) = S(0,H) \neq 0$ ，意味着熵常量未选择为零，这是容许的。

## 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  $\Delta T$  和压强差  $\Delta p$ ，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。

解：以下标 1, 2 标志左、右侧气体的热力学量。当两侧气体物质的量各有  $dn_1, dn_2$ ，内能各有  $dU_1, dU_2$  的改变时，根据热力学基本方程，两侧气体的熵变分别为

$$\begin{aligned} dS_1 &= \frac{1}{T_1} dU_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dn_1, \\ dS_2 &= \frac{1}{T_2} dU_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dn_2. \end{aligned} \quad (1)$$

由熵的相加性知气体的熵变为

$$dS = dS_1 + dS_2. \quad (2)$$

容器与外界隔绝必有

$$\begin{aligned}dn_1 + dn_2 &= 0, \\dU_1 + dU_2 &= 0.\end{aligned}$$

值得注意，在隔板带有小孔的情形下，物质和内能都会发生双向的传递， $dn_1$  和  $dU_1$  是物质的量和内能双向传递的净改变， $dn_2$  和  $dU_2$  亦然。我们令

$$\begin{aligned}dU &= dU_1 = -dU_2, \\dn &= dn_1 = -dn_2.\end{aligned}$$

在两侧气体只存在小的温度差  $\Delta T$  和压强差  $\Delta p$  的情形下，我们令

$$\begin{aligned}T_1 &= T + \Delta T, & T_2 &= T; \\ \mu_1 &= \mu + \Delta\mu, & \mu_2 &= \mu.\end{aligned}$$

气体的熵变可以表示为

$$dS = \left( \frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right) dU - \left( \frac{\mu + \Delta\mu}{T + \Delta T} - \frac{\mu}{T} \right) dn, \quad (3)$$

熵产生率为

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dt} &= \left( \frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right) \frac{dU}{dt} - \left( \frac{\mu + \Delta\mu}{T + \Delta T} - \frac{\mu}{T} \right) \frac{dn}{dt} \\ &\approx -\frac{\Delta T}{T^2} \frac{dU}{dt} + \frac{\mu\Delta T - T\Delta\mu}{T^2} \cdot \frac{dn}{dt}.\end{aligned} \quad (4)$$

以  $J_u = \frac{dU}{dt}$  表示内能流量， $X_u = -\frac{\Delta T}{T^2}$  表示内能流动力， $J_n = \frac{dn}{dt}$  表示物质流量， $X_n = \frac{\mu\Delta T - T\Delta\mu}{T^2}$  表示物质流动力，熵产生率即可表示为标准形式

$$\frac{dS}{dt} = J_u \cdot X_u + J_n \cdot X_n. \quad (5)$$

5.2 承前 5.1 题，如果流与力之间满足线性关系，即

$$\begin{aligned}J_u &= L_{uu} X_u + L_{un} X_n, \\ J_n &= L_{nu} X_u + L_{nn} X_n, \\ L_{nu} &= L_{un} \quad (\text{昂萨格关系}).\end{aligned}$$

(a) 试导出  $J_n$  和  $J_u$  与温度差  $\Delta T$  和压强差  $\Delta p$  的关系。

(b) 证明当  $\Delta T = 0$  时，由压强差引起的能流和物质流之间满足下述关系：

$$\frac{J_u}{J_n} = \frac{L_{un}}{L_{nn}}.$$

(c) 证明，在没有净物质流通过小孔，即  $J_n = 0$  时，两侧的压强差与温度



差满足

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{H_m - \frac{L_{un}}{L_{mn}}}{TV_m},$$

其中  $H_m$  和  $V_m$  分别是气体的摩尔焓和摩尔体积. 以上两式所含  $\frac{L_{un}}{L_{mn}}$  可由统计物

理理论导出 (习题 7.14, 7.15). 热力学方法可以把上述两效应联系起来.

解: 如果流与力之间满足线性关系

$$\begin{aligned} J_u &= L_{uu} X_u + L_{un} X_n, \\ J_n &= L_{nu} X_u + L_{nn} X_n, \end{aligned} \quad (1)$$

将习题 5.1 式 (5) 的  $X_u, X_n$  代入可得

$$\begin{aligned} J_u &= L_{uu} \left( -\frac{\Delta T}{T^2} \right) + L_{un} \frac{\mu \Delta T - T \Delta \mu}{T^2}, \\ J_n &= L_{nu} \left( -\frac{\Delta T}{T^2} \right) + L_{nn} \frac{\mu \Delta T - T \Delta \mu}{T^2}. \end{aligned} \quad (2)$$

(a) 根据式 (3.2.1), 有

$$\Delta \mu = -S_m \Delta T + V_m \Delta p, \quad (3)$$

代入式 (2) 可得

$$\begin{aligned} J_u &= L_{uu} \left( -\frac{\Delta T}{T^2} \right) + L_{un} \frac{H_m \Delta T - V_m T \Delta p}{T^2}, \\ J_n &= L_{nu} \left( -\frac{\Delta T}{T^2} \right) + L_{nn} \frac{H_m \Delta T - V_m T \Delta p}{T^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

式 (4) 给出了  $J_u, J_n$  和两侧气体的温度差  $\Delta T$  和压强差  $\Delta p$  的关系, 其中  $H_m = \mu + TS_m$  是气体的摩尔焓.

(b) 当  $\Delta T = 0$  时, 由式 (4) 得

$$\frac{J_u}{J_n} = \frac{L_{un}}{L_{nn}}. \quad (5)$$

式 (5) 给出, 当两侧气体有相同的温度  $\Delta T = 0$  但存在压强差  $\Delta p$  时, 在压强驱动下产生的能流与物质流的比值.

(c) 令式 (4) 的第二式为零, 可得

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{H_m - \frac{L_{mu}}{L_{nm}}}{V_m T} = \frac{H_m - \frac{L_{um}}{L_{nm}}}{V_m T}. \quad (6)$$

最后一步利用了昂萨格关系  $L_{um} = L_{nu}$ . 这意味着, 当两侧的压强差与温度差之比满足式 (6) 时, 将没有净物质流过小孔, 即  $J_n = 0$ , 但却存在能流, 即  $J_u \neq 0$ . 昂萨格关系使式 (6) 和式 (5) 含有共同的因子  $\frac{L_{um}}{L_{nm}}$  而将两个效应联系起来了.

统计物理可以进一步求出比值  $\frac{L_{um}}{L_{nm}}$  从而得到  $\frac{J_u}{J_n}$  和  $\frac{\Delta p}{\Delta T}$  的具体表达式, 并从微观角度阐明过程的物理机制 (参看习题 7.14 和 7.15).

5.3 流体含有  $k$  种化学组元, 各组元之间不发生化学反应. 系统保持恒温恒压, 因而不存在因压强不均匀引起的流动和温度不均匀引起的热传导. 但存在由于组元浓度在空间分布不均匀引起的扩散. 试导出扩散过程的熵流密度和局域熵产生率.

解: 在流体保持恒温恒压因而不存在流动和热传导且  $k$  种化学组元不发生化学反应的情形下, 热力学基本方程 (5.1.4) 简化为

$$dS = -\sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i. \quad (1)$$

局域熵增加率为

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{\partial n_i}{\partial t}. \quad (2)$$

由于不发生化学反应, 各组元物质的量保持不变, 满足守恒定律

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, k). \quad (3)$$

代入式 (2), 有

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= \sum_i \frac{\mu_i}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_i \\ &= \nabla \cdot \left( \sum_i \frac{\mu_i \mathbf{J}_i}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

系统的熵增加率为

$$\begin{aligned}
\frac{dS}{dt} &= \int \nabla \cdot \left( \sum_i \frac{\mu_i \mathbf{J}_i}{T} \right) d\tau - \int \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right) d\tau \\
&= \oint \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i \cdot d\boldsymbol{\sigma} - \int \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right) d\tau.
\end{aligned} \tag{5}$$

与式 (5.1.6) 比较, 知熵流密度为

$$\mathbf{J}_S = - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i. \tag{6}$$

局域熵产生率为

$$\Theta = \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left( - \frac{\mu_i}{T} \right). \tag{7}$$

5.4 承前 5.3 题, 在粒子流密度与动力呈线性关系的情形下, 试就扩散过程证明最小熵产生定理.

解: 5.3 题式 (7) 已求得在多元系中扩散过程的局域熵产生率为

$$\Theta = - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T}. \tag{1}$$

系统的熵产生率为

$$P = - \sum_i \int \mathbf{J}_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} d\tau. \tag{2}$$

在粒子流密度与动力呈线性关系的情形下, 有

$$\mathbf{J}_i = L_i \left( - \nabla \frac{\mu_i}{T} \right), \tag{3}$$

所以, 有

$$P = \sum_i \int L_i \left( - \nabla \frac{\mu_i}{T} \right)^2 d\tau, \tag{4}$$

则

$$\begin{aligned}
\frac{dP}{dt} &= 2 \sum_i \int L_i \left( - \nabla \frac{\mu_i}{T} \right) \cdot \left( - \frac{1}{T} \nabla \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) d\tau \\
&= 2 \sum_i \int \mathbf{J}_i \cdot \left( - \frac{1}{T} \nabla \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) d\tau
\end{aligned}$$

$$= 2 \sum_i \int \nabla \cdot \left\{ \mathbf{J}_i \left( -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) \right\} d\tau + 2 \sum_i \int \left( \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_i \cdot d\tau. \quad (5)$$

上式第一项可化为边界上的面积分. 在边界条件下随时间变化的情形下, 此项为零. 在恒温恒压条件下, 有

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial t} = \sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \frac{\partial n_j}{\partial t},$$

再利用扩散过程的连续性方程 (习题 5.3 式 (3)), 可将式 (5) 表为

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{T} \int \sum_{i,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \frac{\partial n_j}{\partial t} \frac{\partial n_i}{\partial t} d\tau. \quad (6)$$

现在讨论式 (6) 中被积函数的符号. 由于系统中各小部分处在局域平衡, 在恒温恒压条件下, 局域吉布斯函数密度  $g$  应具有极小值, 即它的一级微分

$$\delta g = \sum_i \mu_i \delta n_i = 0,$$

二级微分

$$\delta^2 g = \sum_{i,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \delta n_i \delta n_j \geq 0, \quad (7)$$

其中用了式 (4.1.11).

应当注意,  $\mu_i$  作为  $T, p, n_1, \dots, n_k$  的函数, 是  $n_1, \dots, n_k$  的零次齐函数, 因此式 (6) 和式 (7) 中的  $\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}$  不是完全独立的, 要满足零次齐函数的条件 (习题

4.2)

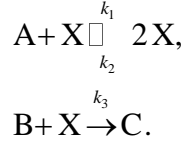
$$\sum_j n_j \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = 0. \quad (8)$$

比较式 (6) 和式 (7), 注意它们都同样满足式 (8), 知式 (6) 的被各函数不为负, 故有

$$\frac{dP}{dt} \leq 0. \quad (9)$$

这是多元系中扩散过程的最小熵产生定理.

5.5 系统中存在下述两个化学反应:



假设反应中不断供给反应物 A 和 B，使其浓度保持恒定，并不断将生成物 C 排除。因此，只有 X 的分子数密度  $n_X$  可以随时间变化。在扩散可以忽略的情形下， $n_X$  的变化率为

$$\frac{dn_X}{dt'} = k_1 n_A n_X - k_2 n_X^2 - k_3 n_B n_X.$$

引入变量

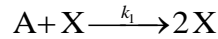
$$t = k_2 t', \quad a = \frac{k_1}{k_2} n_A, \quad b = \frac{k_3}{k_2} n_B, \quad X = n_X,$$

上述方程可以表为

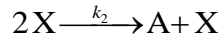
$$\frac{dX}{dt} = (a - b)X - X^2.$$

试求方程的定常解，并分析解的稳定性。

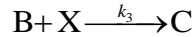
解：反应



的反应速率与  $k_1$ ， $n_A$  和  $n_X$  成正比，反应后增加一个 X 分子；反应



的反应速率与  $k_2$  和  $n_X^2$  成正比，反应后减少一个 X 分子。反应



的反应速率与  $k_3$ ， $n_B$  和  $n_X$  成正比，反应后减少一个 X 分子。在扩散可以忽略的情形下， $n_X$  的变化率为

$$\frac{dn_X}{dt} = k_1 n_A n_X - k_2 n_X^2 + k_3 n_B n_X. \quad (1)$$

引入变量

$$t = k_2 t', \quad a = \frac{k_1}{k_2} n_A, \quad b = \frac{k_3}{k_2} n_B, \quad X = n_X,$$

式 (1) 可以表为

$$\frac{dX}{dt} = (a - b)X - X^2. \quad (2)$$

方程 (2) 的定常解  $X_0$  满足  $\frac{dX_0}{dt} = 0$ ，即

$$X_0 [(a - b) - X_0] = 0. \quad (3)$$

方程 (3) 有两个解:

$$X_{01} = 0, \quad X_{02} = a - b. \quad (4)$$

下面用线性稳定性分析讨论这两个定常解的稳定性. 假设发生涨落, 解由  $X_0$  变为

$$X = X_0 + \Delta X. \quad (5)$$

将式 (5) 代入式 (2), 准确到  $\Delta X$  的一次项, 有

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Delta X &= (a - b) \Delta X - 2X_0 \Delta X \\ &= (a - b - 2X_0) \Delta X. \end{aligned} \quad (6)$$

设  $X = Ce^{\omega t}$ , 代入式 (6), 得

$$\omega = a - b - 2X_0. \quad (7)$$

(a) 对于定常解

$$X_{01} = 0,$$

有

$$\omega = a - b.$$

如果

$$a - b < 0,$$

有

$$\omega < 0,$$

则发生涨落  $\Delta X$  后,  $\Delta X$  会随时间衰减, 使  $X$  回到  $X_{01}$ . 所以定常解  $X_{01}$  是稳定的. 反之, 如果

$$a - b > 0,$$

则

$$\omega > 0,$$

涨落将随时间增长, 定常解  $X_{01}$  是不稳定的.

(b) 对于常解

$$X_{02} = a - b,$$

有

$$\omega = -a + b.$$

由于  $X_{02}$  是  $X$  分子的浓度,  $X_{02}$  应是正实数 ( $X_{02} = 0$  不必再考虑), 必有

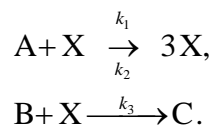
$$a > b,$$

因而

$$\omega < 0.$$

所以定常解  $X_{02}$  是稳定的.

5.6 系统中存在下述两个化学反应:



假设反应中不断供给反应物 A 和 B, 使其浓度保持恒定, 并不断将生成物 C 排除, 因此只有 X 的浓度  $n_X$  可以发生改变. 假设扩散可以忽略, 试写出  $n_X$  的变化率方程, 求方程的定常解, 并分析解的稳定性.

解: 与 5.5 题类似, 对于题设的化学反应, 组元 X 的变化率方程为

$$\frac{dn_X}{dt'} = 2k_1 n_A n_X - 2k_2 n_X^3 - k_3 n_B n_X. \quad (1)$$

令  $t = k_2 t'$ ,  $a = \frac{k_1}{k_2} n_A$ ,  $b = \frac{k_3}{k_2} n_B$ ,  $X = n_X$ , 可将式 (1) 表为

$$\frac{dX}{dt} = (2a - b)X - 2X^3 \quad (2)$$

式 (2) 的定常解  $X_0$  满足  $\frac{dX_0}{dt} = 0$ , 即

$$X_0(2a - b - 2X_0^2) = 0. \quad (3)$$

式 (3) 有两个解:

$$X_{01} = 0, \quad X_{02} = \sqrt{\frac{2a - b}{2}}. \quad (4)$$

现在用线性稳定性分析讨论这两个定常解的稳定性. 假设发生涨落, 解由  $X_0$  变为

$$X = X_0 + \Delta X, \quad (5)$$

代入式 (2), 保留  $\Delta X$  的线性项, 得

$$\frac{d}{dt} \Delta X = (2a - b) \Delta X - 6X_0^2 \Delta X. \quad (6)$$

令  $\Delta X = Ce^{\omega t}$ , 代入式 (6), 有

$$\omega = 2a - b - 6X_0^2. \quad (7)$$

(a) 对于定常解

$$X_{01} = 0,$$

有

$$\omega = 2a - b.$$

如果

$$2a - b > 0,$$

$X_{01}$  是不稳定的. 如果

$$2a - b < 0,$$

$X_{01}$  是稳定的.

(b) 对于定常解

$$X_{02} = \sqrt{\frac{2a - b}{2}},$$

注意  $X_{02}$  是  $X$  的浓度, 是正实数 ( $X_{02} = 0$  不必再考虑), 故只取 “+” 号, 且

$$2a - b > 0,$$

由式 (7) 知

$$\omega < 0.$$

因此定常解  $X_{02} = \sqrt{\frac{2a - b}{2}}$  是稳定的.

补充题 1 浸没在热源中的导线存在电流密度为  $J_e$  的真流电流. 已知欧姆定律  $J_e = \sigma E$  适用. 试求在此单纯的电导过程中的熵流密度和局域熵产生率.

解: 考虑导线的一个体积元. 体积元中电子的数密度  $n$  满足物质守恒定律

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot J_n = 0, \quad (1)$$

$J_n$  是电子流密度. 以  $-e$  表示电子的电荷, 电荷密度  $\rho = (-e)n$ , 电流密度  $J_e = (-e)J_n$ . 与式 (1) 相应的电荷守恒定律为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot J_e = 0. \quad (2)$$

体积元中内能密度  $u$  的变化满足能量守恒定律

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot J_u = 0, \quad (3)$$

$J_u$  是内能流密度, 它是热流密度  $J_q$  和电子流所携带的能流密度  $\mu J_n$  之和, 即

$$J_u = J_q + \mu J_n. \quad (4)$$

将式 (4) 代入式 (3), 有



$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q - \nabla \cdot (\mu \mathbf{J}_n). \quad (5)$$

根据热力学基本方程 (5.1.4)，局域熵密度的增加率为

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial n}{\partial t}. \quad (6)$$

将式 (1) 和式 (5) 代入式 (6)，有

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= -\frac{1}{T} (\nabla \cdot \mathbf{J}_q) - \frac{1}{T} \nabla \cdot (\mu \mathbf{J}_n) + \frac{\mu}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_n \\ &= -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{J}_q}{T} \right) + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{\mathbf{J}_n \cdot \nabla \mu}{T}. \end{aligned} \quad (7)$$

在导体性质均匀和温度均匀的情形下，有

$$\nabla \frac{1}{T} = 0,$$

$$\nabla \mu = \nabla \mu_e = -e \nabla V,$$

$V$  是电势，所以

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{J}_q}{T} \right) - \frac{\mathbf{J}_e \cdot \nabla V}{T} \\ &= -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{J}_q}{T} \right) + \frac{\sigma E^2}{T}, \end{aligned} \quad (8)$$

最后一步用了欧姆定律.

将式 (8) 对系统 (导线) 积分，得系统的熵增加率为

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -\int \nabla \cdot \frac{\mathbf{J}_q}{T} d\tau + \int \frac{\sigma E^2}{T} d\tau \\ &= -\oint \frac{\mathbf{J}_q}{T} \cdot d\sigma + \int \frac{\sigma E^2}{T} d\tau, \end{aligned} \quad (9)$$

最后一步利用高斯定理将右方第一项换为面积分. 由此可知，焦耳热效应导致的局域熵产生率为

$$\Theta = \frac{\sigma E^2}{T}. \quad (10)$$

熵流密度为

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q}{T}. \quad (11)$$

热量和熵都从导线流入热源. 如果焦耳效应产生的热量能及时从导线流出，

则

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_q = \sigma E^2.$$

由式 (9) 知, 熵增加率为零, 系统处在定常状态.

补充题 2 承上题, 在电流密度与动力呈线性关系的情形下, 试就单纯的电导过程证明最小熵产生定理.

解: 上题式 (8) 已证明, 在单纯的电导过程中, 局域熵产生率为

$$\Theta = -\frac{\mathbf{J}_e \cdot \nabla V}{T}. \quad (1)$$

在电流密度  $\mathbf{J}_e$  与动力  $-\frac{\nabla V}{T}$  呈线性关系的情形下, 有

$$\mathbf{J}_e = L \left( -\frac{\nabla V}{T} \right), \quad (2)$$

$L$  是动理系数. 系统的熵产生率为

$$p = \int \Theta d\tau = \int \mathbf{J}_e \cdot \left( -\frac{\nabla V}{T} \right) d\tau. \quad (3)$$

熵产生率的变化率为

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= 2 \int L \left( -\frac{\nabla V}{T} \right) \left( -\frac{1}{T} \nabla \frac{\partial V}{\partial t} \right) d\tau \\ &= -\frac{2}{T} \int \mathbf{J}_e \cdot \nabla \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right) d\tau \\ &= -\frac{2}{T} \int \nabla \cdot \left( \mathbf{J}_e \frac{\partial V}{\partial t} \right) d\tau + \frac{2}{T} \int \frac{\partial V}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{J}_e d\tau \\ &= -\frac{2}{T} \oint \frac{\partial V}{\partial t} \mathbf{J}_e \cdot d\sigma + \frac{2}{T} \int \frac{\partial V}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{J}_e d\tau. \end{aligned} \quad (4)$$

式 (4) 右方第一项在系统 (导线) 表面上求面积分. 假设电源电压没有涨落, 在导线与电源的接头上,  $\frac{\partial V}{\partial t} = 0$ ; 电流不从导线的其余表面漏出,  $\mathbf{J}_e \cdot d\sigma = 0$ . 因此

此式 (4) 的面积分为零, 有

$$\frac{dp}{dt} = \frac{2}{T} \int \frac{\partial V}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{J}_e d\tau = -\frac{2}{T} \int \frac{\partial V}{\partial t} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau. \quad (5)$$

第二步利用了电荷守恒定律习题 5.3 式 (2).

虽然电源电压是稳定的, 导线内的涨落可能使其中的电势发生改变:

$$V(x, t) = V(x) + \nabla V(x, t),$$

$\nabla V(x,t)$ 是涨落电势，相应的涨落电荷密度为 $\nabla\rho(x,t)$ . 在电磁效应可以忽略的情形下，二者满足泊松方程

$$\nabla^2 \Delta V(x,t) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \Delta \rho(x,t), \quad (6)$$

$\varepsilon_0$ 是真空介电常量. 将式(6)求对时间 $t$ 的偏导数，注意

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Delta V(x,t) &= \frac{\partial V}{\partial t}, \\ \frac{\partial}{\partial t} \Delta \rho(x,t) &= \frac{\partial \rho}{\partial t}, \end{aligned}$$

代入式(5)可得

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2\varepsilon_0}{T} \int \frac{\partial V}{\partial t} \nabla^2 \frac{\partial V}{\partial t} d\tau. \quad (7)$$

根据格林公式

$$\int (\phi \nabla^2 \psi + \nabla \phi \cdot \nabla \psi) d\tau = \oint \phi \frac{\partial \psi}{\partial n} \cdot d\sigma$$

令其中的 $\phi = \psi = \frac{\partial V}{\partial t}$ ，即有

$$\int \frac{\partial V}{\partial t} \nabla^2 \frac{\partial V}{\partial t} d\tau = - \int \left( \nabla \frac{\partial V}{\partial t} \right)^2 d\tau + \oint \frac{\partial V}{\partial t} \frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial V}{\partial t} \cdot d\sigma. \quad (8)$$

与式(4)中面积分等于零相类似，上式中的面积分也等于零，所以有

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{2\varepsilon_0}{T} \int \left( \nabla \frac{\partial V}{\partial t} \right)^2 d\tau. \quad (9)$$

上式意味着，如果导线内部发生涨落使 $\nabla \frac{\partial V}{\partial t} \neq 0$ ，导线中存在的线性电导过程将使系统的熵产生率减小，直到熵产生率达到极小为止，这是单纯电导过程的最小熵产生定理.

## 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 $\varepsilon$ 到 $\varepsilon+d\varepsilon$ 的能量范围内，三维自由粒子的量子态数为

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

解：式(6.2.13)给出，在体积 $V=L^3$ 内，在 $p_x$ 到 $p_x+dp_x$ ， $p_y$ 到 $p_y+dp_y$ ， $p_x$ 到 $p_x+dp_x$ 的动量范围内，自由粒子可能的量子态数为

$$\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z. \quad (1)$$

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

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

上式可以理解为将  $\mu$  空间体积元  $4\pi V p^2 dp$ （体积  $V$ ，动量球壳  $4\pi p^2 dp$ ）除以相格大小  $h^3$  而得到的状态数。

自由粒子的能量动量关系为

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

因此

$$p = \sqrt{2m\varepsilon},$$

$$p dp = m d\varepsilon.$$

将上式代入式 (2)，即得在体积  $V$  内，在  $\varepsilon$  到  $\varepsilon+d\varepsilon$  的能量范围内，三维自由粒子的量子态数为

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

6.2 试证明，对于一维自由粒子，在长度  $L$  内，在  $\varepsilon$  到  $\varepsilon+d\varepsilon$  的能量范围内，量子态数为

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2L}{h} \left( \frac{m}{2\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon.$$

解：根据式 (6.2.14)，一维自由粒子在  $\mu$  空间体积元  $dx dp_x$  内可能的量子态数为

$$\frac{dx dp_x}{h}.$$

在长度  $L$  内，动量大小在  $p$  到  $p+dp$  范围内（注意动量可以有正负两个可能的方向）的量子态数为

$$\frac{2L}{h} dp. \quad (1)$$

将能量动量关系

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

代入，即得

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2L}{h} \left( \frac{m}{2\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \quad (2)$$

6.3 试证明，对于二维的自由粒子，在面积  $L^2$  内，在  $\varepsilon$  到  $\varepsilon + d\varepsilon$  的能量范围内，量子态数为

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

解：根据式 (6.2.14)，二维自由粒子在  $\mu$  空间体积元  $dx dy dp_x dp_y$  内的量子态数为

$$\frac{1}{h^2} dx dy dp_x dp_y. \quad (1)$$

用二维动量空间的极坐标  $p, \theta$  描述粒子的动量， $p, \theta$  与  $p_x, p_y$  的关系为

$$\begin{aligned} p_x &= p \cos \theta, \\ p_y &= p \sin \theta. \end{aligned}$$

用极坐标描述时，二维动量空间的体积元为

$$p dp d\theta.$$

在面积  $L^2$  内，动量大小在  $p$  到  $p + dp$  范围内，动量方向在  $\theta$  到  $\theta + d\theta$  范围内，二维自由粒子可能的状态数为

$$\frac{L^2 p dp d\theta}{h^2}. \quad (2)$$

对  $d\theta$  积分，从 0 积分到  $2\pi$ ，有

$$\int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi.$$

可得在面积  $L^2$  内，动量大小在  $p$  到  $p + dp$  范围内（动量方向任意），二维自由粒子可能的状态数为

$$\frac{2\pi L^2}{h^2} p dp. \quad (3)$$

将能量动量关系

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

代入，即有

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi L^2}{h^2} m d\varepsilon. \quad (4)$$

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  $\varepsilon$  到的能量范围内三维粒子的量子态数.

解: 式 (6.2.16) 已给出在体积  $V$  内，动量大小在  $p$  到  $p+dp$  范围内三维自由粒子可能的状态数为

$$\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp. \quad (1)$$

将极端相对论粒子的能量动量关系

$$\varepsilon = cp$$

代入，可得在体积  $V$  内，在  $\varepsilon$  到  $\varepsilon+d\varepsilon$  的能量范围内，极端相对论粒子的量子态数为

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V}{(ch)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon. \quad (2)$$

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

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

和

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

其中  $\varepsilon_l$  和  $\varepsilon'_l$  是两种粒子的能级， $\omega_l$  和  $\omega'_l$  是能级的简并度.

解: 当系统含有两种粒子，其粒子数分别为  $N$  和  $N'$ ，总能量为  $E$ ，体积为  $V$  时，两种粒子的分布  $\{a_l\}$  和  $\{a'_l\}$  必须满足条件

$$\begin{aligned} \sum_l a_l &= N, \quad \sum_l a'_l = N', \\ \sum_l \varepsilon_l a_l + \sum_l \varepsilon'_l a'_l &= E \end{aligned} \quad (1)$$

才有可能实现.

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, 两种粒子分别处在分布  $\{a_i\}$  和  $\{a'_i\}$  时各自的微观状态数为

$$\begin{aligned}\Omega &= \frac{N!}{\prod_i a_i!} \prod_i \omega_i^{a_i}, \\ \Omega' &= \frac{N'!}{\prod_i a'_i!} \prod_i \omega_i'^{a'_i}.\end{aligned}\quad (2)$$

系统的微观状态数  $\Omega^{(0)}$  为

$$\Omega^{(0)} = \Omega \cdot \Omega'. \quad (3)$$

平衡状态下系统的最概然分布是在满足式 (1) 的条件下使  $\Omega^{(0)}$  或  $\ln \Omega^{(0)}$  为极大的分布. 利用斯特令公式, 由式 (3) 可得

$$\begin{aligned}\ln \Omega^{(0)} &= \ln(\Omega \cdot \Omega') \\ &= N \ln N - \sum_i a_i \ln a_i + \sum_i a_i \ln \omega_i + N' \ln N' - \sum_i a'_i \ln a'_i + \sum_i a'_i \ln \omega'_i,\end{aligned}$$

为求使  $\ln \Omega^{(0)}$  为极大的分布, 令  $a_i$  和  $a'_i$  各有  $\delta a_i$  和  $\delta a'_i$  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  $\{a_i\}$  和  $\{a'_i\}$  必使

$$\delta \ln \Omega^{(0)} = 0,$$

即

$$\delta \ln \Omega^{(0)} = -\sum_i \ln \left( \frac{a_i}{\omega_i} \right) \delta a_i - \sum_i \ln \left( \frac{a'_i}{\omega'_i} \right) \delta a'_i = 0.$$

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

$$\delta N = \sum_i \delta a_i = 0,$$

$$\delta N' = \sum_i \delta a'_i = 0,$$

$$\delta E = \sum_i \varepsilon_i \delta a_i + \sum_i \varepsilon'_i \delta a'_i = 0.$$

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

$$\begin{aligned}& \delta \ln \Omega^{(0)} - \alpha \delta N - \alpha' \delta N' - \beta \delta E \\ &= -\sum_i \left( \ln \frac{a_i}{\omega_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) \delta a_i - \sum_i \left( \ln \frac{a'_i}{\omega'_i} + \alpha' + \beta \varepsilon'_i \right) \delta a'_i \\ &= 0.\end{aligned}$$

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

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

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

即

$$\begin{aligned} a_l &= \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \\ a'_l &= \omega'_l e^{-\alpha' - \beta \varepsilon'_l}. \end{aligned} \quad (4)$$

拉氏乘子  $\alpha$ ,  $\alpha'$  和  $\beta$  由条件 (1) 确定. 式 (4) 表明, 两种粒子各自遵从玻耳兹曼分布. 两个分布的  $\alpha$  和  $\alpha'$  可以不同, 但有共同的  $\beta$ . 原因在于我们开始就假设两种粒子的粒子数  $N, N'$  和能量  $E$  具有确定值, 这意味着在相互作用中两种粒子可以交换能量, 但不会相互转化. 从上述结果还可以看出, 由两个弱相互作用的子系统构成的系统达到平衡时, 两个子系统有相同的  $\beta$ .

6.6 同上题, 如果粒子是玻色子或费米子, 结果如何?

解: 当系统含有  $N$  个玻色子,  $N'$  个费米子, 总能量为  $E$ , 体积为  $V$  时, 粒子的分布  $\{a_l\}$  和  $\{a'_l\}$  必须满足条件

$$\begin{aligned} \sum_l a_l &= N, \\ \sum_l a'_l &= N', \\ \sum_l \varepsilon_l a_l + \sum_l \varepsilon'_l a'_l &= E \end{aligned} \quad (1)$$

才有可能实现.

玻色子处在分布  $\{a_l\}$ , 费米子处在分布  $\{a'_l\}$  时, 其微观状态数分别为

$$\begin{aligned} \Omega &= \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}, \\ \Omega' &= \prod_l \frac{\omega'_l}{a'_l! (\omega'_l - a'_l)!}. \end{aligned}$$

系统的微观状态数  $\Omega^{(0)}$  为

$$\Omega^{(0)} = \Omega \cdot \Omega'. \quad (3)$$

平衡状态下系统的最概然分布是在满足式 (1) 条件下使  $\Omega^{(0)}$  或  $\ln \Omega^{(0)}$  为极大的分布. 将式 (2) 和式 (3) 取对数, 利用斯特令公式可得



$$\ln \Omega^{(0)} = \sum_l \left[ (\omega_l + a_l) \ln (\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l \right] + \sum_l \left[ \omega'_l \ln \omega'_l - a'_l \ln a'_l - (\omega'_l - a'_l) \ln (\omega'_l - a'_l) \right].$$

令各  $a_l$  和  $a'_l$  有  $\delta a_l$  和  $\delta a'_l$  的变化,  $\ln \Omega^{(0)}$  将因而有  $\delta \ln \Omega^{(0)}$  的变化, 使用权  $\ln \Omega^{(0)}$  为极大的分布  $\{a_l\}$  和  $\{a'_l\}$  必使

$$\delta \ln \Omega^{(0)} = 0,$$

即

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

但这此致  $\delta a_l$  和  $\delta a'_l$  不完全是独立的, 它们必须满足条件

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0,$$

$$\delta N' = \sum_l \delta a'_l = 0,$$

$$\delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l + \sum_l \varepsilon'_l \delta a'_l = 0.$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l &= 0, \\ \ln \frac{\omega'_l - a'_l}{a'_l} - \alpha' - \beta \varepsilon'_l &= 0, \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} a_l &= \frac{\omega_l}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} - 1}, \\ a'_l &= \frac{\omega'_l}{e^{-\alpha' - \beta \varepsilon'_l} + 1}. \end{aligned} \tag{4}$$

拉氏乘子  $\alpha$ ,  $\alpha'$  和  $\beta$  由条件 (1) 确定. 式 (4) 表明, 两种粒子分别遵从玻色

分布和费米分布，其中 $\alpha$ 和 $\alpha'$ 不同，但 $\beta$ 相等.

## 第七章 玻耳兹曼统计

7.1 试根据公式 $p = -\sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}$ 证明，对于非相对论粒子

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left( \frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots),$$

有

$$p = \frac{2U}{3V}.$$

上述结论对于玻耳兹曼分布、玻色分布和费米分布都成立.

解：处在边长为 $L$ 的立方体中，非相对论粒子的能量本征值为

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{1}{2m} \left( \frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1)$$

为书写简便起见，我们将上式简记为

$$\varepsilon_l = aV^{\frac{2}{3}}, \quad (2)$$

其中 $V = L^3$ 是系统的体积，常量 $a = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ ，并以单一指标 $l$ 代表

$n_x, n_y, n_z$ 三个量子数.

由式(2)可得

$$\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = -\frac{2}{3} aV^{-\frac{5}{3}} = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_l}{V}. \quad (3)$$

代入压强公式，有

$$p = -\sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = \frac{2}{3V} \sum_l a_l \varepsilon_l = \frac{2U}{3V}, \quad (4)$$

式中 $U = \sum_l a_l \varepsilon_l$ 是系统的内能.

上述证明示涉及分布 $\{a_l\}$ 的具体表达式，因此式(4)对玻耳兹曼分布、玻色分布和费米分布都成立.

前面我们利用粒子能量本征值对体积 $V$ 的依赖关系直接求得了系统的压强与内能的关系. 式(4)也可以用其他方法证明. 例如，按照统计物理的一

般程序，在求得玻耳兹曼系统的配分函数或玻色（费米）系统的巨配分函数后，根据热力学量的统计表达式可以求得系统的压强和内能，比较二者也可证明式（4）。见式（7.2.5）和式（7.5.5）及王竹溪《统计物理学导论》§6.2 式（8）和§6.5 式（8）。将位力定理用于理想气体也可直接证明式（4），见第九章补充题 2 式（6）。

需要强调，式（4）只适用于粒子仅有平衡运动的情形。如果粒子还有其他的自由度，式（4）中的  $U$  仅指平动内能。

7.2 试根据公式  $p = -\sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}$  证明，对于相对论粒子

$$\varepsilon = cp = c \frac{2\pi\hbar}{L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots),$$

有

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V}.$$

上述结论对于玻耳兹曼分布、玻色分布和费米分布都成立。

解：处在边长为  $L$  的立方体中，极端相对论粒子的能量本征值为

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = c \frac{2\pi\hbar}{L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (1)$$

用指标  $l$  表示量子数  $n_x, n_y, n_z$ ,  $V$  表示系统的体积， $V = L^3$ ，可将上式简记为

$$\varepsilon_l = aV^{-\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

其中

$$a = 2\pi\hbar c (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{\frac{1}{2}}.$$

由此可得

$$\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = -\frac{1}{3} aV^{-\frac{4}{3}} = -\frac{1}{3} \frac{\varepsilon_l}{V}. \quad (3)$$

代入压强公式，得

$$p = -\sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = \frac{1}{3V} \sum_l a_l \varepsilon_l = \frac{U}{3V}. \quad (4)$$

本题与 7.1 题结果的差异来自能量本征值与体积  $V$  函数关系的不同。

式（4）对玻耳兹曼分布、玻色分布和费米分布都适用。

7.3 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 $\varepsilon_l$ 或 $\varepsilon_l^*$ . 以 $\Delta$ 表示二者之差,  $\Delta = \varepsilon_l^* - \varepsilon_l$ . 试证明相应配分函数存在以下关系 $Z_1^* = e^{-\beta\Delta} Z_1$ , 并讨论由配分函数 $Z_1$ 和 $Z_1^*$ 求得的热力学函数有何差别.

解: 当选择不同的能量零点时, 粒子能级的能量可以取为 $\varepsilon_l$ 或 $\varepsilon_l^* = \varepsilon_l + \Delta$ . 显然能级的简并度不受能量零点选择的影响. 相应的配分函数分别为

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} Z_1^* &= \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l^*} \\ &= e^{-\beta\Delta} \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \\ &= e^{-\beta\Delta} Z_1, \end{aligned} \quad (2)$$

故

$$\ln Z_1^* = \ln Z_1 - \beta\Delta. \quad (3)$$

根据内能、压强和熵的统计表达式 (7.1.4), (7.1.7) 和 (7.1.13), 容易证明

$$U^* = U + N\Delta, \quad (4)$$

$$p^* = p, \quad (5)$$

$$S^* = S, \quad (6)$$

式中 $N$ 是系统的粒子数. 能量零点相差为 $\Delta$ 时, 内能相差 $N\Delta$ 是显然的. 式(5)和式(6)表明, 压强和熵不因能量零点的选择而异. 其他热力学函数请读者自行考虑.

值得注意的是, 由式 (7.1.3) 知

$$\alpha^* = \alpha - \beta\Delta,$$

所以

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

与

$$a_l^* = \omega_l e^{-\alpha^* - \beta\varepsilon_l^*}$$

是相同的. 粒子数的最概然分布不因能量零点的选择而异. 在分析实际问题时可以视方便选择能量的零点.

7.4 试证明, 对于遵从玻耳兹曼分布的定域系统, 熵函数可以表示为

$$S = -Nk \sum_s P_s \ln P_s,$$

式中  $P_s$  是粒子处在量子态  $s$  的概率,

$$P_s = \frac{e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_s}}{Z_1},$$

$\sum_s$  是对粒子的所有量子态求和.

对于满足经典极限条件的非定域系统, 熵的表达式有何不同?

解: 根据式 (6.6.9), 处在能量为  $\epsilon_s$  的量子态  $s$  上的平均粒子数为

$$f_s = e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}. \quad (1)$$

以  $N$  表示系统的粒子数, 粒子处在量子态  $s$  上的概率为

$$P_s = \frac{e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_s}}{Z_1}. \quad (2)$$

显然,  $P_s$  满足归一化条件

$$\sum_s P_s = 1, \quad (3)$$

式中  $\sum_s$  是对粒子的所有可能的量子态求和. 粒子的平均能量可以表示为

$$E = \sum_s P_s \epsilon_s. \quad (4)$$

根据式 (7.1.13), 定域系统的熵为

$$\begin{aligned} S &= Nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) \\ &= Nk \left( \ln Z_1 + \beta \bar{\epsilon} \right) \\ &= Nk \sum_s P_s (\ln Z_1 + \beta \epsilon_s) \\ &= -Nk \sum_s P_s \ln P_s. \end{aligned} \quad (5)$$

最后一步用了式 (2), 即

$$\ln P_s = -\ln Z_1 - \beta \epsilon_s. \quad (6)$$

式 (5) 的熵表达式是颇具启发性的. 熵是广延量, 具有相加性. 式 (5) 意味着一个粒子的熵等于  $-k \sum_s P_s \ln P_s$ . 它取决于粒子处在各个可能状态的概率

$P_s$ . 如果粒子肯定处在某个状态  $r$ , 即  $P_s = \delta_{sr}$ , 粒子的熵等于零. 反之, 当粒子可能处在多个微观状态时, 粒子的熵大于零. 这与熵是无序度的量度的理解自然是一致的. 如果换一个角度考虑, 粒子的状态完全确定意味着我们对它有完全的信息, 粒子以一定的概率处在各个可能的微观状态意味着我们对

它缺乏完全的信息. 所以, 也可以将熵理解为信息缺乏的量度. 第九章补充题 5 还将证明, 在正则系综理论中熵也有类似的表达式. 沙农 (Shannon) 在更普遍的意义上引进了信息熵的概念, 成为通信理论的出发点. 甄尼斯 (Jaynes) 提出将熵当作统计力学的基本假设, 请参看第九章补充题 5.

对于满足经典极限条件的非定域系统, 式 (7.1.13') 给出

$$S = Nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) - k \ln N!,$$

上式可表为

$$S = -Nk \sum_s P_s \ln P_s + S_0, \quad (7)$$

其中

$$S_0 = -k \ln N! = -Nk (\ln N - 1).$$

因为

$$f_s = NP_s,$$

将式 (7) 用  $f_s$  表出, 并注意

$$\sum_s f_s = N,$$

可得

$$S = -k \sum_s f_s \ln f_s + Nk. \quad (8)$$

这是满足玻耳兹曼分布的非定域系统的熵的一个表达式. 请与习题 8.2 的结果比较.

7.5 因体含有 A, B 两种原子. 试证明由于原子在晶体格点的随机分布引起的混合熵为

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

其中  $N$  是总原子数,  $x$  是 A 原子的百分比,  $1-x$  是 B 原子的百分比. 注意  $x < 1$ , 上式给出的熵为正值.

解: 玻耳兹曼关系给出物质系统某个宏观状态的熵与相应微观状态数  $\Omega$  的关系:

$$S = k \ln \Omega. \quad (1)$$

对于单一化学成分的固体（含某种元素或严格配比的化合物）， $\Omega$  来自晶格振动导致的各种微观状态。对于含有 A, B 两种原子的固体，则还存在由于两种原子在晶体格点上的随机分布所导致的  $\Omega$ 。如果近似认为原子在格点的随机分布与晶格振动没有相互影响，则

$$\Omega = \Omega_{\text{振动}} \cdot \Omega_{\text{混合}},$$

于是

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega_{\text{振动}} + k \ln \Omega_{\text{混合}} \\ &= S_{\text{振动}} + S_{\text{混合}}. \end{aligned} \quad (2)$$

本题要计算  $S_{\text{混合}}$ 。

以  $N$  表示固体所含的总原子数（等于晶体的格点数）， $x$  表示 A 原子的百分比， $1-x$  表示 B 原子的百分比，则 A, B 的原子数分别为  $Nx$  和  $N(1-x)$ 。由于 A, B 原子在格点上的随机分布引起的微观状态数为

$$\Omega_{\text{混合}} = \frac{N!}{(Nx)! [N(1-x)]!}, \quad (3)$$

则

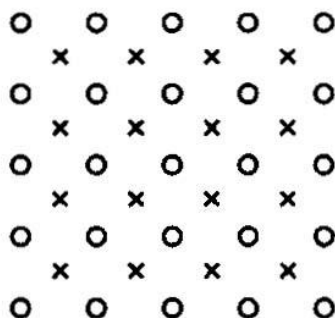
$$\begin{aligned} S_{\text{混合}} &= k \ln \Omega_{\text{混合}} \\ &= k \ln \frac{N!}{(Nx)! [N(1-x)]!}. \end{aligned}$$

利用斯特令公式，可将上式简化为

$$S_{\text{混合}} = -Nk [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]. \quad (4)$$

由于  $x < 1$ ，上式给出的混合熵是正的。

7.6 晶体含有  $N$  个原子。原子在晶体中的正常位置如图中的“O”所示。当原子离开正常位置而占据图中的“×”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弗伦克尔（Frenkel）缺陷。



(a) 假设正常位置和填隙位置都是  $N$ ，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

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

(b) 设原子在填隙位置和正常位置的能量差为  $u$ 。试由自由能  $F = nu - TS$  为极小证明，温度为  $T$  时，缺位和填隙原子数为

$$n \approx Ne^{-\frac{u}{2kT}} \quad (\text{设 } n \ll N).$$

解：固体中原子的相互作用使固体形成规则的晶格结构。晶格的格点是原子的平衡位置。当所有原子都处在其平衡位置时，固体的能量最低。绝对零度下物质将尽可能处在其能量最低的状态。由于量子效应，绝对零度下原子并非静止在格点上而是围绕格点作零点振动。温度升高时，一方面晶格振动会随温度升高而变得剧烈；另一方面有的原子会离开其正常的格点位置占据填隙位置，有的原子离开正常的格点位置占据晶体表面的格点位置而形成新的一层，使固体出现缺陷，前者称为弗伦克尔缺陷，后者称为肖脱基 (Shottky) 缺陷。本题讨论弗伦克尔缺陷，肖脱基缺陷将在 7.7 题讨论。

(a) 设晶体含有  $N$  个原子，晶格中正常的格点位置亦为  $N$ 。当  $N \gg 1$  时可以考虑填隙位置与正常位置数目相同。当固体的  $N$  个正常位置出现  $n$  个缺位时，由于缺位位置的不同，可以有  $\frac{N!}{n!(N-n)!}$  个微观状态。同样，由于填隙位置的不同，也可以有  $\frac{N!}{n!(N-n)!}$  个微观状态。因此当固体中出现  $n$  个缺位和  $n$  个填隙原子时，可能的微观状态数为

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad (1)$$

形成弗伦克尔缺陷导致的熵为

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \\ &= 2k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}. \end{aligned} \quad (2)$$

(b) 以  $u$  表示原子处在填隙位置与正常位置的能量差。形成  $n$  个缺位和填隙原子后，固体内能的增加为



$$U = nu. \quad (3)$$

自由能的改变为

$$\begin{aligned} F &= nu - TS \\ &= nu - 2kT \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \\ &= nu - 2kT [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)]. \end{aligned} \quad (4)$$

假设形成缺陷后固体的体积不变, 温度为  $T$  时平衡态的自由能为极小要求

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0.$$

由式 (4) 得

$$\frac{\partial F}{\partial n} = u - 2kT \ln \frac{N-n}{n} = 0,$$

即

$$\ln \frac{N-n}{n} = \frac{u}{2kT},$$

由于  $n \ll N$ , 上式可以近似为

$$n \approx Ne^{-\frac{u}{2kT}}. \quad (5)$$

实际固体中  $u$  的典型值约为  $1\text{eV}$ , 在  $300\text{K}$  时, 有

$$\frac{n}{N} \approx e^{-20} = 10^{-8.7}.$$

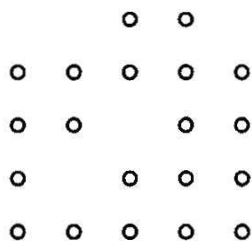
高温下比值会增大.

上述讨论中假设形成缺陷时固体的体积不变. 在这假设下应用了自由能判据,  $u$  也成为与温度无关的常量. 讨论中也忽略了形成缺陷与晶格振动的相互影响. 这些假设都是近似成立的.

7.7 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, 晶体将出现如图所示的缺陷, 称为肖脱基缺陷. 以  $N$  表示晶体中的原子数,  $n$  表示晶体中的缺陷数. 如果忽略晶体体积的变化, 试用自由能为极小的条件证明, 温度为  $T$  时, 有

$$n \approx Ne^{-\frac{W}{kT}} \quad (\text{设 } n \ll N)$$

其中  $W$  为原子在表面位置与正常位置的能量差.



解：当  $n$  个原子由内部的正常位置转移到表面的正常位置后，在原有的  $N$  个正常位置中就有  $n$  个缺位。由于缺位位置的不同，可以有

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1)$$

个微观状态。所以形成  $n$  个肖脱基缺陷后固体的熵增为

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \\ &= k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \\ &= k [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)]. \end{aligned} \quad (2)$$

原子处在内部较之处在表面受到更多近邻原子的作用，因而具有较低的能量。以  $W$  表示原子在表面位置与正常位置的能量差。当形成  $n$  个肖脱基缺位后内能的增加为

$$U = nW. \quad (3)$$

自由能的改变为

$$\begin{aligned} F &= nW - TS \\ &= nW - kT \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \\ &= nu - kT [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)]. \end{aligned} \quad (4)$$

忽略固体体积的变化，温度为  $T$  时平衡态自由能最小要求

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0.$$

由式 (4) 得

$$\frac{\partial F}{\partial n} = W - kT \ln \frac{N-n}{n} = 0,$$

即

$$\ln \frac{N-n}{n} = \frac{W}{2kT},$$

由于  $n \ll N$ ，上式可以近似为

$$n \approx Ne^{-\frac{W}{2kT}}. \quad (5)$$

$W$  的典型值约为  $1\text{eV}$ ，在  $T=300\text{K}$  时，有

$$\frac{n}{N} \approx e^{-40} = 10^{-17}.$$

$n$  的数值随温度升高而增大.

讨论中得到式 (4) 时所作的近似与 7.6 题的近似相仿.

7.8 稀薄气体由某种原子组成. 原子两个能级能量之差为

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \hbar\omega_0.$$

当原子从高能级  $\varepsilon_2$  跃迁到低能级  $\varepsilon_1$  时将伴随着光的发射. 由于气体中原子的速度分布和多普勒 (Doppler) 效应, 光谱仪观察到的不是单一频率  $\omega_0$  的谱线, 而是频率的一个分布, 称为谱线的多普勒增宽. 试求温度为  $T$  时谱线多普勒增宽的表达式.

解: 我们首先根据在原子跃迁发射光子过程中动量和能量的守恒关系导出多普勒效应.

为明确起见, 假设光谱仪接受沿  $z$  轴传播的光, 原子的质量为  $m$ , 初态处在能级  $\varepsilon_2$ , 速度为  $v_2$ , 发射能量为  $\hbar\omega$ , 动量为  $\hbar k$  (平行于  $z$  轴) 的光子后跃迁到能级  $\varepsilon_1$ , 速度变为  $v_1$ . 动量守恒和能量守恒要求

$$mv_1 + \hbar k = mv_2, \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + \hbar\omega = \varepsilon_2 + \frac{1}{2}mv_2^2. \quad (2)$$

将式 (1) 平方并除以  $2m$ , 得

$$\frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hbar v_1 \cdot k = \frac{1}{2}mv_2^2,$$

代入式 (2), 注意  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \hbar\omega_0$ . 即有

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega - \hbar v_1 \cdot k - \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

或

$$\omega_0 = \omega - \frac{v_{1z}\omega}{c} - \frac{\hbar\omega^2}{2mc^2}. \quad (3)$$

式 (3) 右方后两项的大小估计如下: 考虑

$$\begin{aligned}m &= 10^{-26} \text{ kg}, \\v_{1z} &= 3 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, \\\omega &= 10^{15} \text{ s}^{-1},\end{aligned}$$

即有

$$\begin{aligned}\frac{v_{1z}}{c} &= 10^{-6}, \\\frac{\hbar\omega}{2mc^2} &= 10^{-9}.\end{aligned}$$

因此右方第三项完全可以忽略，且  $\omega$  与  $\omega_0$  的差别很小。将式 (3) 改写为

$$\begin{aligned}\omega &= \frac{\omega_0}{1 - \frac{v_{1z}}{c}} \\&\approx \omega_0 \left( 1 + \frac{v_{1z}}{c} \right).\end{aligned}\tag{4}$$

式 (4) 给出多普勒频移。多普勒频移通常表达为：当原子以速度  $v$  面对观察者运动时，观察者看到的光频是

$$\omega = \omega_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \right),$$

其中  $\omega_0$  是静止原子发出的光的频率。

根据式 (7.3.7)，温度为  $T$  时，气体中原子速度的  $z$  分量  $v_z$  到  $v_z + dv_z$  之间的概率与下式成正比：

$$e^{-\frac{m}{2kT}v_z^2} dv_z.\tag{5}$$

将式 (4) 代入上式可以得到光的频率分布

$$e^{-\frac{m}{2kT} \frac{c^2(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0^2}} \frac{c}{\omega_0} d\omega.\tag{6}$$

这是以  $\omega_0$  为中心的高斯 (Gaussian) 型分布。可以将式 (6) 表示为高斯型分布的标准形式：

$$F(\omega) = \frac{1}{(2\pi\delta^2)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\delta^2}},\tag{7}$$

其中  $\delta = \omega_0 \left( \frac{kT}{mc^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ 。函数  $F(\omega)$  满足归一化条件

$$\int F(\omega) d\omega = 1. \quad (8)$$

式(7)可以从实验加以验证. 这是实验上验证麦氏速度分布的方法之一.

7.9 气体以恒定速度沿  $z$  方向作整体运动. 试证明: 在平衡状态下分子动量的最概然分布为

$$e^{-\alpha - \frac{\beta}{2m} [p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0)^2]} \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3}.$$

解: 气体是非定域系统, 由于满足经典极限条件而遵从玻耳兹曼分布. 与分布  $\{a_l\}$  相应的气体的微观状态数为

$$\Omega = \frac{\prod_l \omega_l^{a_l}}{\prod_l a_l!}, \quad (1)$$

其对数为

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l \ln a_l! \\ &= \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l (\ln a_l - 1). \end{aligned} \quad (2)$$

在气体沿  $z$  方向作整体运动的情形下, 分布必须满足下述条件:

$$\begin{aligned} \sum_l a_l &= N, \\ \sum_l a_l \varepsilon_l &= E, \\ \sum_l a_l p_{lz} &= p_z, \end{aligned} \quad (3)$$

其中  $p_z$  是气体在  $z$  方向的总动量,  $p_{lz}$  是处在能级  $l$  的分子所具有的  $z$  方向动量.

气体分子的最概然分布是在限制条件(3)下, 使  $\ln \Omega$  为极大的分布. 令各  $a_l$  有  $\delta a_l$  的变化,  $\ln \Omega$  将因而有变化

$$\delta \ln \Omega = - \sum_l \ln \frac{a_l}{\omega_l} \delta a_l,$$

限制条件(3)要求

$$\begin{aligned} \delta N &= \sum_l \delta a_l = 0, \\ \delta E &= \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0, \\ \delta p_z &= \sum_l p_{lz} \delta a_l = 0. \end{aligned}$$

用拉氏乘子  $\alpha_l$ ,  $\beta$  和  $\gamma$  乘这三个式子并从  $\delta \ln \Omega$  中减去, 得

$$\begin{aligned} & \delta \ln \Omega - \alpha_l \delta N - \beta \delta E - \gamma \delta p_z \\ &= - \sum_l \left( \ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l + \gamma p_{lz} \right) \delta a_l \\ &= 0. \end{aligned}$$

根据拉氏乘子法原理, 每个  $\delta a_l$  的系数都等于零, 所以有

$$\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l + \gamma p_{lz} = 0,$$

或

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l - \gamma p_{lz}}. \quad (4)$$

可以将式(4)必定为动量的连续分布: 在体积  $V$  内, 在动量  $p_x$  到  $p_x + dp_x$ ,  $p_y$  到  $p_y + dp_y$ ,  $p_z$  到  $p_z + dp_z$  内的分子数为

$$e^{-\alpha - \frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \gamma p_z} \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3}, \quad (5)$$

或

$$e^{-\alpha - \frac{\beta}{2m}[p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0)^2]} \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3}, \quad (6)$$

其中

$$\begin{aligned} p_0 &= -\frac{m\gamma}{\beta}, \\ \alpha &= \alpha_1 - \frac{m\gamma^2}{2\beta} \\ &= \alpha_1 - \frac{\beta p_0^2}{2m}. \end{aligned} \quad (7)$$

式中的参量  $\alpha, \beta, p_0$  由式(3)确定. 由式(3)第一式得

$$\begin{aligned} N &= \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha - \frac{\beta}{2m}[p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0)^2]} \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3} \\ &= e^{-\alpha} \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}, \end{aligned} \quad (8)$$

代入式(6)消去  $e^{-\alpha}$ , 可将气体分子的动量分布表达为

$$N \left( \frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta}{2m}[p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0)^2]} dp_x dp_y dp_z. \quad (9)$$

利用式 (9) 求  $p_z$  的平均值, 得

$$\overline{p_z} = \left( \frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}[p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0)^2]} p_z dp_x dp_y dp_z = p_0.$$

所以  $p_0$  是  $p_z$  的平均值.  $p_0$  与  $p_z$  的关系为

$$p_z = Np_0.$$

在气体具有恒定的整体速度的情形下, 气体的平衡状态不受破坏 (参看 § 11.6), 其物态方程仍由  $pV = NkT$  描述. 据此容易证明

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

7.10 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: 根据 7.8 题式 (9), 以恒定速度  $v_0$  沿  $z$  方向作整体运动的气体, 其分子的速度分布为

$$N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}[v_x^2 + v_y^2 + (v_z - v_0)^2]} dv_x dv_y dv_z. \quad (1)$$

分子平动量的平均值为

$$\begin{aligned} \overline{\varepsilon} &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-\frac{m}{2kT}[v_x^2 + v_y^2 + (v_z - v_0)^2]} dv_x dv_y dv_z \\ &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} dv_x + \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{+\infty} v_y^2 e^{-\frac{m}{2kT}v_y^2} dv_y + \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 e^{-\frac{m}{2kT}(v_z - v_0)^2} dv_z \right). \end{aligned}$$

上式头两项积分后分别等于  $\frac{1}{2}kT$ , 第三项的积分等于

$$\begin{aligned} &\left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} m \left( \int_{-\infty}^{+\infty} (v_z - v_0)^2 e^{-\frac{m}{2kT}(v_z - v_0)^2} dv_z + 2v_0 \int_{-\infty}^{+\infty} v_z e^{-\frac{m}{2kT}(v_z - v_0)^2} dv_z - v_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT}(v_z - v_0)^2} dv_z \right) \\ &= \frac{1}{2} kT + mv_0^2 - \frac{1}{2} mv_0^2. \end{aligned}$$

因此,

$$\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT + \frac{1}{2} mv_0^2. \quad (2)$$

式 (2) 表明, 气体分子的平动能量等于无规热运动的平均能量  $\frac{3}{2}kT$  及整体运

动能量  $\frac{1}{2}mv_0^2$  之和.

7.11 表面活性物质的分子在液面上作二维自由运动, 可以看作二维气体. 试写出二维气体中分子的速度分布和速率分布, 并求平均速率  $\bar{v}$ , 最概然速率  $v_m$  和方均根速率  $v_s$ .

解: 参照式 (7.3.7) — (7.3.9), 可以直接写出在液面上作二维运动的表面活性物质分子的速度分布和速率分布. 速度分布为

$$\frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2)} dv_x dv_y. \quad (1)$$

速率分布为

$$2\pi \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v dv. \quad (2)$$

平均速率为

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{m}{kT} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv \\ &= \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}. \end{aligned} \quad (3)$$

速率平方的平均值为

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \frac{m}{kT} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^3 dv \\ &= \frac{2kT}{m}. \end{aligned}$$

因此方均根速率为

$$v_s = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (4)$$

最概然速率  $v_m$  条件

$$\frac{d}{dv} \left( e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v \right) = 0$$

确定. 由此可得

$$v_m = \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (5)$$



值得注意，上述  $\bar{v}$ ,  $v_s$ ,  $v_m$  三种速率均小于三维气体相应的速率，这是由于二维和三维气体中速率在  $v$  到  $v+dv$  中的分子数分别与速度空间的体积元  $2\pi v dv$  和  $4\pi v^2 dv$  成正比，因而二维气体中大速率分子的相对比例低于三维气体的缘故。

7.12 根据麦克斯韦速度分布律导出两分子的相对速度  $\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$  和相对速率  $v_r = |\mathbf{v}_r|$  的概率分布，并求相对速率的平均值  $\bar{v}_r$ 。

解：根据麦克斯韦速度分布，分子 1 和分子 2 各自处在速度间隔  $d\mathbf{v}_1$  和  $d\mathbf{v}_2$  的概率为

$$\begin{aligned} dW &= dW_1 \cdot dW_2 \\ &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_1^2}{2kT}} d\mathbf{v}_1 \cdot \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_2^2}{2kT}} d\mathbf{v}_2. \end{aligned} \quad (1)$$

上述两个分子的运动也可以用它们的质心运动和相对运动来描述。以  $\mathbf{v}_c$  表示质心速度、 $\mathbf{v}_r$  表示相对速度，则

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_c &= \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}, \\ \mathbf{v}_r &= \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1. \end{aligned} \quad (2)$$

在  $m_1 = m_2 = m$  的情形下，上式简化为

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_c &= \frac{1}{2}(\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2), \\ \mathbf{v}_r &= \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1. \end{aligned}$$

容易验明，两种描述给出的动能  $K$  相同，即

$$K = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} M v_c^2 + \frac{1}{2} \mu v_r^2. \quad (3)$$

式中

$$\begin{aligned} M &= m_1 + m_2, \\ \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \end{aligned}$$

分别是质心的质量和相对运动的约化质量。在  $m_1 = m_2 = m$  的情形下，有

$$\begin{aligned} M &= 2m, \\ \mu &= \frac{m}{2}. \end{aligned}$$

根据积分变换公式

$$d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = |J| d\mathbf{v}_c d\mathbf{v}_r, \quad (4)$$

可以证明 $|J|=1$ ，所以式(1)也可表达为

$$\begin{aligned} dW &= \left( \frac{M}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv_c^2}{2kT}} d\mathbf{v}_c \cdot \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu v_r^2}{2kT}} d\mathbf{v}_r \\ &= dW_c dW_r, \end{aligned} \quad (5)$$

其中相对速度 $\mathbf{v}_r$ 的概率分布为

$$dW_r = \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu v_r^2}{2kT}} d\mathbf{v}_r. \quad (6)$$

相对速率的分布为

$$4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu v_r^2}{2kT}} v_r^2 dv_r. \quad (7)$$

相对速率 $v_r$ 的平均值为

$$\begin{aligned} \bar{v}_r &= 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\mu v_r^2}{2kT}} v_r^3 dv_r \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \\ &= \sqrt{2}\bar{v}, \end{aligned} \quad (8)$$

式中 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8hT}{\pi m}}$ 是气体分子的平均速率。

7.13 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

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

解：参照式(7.3.16)，单位时间内碰到法线方向沿 $z$ 轴的单位面积器壁上，速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的子数为

$$d\Gamma = f v_z dv_x dv_y dv_z. \quad (1)$$

用速度空间的球坐标，可以将式(1)表为

$$d\Gamma = f v \cos\theta v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi. \quad (2)$$

对 $d\theta$ 和 $d\varphi$ 积分， $\theta$ 从0到 $\frac{\pi}{2}$ ， $\varphi$ 从0到 $2\pi$ ，有

$$\int_0^{\pi} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \pi.$$

因此得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

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

7.14 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、方均根速率和平均能量.

解： 7.13 题式 (3) 已求得了单位时间内，碰到单位面积器壁上，速率在  $v$  至  $v+dv$  范围的分子数为

$$d\Gamma(v) = \pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv. \quad (1)$$

如果器壁有小孔，分子可以通过小孔逸出。当小孔足够小，对容器内分子的平衡分布影响可以忽略时，单位时间内逸出的分子数就等于碰到小孔面积上的分子数。因此在射出的分子束中，分子的平均速率为

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{\int_0^{+\infty} v d\Gamma(v)}{\int_0^{+\infty} d\Gamma(v)} = \frac{\int_0^{+\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{\int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} \\ &= \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}. \end{aligned} \quad (2)$$

速率平方的平均值为

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \frac{\int_0^{+\infty} v^5 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{\int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} \\ &= \frac{4kT}{m} \end{aligned} \quad (3)$$

即速率的方均根值为

$$v_s = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{4kT}{m}}. \quad (4)$$

平均动能为

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = 2kT. \quad (5)$$

上述结果表明，分子束中分子的平均速率和平均动能均大于容器内气体

分子的相应平均值. 原因在于, 大速率分子有较大的概率从小孔逸出, 使式 (1) 含有因子  $v^3$ , 而平衡态分子速率分布 (7.3.9) 含因子  $v^2$  的缘故.

7.15 承前 5.2 题.

(a) 证明在温度均匀的情形下, 由压强差引起的能量流与物质流之比

$$\frac{J_u}{J_n} = \frac{L_{un}}{L_{nn}} = 2RT.$$

(b) 证明在没有净物质流通过小孔, 即  $J_n = 0$  时, 两边的压强差  $\Delta p$  与温度差  $\Delta T$  满足:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{1}{2} \frac{p}{T}.$$

或

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}.$$

解: (a) 为明确起见, 我们考虑单原子气体. 7.14 题式 (5) 已给出通过小孔逸出的分子平均能量为  $2kT$ . 在本题讨论的情形下, 隔板两侧的气体分子可能从一侧逸出进入另侧. 在两侧温度恒定时, 逸出分子所携带的平均能量是恒定的, 均为  $2kT$ . 但两侧存在压强差时, 单位时间内将有更多的分子从压强高的一侧进入另侧. 以  $J_u$  和  $J_n$  分别表示净能量流和净物质流 (单位时间通过小孔的净能量和净物质的量), 则有

$$\frac{J_u}{J_n} = 2N_A kT = 2RT. \quad (1)$$

(b) 将式 (1) 代入 5.2 题式 (6), 并注意对于单原子分子理想气体, 有

$$H_m = U_m + RT = \frac{5}{2} RT,$$

则有

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\frac{1}{2} RT}{V_m T} = \frac{1}{2} \frac{p}{T}. \quad (2)$$

将式 (2) 改写为

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \frac{dT}{T},$$

积分，即有

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}. \quad (3)$$

这意味着，在两侧的压强和温度满足式(3)的情形下，两侧之间不存在净物质流，但存在能量流。解释是，压强差和温度差都会引导起物质的流动，在满足式(3)时，双向的物质流彼此抵消使净物质流为零。但两侧存在温度差时双向物质流中分子平均能量不同，因而存在净能量流。

7.16 已知粒子遵从经典玻耳兹曼分布，其能量表达式为

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

其中  $a, b$  是常量，求粒子的平均能量。

解：应用能量均分定理求粒子的平均能量时，需要注意所难能量表达式  $\varepsilon$  中  $ax^2$  和  $bx$  两项都是  $x$  的函数，不能直接将能量均分定理用于  $ax^2$  项而得出  $\overline{ax^2} = \frac{1}{2}kT$  的结论。要通过配方将  $\varepsilon$  表达为

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

在式(1)中，仅第四项是  $x$  的函数，又是平方项。由能量均分定理知

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{1}{2m}(\overline{p_x^2} + \overline{p_y^2} + \overline{p_z^2}) + a\overline{\left(x + \frac{b}{2a}\right)^2} - \frac{b^2}{4a} \\ &= 2kT - \frac{b^2}{4a}. \end{aligned} \quad (2)$$

7.17 气柱的高度为  $H$ ，处在重力场中。试证明此气柱的内能和热容量为

$$U = U_0 + NkT - \frac{NmgH}{e^{\frac{mgH}{kT}} - 1},$$

$$C_V = C_V^0 + Nk - \frac{N(mgh)^2 e^{\frac{mgH}{kT}}}{\left(e^{\frac{mgH}{kT}} - 1\right)^2} \frac{1}{kT^2}.$$

解：为明确起见，假设气体是单原子分子理想气体. 在重力场中分子的能量为

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

粒子的配分函数为

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^3} \int \cdots \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \beta mgz} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{1}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \int dx dy \int_0^H e^{-\beta mgz} dz \\ &= \frac{1}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} A \frac{1}{\beta mg} (1 - e^{-\beta mgH}), \end{aligned} \quad (2)$$

其中  $A = \int dx dy$  是气柱的截面积.

气柱的内能为

$$\begin{aligned} U &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \\ &= \frac{3}{2} NkT + NkT - \frac{NmgH}{e^{\beta mgH} - 1} \\ &= U_0 + NkT - \frac{NmgH}{e^{\beta mgH} - 1}, \end{aligned} \quad (3)$$

式中  $U_0 = \frac{3}{2} NkT$ .

气体的热容量为

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial U}{\partial T} \\ &= C_V^0 + Nk - \frac{1}{kT^2} \frac{N(mgH)^2 e^{\beta mgH}}{(e^{\beta mgH} - 1)^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

上述结果显然也适用于双（多）原子分子气体，只要将  $U_0$  和  $U_V^0$  理解为无外场时气体的内能和热容量.

当  $\frac{mgH}{kT} \ll 1$  时，式（4）右方后两项相互消去而有

$$C_v = C_v^0. \quad (5)$$

这意味着，当气柱不高，分子在气柱顶部（ $z=H$ ）与底部（ $z=0$ ）的重力势能差远小于热运动能量的情形下，气柱的热容量与无外场时的热容量是相同的。

当  $\frac{mgH}{kT} \gg 1$  时，式（4）右方第三项趋于零，因此

$$C_v = C_v^0 + nk. \quad (6)$$

这意味着，当气柱很高，分子在气柱顶部与底部的重力势能差远大于热运动能量的情形下，气柱在重力场中具有附加的热容量  $Nk$ 。

对于 300K 的空气，相应于  $\frac{mgH}{kT} \approx 1$  的  $H$  约为  $10^4\text{m}$ 。因此在通常情形下，式（5）是适用的。实际上大气温度随高度而降低，当气柱很高时，应用玻耳兹曼分布时所作的恒温假设并不成立。

### 7.18 试求双原子分子理想气体的振动熵。

解：将双原子分子中原子的相对振动近似看作简谐振动。以  $\omega$  表示振动的圆频率，振动能级为

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

振动配分函数为

$$\begin{aligned} Z_1^v &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)} \\ &= \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}, \\ \ln Z_1^v &= -\frac{1}{2} \beta \hbar \omega - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}). \end{aligned} \quad (2)$$

双原子理想气体的熵为

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

其中  $\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k}$  是振动的特征温度.

7.19 对于双原子分子, 常温下  $kT$  远大于转动的能级间距. 试求双原子分子理想气体的转动熵.

解: 在  $kT$  远大于转动能级间距的情形下, 可以用经典近似求转动配分函数  $Z_1^r$ . 根据式 (7.5.23) (令其中的  $\hbar_0 = \hbar$ ), 有

$$\begin{aligned} Z_1^r &= \frac{1}{h^2} \int e^{-\beta \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right)} dp_\theta dp_\phi d\theta d\phi \\ &= \frac{2I}{\beta \hbar^2}. \end{aligned} \quad (1)$$

双原子分子理想气体的转动熵为

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

式中  $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$  是转动特征温度,  $I = \mu r^2$  是分子绕质心的转动惯量,  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  是

约化质量.

7.20 试求爱因斯坦固体的熵.

解: 根据式 (7.7.2) 求得的配分函数, 容易求得爱因斯坦固体的熵为

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

7.21 定域系统含有  $N$  个近独立粒子, 每个粒子有两个非简并能级  $\varepsilon_0$  和  $\varepsilon_1$  ( $\varepsilon_1 > \varepsilon_0$ ). 求在温度为  $T$  的热平衡状态下粒子在两能级的分布, 以及系统的内能和熵. 讨论在低温和高温极限下的结果.



解：首先分析粒子在两能级的分布. 配分函数为

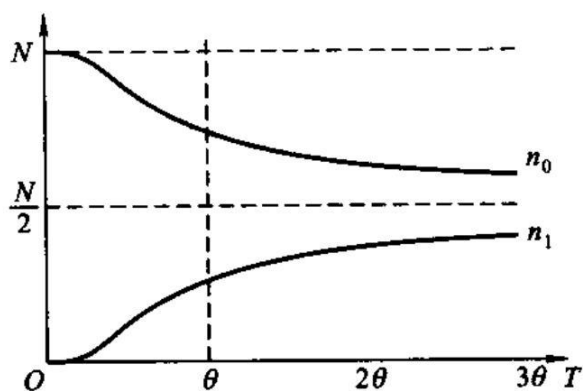
$$\begin{aligned} Z_1 &= e^{-\beta\epsilon_0} + e^{-\beta\epsilon_1} \\ &= e^{-\beta\epsilon_0} [1 + e^{-\beta(\epsilon_1 - \epsilon_0)}]. \end{aligned}$$

处在两能级的最概然粒子数分别为

$$\begin{aligned} n_0 &= e^{-\alpha - \beta\epsilon_0} = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta\epsilon_0} = \frac{N}{1 + e^{-\beta(\epsilon_1 - \epsilon_0)}} \\ &= \frac{N}{1 + e^{-\frac{\theta}{T}}}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} n_1 &= e^{-\alpha - \beta\epsilon_1} = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta\epsilon_1} = \frac{Ne^{-\beta(\epsilon_1 - \epsilon_0)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_1 - \epsilon_0)}} \\ &= \frac{Ne^{-\frac{\theta}{T}}}{1 + e^{-\frac{\theta}{T}}}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中  $\theta = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{k}$  是系统的特征温度. 式 (1) 和 (2) 表明,  $n_0, n_1$  随温度的变化取决于特征温度与温度的比值, 如图所示. 在低温极限  $T \ll \theta$  下,  $n_0 \approx N, n_1 \approx 0$ . 粒子冻结在低能级. 在高温极限  $T \gg \theta$  下,  $n_0 \approx n_1 \approx \frac{N}{2}$ , 意味着在高温极限下两能级级能量的差异对粒子数分布已没有可能觉察的影响, 粒子以相等的概率处在两个能级.



系统的内能为

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = N\epsilon_0 + \frac{N(\epsilon_1 - \epsilon_0)}{1 + e^{\beta(\epsilon_1 - \epsilon_0)}}$$

$$= N\varepsilon_0 + \frac{N(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{1 + e^{\frac{\theta}{T}}}. \quad (3)$$

在低温极限  $T \ll \theta$  下，有

$$U \approx N\varepsilon_0.$$

在高温极限  $T \gg \theta$  下，有

$$U \approx \frac{N}{2}(\varepsilon_0 + \varepsilon_1).$$

这是容易理解的.

系统的热容量为

$$C = Nk \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta}{T}}}{\left(1 + e^{-\frac{\theta}{T}}\right)^2}. \quad (4)$$

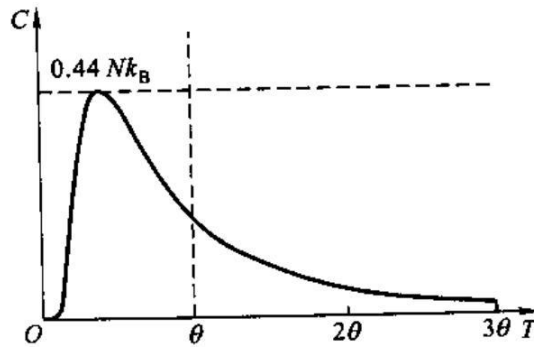
热容量随温度的变化如图所示. 在低温极限  $T \ll \theta$  下，有

$$C \approx Nk \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta}{T}},$$

它趋于零. 在高温极限  $T \gg \theta$  下，有

$$C \approx \frac{1}{4} Nk \left(\frac{\theta}{T}\right)^2,$$

也趋于零. 这结果也是易于理解的. 值得注意， $C$  随温度的变化有一个尖峰，



其位置由

$$\frac{\partial C}{\partial T} = 0$$

确定（大致在  $T \sim \theta$  附近）. 热容量这一尖峰称为热容量的肖脱基（Shottky）反常（解释见后）.

系统的熵为

$$\begin{aligned}
S &= Nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) \\
&= Nk \left\{ \ln \left[ 1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)} \right] + \frac{\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{1 + e^{\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}} \right\}. \quad (5)
\end{aligned}$$

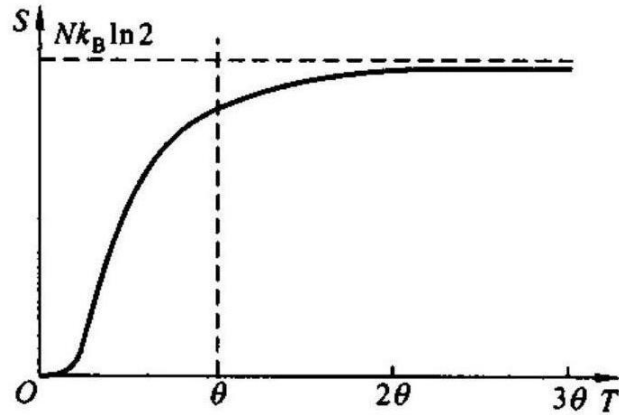
$S$  随温度的变化如下图所示. 在低温极限下,

$$S \approx 0.$$

高温极限下,

$$S = Nk \ln 2.$$

二能级系统是经常遇到的物理模型, § 7.8 介绍的顺磁性固体和 § 7.9 介绍的核自旋系统是熟知的例子. § 7.8 着重讨论了顺磁性固体的磁性, § 7.9 则将核自旋系统看作孤立系统而讨论其可能出现的负温状态. 处在外磁场  $B$



中的磁矩  $\mu$  具有势能  $-\mu \cdot B$ . 对于自旋为  $\frac{1}{2}$  的粒子, 能量为  $\mp \mu B$ . 如果磁矩间的相互作用能量远小于磁矩在外磁场中的能量, 就形成二能级系统. 核磁子  $\mu_N$  很小, 使核自旋系统通常满足这一要求. 在顺磁性固体中, 许多情形下磁性原子 (离子) 被非磁性离子包围而处于稀释状态, 也满足这一要求. 讨论固体中的二能级系统时往往假设二能级系统与固体的其他热运动 (如晶格振动) 近似独立. 低温下晶格振动的热容量按  $T^3$  律随温度降低而减小 (参阅 § 9.7). 实验发现顺磁性固体的热容量在按  $T^3$  律减少的同时, 出现一个当时出乎意料的尖峰而被称为肖脱基反常. 如前所述, 尖峰是处在外磁场中的磁矩发生能级分裂形成二能级系统引志的. 除了磁性系统外, 二能级结构也存在于其他一些物理系统中. 例如, 能级的精细结构使 NO 分子的基态存在特征温度为 178K 的二能级结构, 从而影响其热力学特性. 参阅 Landau, Lifshitz. Statistical Physics. §50. 二能级系统更是激光和量子光学领域的一个基本物理模型, 不过

其中讨论的不是热力学平衡状态了.

7.22 以  $n$  表示晶体中原子的密度. 设原子的总角动量量子数为 1, 磁矩为  $\mu$ . 在外磁场  $B$  下原子磁矩可以有三个不同的取向, 即平行、垂直、反平行于外磁场. 假设磁矩之间的相互作用可以忽略. 试求温度为  $T$  时晶体的磁化强度  $M$  及其在弱磁场高温极限和强场低温极限下的近似值.

7.23 气体分子具有固有的电偶极矩  $d_0$ , 在电场  $E$  下转动能量的经典表达式为

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

证明在经典近似下转动配分函数

$$Z_1^r = \frac{1}{\beta \hbar^2} \frac{e^{\beta d_0 E} - e^{-\beta d_0 E}}{\beta d_0 E}.$$

解: 分子的电偶极矩定义为

$$d = \sum_i e_i r_i, \quad (1)$$

式中  $\sum_i$  表示对分子中的电荷求和. 所有的原子和具有对称形状分子, 例如  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  等, 正电荷和负电荷对称分布, 都没有固有的电偶极矩. 不对称的分子, 例如  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $H_2O$  等, 则具有固有的电偶极矩. 上述三种分子的固有电偶极矩大小依次为  $1.03 \times 10^{-18}$  静电单位·厘米,  $0.79 \times 10^{-18}$  静电单位·厘米,  $1.84 \times 10^{-18}$  静电单位·厘米.

以  $d_0$  表示分子的固有电偶极矩, 分子在外电场  $\xi$  中的势能为

$$-d_0 \cdot E = -d_0 E \cos \theta. \quad (2)$$

在均匀电场中势能的正负和大小取决于电偶极矩的取向. 式 (2) 与磁矩在外磁场中的势能具有相同的形式, 不过它们有一个重要的区别, 磁矩在外磁场中的取向是量子化的 (空间量子化), 而电偶极矩的取向则可以连续改变. 更由于双原子分子的转动特征温度很低, 可以用经典统计理论讨论这个问题.

计及分子在外电场中的势能, 双原子分子转动能量的经典表达式为

$$\varepsilon^r = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) - d_0 E \cos \theta. \quad (3)$$

转动配分函数为

$$\begin{aligned}
Z_1^r &= \frac{1}{h^2} \int e^{-\beta \varepsilon^r} d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi \\
&= \frac{1}{h^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta e^{-\beta \left[ \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) - d_0 E \cos \theta \right]}.
\end{aligned} \tag{4}$$

注意到

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta e^{-\frac{\beta}{2I} p_\theta^2} &= \left( \frac{2\pi I}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}}, \\
\int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi e^{-\frac{\beta}{2I \sin^2 \theta} p_\varphi^2} &= \left( \frac{2\pi I}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta, \\
\int_0^\pi e^{\beta d_0 E \cos \theta} \sin \theta d\theta &= \frac{1}{\beta d_0 E} (e^{\beta d_0 E} - e^{-\beta d_0 E}), \\
\int_0^{2\pi} d\varphi &= 2\pi,
\end{aligned}$$

便得

$$\begin{aligned}
Z_1^r &= \frac{1}{h^2} \cdot \frac{4\pi^2 I}{\beta} \cdot \frac{1}{\beta d_0 E} (e^{\beta d_0 E} - e^{-\beta d_0 E}) \\
&= \frac{1}{\beta h^2} \cdot \frac{e^{\beta d_0 E} - e^{-\beta d_0 E}}{\beta d_0 E} \\
&= \frac{2I}{\beta h^2} \cdot \frac{1}{\beta d_0 E} \sinh(\beta d_0 E).
\end{aligned}$$

7.24 承上题. 试证明在高温极限 ( $\beta d_0 E \ll 1$ ) 下, 单位体积的电偶极矩 (电极化强度) 为

$$P = \frac{n d_0^2}{3kT} E.$$

解: 根据 7.23 题式 (5), 有

$$Z_1^r = \frac{2I}{\beta h^2} \frac{1}{\beta d_0 E} \sinh(\beta d_0 E). \tag{1}$$

参照式 (2.7.19), 计及电介质在外电场中的势能时, 微功的表达式为

$$dW = -VPdE. \tag{2}$$

根据式 (7.1.6), 单位体积的电偶极矩为

$$P = \frac{n}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_1^r$$

$$= nd_0 \left[ \coth(\beta d_0 E) - \frac{1}{\beta d_0 E} \right]. \quad (3)$$

势能  $d_0 E$  与热运动能量  $kT$  的比值估计如下:  $d_0$  的典型大小为  $10^{-18}$  静电单位·厘米, 如果电场为  $500$  静电伏·厘米 $^{-1}$ , 则

$$d_0 E = 5 \times 10^{-23} \text{ J}.$$

$300\text{K}$  下  $kT \sim 4 \times 10^{-21} \text{ J}$ . 所以常温下  $\beta d_0 E \ll 1$ , 相当于高温极限. 根据 7.22 题的讨论, 在  $y \ll 1$  时, 有

$$\coth y \approx \frac{1}{y} + \frac{1}{3} y,$$

所以

$$P = \frac{nd_0^2}{3kT} E. \quad (4)$$

上式称为朗之万定律.

值得注意, 式 (4) 与 7.22 题式 (10) 具有完全相似的形式, 原因在于在高温极限下磁矩取向量子化的影响已不显著.

补充题 1 试根据麦克斯韦速度分布律证明, 速率和平均能量的涨落为

$$\begin{aligned} \overline{(v - \bar{v})^2} &= \frac{kT}{m} \left( 3 - \frac{8}{\pi} \right), \\ \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} &= \frac{3}{2} (kT)^2. \end{aligned}$$

解: 速率  $v$  的涨落为

$$\overline{(v - \bar{v})^2} = \overline{v^2} - (\bar{v})^2. \quad (1)$$

式 (7.3.14) 和 (7.3.13) 已给出

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \frac{3kT}{m}, \\ \overline{(\bar{v})^2} &= \frac{8kT}{\pi m}, \end{aligned}$$

所以

$$\overline{(v-\bar{v})^2} = \frac{kT}{m} \left( 3 - \frac{8}{\pi} \right). \quad (2)$$

平动能量  $\varepsilon$  的涨落为

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \overline{\varepsilon^2} - (\bar{\varepsilon})^2. \quad (3)$$

将麦克斯韦速率分布 (7.3.9) 用平动能量  $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$  表出, 可得气体分子的平动能量在  $\varepsilon$  到  $\varepsilon + d\varepsilon$  的概率为

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (4)$$

由此可得

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3}{2} kT, \\ \overline{\varepsilon^2} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{5/2} d\varepsilon = \frac{15}{4} kT, \end{aligned}$$

所以

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \frac{3}{2} (kT)^2. \quad (5)$$

补充题 2 体积为  $V$  的容器保持恒定的温度  $T$ , 容器内的气体通过面积为  $A$  的小孔缓慢地漏入周围的真空中, 求容器中气体压强降到初始压强的  $\frac{1}{e}$  所需的时间.

解: 假设小孔很小, 分子从小孔逸出不影响容器内气体分子的平衡分布, 即分子从小孔逸出的过程形成泻流过程.

以  $N(t)$  表示在时刻  $t$  容器内的分子数. 根据式 (7.3.18), 在  $t$  到  $t+dt$  时间内通过面积为  $A$  的小孔逸出的分子数为

$$\frac{1}{4} \frac{N(t)}{V} \bar{v} A dt,$$

其中

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

是容器内气体分子的平均速率. 容器温度保持不变,  $\bar{v}$  也就保持不变. 因此,

在  $dt$  时间内容器中分子数的增量为

$$dN = -\frac{1}{4} \frac{N(t)}{V} \bar{v} A dt. \quad (1)$$

将上式改写为

$$\frac{dN}{N} = -\frac{1}{4} \frac{\bar{v} A}{V} dt,$$

积分, 得

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{\bar{v} A}{4V} t}, \quad (2)$$

式中  $N_0$  是初始时刻容器内的分子数.

根据物态方程

$$pV = nkT,$$

在  $V, T$  保持不变的情形下, 气体的压强与分子数成正比. 所以在时刻  $t$  气体的压强  $p(t)$  为

$$p(t) = p_0 e^{-\frac{\bar{v} A}{4V} t}, \quad (3)$$

$p_0$  是初始时刻的压强. 当  $\frac{\bar{v} A}{4V} t = 1$  时, 容器内的压强将降到初始时刻的  $\frac{1}{e}$ , 所需

时间为

$$t = \frac{4V}{\bar{v} A}. \quad (4)$$

补充题 3 以  $\varepsilon(q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r)$  表示玻耳兹曼系统中粒子的能量, 试证明

$$x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = \delta_{ij} kT,$$

其中  $x_i, x_j$  分别是  $2r$  个广义坐标和动量中的任意一个, 上式称为广义能量均分定理.

解: 根据玻耳兹曼分布, 有

$$\frac{x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}} = \frac{\int x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} e^{-\beta \varepsilon(q,p)} d\omega}{\int e^{-\beta \varepsilon(q,p)} d\omega}. \quad (1)$$

式中  $d\omega = dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r$  是  $\mu$  空间的体积元. 令  $d\omega = dx_j d\omega_{(j)}$ ,  $d\omega_{(j)}$  是除  $dx_j$  外其



余  $2r-1$  个广义坐标和动量的微分. 将式 (1) 改写为

$$\overline{x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}} = \frac{\int x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} e^{-\beta \varepsilon(q,p)} dx_j d\omega_{(j)}}{\int e^{-\beta \varepsilon(q,p)} d\omega}, \quad (2)$$

并对其中的  $dx_j$  进行分部积分, 得

$$\int x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} e^{-\beta \varepsilon} dx_j = -\frac{1}{\beta} x_i e^{-\beta \varepsilon} \Big|_{x_j} + \frac{1}{\beta} \int \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta \varepsilon} dx_j,$$

其中第一项要将  $x_j$  的上下限代入. 如果  $x_j$  是粒子的动量, 将上下限  $\pm\infty$  代入后  $\varepsilon$  趋于无穷, 使第一项为零; 如果  $x_j$  是粒子的坐标, 其上下限是  $\pm\infty$  或器壁坐标, 代入后  $\varepsilon$  也趋于无穷, 亦使第一项为零. 考虑到  $\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$ , 即有

$$\int x_i \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_j} dx_j = \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \int e^{-\beta \varepsilon} dx_j. \quad (3)$$

代回式 (2), 得

$$\overline{x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}} = \delta_{ij} kT. \quad (4)$$

式 (4) 称为广义能量均分定理. 假如  $\varepsilon$  中含有  $x_i$  的项可以表为平方项, 即

$$\varepsilon(q, p) = ax_i^2 + \varepsilon'(x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_{2r}). \quad (5)$$

由式 (4) 得

$$\overline{ax_i^2} = \frac{1}{2} kT. \quad (6)$$

这正是能量均分定理的结果. 应用广义能量均分定理不要求能量为平方项. 下题是一个例子.

补充题 4 已知极端相对论粒子的能量-动量关系为

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

假设由近独立、极端相对论粒子组成的气体满足经典极限条件, 试由广义能量均分定理求粒子的平均能量.

解: 由极端相对论粒子的能量-动量关系

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

可得

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i} = \frac{cp_i}{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{\frac{1}{2}}}, \quad i = x, y, z. \quad (2)$$

显然

$$\overline{p_x \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_x} + p_y \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_y} + p_z \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z}} = \overline{c(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{\frac{1}{2}}} \\ = \bar{\varepsilon}.$$

而根据补充题 3 的广义能量均分定理, 有

$$\overline{p_x \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_x}} = \overline{p_y \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_y}} = \overline{p_z \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z}} = kT, \quad (3)$$

所以

$$\bar{\varepsilon} = 3kT. \quad (4)$$

补充题 5 如果原子基态的自旋角动量  $S$  和轨道角动量  $L$  不等于零, 自旋-轨道耦合作用将导致原子能级的精细结构. 考虑能级的精细结构后, 电子运动的配分函数为

$$Z_1^e = \sum_J (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon_J}{kT}},$$

其中  $\varepsilon_J$  表示精细结构能级,  $J$  是原子的总角动量量子数,  $2J+1$  是能级  $\varepsilon_J$  的简并度. 试讨论电子运动对单原子理想气体热力学函数的影响.

解: 自旋轨道耦合来自电子自旋磁矩与电子轨道运动所产生磁场的作用, 这是一个相对论效应. 在中心力场中运动的电子, 其自旋-轨道耦合能量的表达式为

$$\xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \quad (1)$$

式中  $\mathbf{l}$  和  $\mathbf{s}$  分别是电子轨道角动量和自旋角动量,  $r$  是电子的径向坐标,

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}, \quad (2)$$

其中  $V(r)$  是电子所处的中心势场. 自旋-轨道耦合能量的大小可以估计如下:

令 
$$V(r) \approx -\frac{e^2}{r},$$

则

$$\begin{aligned}
\xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} &\sim \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2 a^3} \\
&\sim \frac{e^2}{a} \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \\
&\sim 27 \text{eV} \cdot \left( \frac{1}{137} \right)^2 \\
&\sim 1.4 \times 10^{-3} \text{eV},
\end{aligned}$$

其中  $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$  是玻尔半径,  $\frac{e^2}{\hbar c}$  是精细结构常数,  $\mathbf{l}$  和  $\mathbf{s}$  的大小均估计为  $\hbar$ . 由此可知, 自旋-轨道耦合能量远小于电子在中心势场中运动的能量, 它使中心势场中的能级产生分裂, 形成能级的精细结构.

一般来说原子中含有若干个电子. 处在内部满壳层的电子的轨道角动量和自旋角动量之和均等于零, 因此原子的电子状态主要取决于不满壳层的电子在原子实产生的势场中运动. 此外还存在电子之间的库仑相互作用和前述的自旋-轨道耦合作用. 所以不满壳层电子的能量 (哈密顿量) 可以表示为

$$H = \sum_i \left[ \frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right] + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (3)$$

其中  $i$  是不满壳层电子的指标. 第一项  $\frac{p_i^2}{2m} + V(r_i)$  是  $i$  电子的动能及其在原子实势场中的势能,  $\sum_i$  表示对各电子求和. 由于  $V(r_i)$  是球对称的中心势场, 所以它只与  $r_i$  的大小有关, 与方向无关, 具有旋转不变性. 第二项  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$  是  $i, j$  两个电子的库仑相互作用能量, 与两电子的距离  $r_{ij}$  有关,  $\sum_{i < j}$  表示对各电子对求和. 第三项  $\xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$  是  $i$  电子的自旋-轨道耦合能量,  $\sum_i$  表示对各电子求和.

作为零级近似, 暂不考虑式 (3) 中的后两项, 称为单电子近似. 在单电子近似下, 每一电子在原子实产生的中心势场中独立地运动, 其轨道角动量量子数  $l_i$  是好量子数. 轨道角动量的平方等于  $l_i(l_i+1)\hbar^2$ . 对于给定的  $l_i$ , 轨道角动量在  $z$  方向的投影为  $m_{l_i}\hbar$ ,  $m_{l_i}$  的取值为  $l_i, l_i-1, \dots, -l_i$ , 共  $2l_i+1$  个可能值. 由于哈密顿量的第一项不含自旋变量, 自旋角动量是守恒量. 电子自旋角动量的平方为  $s_i(s_i+1)\hbar^2$ ,  $s_i = \frac{1}{2}$ ; 自旋角动量在  $z$  方向的投影为  $m_s\hbar$ ,  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

如果电子之间的库仑相互作用能量大于自旋-轨道耦合能量，进一步的近似要计入电子之间的库仑相互作用。计及电子间的库仑作用后，对单个电子来说已不存在旋转不变性， $l_i$  已不是好量子数。但当所有电子共同旋转一个角度  $\theta$  时，各电子对的距离  $r_{ij}$  是保持不变的，因此哈密顿量 (3) 的头两项具有整体的旋转不变性。以

$$L = \sum_i l_i \quad (4)$$

表示总的轨道角动量，总轨道角动量量子数  $L$  是好量子数。总角动量的平方等于  $L(L+1)\hbar^2$ ，总角动量在  $z$  方向投影的可能值为  $M_L\hbar$ ， $M_L$  的可能值为  $L, L-1, \dots, -L$ 。计及库仑作用后，哈密顿量仍不含自旋变量，所以总自旋角动量是守恒量，其平方等于  $S(S+1)\hbar^2$ ，总自旋在  $z$  方向的投影为  $M_S\hbar$ ， $M_S$  的取值为  $S, S-1, \dots, -S$ 。通常用量子数  $L, S$  来表征原子的电子状态，在给定  $L, S$  下，由于  $M_L$  和  $M_S$  的不同，简并度为  $(2L+1)(2S+1)$ 。

原子的电子状态也可以用轨道量子数  $L$ ，自旋量子数  $S$ ，总角动量量子数  $J$  及其在  $z$  方向的投影  $M_J$  表征。 $J$  的可能值为  $L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ ， $J$  给定后  $M_J$  的可能值为  $J, J-1, \dots, -J$ ，共有  $2J+1$  个可能值。上述两种描述给出的量子态数应该相同。可以证明，

$$\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) = (2L+1)(2S+1).$$

因为

$$J^2 = (L+S)^2 = L^2 + S^2 + 2L \cdot S,$$

即

$$L \cdot S = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2), \quad (5)$$

所以自旋-轨道耦合能量可以表为

$$\varepsilon_J = \frac{1}{2}A[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]\hbar^2, \quad (6)$$

$A$  是一个常量，视不同原子而异。

由式 (6) 可知，自旋-轨道耦合能量取决于总角动量量子数  $J$ ，轨道角动量量子数  $L$  和自旋量子数  $S$ ，但与  $M_J$  无关，因此当  $L, S, J$  给定后，能级  $\varepsilon_J$  的简并度为  $2J+1$ 。根据式 (7.1.2)，电子运动的配分函数  $Z_1^e$  为

$$Z_1^e = \sum_J (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon_J}{kT}} \quad (7)$$

如果  $kT$  远大于所有的  $\varepsilon_j$ ，即

$$kT \gg \varepsilon_j,$$

使式 (7) 约化为

$$\begin{aligned} Z_1^e &= \sum_j (2J+1) \\ &= (2L+1)(2S+1). \end{aligned} \quad (8)$$

$Z_1^e$  既然是常量，电子运动对气体内能和热容量自然没有贡献。可以这样理解，在  $kT \gg \varepsilon_j$  的情形下，这些能级能量的差异不影响电子在其中的分布概率，电子处在这些能级的概率是相同的，且不随温度升高而改变。气体温度升高时，也不吸收能量，但由式 (7.1.13) 知，电子运动对气体的熵贡献一个因子

$$Nk \ln[(2L+1)(2S+1)], \quad (9)$$

这是由于气体可能的微观状态数增加为  $(2L+1) \cdot (2S+1)$  倍的缘故。

如果  $kT$  远小于精细结构的能级间距  $\Delta\varepsilon_j$ ，式 (7) 的求和可以只保留  $\varepsilon_j = 0$  的最低能级项，这时，有

$$Z_1^e = (2J+1). \quad (10)$$

在这情形下，电子将被冻结在最低能级，对气体的内能和热容量也滑贡献，但对熵贡献一个因子

$$Nk \ln(2J+1). \quad (11)$$

前面只讨论了两个极限情形。如果  $kT$  与  $\Delta\varepsilon_j$  可以比拟，电子运动对气体内能、热容量和熵的贡献将与温度有关。 $\Delta\varepsilon_j$  的大小取决于原子的结构。例如，O 原子的基态  $L=1, S=1, J$  的可能值为 2, 1, 0，相邻两精细结构能级差的特征温度为 230K 和 320K；Cl 原子的基态  $L=1, S=\frac{1}{2}, S=2, J$  的可能值为  $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ ，能级差的特征温度为 1300K；Fe 原子  $L=2, S=2, J$  的可能值为 4, 3, 2, 1, 0，相邻能级差的特征温度在 600K 至 1400K 之间。

最后说明一点。上述电子角动量之间的耦合方式称为  $L-S$  耦合。它适用于电子间的库仑作用能量大于自旋-轨道耦合能量的情形。在相反的情形下，各电子的轨道与自旋角动量先耦合成单电子的总角动量  $j_i$ ，然后各电子再耦合为原子的总角动量  $J$ ，称为  $J-J$  耦合。不太重的元素，均属于  $L-S$  耦合。

补充题 6 在温度足够高时，需要计及双原子分子振动的非简谐修正，振动能量的经典形式为

$$\varepsilon^v = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{K}{2} q^2 - bq^3 + cq^4 \quad (b, c \text{ 为正}),$$

式中最后两项是非简谐修正项，其大小远小于前面两项。试证明，双原子分子气体的振动内能和热容量可表示为

$$U^v = NkT + Nk^2T^2\delta,$$

$$C_V^v = Nk + 2Nk^2T\delta,$$

其中

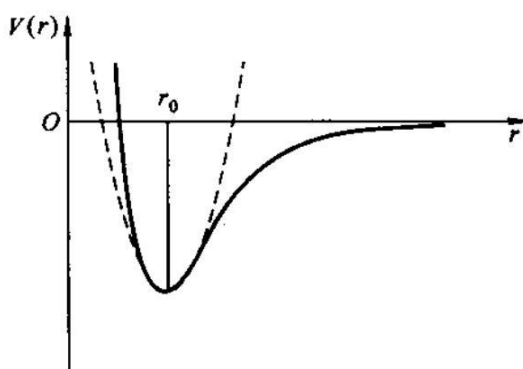
$$\delta = \frac{15}{2} \frac{b^2}{K^3} - \frac{3c}{K^2},$$

并证明两核的平均距离  $\bar{r}$  与温度有关，

$$\bar{r} = r_0 + \frac{3b}{K^2} kT,$$

$r_0$  是两核的平衡间距。

解：双原子分子中两原子的相互作用势  $V$  是两核距离的函数。势能曲线



$V(r)$  的典型状如上图的实线所示。可以将  $V(r)$  在其极小点  $r_0$  附近作泰勒展开，有

$$V(r) = V_0 + \frac{1}{2} K(r-r_0)^2 - b(r-r_0)^3 + c(r-r_0)^4 + \dots \quad (1)$$

注意  $\left. \frac{dV}{dr} \right|_{r_0} = 0$ ，因而展开式不含一级项，其中  $r_0$  是两核的平衡间距。如果忽略

展开式的第三、四项，势能曲线将如上图中的虚线所示，相当于两原子相对作简谐振动。令  $q = r - r_0$  表示两核距离与平衡间距的偏离，则势能可表示为

$$V(q) = \frac{K}{2} q^2 - bq^3 + cq^4. \quad (2)$$

计及非简谐项后，振动配分函数为

$$Z_1^v = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2\mu} + \frac{K}{2} q^2 - bq^3 + cq^4 \right)} dp dq. \quad (3)$$

由于非简谐修正的能量远小于简谐振动的能量，在时  $dq$  的积分中可以对被积函数作近似：

$$e^{-\beta \left( \frac{K}{2} q^2 - bq^3 + cq^4 \right)} \approx e^{-\frac{\beta K}{2} q^2} \left( 1 + \beta bq^3 - \beta cq^4 + \frac{1}{2} \beta^2 b^2 q^6 \right).$$

于是振动配分函数近似为

$$\begin{aligned} Z_1^v &= \left( \frac{2\pi\mu}{\beta\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta K}{2} q^2} \left( 1 + \beta bq^3 - \beta cq^4 + \frac{1}{2} \beta^2 b^2 q^6 \right) dq \\ &= \left( \frac{2\pi\mu}{\beta\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{2\pi}{\beta K} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{3c}{K^2} \frac{1}{\beta} + \frac{15b^2}{2K^3} \frac{1}{\beta} \right), \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned} \ln Z_1^v &= \ln \left[ \frac{2\pi}{h} \left( \frac{\mu}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \ln \beta + \ln \left[ 1 + \left( \frac{15b^2}{2K^3} - \frac{3c}{K^2} \right) \frac{1}{\beta} \right] \\ &\approx \ln \left[ \frac{2\pi}{h} \left( \frac{\mu}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \ln \beta + \left( \frac{15b^2}{2K^3} - \frac{3c}{K^2} \right) \frac{1}{\beta}. \end{aligned}$$

振动内能为

$$\begin{aligned} U^v &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^v \\ &= \frac{N}{\beta} + \frac{N\delta}{\beta^2} \\ &= NkT + Nk^2 T^2 \delta. \end{aligned} \quad (4)$$

振动热容量为

$$C_V^v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk + 2Nk^2 T \delta, \quad (5)$$

其中

$$\delta = \frac{15b^2}{2K^3} - \frac{3c}{K^2}.$$

两核的平均距离为

$$\bar{r} = r_0 + \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} q e^{-\beta V(q)} dq}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\beta V(q)} dq} = r_0 + \frac{3b}{K^2} kT. \quad (6)$$

在计算式(6)的积分时作了与前面相同量级的近似. 式(6)表明, 双原子分子的长度随温度而增加. 值得注意, 在简谐近似( $b=c=0$ )下,

$$\bar{r} = r_0,$$

即分子不会发生热伸长. 这一结论也适用于晶体. 晶体中原子在其平衡位置附近作微振动, 简谐近似下晶体也不会发生热膨胀. 晶体的热膨胀是原子振动的非简谐性引起的.

前述是经典理论, 相应的量子理论可参阅久保亮五. 统计力学. 徐振环译, 徐锡申校. 北京: 高等教育出版社, 1985. 第三章习题[B]15.

补充题 7 顺磁固体  $(\text{Gd})_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  的顺磁性来自  $\text{Gd}^{3+}$  离子.  $\text{Gd}^{3+}$  离子基态的谱项为  ${}^8S_{7/2} \left( L=0, S=\frac{7}{2} \right)$  试求在高温和低温极限下  $(\text{Gd})_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  的磁化率.

解: 电子自旋磁矩  $\mu_s$  与自旋角动量  $S$  之比为

$$\frac{\mu_s}{S} = -\frac{e}{m}, \quad (1)$$

而电子轨道磁矩  $\mu_L$  与轨道角动量  $L$  之比为

$$\frac{\mu_L}{L} = -\frac{e}{2m}. \quad (2)$$

如果原子的自旋角动量和轨道角动量都不为零, 原子磁矩是自旋磁矩与轨道磁矩之和. 以  $J$  表示原子的总角动量,

$$J = L + S.$$

原子的磁矩可以表示为

$$\mu = g \left( -\frac{e}{2m} \right) J, \quad (3)$$

式中

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (4)$$



称为朗德  $g$  因子.  $J, L$  和  $S$  分别是总角动量、轨道角动量和自旋角动量的量子数.

原子磁矩在  $z$  方向的投影为

$$\mu_z = g \left( -\frac{e}{2m} \right) m_J \hbar, \quad (5)$$

$m_J$  的可能值为

$$-J, -J+1, \dots, J-1, J.$$

处在  $z$  方向外磁场  $B$  中, 原子 (离子) 的势能为

$$\varepsilon_{m_J} = -\mu \cdot B = g \mu_B B m_J, \quad (6)$$

其中  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$  是玻尔磁子. 因此在外磁场中顺磁性固体的配分函数为

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{m_J=-J}^J e^{-\beta \varepsilon_{m_J}} \\ &= e^{-\eta J} + e^{-\eta(J-1)} + \dots + e^{\eta J}, \end{aligned} \quad (7)$$

式中  $\eta = \beta g \mu_B B$ . 式 (7) 是等比级数, 其和为

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{e^{-\eta J} - e^{\eta(J+1)}}{1 - e^{\eta}} = \frac{e^{-\eta\left(J+\frac{1}{2}\right)} - e^{\eta\left(J+\frac{1}{2}\right)}}{e^{-\frac{\eta}{2}} - e^{\frac{\eta}{2}}} \\ &= \frac{\sinh\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)\eta\right]}{\sinh\left(\frac{1}{2}\eta\right)}, \end{aligned} \quad (8)$$

则有

$$\ln Z_1 = \ln \sinh\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)\eta\right] - \ln \sinh\left(\frac{1}{2}\eta\right).$$

根据式 (7.8.2), 顺磁性固体的磁化强度  $M$  为

$$\begin{aligned}
\mu &= \frac{n}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1 \\
&= \frac{n}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial \eta} \ln Z_1 \right) \frac{\partial \eta}{\partial B} \\
&= ng\mu_B \frac{\partial}{\partial \eta} \ln Z_1 \\
&= ng\mu_B \left\{ \frac{\left( J + \frac{1}{2} \right) \cosh \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) \eta \right]}{\sinh \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) \eta \right]} - \frac{\frac{1}{2} \cosh \left( \frac{1}{2} \eta \right)}{\sinh \left( \frac{1}{2} \eta \right)} \right\} \\
&= ng\mu_B \left\{ \left( J + \frac{1}{2} \right) \coth \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) \eta \right] - \frac{1}{2} \coth \left( \frac{1}{2} \eta \right) \right\}, \tag{9}
\end{aligned}$$

式中  $n$  是磁性原子（离子）的数密度，双曲余切函数为

$$\coth y = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}}.$$

在  $y \gg 1$  时， $e^y \gg e^{-y}$ ，故

$$\coth y \approx 1.$$

在  $y \ll 1$  时可以将  $e^y$  和  $e^{-y}$  作级数展开而有

$$\begin{aligned}
\coth y &\approx \frac{2 + y^2 + \cdots}{2y + \frac{1}{3}y^3 + \cdots} \\
&\approx \frac{1}{y} + \frac{1}{3}y.
\end{aligned}$$

所以在低温极限  $y = \frac{g\mu_B B}{kT} \gg 1$  下，有

$$\mu = ng\mu_B J. \tag{10}$$

在高温极限  $y = \frac{g\mu_B B}{kT} \ll 1$  下，有

$$\mu = \frac{ng^2\mu_B^2 B}{3kT} J(J+1). \tag{11}$$

高温极限和低温极限的实际温度范围由  $g\mu_B B$  与  $kT$  的比值确定。对于题中的  $\text{Gd}^{3+}$  离子，有

$$L = 0, \quad g = 2,$$

说明  $\text{Gd}^{3+}$  离子的磁矩来自电子的自旋。如果  $B = 1T (10^4 G)$ ，则

$$g\mu_B B = 2 \times 9.27 \times 10^{-24} \times 1 \approx 2 \times 10^{-23} \text{ J}.$$

在 300K 下, 有

$$kT = 4 \times 10^{-21} \text{ J},$$

相当于高温极限. 在  $10^{-2} \text{ K}$  下, 有

$$kT \approx 10^{-25} \text{ J},$$

则相当于低温极限.

## 第八章 玻色统计和费米统计

8.1 试证明, 对于玻色或费米统计, 玻耳兹曼关系成立, 即

$$S = k \ln \Omega.$$

解: 对于理想费米系统, 与分布  $\{a_l\}$  相应的系统的微观状态数为 (式 (6.5.4))

$$\Omega = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!}, \quad (1)$$

取对数, 并应用斯特令近似公式, 得 (式 (6.7.7))

$$\ln \Omega = \sum_l [\omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l) \ln (\omega_l - a_l)]. \quad (2)$$

另一方面, 根据式 (8.1.10), 理想费米系统的熵为

$$\begin{aligned} S &= k \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \\ &= k (\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) \\ &= k \left[ \ln \Xi + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right], \end{aligned} \quad (3)$$

其中费米巨配分函数的对数为 (式 (8.1.13))

$$\ln \Xi = \sum_l \omega_l \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}). \quad (4)$$

由费米分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$$

易得

$$1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = \frac{\omega_l}{\omega_l - a_l} \quad (5)$$

和

$$\alpha + \beta \varepsilon_l = \ln \frac{\omega_l - a_l}{a_l}. \quad (6)$$

将式 (5) 代入式 (4) 可将费米巨配分函数表示为

$$\ln \Xi = \sum_l \omega_l \ln \frac{\omega_l}{\omega_l - a_l}. \quad (7)$$

将式 (6) 和式 (7) 代入式 (3), 有

$$\begin{aligned} S &= k \sum_l \left( \omega_l \ln \frac{\omega_l}{\omega_l - a_l} + a_l \ln \frac{\omega_l - a_l}{a_l} \right) \\ &= k \sum_l \left[ \omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l) \ln (\omega_l - a_l) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

比较式 (8) 和式 (2), 知

$$S = k \ln \Omega. \quad (9)$$

对于理想玻色系统, 证明是类似的.

8.2 试证明, 理想玻色和费米系统的熵可分别表示为

$$\begin{aligned} S_{\text{B.E.}} &= k \sum_s \left[ f_s \ln f_s - (1 + f_s) \ln (1 + f_s) \right], \\ S_{\text{F.D.}} &= -k \sum_s \left[ f_s \ln f_s + (1 - f_s) \ln (1 - f_s) \right], \end{aligned}$$

其中  $f_s$  为量子态  $s$  上的平均粒子数.  $\sum_s$  表示对粒子的所有量子态求和. 同时

证明, 当  $f_s \ll 1$  时, 有

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

解: 我们先讨论理想费米系统的情形. 根据 8.1 题式 (8), 理想费米系统的熵可以表示为

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

$$= -k \sum_l \omega_l \left[ \left( 1 - \frac{a_l}{\omega_l} \right) \ln \left( 1 - \frac{a_l}{\omega_l} \right) + \frac{a_l}{\omega_l} \ln \frac{a_l}{\omega_l} \right], \quad (1)$$

式中  $\sum_l$  表示对粒子各能级求和. 以  $f_s = \frac{a_l}{\omega_l}$  表示在能量为  $\varepsilon_l$  的量子态  $s$  上的平

均粒子数, 并将对能级  $l$  求和改为对量子态  $s$  求和, 注意到

$$\sum_l \omega_l \sim \sum_s,$$

上式可改写为

$$S_{\text{F.D.}} = -k \sum_s [f_s \ln f_s + (1 - f_s) \ln (1 - f_s)]. \quad (2)$$

由于  $f_s \leq 1$ , 计及前面的负号, 式 (2) 的两项都是非负的.

对于理想玻色气体, 通过类似的步骤可以证明

$$S_{\text{F.D.}} = -k \sum_s [f_s \ln f_s - (1 + f_s) \ln (1 + f_s)]. \quad (3)$$

对于玻色系统  $f_s \geq 0$ , 计及前面的负号, 式 (3) 求和中第一项可以取负值, 第二项是非负的. 由于绝对数值上第二项大于第一项, 熵不会取负值.

在  $f_s \ll 1$  的情形下, 式 (2) 和式 (3) 中的

$$\pm (1 \mp f_s) \ln (1 \mp f_s) \approx \pm (1 \mp f_s) (\mp f_s) \approx -f_s$$

所以, 在  $f_s \ll 1$  的情形下, 有

$$S_{\text{B.E.}} \approx S_{\text{F.D.}} \approx -k \sum_s (f_s \ln f_s - f_s). \quad (4)$$

注意到  $\sum_s f_s = N$ , 上式也可表示为

$$S_{\text{B.E.}} \approx S_{\text{F.D.}} \approx -k \sum_s f_s \ln f_s + Nk. \quad (5)$$

上式与 7.4 题式 (8) 一致, 这是理所当然的.

### 8.3 求弱简并理想费米 (玻色) 气体的压强和熵.

解: 式 (8.2.8) 已给出弱简并费米 (玻色) 气体的内能为

$$U = \frac{3}{2} NkT \left[ 1 \pm \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \frac{1}{g} \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (1)$$

(式中上面的符号适用于费米气体, 下面的符号适用于玻色气体, 下同). 利

用理想气体压强与内能的关系（见习题 7.1）

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}, \quad (2)$$

可直接求得弱简并气体的压强为

$$p = nkT \left[ 1 \pm \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \frac{1}{g} n \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right], \quad (3)$$

式中  $n = \frac{N}{V}$  是粒子数密度.

由式 (1) 可得弱简并气体的定容热容量为

$$\begin{aligned} C_v &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \\ &= \frac{3}{2} Nk \left[ 1 \mp \frac{1}{2^{\frac{7}{2}}} n \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right], \end{aligned} \quad (4)$$

参照热力学中的熵的积分表达式 (2.4.5), 可将熵表示为

$$S = \int \frac{C_v}{T} dT + S_0(V). \quad (5)$$

将式 (4) 代入, 得弱简并气体的熵为

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T \pm Nk \frac{1}{2^{\frac{7}{2}}} \frac{1}{g} n \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} + S_0(V). \quad (6)$$

式中的函数  $S_0(V)$  可通过下述条件确定: 在

$$n\lambda^3 = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \ll 1$$

的极限条件下, 弱简并气体趋于经典理想气体. 将上述极限下的式 (6) 与式 (7.6.2) 比较 (注意补上简并度  $g$ ), 可确定  $S_0(V)$ , 从而得弱简并费米 (玻色) 气体的熵为

$$S = Nk \left\{ \ln \left[ ng \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} \pm \frac{1}{2^{\frac{7}{2}}} \frac{1}{g} n \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right\}. \quad (7)$$

弱简并气体的热力学函数也可以按照费米 (玻色) 统计的一般程序求得; 先求出费米 (玻色) 理想气体巨配分函数的对数  $\ln \Xi$ , 然后根据式 (8.1.6)、(8.1.8) 和 (8.1.10) 求内能、压强和熵. 在求巨配分函数的对数时可利用弱

简并条件作相应的近似. 关于费米(玻色)理想气体巨配分函数的计算可参阅王竹溪《统计物理学导论》§65 和 §64.

8.4 试证明, 在热力学极限下均匀的二维理想玻色气体不会发生玻色-爱因斯坦凝聚.

解: 如 §8.3 所述, 令玻色气体降温到某有限温度  $T_c$ , 气体的化学势将趋于  $-0$ . 在  $T < T_c$  时将有宏观量级的粒子凝聚在  $\varepsilon = 0$  的基态, 称为玻色-爱因斯坦凝聚. 临界温度  $T_c$  由条件

$$\int_0^{+\infty} \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_c}} - 1} = n \quad (1)$$

确定.

将二维自由粒子的状态密度(习题 6.3 式(4))

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

代入式(1), 得

$$\frac{2\pi L^2}{h^2} m \int_0^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_c}} - 1} = n. \quad (2)$$

二维理想玻色气体的凝聚温度  $T_c$  由式(2)确定. 令  $x = \frac{\varepsilon}{kT_c}$ , 上式可改写为

$$\frac{2\pi L^2}{h^2} m k T_c \int_0^{+\infty} \frac{dx}{e^x - 1} = n. \quad (3)$$

在计算式(3)的积分时可将被积函数展开, 有

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{e^x(1 - e^{-x})} = e^{-x}(1 + e^{-x} + e^{-2x} + \cdots),$$

则

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \frac{dx}{e^x - 1} &= 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \cdots \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n}. \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)的级数是发散的, 这意味着在有限温度下二维理想玻色气体的化学势不可能趋于零. 换句话说, 在有限温度下二维理想玻色气体不会发生玻色-爱

因斯坦凝聚.

### 8.5 约束在磁光陷阱中的原子，在三维谐振势场

$$V = \frac{1}{2} m (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2)$$

中运动. 如果原子是玻色子，试证明：在  $T \leq T_c$  时将有宏观量级的原子凝聚在能量为

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar}{2} (\omega_x + \omega_y + \omega_z)$$

的基态，在  $N \rightarrow \infty$ ,  $\bar{\omega} \rightarrow 0$ ,  $N\bar{\omega}^3$  保持有限的热力学极限下，临界温度  $T_c$  由下式确定：

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

其中  $\bar{\omega} = (\omega_x \omega_y \omega_z)^{\frac{1}{3}}$ . 温度为  $T$  时凝聚在基态的原子数  $N_0$  与总原子数  $N$  之比为

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

解：约束在磁光陷阱中的原子，在三维谐振势场中运动，其能量可表达为

$$\varepsilon = \left( \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_x^2 x^2 \right) + \left( \frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_y^2 y^2 \right) + \left( \frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_z^2 z^2 \right), \quad (1)$$

这是三维谐振子的能量（哈密顿量）。根据式（6.2.4），三维谐振子能量的可能值为

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

$$n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

如果原子是玻色子，根据玻色分布，温度为  $T$  时处在量子态  $n_x, n_y, n_z$  上的粒子数为

$$a_{n_x, n_y, n_z} = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT} [\hbar \omega_x (n_x + \frac{1}{2}) + \hbar \omega_y (n_y + \frac{1}{2}) + \hbar \omega_z (n_z + \frac{1}{2}) - \mu]} - 1}. \quad (3)$$

处在任一量子态上的粒子数均不应为负值，所以原子气体的化学势必低于最低能级的能量，即



$$\mu < \varepsilon_0 \equiv \frac{\hbar}{2}(\omega_x + \omega_y + \omega_z). \quad (4)$$

化学势  $\mu$  由

$$N = \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}[\hbar(n_x\omega_x + n_y\omega_y + n_z\omega_z) + \varepsilon_0 - \mu]} - 1} \quad (5)$$

确定. 化学势随温度降低而升高, 当温度降到某临界值  $T_c$  时,  $\mu$  将趋于  $\varepsilon_0$ . 临界温度  $T_c$  由下式确定:

$$N = \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}[\hbar(n_x\omega_x + n_y\omega_y + n_z\omega_z)]} - 1}, \quad (6)$$

或

$$N = \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{1}{e^{n_x + n_y + n_z} - 1}, \quad (7)$$

其中

$$\bar{n}_i = \frac{\hbar\omega_i}{kT_c} n_i \quad (i = x, y, z).$$

在  $\frac{\hbar\omega_i}{kT_c} \ll 1$  的情形下, 可以将  $\bar{n}_i$  看作连续变量而将式(7)的求和用积分代替. 注

意到在  $d\bar{n}_x d\bar{n}_y d\bar{n}_z$  范围内, 粒子可能的量子态数为

$$\left(\frac{kT_c}{\hbar\omega}\right)^3 d\bar{n}_x d\bar{n}_y d\bar{n}_z,$$

即有

$$N = \left(\frac{kT_c}{\hbar\omega}\right)^3 \int \frac{d\bar{n}_x d\bar{n}_y d\bar{n}_z}{e^{\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z} - 1}, \quad (8)$$

式中  $\bar{\omega} = (\omega_x \omega_y \omega_z)^{\frac{1}{3}}$ .

为了计算式(8)中的积分, 将式中的被积函数改写为

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z} - 1} &= \frac{1}{e^{\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z} \left[1 - e^{-(\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z)}\right]} \\ &= e^{-(\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z)} \sum_{l=0}^{\infty} e^{-l(\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z)}. \end{aligned}$$

积分等于

$$\begin{aligned}\int \frac{\bar{d}n_x \bar{d}n_y \bar{d}n_z}{e^{\bar{n}_x + \bar{n}_y + \bar{n}_z} - 1} &= \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{+\infty} e^{-l\bar{n}_x} d\bar{n}_x \int_0^{+\infty} e^{-l\bar{n}_y} d\bar{n}_y \int_0^{+\infty} e^{-l\bar{n}_z} d\bar{n}_z \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l^3} \\ &= 1.202.\end{aligned}$$

所以式(8)给出

$$kT_c = \hbar\bar{\omega} \left( \frac{N}{1.202} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (9)$$

式(9)意味着, 在  $N \rightarrow \infty$ ,  $\bar{\omega} \rightarrow 0$  而  $N\bar{\omega}^3$  保持有限的极限情形下,  $kT_c$  取有限值. 上述极限称为该系统的热力学极限.

在  $T \ll T_c$  时, 凝聚在基态的粒子数  $N_0$  由下式确定:

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

上式可改写为

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^3. \quad (10)$$

式(9)和式(10)是理想玻色气体的结果. 实验上实现玻色凝聚的气体, 原子之间存在弱相互作用, 其特性与理想玻色气体有差异. 互作用为斥力或吸力时气体的特性也不同. 关于互作用玻色气体的凝聚可参阅 Dalfovo et al. Rev. Mod. Phys. 1999, 71 (465).

8.6 承前 8.5 题, 如果  $\omega_z \gg \omega_x, \omega_y$ , 则在  $kT \ll \hbar\omega_z$  的情形下, 原子在  $z$  方向的运动将冻结在基态作零点振动, 于是形成二维原子气体. 试证明  $T < T_c$  时原子的二维运动中将有宏观量级的原子凝聚在能量为  $\varepsilon_0 = \frac{\hbar}{2}(\omega_x + \omega_y)$  的基态, 在  $N \rightarrow \infty$ ,  $\bar{\omega} \rightarrow 0$ ,  $N\bar{\omega}^2$  保持有限的热力学极限下, 临界温度  $T_c$  由下式确定:

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

其中  $\bar{\omega} = (\omega_x \omega_y)^{\frac{1}{2}}$ . 温度为  $T$  时凝聚在基态的原子数  $N_0$  与总原子数  $N$  之比为

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

解：在  $\omega_z \gg \omega_x, \omega_y$  的情形下，原子  $z$  方向的运动将冻结在基态作零点振动，于是形成二维原子气体。与 8.5 题相似，在  $T < T_c$  时将有宏观量级的原子凝聚在能量为  $\varepsilon_0 = \frac{\hbar}{2}(\omega_x + \omega_y)$  的基态。临界温度  $T_c$  由下式确定：

$$N = \left( \frac{kT_c}{\hbar\omega} \right)^2 \int_0^{+\infty} \frac{\bar{d}n_x \bar{d}n_y}{e^{\bar{n}_x + \bar{n}_y} - 1}$$

$$= 1.645 \left( \frac{kT_c}{\hbar\omega} \right)^2, \quad (1)$$

其中

$$\bar{\omega} = (\omega_x \omega_y)^{\frac{1}{2}},$$

$$\int_0^{+\infty} \frac{\bar{d}n_x \bar{d}n_y}{e^{\bar{n}_x + \bar{n}_y} - 1} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^2} = 1.645. \quad (2)$$

在  $N \rightarrow \infty$ ,  $\bar{\omega} \rightarrow 0$  而  $N\bar{\omega}^2$  保持有限的热力学极限下  $kT_c$  为有限值，有

$$kT_c = \hbar\bar{\omega} \left( \frac{N}{1.645} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

$T \leq T_c$  时凝聚在基态的原子数  $N_0$  与总原子数  $N$  之比由下式确定：

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

或

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2. \quad (4)$$

低维理想玻色气体玻色凝聚的理论分析可参看 8.5 题所引 Dalfovo et al 及其所引文献。低维玻色凝聚已在实验上得到实现，见 Görlitz et al. Phys.Rev.Lett.2001,87 (130402)。

8.7 计算温度为  $T$  时，在体积  $V$  内光子气体的平均总光子数，并据此估算

(a) 温度为 1000K 的平衡辐射。

(b) 温度为 3K 的宇宙背景辐射中光子的数密度。

解：式 (8.4.5) 和 (8.4.6) 已给出在体积  $V$  内，在  $\omega$  到  $\omega + d\omega$  的圆频率范围内光子的量子态数为

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega. \quad (1)$$

温度为  $T$  时平均光子数为

$$\bar{N}(\omega, T)d\omega = \frac{D(\omega)d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (2)$$

因此温度为  $T$  时，在体积  $V$  内光子气体的平均光子数为

$$\bar{N}(T) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (3)$$

引入变量  $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$ ，上式可表示为

$$\begin{aligned} \bar{N}(T) &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \\ &= 2.404 \frac{k^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} VT^3. \end{aligned}$$

或

$$n(T) = 2.404 \frac{k^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} T^3. \quad (3)$$

在 1000K 下，有

$$n \approx 2 \times 10^{16} m^{-3}.$$

在 3K 下，有

$$n \approx 5.5 \times 10^8 m^{-3}.$$

8.8 试根据普朗克公式证明平衡辐射内能密度按波长的分布为

$$u(\lambda, T)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1},$$

并据此证明，使辐射内能密度取极大的波长  $\lambda_m$  满足方程  $\left( x = \frac{hc}{\lambda_m kT} \right)$

$$5e^{-x} + x = 5.$$

这个方程的数值解为  $x = 4.9651$ 。因此

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

$\lambda_m$  随温度增加向短波方向移动。

解：式（8.4.7）给出平衡辐射内能按圆频率的分布为

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

根据圆频率与波长熟知的关系  $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ ，有

$$|d\omega| = \frac{2\pi c}{\lambda^2} |d\lambda|. \quad (2)$$

如果将式（1）改写为内能按波长的分布，可得

$$u(\lambda, T) d\lambda = -\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}. \quad (3)$$

令  $x = \frac{hc}{\lambda kT}$ ，使  $u(\lambda, T)$  取极大的波长  $\lambda_m$  由下式确定：

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{x^5}{e^x - 1} \right) = 0. \quad (4)$$

由式（4）易得

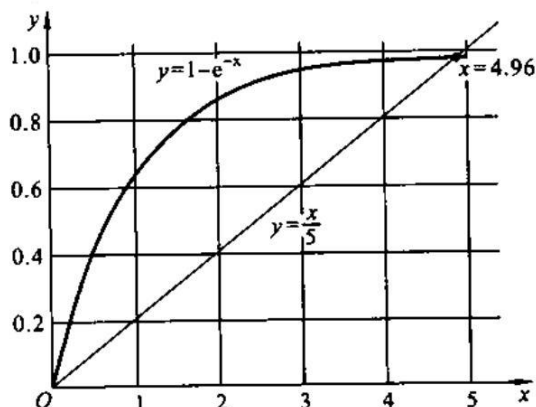
$$5 - 5e^{-x} = x. \quad (5)$$

这方程可以用数值方法或图解方法求解。图解方法如下：以  $x$  为横坐标， $y$  为纵坐标，画出两条曲线

$$y = 1 - e^{-x},$$

$$y = \frac{x}{5},$$

如图所示。两条曲线的交点就是方程（5）的解，其数值约为 4.96。精确的数



值解给出  $x = 4.9651$ 。所以使  $u(\lambda, T)$  为极大的  $\lambda_m$  满足

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

$$= 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}. \quad (6)$$

右方是常量，说明  $\lambda_m$  随温度的增加向短波方向移动，称为维恩位移定律。

值得注意，式 (6) 确定的使  $u(\lambda, T)$  为极大的  $\lambda_m$  与式 (8.4.11) 给出的使  $u(\omega, T)$  为极大的  $\omega_m$  并不相同。原因是  $u(\lambda, T)$  是单位波长间隔的内能密度， $u(\omega, T)$  是单位频率间隔的内能密度。 $\lambda_m$  与  $\omega_m$  分别由

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{x^5}{e^x - 1} \right) = 0 \quad (4)$$

和

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{x^3}{e^x - 1} \right) = 0 \quad (7)$$

确定，其中

$$x = \frac{\hbar \omega}{kT} = \frac{hc}{\lambda kT}.$$

由这两个方程解得  $x_m$  显然不同。

8.9 按波长分布太阳辐射能的极大值在  $\lambda \approx 480 \text{ nm}$  处，假设太阳是黑体，求太阳表面的温度。

解：由上题式 (6) 知

$$\lambda_m T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}.$$

假设太阳是黑体，太阳表面温度的近似值为

$$T = \frac{2.898 \times 10^{-3}}{480 \times 10^{-9}} \text{ K} = 6000 \text{ K}.$$

8.10 试根据热力学公式  $S = \int \frac{C_V}{T} dT$  及光子气体的热容量求光子气体的熵。

解：式 (8.4.10) 给出光子气体的内能为

$$U = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} V T^4. \quad (1)$$

由此易得其定容热容量为

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

根据热力学关于均匀系统熵的积分表达式 (2.4.5), 有

$$S = \int \left[ \frac{C_v}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV \right] + S_0, \quad (3)$$

积分沿任意一条积分路线进行. 如果取积分路线为由  $(0, V)$  到  $(T, V)$  的直线, 即有

$$S = \frac{4\pi^2 k^4}{15c^3 \hbar^3} \int_0^T T^2 dT = \frac{4\pi^2 k^4 V}{45c^3 \hbar^3} T^3, \quad (4)$$

其中已取积分常量  $S_0$  为零.

如果取其他积分路线, 例如由  $(0, 0)$  至  $(T, V)$  的直线, 结果如何?

8.11 试计算平衡辐射中单位时间碰到单位面积器壁上的光子所携带的能量, 由此即得平衡辐射的通量密度  $J_u$ . 计算 6000K 和 1000K 时  $J_u$  的值.

解: 根据式 (8.4.3) 和 (6.2.15), 在单位体积内, 动量大小在  $p$  到  $p+dp$ , 动量方向在  $\theta$  到  $\theta+d\theta$ ,  $\varphi$  到  $\varphi+d\varphi$  范围内, 平衡辐射的光子数为

$$\frac{2}{h^3} \frac{p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi}{e^{\beta cp} - 1}, \quad (1)$$

其中已利用式 (8.4.2) 将动量为  $p$  的光子能量表示为  $cp$ , 因子 2 是计及光子自旋在动量方向的两个可能投影而引入的.

以  $dA$  表示法线方向沿  $z$  轴的器壁的面积元. 以  $d\Gamma dA dt$  表示在  $dt$  时间内碰到  $dA$  面积上, 动量大小在  $p$  到  $p+dp$ , 方向在  $\theta$  到  $\theta+d\theta$ ,  $\varphi$  到  $\varphi+d\varphi$  范围的光子数. 它等于以  $dA$  为底, 以  $c \cos \theta dt$  为高, 动量在  $dp d\theta d\varphi$  范围内的光子数. 因此单位时间 ( $dt=1$ ) 内, 碰到单位面积 ( $dA=1$ ) 的器壁上 (或穿过单位面积), 动量在  $dp d\theta d\varphi$  范围内的光子所携带的能量为

$$\frac{2}{h^3} \frac{p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi}{e^{\beta cp} - 1} \cdot c \cos \theta \cdot cp. \quad (2)$$

对式 (2) 积分,  $p$  从 0 到  $+\infty$ ,  $\theta$  从 0 到  $\frac{\pi}{2}$ ,  $\varphi$  从 0 到  $2\pi$ , 即得到辐射动量密度  $J_u$

为

$$J_u = \frac{2c^2}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{p^3 dp}{e^{\beta cp} - 1} \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= \frac{2\pi c^2}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{p^3 dp}{e^{\beta cp} - 1}.$$

令  $x = \beta cp$ ，上式可表示为

$$J_u = \frac{2\pi c^2}{h^3} \cdot \left( \frac{1}{\beta c} \right)^4 \int_0^{+\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$= \frac{2\pi c^2}{h^3} \left( \frac{kT}{c} \right)^4 \cdot 6 \cdot \frac{\pi^4}{90},$$

或

$$J_u = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 h^3} T^4. \quad (3)$$

在 6000K，有

$$J_u = 7.14 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2};$$

在 1000K，有

$$J_u = 0.55 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}.$$

8.12 室温下某金属中自由电子气体的数密度  $n = 6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ，某半导体中导电电子的数密度为  $n = 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ，试验证这两种电子气体是否为简并气体。

解：根据 § 8.5，在  $e^\alpha \gg 1$ ，即  $n\lambda^3 \ll 1$  的情形下费米气体满足非简并性条件，遵从玻耳兹曼分布；反之，在  $e^\alpha \ll 1$ ，即  $n\lambda^3 \gg 1$  的情形下，气体形成强简并的费米气体。

$$n\lambda^3 = n \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (1)$$

将  $T = 300\text{K}$ ， $n = 6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  代入，得

$$n\lambda^3 \approx 10^3 \gg 1, \quad (2)$$

说明该金属中的自由电子形成强简并的费米气体。将  $T = 300\text{K}$ ， $n = 10^{20} \text{ m}^{-3}$  代入，得

$$n\lambda^3 \approx 10^{-5} \ll 1,$$

所以该半导体中的导电电子是非简并气体，可以用玻耳兹曼统计讨论。



金属中自由电子数密度的估计见 § 8.5，半导体中导电电子数密度的估计请参阅补充题 3.

8.13 银的导电电子数密度为  $5.9 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  试求 0 K 时电子气体的费米能量、费米速率和简并压.

解：根据式 (8.5.6) 和 (8.5.8)，0 K 下金属中自由电子气体的费米能量（电子的最大能量）、费米速率（电子的最大速率）和电子气体的压强取决于电子气体的密度  $n$ .

式 (8.5.6) 给出

$$\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}. \quad (1)$$

将  $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ,  $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $n = 5.9 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  代入，即得

$$\mu(0) = 0.876 \times 10^{-18} \text{ J} = 5.6 \text{ eV}. \quad (2)$$

费米速率  $v_F$  等于

$$v_F = \sqrt{\frac{2\mu(0)}{m}} = 1.4 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (3)$$

式 (8.5.8) 给出 0 K 下电子气体的压强为

$$p(0) = \frac{2}{5} n \mu(0) \approx 2.1 \times 10^{10} \text{ Pa}. \quad (4)$$

8.14 试求绝对零度下自由电子气体中电子的平均速率.

解：根据式 (8.5.4)，绝对零度下自由电子气体中电子动量（大小）的分布为

$$\begin{aligned} f &= 1, & p &\leq p_F, \\ f &= 0, & p &> p_F, \end{aligned} \quad (1)$$

其中  $p_F$  是费米动量，即 0 K 时电子的最大动量。据此，电子的平均动量为

$$\bar{p} = \frac{\frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^3 dp}{\frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp} = \frac{\frac{1}{4} p_F^4}{\frac{1}{3} p_F^3} = \frac{3}{4} p_F. \quad (2)$$

因此电子的平均速率为

$$\bar{v} = \frac{\bar{p}}{m} = \frac{3}{4} \frac{p_F}{m} = \frac{3}{4} v_F. \quad (3)$$

8.15 试证明，在绝对零度下自由电子的碰壁数可表示为

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v},$$

其中  $n = \frac{N}{V}$  是电子的数密度， $\bar{v}$  是平均速率。

解：绝对零度下电子速率分布为

$$\begin{aligned} f &= 1, & v &\leq v_F, \\ f &= 0, & v &> v_F, \end{aligned} \quad (1)$$

式中  $v_F$  是 0 K 时电子的最大速率，即费米速率。单位体积中速率在  $dv d\theta d\varphi$  间隔的电子数为

$$\frac{2m^3}{h^3} v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi \quad (v \leq v_F). \quad (2)$$

单位时间内上述速度间隔的电子碰到法线沿  $z$  轴的单位面积器壁上的碰撞数为

$$d\Gamma = \frac{2m^3}{h^3} v \cos \theta \cdot v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi. \quad (3)$$

将上式积分， $v$  从 0 到  $v_F$ ， $\theta$  从 0 到  $\frac{\pi}{2}$ ， $\varphi$  从 0 到  $2\pi$ ，得 0 K 时电子气体的碰壁数为

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{2m^3}{h^3} \int_0^{v_F} v^3 dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{2m^3}{h^3} \cdot \frac{1}{4} v_F^4 \cdot \frac{1}{2} \cdot 2\pi \\ &= \frac{\pi m^3}{2 h^3} v_F^4. \end{aligned} \quad (4)$$

但由式 (2) 知单位体积内的电子数  $n$  为

$$\begin{aligned}
\Gamma &= \frac{2m^3}{h^3} \int_0^{v_F} v^2 dv \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\
&= \frac{2m^3}{h^3} \cdot \frac{1}{3} v_F^3 \cdot 2 \cdot 2\pi \\
&= \frac{8\pi}{3} \frac{m^3}{h^3} v_F^3.
\end{aligned} \tag{5}$$

所以

$$\Gamma = \frac{n}{4} \cdot \frac{3}{4} v_F = \frac{1}{4} n v_F.$$

最后一步用了 8.14 题式 (3) .

8.16 已知声速  $a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s}$  (式 (1.8.8)), 试证明在 0 K 理想费米气体中

$$a = \frac{v_F}{\sqrt{3}}.$$

解: 式 (1.8.8) 已给出声速  $a$  为

$$a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s}, \tag{1}$$

式中的偏导数是熵保持不变条件下的偏导数. 根据能氏定理, 0 K 下物质系统的熵是一个绝对常数, 因此 0 K 下物理量的函数关系满足熵为不变的条件.

根据式 (8.5.8) 和 (8.5.6), 0 K 下理想费米气体的压强为

$$\begin{aligned}
p &= \frac{2}{5} n \mu(0) \\
&= \frac{2}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} (n)^{\frac{5}{2}} \\
&= \frac{2}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{m^{\frac{5}{3}}} (\rho)^{\frac{5}{3}}.
\end{aligned} \tag{2}$$

故

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s = \frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{m} = \frac{p_F^2}{3m^2},$$

即

$$a = \frac{p_F}{\sqrt{3}m} = \frac{v_F}{\sqrt{3}}. \quad (3)$$

8.17 等温压缩系数 $\kappa_T$ 和绝热压缩系数 $\kappa_S$ 的定义分别为

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

和

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S.$$

试证明, 对于 0 K 的理想费米气体, 有

$$\kappa_T(0) = \kappa_S(0) = \frac{3}{2} \frac{1}{n\mu(0)}.$$

解: 根据式 (8.5.6) 和 (8.5.4), 0 K 下理想费米气体的压强为

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

在温度保持为 0 K 的条件下,  $p$  对  $V$  的偏导数等于

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \left( -\frac{N}{V^2} \right).$$

由式 (A.5) 知

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = \frac{3}{2} \frac{(-V^2)}{\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} N}. \quad (2)$$

所以 0 K 下

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{3}{2} \frac{V}{\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}}} = \frac{3}{2} \frac{1}{n\mu(0)}. \quad (3)$$

根据能氏定理,  $T=0$  的等温线与  $S=0$  的等熵线是重合的, 因此 0 K 下

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S.$$

由此可知

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_s = \frac{3}{2} \frac{1}{n\mu(0)}. \quad (4)$$

式(4)也可以从另一角度理解. 式(2.2.14)和(2.2.12)给出

$$\frac{\kappa_s}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p} \quad (5)$$

和

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (6)$$

由式(6)知, 0 K 下

$$C_p = C_V,$$

所以式(5)给出 0 K 下

$$\kappa_s \kappa_T.$$

8.18 试求在极端相对论条件下自由电子气体在 0K 时的费米能量、内能和简并压.

解: 极端相对论条件下, 粒子的能量动量关系为

$$\varepsilon = cp.$$

根据习题 6.4 式(2), 在体积  $V$  内, 在  $\varepsilon$  到  $\varepsilon + d\varepsilon$  的能量范围内, 极端相对论粒子的量子态数为

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{8\pi V}{(ch)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon. \quad (1)$$

式中已考虑到电子自旋在动量方向的两个可能投影而将习题 6.4 式(2)的结果乘以因子 2.

0 K 下自由电子气体的分布为

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \mu \leq \mu(0); \\ 0, & \mu > \mu(0). \end{cases} \quad (2)$$

费米能量  $\mu(0)$  由下式确定:

$$N = \frac{8\pi V}{(ch)^3} \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^2 d\varepsilon = \frac{8\pi V}{(ch)^3} \cdot \frac{1}{3} \mu^3(0),$$

故

$$\mu(0) = \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} ch. \quad (3)$$

0 K 下电子气体的内能为

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{\mu(0)} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \frac{8\pi V}{(ch)^3} \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^3 d\varepsilon \\ &= \frac{8\pi V}{(ch)^3} \cdot \frac{1}{4} \mu^4(0) \\ &= \frac{3}{4} N \mu(0). \end{aligned} \quad (4)$$

根据习题 7.2 式 (4), 电子气体的压强为

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{4} n \mu(0). \quad (5)$$

8.19 假设自由电子在二维平面上运动, 面密度为  $n$ . 试求 0 K 时二维电子气体的费米能量、内能和简并压.

解: 根据 6.3 题式 (4), 在面积  $A$  内, 在  $\varepsilon$  到  $\varepsilon + d\varepsilon$  的能量范围内, 二维自由电子的量子态数为

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi A}{h^2} m d\varepsilon. \quad (1)$$

式中已考虑到电子自旋在动量方向的两个可能投影而将 6.3 题式 (4) 的结果乘以 2.

0 K 下自由电子的分布为

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \mu \leq \mu(0); \\ 0, & \mu > \mu(0). \end{cases} \quad (2)$$

费米能量  $\mu(0)$  由下式确定:

$$N = \frac{4\pi A}{h^2} m \int_0^{\mu(0)} d\varepsilon = \frac{4\pi A}{h^2} m \mu(0),$$

即

$$\mu(0) = \frac{h^2}{4\pi m} \frac{N}{A} = \frac{h^2}{4\pi m}. \quad (3)$$

0 K 下二维自由电子气体的内能为

$$U = \frac{4\pi A}{h^2} m \int_0^{\mu(0)} \varepsilon d\varepsilon = \frac{4\pi A}{h^2} \frac{m}{2} \mu^2(0) = \frac{N}{2} \mu(0). \quad (4)$$

仿照习题 7.1 可以证明, 对于二维的非相对论粒子, 气体压强与内能的关系为

$$p = \frac{U}{A}. \quad (5)$$

因此 0 K 下二维自由电子气体的压强为

$$p = \frac{1}{2} n \mu(0). \quad (6)$$

8.20 已知 0 K 时铜中自由电子气体的化学势

$$\mu(0) = 7.04 \text{ eV},$$

试求 300 K 时的一级修正值.

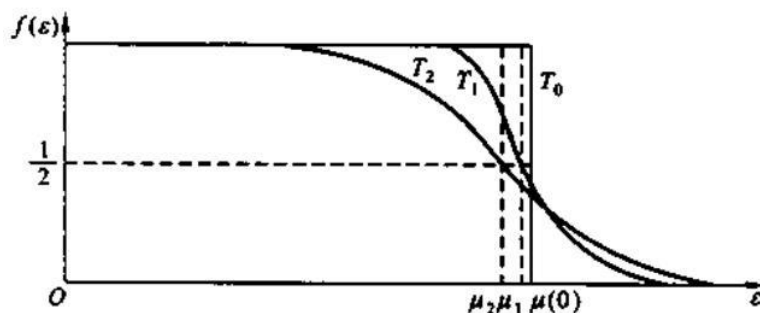
解: 根据式 (8.5.17), 温度为  $T$  时金属中自由电子气体的化学势为

$$\mu(T) = \mu(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right],$$

300 K 下化学势  $\mu(T)$  对  $\mu(0)$  的一级修正为

$$\begin{aligned} -\frac{\pi^2}{12} \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \mu(0) &= -1.12 \times 10^{-3} \mu(0) \\ &= -7.88 \times 10^5 \text{ eV}. \end{aligned}$$

这数值很小, 不过值得注意, 它是负的, 这意味着金属中自由电子气体的化学势随温度升高而减小. 这一点可以从下图直接看出. 图中画出了在不同温



度下电子分布函数  $f(\varepsilon)$  随  $\varepsilon$  的变化. 0 K 时电子占据了能量  $\varepsilon$  从零到  $\mu(0)$  的每一个量子态, 而  $\varepsilon > \mu(0)$  的状态则全部未被占据, 如图中的  $T_0$  线所示. 温度升高时热激发使一些电子从能量低于  $\mu$  的状态跃迁到能量高于  $\mu$  的状态. 温度愈高, 热激发的电子愈多, 如图中的  $T_1$  线和  $T_2$  线所示 ( $T_1 < T_2$ ). 费米分布

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

要求在任何温度下  $\varepsilon = \mu$  的状态  $f = \frac{1}{2}$ , 即占据概率为  $\frac{1}{2}$ . 从图 8-2 可以看出, 化学势  $\mu$  必然随温度升高而减少, 即  $\mu_2 < \mu_1 < \mu(0)$ .

8.21 试根据热力学公式  $S = \int \frac{C_V}{T} dT$ , 求低温下金属中自由电子气体的熵.

解: 式 (8.5.19) 给出低温下金属中自由电子气体的定容热容量为

$$C_V = Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu(0)}. \quad (1)$$

根据热力学关于均匀系统熵的积分表达式 (2.4.5), 有

$$S = \int \left[ \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \right] + S_0. \quad (2)$$

取积分路线为  $(0, V)$  至  $(T, V)$  的直线, 即有

$$S = \frac{\pi^2}{2} \frac{Nk^2}{\mu(0)} \int_0^T dT = Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu(0)}, \quad (3)$$

其中已取积分常量  $S_0$  为零.

8.22 由  $N$  个自旋极化的粒子组成的理想费米气体处在径向频率为  $\omega_r$ , 轴向频率为  $\lambda\omega_r$  的磁光陷阱内, 粒子的能量 (哈密顿量) 为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{m}{2} \omega_r^2 (x^2 + y^2 + \lambda^2 z^2).$$

试求 0 K 时费米气体的化学势 (以费米温度表示) 和粒子的平均能量. 假设  $N = 10^5$ ,  $\omega_r = 3800 \text{ s}^{-1}$ ,  $\lambda^2 = 8$ , 求出数值结果.

解: 由式 (6.2.4) 知, 粒子的能量本征值为

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n_x, n_y, n_z} &= \hbar \omega_r (n_x + n_y + \lambda n_z), \\ n_x, n_y, n_z &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (1)$$

式中已将能量零点取为  $\hbar \omega_r \left( 1 + \frac{\lambda}{2} \right)$ .

理想费米气体的化学势  $\mu(T, N)$  由下式确定:



$$N = \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{1}{e^{\beta[\hbar\omega_r(n_x+n_y+\lambda n_z)-\mu]} + 1}. \quad (2)$$

如果  $N$  足够大使大量粒子处在高激发能级，粒子的平均能量远大于  $\hbar\omega_r$ ，或者温度足够高使  $kT \gg \hbar\omega_r$ ，式 (2) 的求和可以改写为对能量的积分。令

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= n_x \hbar\omega_r, & \varepsilon_y &= n_y \hbar\omega_r, & \varepsilon_z &= \lambda n_z \hbar\omega_r, \\ d\varepsilon_x &= \hbar\omega_r, & d\varepsilon_y &= \hbar\omega_r, & d\varepsilon_z &= \lambda \hbar\omega_r, \end{aligned}$$

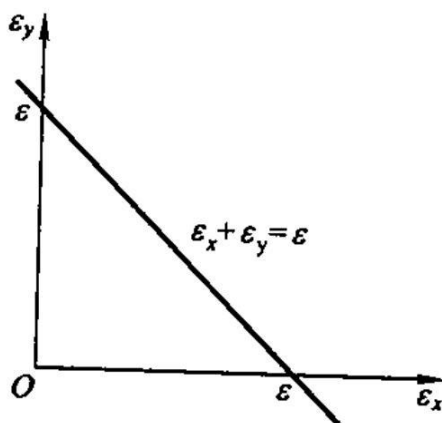
式 (2) 可表达为

$$N = \frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3} \int \frac{d\varepsilon_x d\varepsilon_y d\varepsilon_z}{e^{\beta(\varepsilon_x+\varepsilon_y+\varepsilon_z+\mu)} + 1}. \quad (3)$$

引入新的积分变量  $\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$ ，可进一步将式 (2) 改写为

$$N = \frac{1}{\lambda(\hbar\omega_r)^3} \int \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \int d\varepsilon_x \int d\varepsilon_y, \quad (4)$$

式中被积函数只是变量  $\varepsilon$  的函数，与  $\varepsilon_x$  和  $\varepsilon_y$  无关。对一定的  $\varepsilon$ ， $d\varepsilon_x$  和  $d\varepsilon_y$  的积分等于以  $\varepsilon_x$  轴、 $\varepsilon_y$  轴和  $\varepsilon_x + \varepsilon_y = \varepsilon$  三条直线为边界的三角形面积，如图所示，这



面积等于  $\frac{1}{2}\varepsilon^2$ 。所以式 (4) 可表达为

$$N = \int \frac{D(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}, \quad (5)$$

其中

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{2\lambda(\hbar\omega_r)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon. \quad (6)$$

它是能量在  $\varepsilon$  到  $\varepsilon+d\varepsilon$  范围内粒子的状态数。

0 K 时系统尽可能处在能量最低的状态。由于泡利原理的限制，粒子将从

能量为零的状态开始，每一量子态填充一个粒子，到能量为  $\mu(0)$  的状态止。  
 $\mu(0)$  由下式确定：

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

由此可得

$$\mu(0) = \hbar\omega_r (6\lambda N)^{\frac{1}{3}}. \quad (7)$$

0 K 时费米气体的能量为

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\mu(0)} D(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon \\ &= \frac{1}{2\lambda(\hbar\omega_r)^3} \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^3 d\varepsilon \\ &= \frac{1}{2\lambda(\hbar\omega_r)^3} \frac{\mu^4(0)}{4} \\ &= \frac{3}{4} N \mu(0). \end{aligned} \quad (8)$$

粒子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{4} \mu(0). \quad (9)$$

对于题给的数据，可得

$$\hbar\omega_r = 30\text{nK},$$

$$T_F = \frac{\mu(0)}{k} = 3.5\mu\text{K},$$

$$\frac{E}{k} = 2.7\mu\text{K}.$$

8.23 承上题，试求低温极限  $T \ll T_F$  和高温极限  $T \gg T_F$  下，磁光陷阱中理想费米气体的化学势、内能和热容量。

解：首先讨论低温极限  $T \ll T_F$  的情形。根据式 (8.5.13) 和 (8.5.16)，积分

$$I = \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon, \quad (1)$$

在低温极限下可展开为

$$I = \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \eta'(\mu) + \dots \quad (2)$$

对于磁光陷阱中的理想费米气体，有

$$N = \int_0^{+\infty} \frac{c \varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}, \quad (3)$$

其中  $c = \frac{1}{2\lambda(\hbar\omega_r)^3}$ . 上式确定费米气体的化学势. 利用式 (1), (2) 可得

$$N = \frac{c}{3} \mu^3 \left[ 1 + \pi^2 \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right],$$

因此

$$\begin{aligned} \mu &= \left( \frac{3N}{c} \right)^{\frac{1}{3}} \left[ 1 + \pi^2 \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{3}} \\ &\approx \mu(0) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{3} \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

气体的内能为

$$U = \int_0^{+\infty} \frac{c \varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1},$$

利用式 (1), (2) 可得

$$\begin{aligned} U &= \frac{C}{4} \mu^4 \left[ 1 + 2\pi^2 \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \\ &\approx \frac{C}{4} \mu^4(0) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{3} \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\}^4 \cdot \left\{ 1 + 2\pi^2 \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\} \\ &\approx \frac{3}{4} N \mu^4(0) \left\{ 1 - \frac{4\pi^2}{3} \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\}^4 \cdot \left\{ 1 + 2\pi^2 \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\} \\ &\approx \frac{3}{4} N \mu(0) \left\{ 1 + \frac{2}{3} \pi^2 \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

热容量为

$$C = \frac{dU}{dT} = Nk\pi^2 \frac{kT}{\mu(0)}. \quad (6)$$

在高温极限  $T \gg T_F$  的情形下, 有

$$e^{\alpha} = e^{-\frac{\mu}{kT}} \approx e^{-\frac{T_F}{T}} \approx 1. \quad (7)$$

磁光陷阱内的费米气体是非简并的, 遵从玻耳兹曼分布. 按照玻耳兹曼统计求热力学函数的一般程序, 先求粒子配分函数

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int_0^{+\infty} D(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \\ &= \frac{1}{2\lambda(\hbar\omega_r)^3} \int_0^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon} \varepsilon^2 d\varepsilon \\ &= \frac{1}{2\lambda(\hbar\omega_r)^3} \frac{2}{\beta^3}. \end{aligned} \quad (8)$$

内能为

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = 3NkT. \quad (9)$$

上式与能量均分定理的结果相符.

根据式 (7.6.7), 气体的化学势为

$$\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N} = -kT \ln \left\{ 6 \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^3 \right\}. \quad (10)$$

最后一步用了式 (8) 和补充题 4 式 (7).

实验已观察到处在磁光陷阱内的费米气体在温度低于费米温度时所显示的费米简并性和费米压强. 见 B. DeMarco, D. S. Jin. Science. 1999, 285(1703). A. G. Truscott et al. Science. 2001, 191(2570).

8.24 关于原子核半径  $R$  的经验公式给出

$$R = (1.3 \times 10^{-15} \text{ m}) \cdot A^{1/3},$$

式中  $A$  是原子核所含核子数. 假设质子数和中子数相等, 均为  $A/2$ , 试计算二者在核内的密度  $n$ . 如果将核内的质子和中子看作简并费米气体, 试求二者的  $\mu(0)$  以及核子在核内的平均能量. 核子质量  $m_n = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ .

解: 根据核半径的经验公式

$$R = (1.3 \times 10^{-15} \text{ m}) \cdot A^{\frac{1}{3}},$$

假设核内质子数和中子数相等，均为 $\frac{A}{2}$ ，则二者的密度均为

$$n = \frac{\frac{A}{2}}{\frac{4}{3}\pi(1.3 \times 10^{-15} \text{ m}) \cdot A} \approx 0.05 \times 10^{45} \text{ m}^{-3}.$$

如果将核内的质子和中子看作简并费米气体，根据式 (8.5.6)，费米能量 $\mu(0)$ 为

$$\begin{aligned}\mu(0) &= \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \\ &= 0.43 \times 10^{-11} \text{ J} \\ &\approx 27 \text{ MeV}.\end{aligned}$$

由式 (8.5.7) 知，核子在核内的平均能量为

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \frac{3}{5} \mu(0) \\ &= 0.26 \times 10^{-11} \text{ J} \\ &\approx 16 \text{ MeV}.\end{aligned}$$

核的费米气体模型是 20 世纪 30 年代提出的核模型。它在定性描述原子核的粗略性质方面取得了一定的成功。核的费米气体模型把核子看作是约束在核内的无相互作用的自由粒子。从核子散射实验知道，核子之间存在很强的相互作用，其中包含非常强的排斥心。将核子看作核内无相互作用的自由粒子，可以这样理解：排斥心的半径约为 $0.4 \times 10^{-15} \text{ m}$ ，核内核子之间的平均距离约为 $2.4 \times 10^{-15} \text{ m}$ ，因此原子核的“最密集”体积与实际体积之比约为

$\left(\frac{0.4}{2.4}\right)^3 \approx \frac{1}{100}$ ，这样核子实际上感受到的只是相互作用中较弱的“尾巴”部分。其次，由于泡利原理的限制，大多数核子（特别是处在费米面深处低能态的粒子）发生碰撞时，其状态很难发生改变，仅在费米面附近的少数核子有可能在碰撞时改变其状态。作为一个初步近似，费米气体模型忽略了核子之间的相互作用。

8.25  $^3\text{He}$  是费米子，其自旋为 $1/2$ 在液 $^3\text{He}$ 中原子有很强的相互作用。根据朗道的正常费米液体理论，可以将液 $^3\text{He}$ 看作是由与原子数目相同的 $^3\text{He}$ 准粒子构成的费米液体。已知液 $^3\text{He}$ 的密度为 $81 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，在 $0.1 \text{ K}$ 以下的定容热容量为 $C_V = 2.89 N k T$ 。试估算 $^3\text{He}$ 准粒子的有效质量 $m^*$ 。

解：我们首先粗略地介绍一下朗道费米液体理论的有关概念。

如 § 8.5 所述，在 0 K 理想费米气体处在基态时，粒子占满了动量空间中半径为费米动量  $p_F$  的费米球：

$$p_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \hbar, \quad (1)$$

$p > p_F$  的状态则完全未被占据。气体处在低激发态时，有少量粒子跃迁到  $p > p_F$  的状态，而在费米球中留下空穴。 $p_F$  的大小取决于气体的数密度  $n$ 。

朗道假设，如果在理想费米气体中逐渐加入粒子间的相互作用，理想费米气体将过渡为费米液体，气体的粒子过渡为液体的准粒子。液体中的准粒子数与原来气体或液体中的实际粒子数相同。对于均匀系统，准粒子的状态仍可由动量  $p$  和自旋  $S$  描述。在 0 K 费米液体处在基态时，准粒子占满了动量空间中半径为  $p_F$  的费米球， $p_F$  仍由式 (1) 确定，但  $n$  是液体的粒子数密度。费米液体处在低激发态时，有少量准粒子跃迁到  $p > p_F$  的状态，而在费米球中留下空穴。

以  $f(p)d\omega$  表示单位体积中动量在  $p$  到  $p+dp$  的准粒子数。在自旋量子数为 1/2 的情形下，有

$$d\omega = \frac{2dp}{h^3}.$$

$f(p)$  满足归一化条件

$$\int f(p)d\omega = n. \quad (2)$$

由于费米液体的准粒子之间存在相互作用，单个粒子的能量  $\varepsilon(p)$  与其他准粒子所处的状态有关，即与准粒子的分布有关。因此，与理想费米气体不同，费米液体的能量不能表达为单个准粒子的能量之和，即

$$\frac{E}{V} \neq \int \varepsilon(p)f(p)d\omega, \quad (3)$$

而是分布函数  $f(p)$  的泛函。准粒子能量  $\varepsilon(p)$  由下式定义：

$$\frac{\delta E}{V} = \int \varepsilon(p)\delta f(p)d\omega, \quad (4)$$

或

$$\varepsilon(p) = \frac{\partial \left( \frac{\delta E}{V} \right)}{\partial [\delta f(p)]}. \quad (5)$$

上式的意义是，准粒子能量  $\varepsilon(p)$  等于增加一个动量为  $p$  的粒子所引起的系统能

量的增加.  $\varepsilon(p)$  既与液体中准粒子的分布有关, 也是分布函数  $f(p)$  的泛函.

习题 8.2 曾得到处在平衡状态的理想费米气体的熵的表达式

$$S = -kV \int \{f(p) \ln f(p) + [1-f(p)] \ln [1-f(p)]\} d\omega, \quad (6)$$

式中的两项可以分别理解为由于粒子具有分布  $f(p)$  和空穴具有分布  $1-f(p)$  所导致的熵. 式 (6) 不仅适用于平衡态, 也适用于非平衡态. 如果  $f(p)$  是某非平衡态下粒子的分布, 相应的熵也由式 (6) 表达. 在总粒子数、总能量和体积给定的情形下, 平衡态的分布 (费米分布) 使式 (6) 的熵取最大值.

根据前述朗道的假设, 费米液体的准粒子与理想费米气体的粒子存在一一对应的关系. 将式 (6) 中的  $f(p)$  理解为费米液体中准粒子的分布, 费米液体的熵亦可由式 (6) 表达. 在总粒子数、总能量和体积给定的情形下, 平衡态的分布使式 (6) 的熵取最大值. 可以证明, 平衡态的分布具有下述形式:

$$f(p) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(p)-\mu}{kT}} + 1}. \quad (7)$$

这是平衡态下费米液体中准粒子的分布函数,  $\frac{1}{kT}$  和  $\frac{\mu}{kT}$  是拉氏乘子. 显然,  $T$  和  $\mu$  分别是费米液体的温度和化学势. 需要强调, 虽然式 (7) 形式上与费米分布相似, 但由于  $\varepsilon(p)$  是分布函数  $f(p)$  的泛函, 式 (7) 实际上是分布函数  $f(p)$  的一个复杂的隐函数表达式.

以  $f^{(0)}(p)$ ,  $\varepsilon^{(0)}(p)$  和  $\mu(0)$  分别表示 0 K 时的分布函数、准粒子能量和化学势. 由式 (7) 可知,  $f^{(0)}(p)$  是一个阶跃函数:

$$f^{(0)}(p) = \begin{cases} 1, & \varepsilon^{(0)}(p) \leq \mu(0); \\ 0, & \varepsilon^{(0)}(p) > \mu(0). \end{cases} \quad (8)$$

上式给出 0 K 时费米液体准粒子的动量分布, 与前述的图像一致.

在接近 0 K 的低温下, 分布函数应与阶跃分布  $f^{(0)}(p)$  接近. 作为一级近似, 可以用  $f^{(0)}(p)$  近似地确定准粒子的能量  $\varepsilon(p)$ . 这意味着  $\varepsilon(p)$  简单地成为  $p$  的确定的函数  $\varepsilon^{(0)}(p)$ . 对于  $p \approx p_F$  的动量值, 可以将函数  $\varepsilon^{(0)}(p)$  按  $p - p_F$  作泰勒展开, 即

$$\varepsilon^{(0)}(p) - \mu(0) = v_F (p - p_F), \quad (9)$$

其中

$$v_F = \left[ \frac{\partial \varepsilon^{(0)}(p)}{\partial p} \right]_{p_F} \quad (10)$$

是准粒子在费米面的速度. 对于理想费米气体, 有

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}, \quad v_F = \frac{p_F}{m}.$$

可以类似地引入准粒子有效质量  $m^*$  的概念, 定义

$$m^* = \frac{p_F}{v_F}, \quad (11)$$

并将  $\mu(0)$  和  $p \sim p_F$  处的  $\varepsilon^{(0)}(p)$  简单地记为

$$\mu(0) = \frac{p_F^2}{2m^*}, \quad (12)$$

$$\varepsilon^{(0)}(p) = \frac{p^2}{2m^*} \quad (p \approx p_F). \quad (13)$$

如 § 8.5 所述, 仅费米面附近的电子对理想费米气体的低温热容量有贡献, 其表达式为 (式 (8.5.19) 和 (8.5.6))

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu(0)} = \frac{\pi^2}{\hbar^2} \frac{mkT}{(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}}. \quad (14)$$

根据费米液体与理想费米气体的相似性, 可以直接写出低温下费米液体的热容量为

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu(0)} = \frac{\pi^2}{\hbar^2} \frac{m^* kT}{(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}}, \quad (15)$$

其中  $m^*$  是费米液体准粒子的有效质量. 将题中所给液  $^3\text{He}$  的实测数据代入, 注意  $^3\text{He}$  的质量密度  $\rho = nm$  ( $m$  是  $^3\text{He}$  原子的质量), 可得  $^3\text{He}$  准粒子的有效质量约为

$$m^* \approx 3m. \quad (16)$$

关于朗道费米液体理论, 可参看《量子统计物理学》(北京大学编写组) §5.5 和 Lifshitz, Pitaevskii. Statistical Physics II. §1, §2.



补充题 1 写出二维空间中平衡辐射的普朗克公式,并据此求平均总光子数、内能和辐射通量密度.

解: 根据 (6.2.14), 二维空间中在面积  $A$  内, 在  $p_x$  到  $p_x + dp_x$ ,  $p_y$  到  $p_y + dp_y$  的动量范围内, 光子可能的量子态数为

$$\frac{2A dp_x dp_y}{h^2}. \quad (1)$$

换到平面极坐标, 并对辐角积分, 可得在面积  $A$  内, 动量大小在  $p$  到  $p + dp$  范围内, 光子的量子态数为

$$\frac{4\pi A}{h^2} p dp. \quad (2)$$

再利用光子的能量动量关系  $\varepsilon = cp$  和能量频率关系  $\varepsilon = \hbar\omega$ , 可得二维空间中在面积  $A$  内, 在  $\omega$  到  $\omega + d\omega$  的频率范围内的光子的量子态数为

$$D(\omega) d\omega = \frac{A}{\pi c^2} \omega d\omega. \quad (3)$$

根据玻色分布和式 (3), 可得温度为  $T$  时二维平衡辐射在面积  $A$  内, 在  $\omega$  到  $\omega + d\omega$  的频率范围内的光子数为

$$N(\omega, T) d\omega = \frac{A}{\pi c^2} \frac{\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega. \quad (4)$$

对频率积分, 得温度为  $T$  时二维平衡辐射的总光子数为

$$\begin{aligned} N(T) &= \int_0^{+\infty} N(\omega, T) d\omega \\ &= \frac{A}{\pi c^2} \int_0^{+\infty} \frac{\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \\ &= \frac{A}{\pi c^2} \left( \frac{1}{\beta\hbar} \right)^2 \int_0^{+\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} \\ &= \frac{\pi A}{6c^2 \hbar^2} k^2 T^2. \end{aligned} \quad (5)$$

温度为  $T$  时在面积  $A$  内, 在  $\omega$  到  $\omega + d\omega$  的频率范围内, 二维平衡辐射的能量为

$$u(\omega, T) d\omega = \frac{A}{\pi c^2} \frac{\hbar \omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega. \quad (6)$$

这是二维平衡辐射的普朗克公式. 对频率积分, 得温度为  $T$  时二维辐射场的内能为

$$\begin{aligned}
u(T) &= \frac{A}{\pi c^2} \int_0^{+\infty} \frac{\hbar \omega^2}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \\
&= \frac{A \hbar}{\pi c^2} \left( \frac{1}{\beta \hbar} \right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \\
&= \frac{2.404 A}{\pi c^2 \hbar^2} k^3 T^3.
\end{aligned} \tag{7}$$

参照式 (2.6.7) 或 8.11 题, 可得二维辐射场的辐射通量密度  $J_u$  与内能密度的关系为

$$J_u = \frac{c}{2\pi} u = \frac{1.202}{\pi^2 c \hbar^2} k^3 T^3. \tag{8}$$

应当说明, 随着人工微结构材料研究的进展, 目前已有可能研制出低维的光学微腔. (参阅 E. Yablonovitch, Jour. Mod Opt. 1994, 41 (173). 章蓓. 光学微腔. 见: 介观物理. 北京: 北京大学出版社, 1995. 276). 不过光学微腔中辐射场的模式分布与 (3) 所表达的自由空间中的模式分布是不同的.

补充题 2 金属中的自由电子在外磁场下显示微弱的顺磁性. 这是泡利 (Pauli) 根据费米分布首先从理论上预言的, 称为泡利顺磁性. 试根据费米分布导出 0K 金属中自由电子的磁化率.

解: §7.8 和习题 7.27 讨论的顺磁性固体, 其顺磁性来自磁性离子的磁矩在外磁场作用下的取向. 离子磁矩是其不满壳层的束缚电子的轨道磁矩与自旋磁矩之和, 磁性离子是定域的, 遵从玻耳兹曼分布. 泡利顺磁性来自金属中自由电子的自旋磁矩在外磁场作用下的取向, 电子是高度简并的, 遵从费米分布, 受泡利不相容原理约束. 因此两者显示很不相同的特性.

电子自旋磁矩大小等于玻尔磁子  $\mu_B$ . 在外磁场  $B$  作用下, 磁矩可以平行或反平行于外磁场  $B$ . 磁矩平行于外磁场的电子, 其能量为

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} - \mu_B B. \tag{1}$$

磁矩反平行于外磁场的电子, 能量为

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \mu_B B. \tag{2}$$

处在外磁场中的电子, 其动量仍然是守恒量. 单位体积内两种磁矩取向

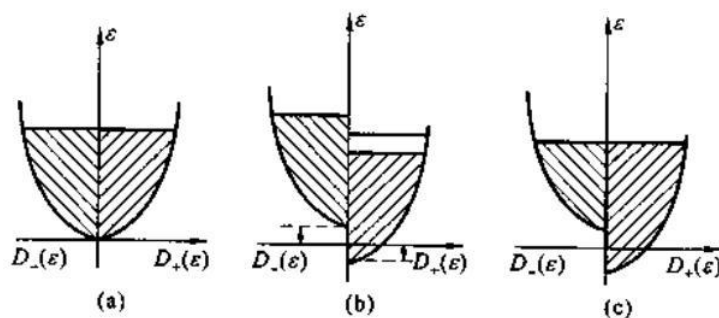
的电子，在  $p$  到  $p+dp$  动量范围内的状态数均为  $\frac{4\pi p^2 dp}{h^3}$ ，将式（1）和（2）代入，得单位体积内两种磁矩取向的电子在能量  $\varepsilon$  到  $\varepsilon+d\varepsilon$  范围内的状态数分别为

$$D_+(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}(\varepsilon + \mu_B B)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (3)$$

和

$$D_-(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}(\varepsilon - \mu_B B)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \quad (4)$$

下图以  $\varepsilon$  为纵坐标， $D_+(\varepsilon)$  和  $D_-(\varepsilon)$  为横坐标，画出了不存在外磁场（图（a））和存在外磁场（图（b），（c））的情形下状态密度随  $\varepsilon$  的变化。



0 K 下电子层可能占据能量最低的状态。不存在外磁场时，两种磁矩取向的电子能量是相同的，电子的分布将如图（a）所示。加入外磁场后，如果电子的占据情况不变，电子的分布将如图（b）所示。但是这种分布不是平衡状态。由于达到平衡后电子尽可能占据最低能态，原来磁矩逆磁场取向的部分电子将改变其磁矩取向，使分布如图（c）所示。在图（c）的分布中两种磁矩取向的电子具有相同的最大能量。这最大能量就是处在外磁场中电子气体的费米能量。后面的数值估计指出  $\mu_B B \ll \mu(0)$ 。因此外磁场对费米能量的影响很小，可以忽略。图（c）的分布显示，有更多的电子磁矩顺外磁场方向，使金属表现出顺磁性。磁化强度  $\mu$ （单位体积的磁矩）可以估计如下：磁矩取向发生改变电子数为  $\mu_B B \times \frac{1}{2} D[\mu(0)]$ 。其中每个电子磁矩的改变为  $2\mu_B$ 。因此金属的磁化强度为

$$M = \mu_B^2 B D[\mu(0)]. \quad (5)$$

式中  $D[\mu(0)] = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mu^{\frac{1}{2}}(0)$ . 上式可改写为

$$M = n\mu_B \cdot \frac{3}{2} \frac{\mu_B B}{\mu(0)}. \quad (6)$$

对于  $B = 1\text{T} (10^4 \text{G})$ ,  $\mu_B B \sim 10^{-23} \text{J}$ , 而  $\mu(0) \sim 10^{-18} \text{J}$ , 所以

$$\frac{\mu_B B}{\mu(0)} \sim 10^{-5}.$$

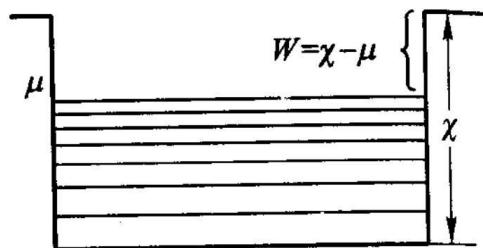
由此可知, 泡利顺磁性很弱, 这是泡利不相容原理的结果. 与顺磁性固体中所有磁性离子对顺磁性都有贡献不同, 由于泡利不相容原理的限制, 仅费米面附近宽度为  $\mu_B B$  范围内的电子在外磁场作用下分布发生改变, 对金属的顺磁性作出贡献.

以  $\chi_0$  表示 0 K 下金属中自由电子气体的磁化率. 由式 (6) 知

$$\chi_0 = \frac{3}{2} \frac{n\mu_B^2}{\mu(0)} \quad (7)$$

由于一般温度下金属中电子气体的分布与 0 K 时差异很小, 金属泡利顺磁性的磁化率对温度只有很微弱的依赖关系.

补充题 3 金属中的自由电子可以近似看作处在一个恒定势阱中的自由粒子. 下图示意地表示 0K 时处在势阱中的电子.  $\chi$  表示势阱的深度, 它等于将



处在最低能级  $\varepsilon = 0$  的电子移到金属外所需的最小功.  $\mu(0)$  表示 0K 时电子气体的化学势. 如果将处在费米能级  $\varepsilon = \mu(0)$  的电子移到金属外, 所需的最小功为

$$W = \chi - \mu(0)$$

$W$  称为功函数.  $W$  的大小视不同金属而异, 一般是电子伏的量级. 高温下处在费米分布中高能级的电子有可能从金属表面逸出. 试证明, 单位时间内通过金属的单位面积发射的热电流密度为

$$J = AT^2 e^{\frac{-W}{kT}}$$

上式称为理查孙(Richardson)公式.

解: 费米分布给出, 单位体积内, 动量在  $dp_x dp_y dp_z$  范围内的电子数为

$$dn = \frac{2}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z}{e^{\beta(\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \mu)} + 1} \quad (1)$$

单位时间内, 碰到法线沿  $z$  轴的金属表面的单位面积上, 动量在  $dp_x dp_y dp_z$  范围内电子数为

$$v_z dn = \frac{2}{h^3} \frac{v_z dp_x dp_y dp_z}{e^{\beta(\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \mu)} + 1} \quad (2)$$

将上式改写为

$$v_z dn = \frac{2}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z \varepsilon_z}{e^{\beta(\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \mu)} + 1} \quad (3)$$

其中  $\varepsilon_z = \frac{p_z^2}{2m}$  是电子在  $z$  方向的平动能. 电子要摆脱金属的束缚发射到体

外, 它在垂直于表面的方向上具有的动能必须大于  $\chi$ , 即

$$\varepsilon_z > \chi \quad (4)$$

将式(3)乘发电子的电荷  $-e$ , 积分即得单位时间内通过金属表面单位面积发射的热电流为

$$\begin{aligned} J &= (-e) \frac{2}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_x^{\infty} \frac{d\varepsilon_z}{e^{\beta[\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \varepsilon_z - \mu]} + 1} \\ &= \frac{2(-e)kT}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \ln(1 - e^{-\theta}) \end{aligned} \quad (5)$$

其中

$$\theta = \frac{1}{kT} [W + \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2)] \quad (6)$$

上式已考虑到  $\mu(T)$  与  $\mu(0)$  相差很小, 而令  $\chi - \mu(T) \approx W$ . 一般情形下  $\theta \gg 1$ . 可以令

$$\ln(1 + e^{-\theta}) \approx e^{-\theta}$$

而有

$$J = \frac{2kT(-e)}{h^3} e^{\frac{-W}{kT}} \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2)} dp_x dp_y$$

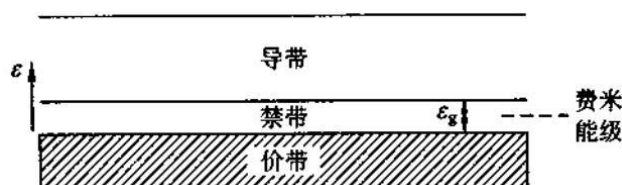
$$= -\frac{2\pi me}{h^3} (kT)^2 e^{\frac{W}{kT}}$$
(7)

由于  $W$  是电子伏的量级, 要在高温 (例如  $10^3\text{K}$ ) 才有可观的热发射电子.

补充题 4 在高纯度的半导体中电子的能量本征值形成图所示的能带结构.  $0\text{K}$  时价带中的状态完全被电子占据, 而导带中的状态则完全未被占据. 价带与导带之间有能量为  $e_g$  的能隙, 称为禁带, 其中不存在电子的可能状态.  $0\text{K}$  下具有这种能带结构的晶体形成绝缘体. 在较高温度下, 价带中有些电子因热激发会跃迁到导带, 而在价带留下空穴. 跃迁到导带的电子和价带中的空穴都参与导电, 晶体就形成半导体. 这样的半导体称为本征半导体.

试证明, 温度  $T$  时本征半导体中电子和空穴的浓度  $n_e$  和  $n_h$  为

$$n_e = n_h = 2 \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-\varepsilon_g}{2kT}}$$



解: 电子是费米子, 遵从费米分布

$$f_e = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)} + 1},$$
(1)

式中我们将化学势记为  $\varepsilon_F$ , 称为费米能级, 并将能量零点取在价带顶. 在通常的本征半导体中, 禁带宽度  $\varepsilon_g$  是电子伏的量级. 我们在后面会看到, 费米能级大致在禁带中央, 所以一般情形下, 条件  $\varepsilon - \varepsilon_F \gg kT$  是满足的, 于是式 (1) 可以近似为

$$f_e = e^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon}{kT}}.$$
(2)

假设跃迁到导带中的电子可以看作有效质量为  $m_e$  的自由粒子, 其状态密度由式 (6.2.17) 描述, 即单位体积中, 能量在  $\varepsilon$  到  $\varepsilon + d\varepsilon$  间电子的状态数为

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_g)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon.$$
(3)

导带中电子的浓度（单位体积中的导带电子数）为

$$\begin{aligned}
 n_e &= \frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}} \int_{\varepsilon_g}^{+\infty} (\varepsilon - \varepsilon_g)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \\
 &= 2 \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_g}{kT}}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

空穴的分布  $f_h$  可根据下式由电子的分布  $f_e$  得出：

$$f_h = 1 - f_e,$$

即

$$\begin{aligned}
 f_h &= 1 - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)} + 1} \\
 &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_F - \varepsilon)} + 1} \\
 &\approx e^{-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon}{kT}},
 \end{aligned} \tag{5}$$

式中的  $\varepsilon$  是价带中电子的能量。由于能量零点取在价带顶，式（5）中的  $\varepsilon$  是负的，必有  $\varepsilon_F - \varepsilon \gg kT$ ，因而可作式中第二步的近似。可以想见，从价带跃迁到导带的电子主要来自价带顶附近，这就是说，空穴也在价带顶附近。假设价带顶附近的空穴可以看成有效质量为  $m_h$  的自由粒子，其状态密度亦由式（6.2.17）描述，即单位体积内能量在  $\varepsilon$  到  $\varepsilon + d\varepsilon$  间的空穴状态数为

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3} (2m_h)^{\frac{3}{2}} (-\varepsilon)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \tag{6}$$

空穴的浓度则为

$$\begin{aligned}
 n_h &= \frac{4\pi}{h^3} (2m_h)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_F}{kT}} \int_0^{-\infty} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} (-\varepsilon)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\
 &= \frac{4\pi}{h^3} (2m_h)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_F}{kT}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} \varepsilon' d\varepsilon' \\
 &= 2 \left( \frac{2\pi m_h kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_F}{kT}}.
 \end{aligned} \tag{7}$$

上式第二步将积分变量作了变换  $\varepsilon' = -\varepsilon$ 。

如前所述，价带中的空穴是电子从价带跃迁到导带后留下的，二者的浓度应该相同，即  $n_h = n_e$ 。利用这一条件可以确定费米能级的数值。令式（4）与式（7）相等，即有

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2}\varepsilon_g + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_h}{m_e}. \quad (8)$$

如果  $m_e = m_h$ ，即有

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2}\varepsilon_g. \quad (9)$$

一般来说，费米能级  $\varepsilon_F$  与温度有关，但也大致在禁带中央，这证实了前面讨论中所作的假设。在式 (9) 适用的情形下

$$n_e = n_g = 2 \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_g}{2kT}}. \quad (10)$$

锗的  $\varepsilon_g = 0.7\text{eV}$ ，假设  $m$  等于电子的质量，由上式可以算得

$$n_e = n_h = 1.6 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}.$$

补充题 5 试求低温下金属中自由电子气体巨配分函数的对数，从而求电子气体的内能、压强和熵。

解：根据式 (8.1.13)，自由电子气体巨配分函数的对数可表达为

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \sum_l \omega_l \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) d\varepsilon \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} x^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-\alpha - x}) dx, \end{aligned} \quad (1)$$

其中第二步用了式 (6.2.17)，第三步作了变数变换  $\beta \varepsilon = x$ 。

将上式的积分分为两段：

$$\ln \Xi = \frac{4\pi V}{h^3} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ \int_0^{-a} x^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-\alpha - x}) dx + \int_{-a}^{+\infty} x^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-\alpha - x}) dx \right]. \quad (2)$$

在第一个积分中将对数函数改写为

$$\begin{aligned} \ln(1 + e^{-\alpha - x}) &= \ln e^{-\alpha - x} + \ln(1 + e^{\alpha + x}) \\ &= -(\alpha + x) + \ln(1 + e^{\alpha + x}) \\ &= -(\alpha + x) + \ln(1 + e^{\xi}), \end{aligned}$$

其中  $\xi = -(\alpha + x)$ 。在第二个积分中作变数变换  $\xi = \alpha + x$ ，式 (2) 可改写为

$$\ln \Xi = \frac{4\pi V}{h^3} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ \frac{4}{15} (-\alpha)^{\frac{3}{2}} + I_1 + I_2 \right], \quad (3)$$



其中

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^{-\alpha} \ln(1+e^{\xi}) (-\alpha - \xi)^{\frac{1}{2}} d\xi, \\ I_2 &= \int_0^{+\infty} \ln(1+e^{\xi}) (-\alpha + \xi)^{\frac{1}{2}} d\xi. \end{aligned} \quad (4)$$

在低温  $-\alpha = \frac{\mu}{kT} \gg 1$  的情形下,  $I_1$  和  $I_2$  可近似为

$$\begin{aligned} I_1 &\approx I_2 \approx \int_0^{+\infty} \ln(1+e^{\xi}) (-\alpha)^{\frac{1}{2}} d\xi \\ &= (-\alpha)^{\frac{1}{2}} \int_0^{+\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} e^{n\xi} d\xi \\ &= (-\alpha)^{\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \\ &= \frac{\pi^2}{12} (-\alpha)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (5)$$

于是

$$\ln \Xi = \frac{16\pi V}{15h^3} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} (-\alpha)^{\frac{5}{2}} \left( 1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2} \right). \quad (6)$$

根据费米统计中热力学量的统计表达式 (见 § 8.1) 可得

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{8\pi V}{3h^3} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} (-\alpha)^{\frac{3}{2}} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right), \quad (7)$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{3}{2\beta} \ln \Xi, \quad (8)$$

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{1}{\beta V} \ln \Xi, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} S &= k \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \\ &= k \left( \frac{5}{2} \ln \Xi + \alpha \bar{N} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

由于在低温下  $-\alpha = \frac{\mu}{kT} \gg 1$ , 作为第一级近似可以略去式 (7) 中的第二项

而有

$$\bar{N} = \frac{8\pi V}{3h^3} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} (-\alpha)^{\frac{3}{2}},$$

即

$$-\alpha = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \beta = \frac{\mu(0)}{kT}. \quad (11)$$

计及式(7)的第二项, 可将式(7)改写为

$$\begin{aligned} -\alpha &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \beta \left( 1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right)^{-\frac{2}{3}} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \beta \left( 1 - \frac{\pi^2}{12\alpha^2} \right). \end{aligned}$$

再将上式中第二项的 $-\alpha$ 用第一级近似代入, 得

$$-\alpha = \frac{\mu(0)}{kT} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\}, \quad (12)$$

或

$$\mu = \mu(0) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\}. \quad (13)$$

式(13)与式(8.5.17)一致.

用式(7)除式(6), 并将式(12)代入可将 $\ln \Xi$ 表示为 $\bar{N}$ ,  $T$ ,  $\mu(0)$ 的函数:

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \frac{2}{5} \bar{N} \frac{\mu(0)}{kT} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{2} \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\} \\ &= \frac{2}{3} \bar{N} \frac{\mu(0)}{kT} \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

代回式(8), (9), (10) 即得

$$U = \frac{3}{5} \bar{N} \mu(0) \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\}, \quad (15)$$

$$p = \frac{2}{5} n \mu(0) \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left[ \frac{kT}{\mu(0)} \right]^2 \right\}, \quad (16)$$

$$S = Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu(0)}. \quad (17)$$

上述结果分别与式(8.5.18), 习题 7.1 式(4) 和习题 7.17 式(3) 一致.

