

-第一章 热力学的基本规律

1.1 试求理想气体的体胀系数 α , 压强系数 β 和等温压缩系数 κ_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 α 及等温压缩系数 κ_T , 根据下述积分求得:

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

如果 $\alpha = \frac{1}{T}, \kappa_T = \frac{1}{p}$, 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 α 和等温压缩系数 κ_T 的定义, 可将上式改写为

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

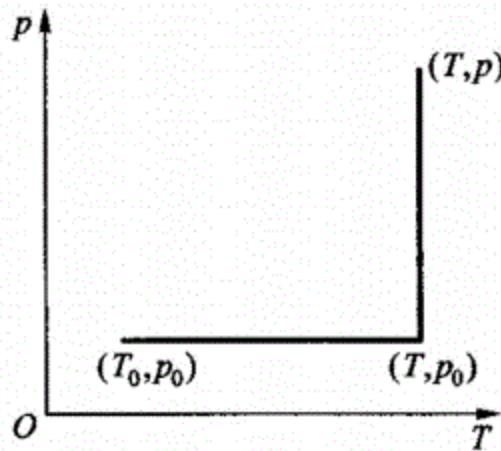
上式是以 T, p 为自变量的完整微分，沿一任意的积分路线积分，有

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

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

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

或

$$pV = CT. \quad (5)$$

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。

1.8 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

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

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

$$dU = dQ + dW. \quad (1)$$

对于准静态过程有

$$dW = -pdV,$$

对理想气体有

$$dU = C_v dT,$$

气体在过程中吸收的热量为

$$dQ = C_p dT,$$

因此式 (1) 可表为

$$(C_p - C_v) dT = pdV. \quad (2)$$

用理想气体的物态方程 $pV = nRT$ 除上式，并注意 $C_p - C_v = nR$ ，可得

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

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

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

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

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

如果 C_p , C_v 和 n 都是常量，将上式积分即得

$$pV^n = C \text{ (常量)}. \quad (7)$$

式 (7) 表明，过程是多方过程。

1.12 假设理想气体的 C_p 和 γ 比 γ 是温度的函数，试求在准静态绝热过程中 T 和 V 的关系，该关系式中要用到一个函数 $F(T)$ ，其表达式为

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

解：根据式 (1.8.1)，理想气体在准静态绝热过程中满足

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

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 γ 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 γ 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 γ 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 γ 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

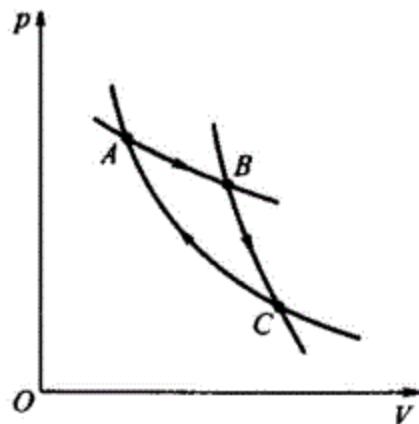
$$W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (7)$$

所以在 γ 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。

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

解： 0°C 的水与温度为 100°C 的恒温热源接触后水温升为 100°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°C 与 100°C 之间。令水依次从这些热源吸热，使水温由 0°C 升至 100°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°C 升温至 100°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°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

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

为使水温从 0°C 升至 100°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°C 与 100°C 之间的一系列热源吸热。水的熵变 $\Delta\tilde{S}_*$ 仍由式(1)给出。这一系列热源的熵变之和为

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

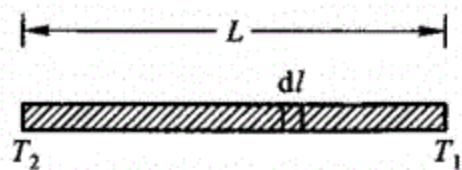
参与过程的整个系统的总熵变为

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

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

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

式中 $C_p = c_p L$ 是杆的定压热容量。

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 ΔS_a ， ΔS_b 和 ΔS_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

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c \geq 0. \tag{1}$$

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

$$\Delta S_a = S_2 - S_1. \tag{2}$$

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

$$\Delta S_b = 0. \tag{3}$$

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

$$\Delta S_c = \frac{Q'}{T_2} = \frac{Q - W}{T_2}. \tag{4}$$

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 ΔS_1 , ΔS_2 和 ΔS_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_1 和 T_2 ，最低的 T_i 为

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

代入 (3) 式即有

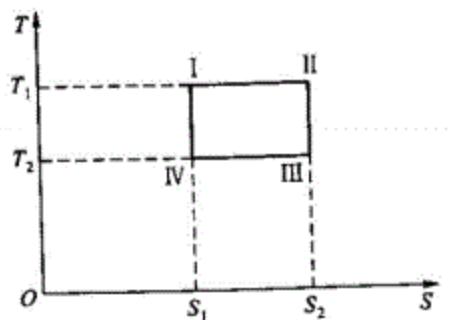
$$W_{\min} = C_p \left(\frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i \right) \quad (7)$$

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ⅠⅡ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

$$Q_2 = T_2(S_1 - S_2), \quad (2)$$

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ⅠⅡⅢⅣ所包围的面积。

可逆卡诺热机的效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4)$$

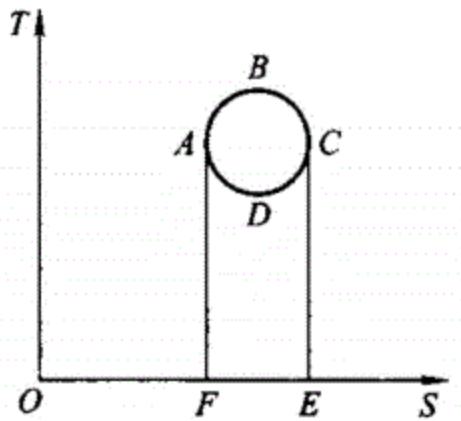
上面的讨论显示，应用 $T-S$ 图计算（可逆）卡诺循环的效率是非常方便的。实际上 $T-S$ 图的应用不限于卡诺循环。根据式(1.14.4)

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

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 $ABCDA$ 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 1mol 理想气体，在 27°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

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

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°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 1mol 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 1mol 的水由 $1 p_n$ 加压至 $1000 p_n$ ，外界所做的功为

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

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°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 m^3 的空气，试计算：

(i) 若维持体积不变，将空气由 0°C 加热至 20°C 所需的热量。

(ii) 若维持压强不变, 将空气由0°C加热至20°C所需的热量。

(iii) 若容器有裂缝, 外界压强为 1 Pa , 使空气由0°C缓慢地加热至20°C所需的热量。

解: (a) 由题给空气密度可以算 27 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°C加热至20°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°C加热至20°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

$$m_1 T_1 = m T,$$

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 η 恒大于1。如果 T_1 与 T_2 相差不大， η 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

2.2 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) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0$; (b) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0$.

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

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

2.6 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.

2.9 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。

2.16 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

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

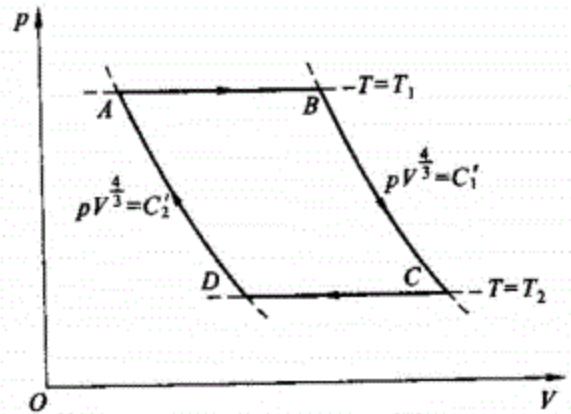
因此对于平衡辐射等温过程也是等压过程。式 (2.6.5) 给出了平衡辐射在可逆绝热过程 (等熵过程) 中温度 T 与体积 V 的关系

$$T^3 V = C(\text{常量}). \quad (2)$$

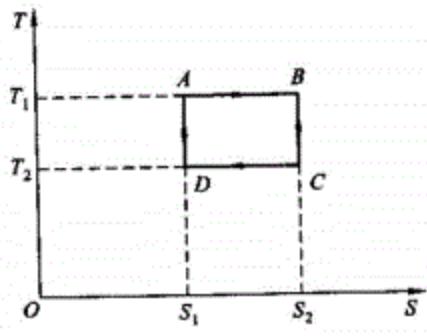
将式(1)与式(2)联立,消去温度 T ,可得平衡辐射在可逆绝热过程中压强 p 与体积 V 的关系

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

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

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

2.19 已知顺磁物质遵从居里定律:

$$M = \frac{C}{T} H \text{ (居里定律).}$$

若维物质的温度不变，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 ΔS 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

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

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

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

补充题 1 温度维持为 25°C ，压强在 0 至 $1000 p_a$ 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°C 的恒温下将水从 $1 p_a$ 加压至 $1000 p_a$ ，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 $p_1 = 1p_a$, $p_2 = 1000p_a$ 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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} Q &= -bT \int_{L_0}^{2L_0} \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL + bT^2 a_0 \int_{L_0}^{2L_0} \left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right) dL \\ &= -bTL_0 \left(1 - \frac{5}{2} a_0 T \right), \end{aligned} \quad (6)$$

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

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

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

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

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 δU 和 δS 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

$$\mathrm{d}W > 0.$$

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

$$\delta F < -S\delta T + \mathrm{d}W.$$

在 F, T 不变的情形下, 有

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

必有

$$\mathrm{d}W > 0 \quad (8)$$

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.

3.3 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

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

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

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

3.7 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

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

3.12 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

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

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

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

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

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

根据热力学基本方程, 有

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

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 δS 和 δV 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

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

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 $\delta^2 S$ 和 $\delta^2 V$ 的改变时, 有

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

因此可以忽略 $\delta^2 U_0$, 而将式 (8) 近似为

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

由泰勒展开公式可以得到期

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

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

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

代入式 (11) 可得

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

$\delta S, \delta p$ 是独立变量, 式 (12) 要求

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

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^4 超流体	平均场结果
α, α'	0.0-0.2	0.1-0.2	0.05-0.15	---	---	-0.026	0
β	0.30-0.36	0.32-0.35	0.30-0.34	0.305 ± 0.005	0.33-0.34	---	1/2
γ	1.2-1.4	1.2-1.3	1.2-1.4	1.24 ± 0.015	1.0 ± 0.2	inaccessible	1
γ'	1.0-1.2	1.1-1.2	---	1.23 ± 0.025	1.23 ± 0.02	inaccessible	1
δ	4.2-4.8	4.6-5.0	4.0-5.0	---	---	inaccessible	3
ν	0.62-0.68	---	---	0.65 ± 0.02	0.5-0.8	0.675	1/2
η	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 μ_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 λ 求导, 有

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

$$= \sum_i n_i \mu_i(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k), \quad (3)$$

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

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 μ_i 是 n_1, \dots, n_k 的零次齐函数. 根据欧勒定理(式(4.1.4)), 有

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

4.4 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 μ_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

$$\mu'_i(T, p) = g'_i(T, p). \quad (2)$$

平衡时溶剂在气液两相的化学势应相等，即

$$\mu_i(T, p, x) = \mu'_i(T, p). \quad (3)$$

将式(1)和式(2)代入，得

$$g_i(T, p) + RT \ln(1-x) = g'_i(T, p), \quad (4)$$

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

$$\left(\frac{\partial g_i}{\partial p} \right)_T dp - \frac{RT}{1-x} dx = \left(\frac{\partial g'_i}{\partial p} \right)_T dp. \quad (5)$$

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

$$\frac{RT}{1-x} dx = [S'_m - S_m + R \ln(1-x)] dT. \quad (3)$$

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

$$\begin{aligned} \ln(1-x) &\approx x, \\ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} &\approx \frac{-(T-T_0)}{T_0 T} \approx \frac{-\Delta T}{T^2}, \end{aligned}$$

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

$$p - p_0 = \rho g h.$$

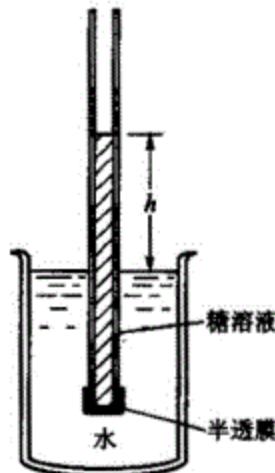
这一压强差称为渗透压。从理想溶液化学势的表达式可知，如果糖的水溶液与纯水具有相同的压强和温度，糖水溶液的化学势将低于纯水的化学势。因此水将从容器流入玻璃管，直到糖水的压强增为 p ，两相的化学势相等而达到平衡。平衡时有

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

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

$$p - p_0 = \frac{RT}{V_{lm}} x = \frac{RT}{V_{lm}} \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2 RT}{V}. \quad (5)$$

4.8 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

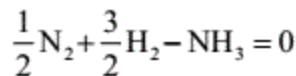
$$\Delta S_{(c)} = (n_1 + n_2) R \ln \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} - n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} - n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2}. \quad (10)$$

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。

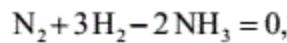
4.9 试证明, 在 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 的反应



中, 平衡常量可表为

$$K_p = \frac{\sqrt{27}}{4} \times \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} p,$$

其中 ε 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

$$\sum_i v_i A_i = 0 \quad (1)$$

的平衡常量 K_p 为

$$K_p = \prod_i p_i^{v_i} = p^v \prod_i x_i^{v_i} \quad \left(v = \sum_i v_i \right). \quad (2)$$

对于 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 的反应



有

$$v_1 = \frac{1}{2}, \quad v_2 = \frac{3}{2}, \quad v_3 = -1, \quad v = 1,$$

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 NH_3 ，达到平衡后分解度为 ε ，则平衡混合物中有

$\frac{1}{2}n_0\varepsilon$ 的 N_2 , $\frac{3}{2}n_0\varepsilon$ 的 H_2 , $n_0(1-\varepsilon)$ 的 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



与式 (1) 比较，知

$$v_1 = 1, \quad v_2 = 3, \quad v_3 = -2, \quad v = 2.$$

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 $n_0 v_1$ 的气体 A_1 和物质的量为 $n_0 v_2$ 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

$$v_3 A_3 + v_4 A_4 - v_1 A_1 - v_2 A_2 = 0,$$

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 ε 为

$$\varepsilon = \frac{V_e - V_0}{V_0} \cdot \frac{v_1 + v_2}{v_3 + v_4 - v_1 - v_2}.$$

解: 根据式 (4.6.3), 初始状态下混合理想气体的物态方程为

$$pV_0 = n_0 (v_1 + v_2) RT. \quad (1)$$

以 ε 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

$$n_0 v_1 (1 - \varepsilon), \quad n_0 v_2 (1 - \varepsilon), \quad n_0 v_3 \varepsilon, \quad n_0 v_4 \varepsilon.$$

总的物质的量为

$$n_0 [v_1 + v_2 + \varepsilon (v_3 + v_4 - v_1 - v_2)],$$

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.

补充题 1 隔板将容器分为两半, 各装有 1 mol 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， β 相与 α 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，He⁴ 和 He³ 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

$$du = Tds + \mu_0 Hdm. \quad (1)$$

吉布斯函数 $G = u - Ts - \mu_0 Hm$ 的全微分为

$$dG = -sdT - \mu_0 m dH. \quad (2)$$

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

预览与源文档一致，下载高清无水印

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = 0,$$

因而

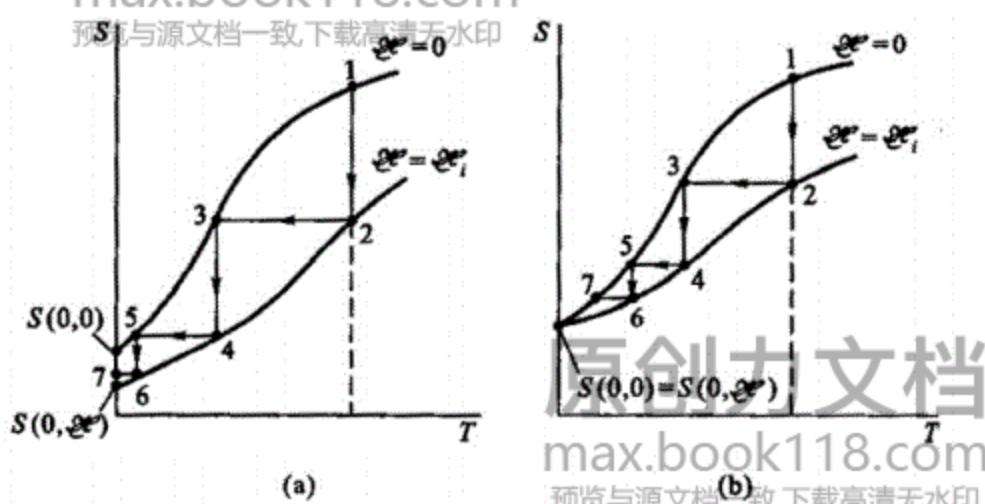
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H = 0.$$

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_4 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。

第六章 近独立粒子的最概然分布

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

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

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_z 到 p_z+dp_z 的动量范围内，自由粒子可能的量子态数为

$$\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z. \quad (1)$$

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 μ 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

$$p = \sqrt{2m\varepsilon}, \\ pdp = md\varepsilon.$$

将上式代入式(2)，即得在体积 V 内，在 ε 到 $\varepsilon+d\varepsilon$ 的能量范围内，三维自由粒子的量子态数为

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

6.4 在极端相对论情形下，粒子的能量动量关系为

$$\varepsilon = cp.$$

试求在体积 V 内，在 ε 到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 ε 到 $\varepsilon+de$ 的能量范围内，极端相对论粒子的量子态数为

$$D(\varepsilon)de = \frac{4\pi V}{(ch)^3} \varepsilon^2 de. \quad (2)$$

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

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 $\{a_l\}$ 和 $\{a'_l\}$ 时各自的微观状态数为

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}, \\ \Omega' &= \frac{N'!}{\prod_l a'_l!} \prod_l \omega'_l^{a'_l}. \end{aligned} \quad (2)$$

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

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

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

$$\delta \ln \Omega^{(0)} = 0,$$

即

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

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

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0,$$

$$\delta N' = \sum_l \delta a'_l = 0,$$

$$\delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l + \sum_l \varepsilon'_l \delta a'_l = 0.$$

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

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

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

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

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

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 α , α' 和 β 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 α 和 α' 可以不同, 但有共同的 β . 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 β .

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

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

令各 a_l 和 a'_l 有 δa_l 和 $\delta a'_l$ 的变化, $\ln \Omega^{(0)}$ 将因而有 $\delta \ln \Omega^{(0)}$ 的变化, 使用权 $\ln \Omega^{(0)}$ 为极大的分布 $\{a_l\}$ 和 $\{a'_l\}$ 必使

$$\delta \ln \Omega^{(0)} = 0,$$

即

$$\begin{aligned}\delta \ln \Omega^{(0)} &= \sum_l \frac{\ln(\omega_l + a_l)}{a_l} \delta a_l + \sum_l \ln \frac{(\omega_l' - a_l')}{a_l'} \delta a_l' \\ &= 0.\end{aligned}$$

但此致 δa_l 和 $\delta a_l'$ 不完全是独立的，它们必须满足条件

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0,$$

$$\delta N' = \sum_l \delta a_l' = 0,$$

$$\delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l + \sum_l \varepsilon_l' \delta a_l' = 0.$$

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

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

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

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

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

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 α, α' 和 β 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 α 和 α' 不同，但 β 相等。

第七章 玻耳兹曼统计

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

$$\varepsilon = cp = c \frac{2\pi\hbar}{L} \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots),$$

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

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = c \frac{2\pi\hbar}{L} \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (1)$$

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

$$\varepsilon_l = a V^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

其中

$$a = 2\pi\hbar c \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right)^{\frac{1}{2}}.$$

由此可得

$$\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = -\frac{1}{3} a V^{-\frac{4}{3}} = -\frac{1}{3} \frac{\varepsilon_l}{V}. \quad (3)$$

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.

7.4 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，

$$P_s = \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{Z_1},$$

是 \sum_s 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 ε_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

$$\begin{aligned} S &= Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) \\ &= Nk (\ln Z_1 + \beta \bar{\epsilon}) \\ &= Nk \sum_s P_s (\ln Z_1 + \beta \epsilon_s) \\ &= -Nk \sum_s P_s \ln P_s. \end{aligned} \quad (5)$$

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 $P_r = \delta_{sr}$ ，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

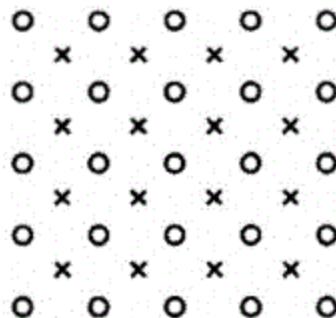
$$\sum_s f_s = N,$$

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。

7.6 晶体含有 N 个原子。原子在晶体中的正常位置如图中的“0”所示。当原子离开正常位置而占据图中的“ \times ”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 。
 $F = nu - TS$ 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 $N \gg 1$ 时可以认为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 1eV, 在 300K 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.

7.10 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

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-\frac{m}{2kT} [v_x^2 + v_y^2 + (v_z - v_0)^2]} dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{m}{2kT} v_x^2} dv_x + \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{+\infty} v_y^2 e^{-\frac{m}{2kT} v_y^2} dv_y + \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 e^{-\frac{m}{2kT} (v_z - v_0)^2} dv_z \right). \end{aligned}$$

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，

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT + \frac{1}{2} mv_0^2. \quad (2)$$

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。

重 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

$$\begin{aligned} \bar{v^2} &= \frac{m}{kT} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^3 dv \\ &= \frac{2kT}{m}. \end{aligned}$$

因此方均根速率为

$$v_s = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (4)$$

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 $v_r = v_2 - v_1$ 和相对速率 $v_r = |v_r|$ 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 dv_1 和 dv_2 的概率为

$$\begin{aligned} dW &= dW_1 \cdot dW_2 \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_1^2}{2kT}} dv_1 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv_2^2}{2kT}} dv_2. \end{aligned} \quad (1)$$

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 v_c 表示质心速度、 v_r 表示相对速度，则

$$\begin{aligned} v_c &= \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}, \\ v_r &= v_2 - v_1. \end{aligned} \quad (2)$$

在 $m_1 = m_2 = m$ 的情形下，上式简化为

$$\begin{aligned} v_c &= \frac{1}{2}(v_1 + v_2), \\ v_r &= v_2 - v_1. \end{aligned}$$

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

$$M = m_1 + m_2,$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

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

$$M = 2m,$$

$$\mu = \frac{m}{2}.$$

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 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 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

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

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

$$d\Gamma = fv_z dv_x dv_y dv_z. \quad (1)$$

用速度空间的球坐标，可以将式 (1) 表为

$$d\Gamma = fv \cos \theta v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi. \quad (2)$$

对 $d\theta$ 和 $d\varphi$ 积分， θ 从 0 到 $\frac{\pi}{2}$, φ 从 0 到 2π , 有

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \pi.$$

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

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

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

$$\frac{1}{2}mv^2 = 2kT. \quad (5)$$

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。

7.16 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，需要注意所给能量表达式 ε 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 ε 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

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \frac{1}{2m}\overline{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} + a\overline{\left(x + \frac{b}{2a}\right)^2} - \frac{b^2}{4a} \\ &= 2kT - \frac{b^2}{4a}.\end{aligned}\quad (2)$$

7.18 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 ω 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 $h_0 = h$)，有

$$\begin{aligned} Z_1^r &= \frac{1}{h^2} \int e^{-\beta \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right)} dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi \\ &= \frac{2I}{\beta \hbar^2}. \end{aligned} \quad (1)$$

双原子分子理想气体的转动熵为

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

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.

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

$$\overline{(v - \bar{v})^2} = \bar{v}^2 - (\bar{v})^2. \tag{1}$$

式 (7.3.14) 和 (7.3.13) 已给出

$$\begin{aligned}
\bar{v}^2 &= \frac{3kT}{m}, \\
(\bar{v})^2 &= \frac{8kT}{\pi m},
\end{aligned}$$

所以

$$\overline{(v - \bar{v})^2} = \frac{kT}{m} \left(3 - \frac{8}{\pi} \right). \tag{2}$$

平动能量 ε 的涨落为

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \bar{\varepsilon}^2 - (\bar{\varepsilon})^2. \tag{3}$$

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 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的概率为

$$\frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \quad (4)$$

由此可得

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{3}{2} kT, \\ \bar{\varepsilon^2} &= \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{\frac{5}{2}} d\varepsilon = \frac{15}{4} kT,\end{aligned}$$

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 $\frac{1}{e}$ 所需要的时间.

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

$$\overline{x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}} = \delta_{ij} kT,$$

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

$$\overline{x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}} = \frac{\int x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} e^{-\beta \varepsilon(q,p)} d\omega}{\int e^{-\beta \varepsilon(q,p)} d\omega}. \quad (1)$$

式中 $d\omega = dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r$ 是 μ 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 ε 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 ε 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 ε 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

$$\begin{aligned} p_x \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_x} + p_y \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_y} + p_z \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z} &= c(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{\frac{1}{2}} \\ &= \bar{\varepsilon}. \end{aligned}$$

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

$$Z_i^e = \sum_J (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon_J}{kT}},$$

其中 ε_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 ε_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

$$\xi(r) \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}, \quad (1)$$

式中 \mathbf{I} 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，

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}, \quad (2)$$

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

$$\begin{aligned} \xi(r) \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} &\sim \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2 a^3} \\ &\sim \frac{e^2}{a} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \\ &\sim 27 eV \cdot \left(\frac{1}{137} \right)^2 \\ &\sim 1.4 \times 10^{-3} eV, \end{aligned}$$

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 $m_l \hbar$, m_l 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 θ 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 ε_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 ε_J ，即

$$kT \gg \varepsilon_J,$$

使式(7) 约化为

$$Z_1^e = \sum_J (2J+1)$$

$$= (2L+1)(2S+1). \quad (8)$$

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无贡献，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

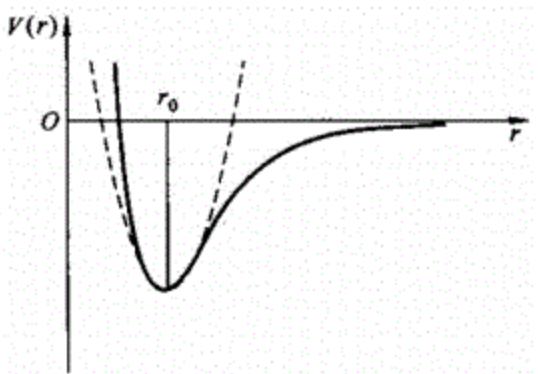
$$\delta = \frac{15}{2} \frac{b^2}{K^3} - \frac{3c}{K^2},$$

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：

$$\begin{aligned} & e^{-\beta\left(\frac{K}{2}q^2-bq^3+cq^4\right)} \\ & \approx e^{-\frac{\beta K}{2}q^2}\left(1+\beta bq^3-\beta cq^4+\frac{1}{2}\beta^2b^2q^6\right). \end{aligned}$$

于是振动配分函数近似为

$$\begin{aligned} Z_1^v &= \left(\frac{2\pi\mu}{\beta\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta K}{2}q^2}\left(1+\beta bq^3-\beta cq^4+\frac{1}{2}\beta^2b^2q^6\right) dq \\ &= \left(\frac{2\pi\mu}{\beta\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi}{\beta K}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{3c}{K^2}\frac{1}{\beta} + \frac{15b^2}{2K^3}\frac{1}{\beta}\right), \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} U^v &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^v \\ &= \frac{N}{\beta} + \frac{N\delta}{\beta^2} \\ &= NkT + Nk^2T^2\delta. \end{aligned} \tag{4}$$

振动热容量为

$$C_v^v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = Nk + 2Nk^2T\delta, \tag{5}$$

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 Gd^{3+} 离子。 Gd^{3+} 离子基态的谱项为 ${}^8S_{\frac{7}{2}}\left(L=0, J=S=\frac{7}{2}\right)$ 。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 μ_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 μ_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

$$\begin{aligned}
\mu &= \frac{n}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1 \\
&= \frac{n}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \eta} \ln Z_1 \right) \frac{\partial \eta}{\partial B} \\
&= n g \mu_B \frac{\partial}{\partial \eta} \ln Z_1 \\
&= n g \mu_B \left\{ \frac{\left(J + \frac{1}{2} \right) \cosh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \eta \right]}{\sinh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \eta \right]} - \frac{\frac{1}{2} \cosh \left(\frac{1}{2} \eta \right)}{\sinh \left(\frac{1}{2} \eta \right)} \right\} \\
&= n g \mu_B \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \eta \right] - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{1}{2} \eta \right) \right\}, \tag{9}
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
\coth y &\approx \frac{2 + y^2 + \dots}{2y + \frac{1}{3}y^3 + \dots} \\
&\approx \frac{1}{y} + \frac{1}{3}y.
\end{aligned}$$

所以在低温极限 $y = \frac{g\mu_B B}{kT} \gg 1$ 下，有

$$\mu = n g \mu_B J. \tag{10}$$

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 Gd^{3+} 离子，有

$$L = 0, g = 2,$$

说明 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 $10^{-2} K$ 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

$$\begin{aligned} S &= k \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \\ &= k \left(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U \right) \\ &= k \left[\ln \Xi + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right], \end{aligned} \quad (3)$$

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

$$1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} = \frac{\omega_l}{\omega_l - a_l} \quad (5)$$

和

$$\alpha + \beta \epsilon_l = \ln \frac{\omega_l - a_l}{a_l}. \quad (6)$$

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

$$\begin{aligned} S &= k \sum_l \left(\omega_l \ln \frac{\omega_l}{\omega_l - a_l} + a_l \ln \frac{\omega_l - a_l}{a_l} \right) \\ &= k \sum_l [\omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l) \ln (\omega_l - a_l)]. \end{aligned} \quad (8)$$

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

$$\begin{aligned} S_{\text{B.E.}} &= k \sum_s [f_s \ln f_s - (1 + f_s) \ln (1 + f_s)], \\ S_{\text{F.D.}} &= -k \sum_s [f_s \ln f_s + (1 - f_s) \ln (1 - f_s)], \end{aligned}$$

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

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

$$= -k \sum_l \omega_l \left[\left(1 - \frac{a_l}{\omega_l} \right) \ln \left(1 - \frac{a_l}{\omega_l} \right) + \frac{a_l}{\omega_l} \ln \frac{a_l}{\omega_l} \right], \quad (1)$$

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 ε_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

$$U = \frac{3}{2} N k T \left[1 \pm \frac{1}{2^{\frac{s}{2}}} \frac{1}{g} \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2 \pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (1)$$

(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）

$$p = \frac{2U}{3V}, \quad (2)$$

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

$$S = Nk \left\{ \ln \left[ng \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} \pm \frac{1}{2^{\frac{7}{2}}} \frac{1}{g} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right\}. \quad (7)$$

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 $\ln \varepsilon$ ，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

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{e^x (1 - e^{-x})} = e^{-x} (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots),$$

则

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \frac{dx}{e^x - 1} &= 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n}. \end{aligned} \quad (4)$$

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.

8.7 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 ω 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

$$\begin{aligned} \bar{N}(T) &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \\ &= 2.404 \frac{k^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} V T^3. \end{aligned}$$

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

$$n \approx 5.5 \times 10^8 m^{-3}.$$

8.12 室温下某金属中自由电子气体的数密度 $n = 6 \times 10^{28} m^{-3}$, 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.

$$n\lambda^3 = n \left(\frac{\hbar^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (1)$$

将 $T = 300K$, $n = 6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ 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 $T = 300K$, $n = 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 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.

8.14 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

$$\bar{v} = \frac{\bar{p}}{m} = \frac{3}{4} \frac{p_F}{m} = \frac{3}{4} v_F. \quad (3)$$

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 ω 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 ω 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 ω 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 μ_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

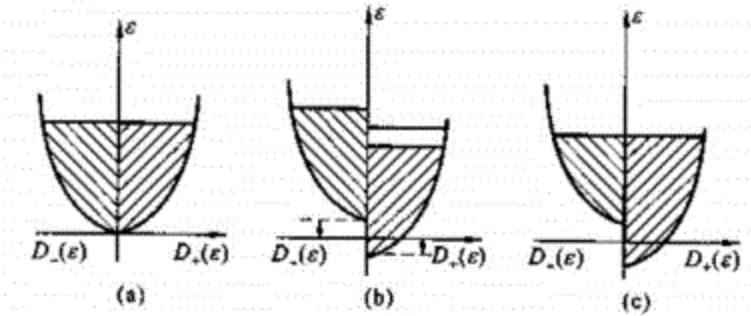
的电子，在 p 到 $p+dp$ 动量范围内的状态数均为 $\frac{4\pi p^2 dp}{h^3}$ ，将式(1)和(2)代入，得单位体积内两种磁矩取向的电子在能量 ε 到 $\varepsilon+d\varepsilon$ 范围内的状态数分别为

$$D_+(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon + \mu_B B)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (3)$$

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 ε 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 ε 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 μ (单位体积的磁矩)可以估计如下：

磁矩取向发

生改变的电子数为 $\mu_B B \times \frac{1}{2} D[\mu(0)]$ 。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 G), $\mu_B B \sim 10^{-23}\text{ J}$, 而 $\mu(0) \sim 10^{-18}\text{ J}$, 所以

$$\frac{\mu_B B}{\mu(0)} \sim 10^{-5}.$$

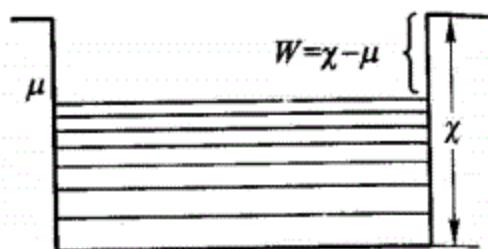
由此可知, 泡利顺磁性很弱, 这是泡利不相容原理的结果. 与顺磁性固体中所有磁性离子对顺磁性都有贡献不同, 由于泡利不相容原理的限制, 仅费米面附近宽度为 $\mu_B B$ 范围内的电子在外磁场作用下分布发生改变, 对金属的顺磁性作出贡献.

以 χ_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. χ 表示势阱的深度, 它等于将



处在最低能级 $\epsilon=0$ 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 $\epsilon=\mu(0)$ 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量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

$$v_z dn = \frac{2}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z \epsilon_z}{e^{\beta \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + \epsilon_z^2) - \mu}} + 1 \quad (3)$$

其中 $\epsilon_z = \frac{p_z^2}{2m}$ 是电子在 z 方向的平动能量. 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 χ , 即

$$\epsilon_z > \chi \quad (4)$$

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

$$\begin{aligned} J &= (-e) \frac{2}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\epsilon_z}{e^{\beta \left[\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \epsilon_z - \mu \right]}} \\ &= \frac{2(-e)kT}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \ln(1 - e^{-\theta}) \end{aligned} \quad (5)$$

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

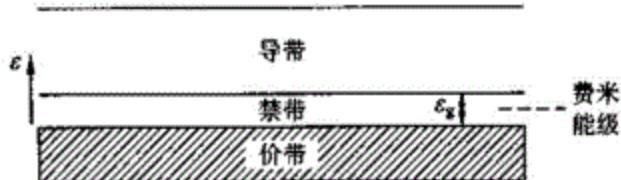
$$J = \frac{2kT(-e)}{\hbar^3} e^{-\frac{W}{kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2)} dp_x dp_y \\ = -\frac{2\pi m e}{\hbar^3} (kT)^2 e^{-\frac{W}{kT}} \quad (7)$$

由于 W 是电子伏的量级, 要在高温(例如 $10^3 K$) 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. $0K$ 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 ϵ_g 的能隙, 称为禁带, 其中不存在电子的可能状态. $0K$ 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

$$n_e = n_h = 2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon_g}{2kT}}$$



解: 电子是费米子, 遵从费米分布

$$f_e = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1}, \quad (1)$$

式中我们将化学势记为 ϵ_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 ϵ_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 $\epsilon - \epsilon_F \gg kT$ 是满足的, 于是式 (1) 可以近似为

$$f_e = e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon}{kT}}. \quad (2)$$

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 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 间电子的状态数为

$$D(\epsilon)d\epsilon = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} (\epsilon - \epsilon_g)^{\frac{1}{2}} d\epsilon. \quad (3)$$

导带中电子的浓度（单位体积中的导带电子数）为

$$n_e = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}} \int_{\varepsilon_g}^{+\infty} (\varepsilon - \varepsilon_g)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \\ = 2 \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_g}{kT}}. \quad (4)$$

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

$$f_h = 1 - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)} + 1} \\ = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_F - \varepsilon)} + 1} \\ \approx e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}}, \quad (5)$$

式中的 ε 是价带中电子的能量。由于能量零点取在价带顶，式（5）中的 ε 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 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 间的空穴状态数为

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3} (2m_h)^{\frac{3}{2}} (-\varepsilon)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \quad (6)$$

空穴的浓度则为

$$n_h = \frac{4\pi}{h^3} (2m_h)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}} \int_0^{-\infty} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} (-\varepsilon)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\ = \frac{4\pi}{h^3} (2m_h)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}} \int_0^{+\infty} e^{\frac{-\varepsilon'}{kT}} \varepsilon' d\varepsilon' \\ = 2 \left(\frac{2\pi m_h kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}}. \quad (7)$$

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 ε_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:

$$\ln \Xi = \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\int_0^{-\alpha} x^{\frac{1}{2}} \ln (1 + e^{-\alpha - x}) dx + \int_{-\alpha}^{+\infty} x^{\frac{1}{2}} \ln (1 + e^{-\alpha - x}) dx \right]. \quad (2)$$

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.