

“热力学与统计物理”练习与解答

cyhfj@qq.com

2022 年 8 月 31 日

目录

第一部分 热力学	2
第一章 热力学的基本规律	2
第二章 均匀物质的热力学性质	38
第三章 单元系的相变	50
第四章 多元系的复相平衡和化学平衡	55
第二部分 统计物理	58
第五章 近独立粒子的最概然分布	58
第六章 Boltzmann 统计	68
第七章 Bose 统计和 Fermi 统计	85
第八章 系综理论	90

第一部分 热力学

第一章 热力学的基本规律

Exercise 1

- (1) 体系由两种气体按任意比例混合而成，此系统包含 ____ 相。
- (2) 体系由四种气体按任意比例混合而成，此系统包含 ____ 相。
- (3) 体系由液体和饱和蒸汽组成，此系统包含 ____ 相。
- (4) 体系由水和乙醚组成，此系统包含 ____ 相。
- (5) 体系由溶质（例如溶解于水中的盐）和溶剂（例如水）组成，而且溶解未达到饱和状态，此系统包含 ____ 相。

Solution 1

相？长相，相貌，相由心生……

最简单朴素的理解是，从外观上（在宏观上）分不清这一部分有几种物质组成，可能是纯净物，也可能是混合物，那么这就是一个相。例如，多种气体的充分混合也只有 1 相——气相。

- (1) 体系由两种气体按任意比例混合而成，此系统包含 1 相，只有气相。
- (2) 体系由四种气体按任意比例混合而成，此系统包含 1 相，只有气相。
- (3) 体系由液体和饱和蒸汽组成，此系统包含 2 相，液相和气相。
- (4) 体系由水和乙醚组成，乙醚微溶于水（高中化学反应原理里学过的萃取反应还记得吧？），虽然都是液体，只有液相，但是把乙醚和水混合，结果分成两层，从外观上可以判断出此系统包含 2 相。
- (5) 体系由溶质和溶剂组成，而且溶解未达到饱和状态。此系统包含 1 相，如果不事先告诉你这是未饱和溶液，从外观上我们只能知道这是一瓶液体（这里拒绝扯上唯心主义）。

Exercise 2

如果系统含有两种以上的相，此系统称为 _____。

Solution 2

复相系

Exercise 3

如果系统含有两种以上组元，此系统称为 _____。

Solution 3

多元系

Exercise 4

【判断对错】多元系是含有两种或两种以上化学组分的系统。

Solution 4

正确

Exercise 5

【判断对错】空气柱包含多种化学成分（如氧气、二氧化碳、一氧化碳等），如按照物质的物理和化学性质来划分系统，它属于多元复相系。

Solution 5

错误。此系统只有一相——气相，属于多元单相系。

Exercise 6

整个系统在物理、化学性质上都均匀一致的系统称为 _____。

Solution 6

均匀系

Exercise 7

【判断对错】

- (1) 均匀系肯定是单相系。
- (2) 单相系一定是均匀系。
- (3) 单元单相系一定是均匀系。
- (4) 多元系可以是均匀系，也可以是复相系。
- (5) 复相系一定不是均匀系。

Solution 7

5 个都对。

判断是不是均匀系只看相数，与元数无关。概念上，均匀系 = 单相系。

系统可以按相数分为单相系（均匀系）和复相系，其中，按元数分类，单相系（均匀系）分为单元单相系和多元单相系，复相系分为单元复相系和多元复相系。

Exercise 8

根据系统与外界互相作用的情况，可以对系统进行分类。其中

- (1) 与外界既没有物质交换也没有能量交换的系统称为 _____。
- (2) 与外界既有物质交换又有能量交换的系统称为 _____。
- (3) 与外界没有物质交换但有能量交换的系统称为 _____。
- (4) 与其它物体既没有 _____ 交换也没有 _____ 交换的系统称为孤立系。

Solution 8

- (1) 孤立系统：无物质交换、也无能量交换。
孤立系统完全不受外界环境的影响。
- (2) 开放系统：有物质交换、又有能量交换
- (3) 封闭系统：无物质交换、但有能量交换

Exercise 9

【判断对错】当系统与外界作用十分微弱，交换的粒子数远小于系统本身的粒子数、相互作用的能量远小于系统本身的能量，在讨论中可以忽略不计时，我们就可以把系统看作闭系。

Solution 9

正确。讲义原话。

Exercise 10

热力学中所特有的状态参量为 _____，它是实现两系统达到热平衡的充分且必要条件。

Solution 10

温度相等是系统处于热平衡的充分必要条件。处于热平衡的两个系统的温度相等。

Exercise 11

【判断对错】对于一定量的理想气体，当分子热运动变剧烈时，压强必变大。

Solution 11

错误。

理想气体的物态方程 $pV = nRT$ ，对于一定量的理想气体，摩尔数 n 不变，当分子热运动变剧烈，即温度 T 增加时，可能发生压强 p 变大或体积 V 增大（受热膨胀）。

Exercise 12

【判断对错】强度量是它的大小与系统的总质量的多少无关的状态参量。

Solution 12

正确。如温度、压强等。

Exercise 13

大小与系统质量或摩尔数无关，不具可加性的状态参量称为 _____，它是引起系统状态发生变化的主动因素。

Solution 13

强度量。例如温度，它不具有可加性，两杯等量且温度均为 50°C 的水混合在一起不会得到一杯 100°C 的水。

Exercise 14

大小与系统质量或摩尔数有关，具有可加性的状态参量称为 _____，它是引起系统状态发生变化的被动因素。

Solution 14

广延量。如体积、质量、摩尔数、内能、熵等。

Exercise 15

只需要 _____ 和 _____ 两个状态参量便可以确定简单系统的状态。

Solution 15

如果在所研究的问题中

- (1) 不涉及系统的电磁性质，
- (2) 也不考虑与化学成分有关的性质，
- (3) 系统又不发生化学反应，

那么就不需要引入电磁参量和化学参量，只需要“几何参量”和“力学参量”就足以确定系统的状态，这种系统称为简单系统。

通常使用的状态参量为体积 V （几何参量）和压强 p （力学参量）。

Exercise 16

【判断对错】

- (1) 定态可能是非平衡态。
- (2) 定态一定是平衡态。

- (3) 若体系具有确定的温度，则体系一定处于平衡态。
- (4) 若体系处在一个确定的平衡态，则体系必具有确定的温度。

Solution 16

定态可以是平衡态，也可以是非平衡态。

(1) 什么是定态？稳定分布状态

定态的全称是稳定分布状态。假如外界热源是不随时间变化的（即恒温热源），起初由于各处的温度分布不均匀（温差是引起热传导的基本条件，温度不均匀的程度可用温度梯度表示），在一定条件下（经过足够长的时间后），热传导（热量从温度高的地方向温度低的地方转移）最终将导致系统的温度分布达到不随时间变化的状态，这称为稳定分布状态（简称定态，但不是平衡态！）。

(2) 平衡态定义

系统不受外界环境的影响（即孤立系统），各种宏观性质在长时间内不发生变化，例如具有确定的温度或温度分布。

(3) 非平衡态举例

一根金属棒的两端与两个温度不同的恒温热源相接触（数学物理方法中的边界条件还记得吧？），经过一段时间之后，金属杆上建立起稳定的温度分布（通过建立热传导方程模型来求解），各处的温度都不随时间发生变化（具有确定的温度分布），但各处的温度并不相同（可以求出温度随位置 x 的分布，结果不显含时间 t ），金属棒所处的状态是非平衡定态。

Exercise 17

- (1) 【判断对错】一均匀金属杆，一端与恒定的高温热源接触，另一端与恒定的低温热源接触，当杆中的温度梯度为常量且不随时间变化时，此杆处于平衡态。
- (2) 和两个不同温度的恒温热源热接触的一根棒，当棒上各点温度达到恒定数值时，此棒处于 _____ 态。
- (3) 【判断对错】和两个不同温度的恒温热源接触的一根棒，当棒上各点温度达到恒定数值时将处于平衡态。

Solution 17

棒上各点温度达到恒定数值（或者杆中的温度梯度为不随时间变化的常量），表示杆的温度空间分布达到不随时间变化的状态，可以说杆处于非平衡态、定态（稳定分布状态）、非平衡定态（最佳答案）。

Exercise 18

从热力学的角度说明平衡态与稳恒态（定态）的区别。

Solution 18

相同点：系统的各种宏观性质在长时间内不发生任何变化。

不同点：平衡态要求系统是孤立系统，即不受外界环境的影响，与外界既没有物质交换也没有能量交换。

Exercise 19

n mol 理想气体的物态方程（状态方程）为 _____。

Solution 19

$$pV = nRT$$

Exercise 20

(1) 已知常温常压下氢气可视为理想气体，摩尔气体常量记为 R 。现有 n mol 氢气处于平衡态时的压强为 p ，体积为 V ，温度为 T 。

(a) 试写出上述氢气的物态方程。

(b) 物体的体胀系数，也称定压膨胀系数，是指在压强保持不变的条件下，温度升高 1 K 所引起的物体体积的相对变化，通常用希腊字母 α 表示。计算氢气的体胀系数。

(c) 物体的压强系数，也称为定容压强系数，是指在体积保持不变的条件下，温度升高 1 K 所引起的物体压强的相对变化，通常用希腊字母 β 表示。计算氢气的压强系数。

(d) 物体的等温压缩系数是指在温度保持不变的条件下，增加单位压强所引起的物体体积的相对变化，通常用希腊字母 κ_T 表示。计算氢气的等温压缩系数。

(e) 试由以上结果证明 $\alpha = p\beta\kappa_T$ 。

(2) 某气体满足状态方程 $p(V - b) = RT$ ，试求该气体的体胀系数。

Solution 20

(1) 讲义第 16 页，习题 1.1。

(2) 计算满足状态方程 $p(V - b) = RT$ 的气体体胀系数

$$V = \frac{RT}{p} + b,$$
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{R}{p} = \frac{R}{pV}.$$

Exercise 21

请写出热力学第一定律的数学表达式，并说明式子中各物理量的含义。

Solution 21

讲义第 19 页

Exercise 22

下列理想气体的各种过程中，可能发生的过程是 _____。

- (A) 内能减小的等容加热过程 (B) 内能增加的绝热压缩过程
(C) 吸收热量的等压压缩过程 (D) 吸收热量的等温压缩过程

Solution 22

选择 (B)。

- (A) 内能减小的等容加热过程

等容：体积保持不变，外界对系统所做的功为 0；加热：系统从外界吸收热量。根据热力学第一定律，系统的内能一定增加，不可能出现内能减小。

- (B) 内能增加的绝热压缩过程

绝热：气体与外界无热量交换，系统从外界吸收的热量为 0，根据热力学第一定律，系统内能的增加量就等于外界对系统所做的功；压缩：气体的体积缩小，外界对系统做正功。所以系统的内能增加，可能发生。

- (C) 吸收热量的等压压缩过程

等压：压强保持不变；压缩：气体的体积缩小。由理想气体的物态方程 $pV = nRT$ 可知，气体的温度降低，又因为理想气体的内能只与温度有关（理想气体的内能仅仅是温度的函数），所以气体的内能减小。等压压缩过程，外界对系统做正功。根据热力学第一定律可知，系统一定对外界释放热量。

- (D) 吸收热量的等温压缩过程

等温：温度保持不变，理想气体的内能只与温度有关，所以气体的内能不变。等温压缩过程，外界对系统做正功。根据热力学第一定律，系统一定对外界释放热量。

Exercise 23

质量一定的理想气体，从相同状态出发，分别经历了等温过程、等压过程和绝热过程，使其体积增加一倍，那么气体温度的改变（绝对值）在

- (A) 绝热过程中最大，等压过程中最小。 (B) 绝热过程中最大，等温过程中最小。
(C) 等压过程中最大，绝热过程中最小。 (D) 等压过程中最大，等温过程中最小。

Solution 23

选择 (D)。

假设初始状态为

$$p_0 V_0 = nRT_0,$$

气体的体积从 V_0 增加至 $2V_0$ 。

(1) 等温过程, 气体温度的变化量为 0。

(2) 等压过程, 压强保持不变。设末状态为

$$p_0 (2V_0) = nRT_2,$$

可得

$$T_2 = 2T_0,$$

气体温度的变化量为

$$T_2 - T_0 = T_0.$$

(3) 绝热过程, 设末状态为

$$p_3 (2V_0) = nRT_3,$$

绝热过程的过程方程为

$$p_0 V_0^\gamma = p_3 (2V_0)^\gamma,$$

解得

$$p_3 = \frac{p_0}{2^\gamma},$$

$$T_3 = \frac{T_0}{2^{\gamma-1}}.$$

气体温度的变化量为

$$T_3 - T_0 = \left(\frac{1}{2^{\gamma-1}} - 1 \right) T_0.$$

因为比热比 $\gamma > 1$, 所以

$$0 < \frac{1}{2^{\gamma-1}} < 1,$$

$$T_3 - T_0 < 0,$$

$$|T_3 - T_0| = \left(1 - \frac{1}{2^{\gamma-1}} \right) T_0 < T_0 = |T_2 - T_0|.$$

故在体积增加一倍的等压过程中, 气体温度升高; 在体积增加一倍的绝热过程中, 温度降低。理想气体绝热膨胀过程, 气体从外界吸热为 0, 外界对气体做负功, 根据热力学第一定律, 气体的内能一定减小, 那么理想气体的温度一定降低。

我们比较的是温度改变量的绝对值, 它们的排序是: 等压过程最大, 绝热过程次之, 等温过程最小 (为 0)。

Exercise 24

简要说明功和热量概念的相同点与不同点。

Solution 24

相同点：都是过程量，与状态变化的具体中间过程有关，因而都不是系统状态的函数。

不同点：能量的转化是通过做功的方式来实现；能量的传递则是通过热传递的方式来实现。

联系：热力学第一定律是能量在传递和转化中的守恒定律，系统内能的增加量等于过程中系统从外界所吸收的热量与外界对系统所做的功的总和。

Exercise 25

- (1) 当系统在恒定的外界压强 p 下体积由 V_1 变为 V_2 时，外界对系统所做的功为 $W =$ _____。
- (2) 当系统在恒定的外界压强 p 下体积由 V_1 变为 V_2 时，系统对外界所做的功为 $W =$ _____。
- (3) 在等容过程中，外界对系统所做的功为 $W =$ _____。
- (4) 一理想气体从某初始状态出发，分别经过等压过程、等温过程、绝热过程，膨胀至相同体积，则经 _____ 过程完成的功最小。
- (5) 【判断对错】一理想气体从始态到末态如分别经过等压过程、等温过程、绝热过程，则经等压过程完成的功最大，经等温过程完成的功其次，经绝热过程完成的功最小。
- (6) 一理想气体从某初始状态出发，分别经过等压过程、等温过程，膨胀至相同体积，则经 _____ 过程完成的功较小。

Solution 25

在一个有限的过程中，外界对系统所做的功为

$$W = \int_1^2 dW = - \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

当系统在恒定的外界压强 p 下体积由 V_1 变为 V_2 时，外界对系统所做的功为

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p(V_2 - V_1),$$

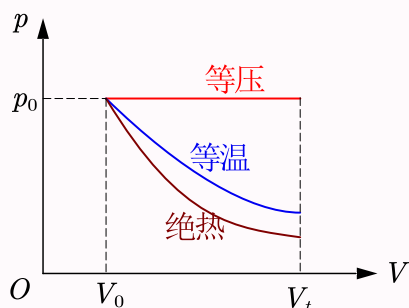
系统对外界所做的功为 $p(V_2 - V_1)$ 。

等容过程，体积保持不变，外界对系统所做的功为 0。

为了比较理想气体从同一初始状态 (p_0, V_0) ，分别经过等压过程、等温过程、绝热过程膨胀至相同体积 V_t 所完成的功（这里的应该理解为气体对外界做的功）的大小，我

们可以在同一幅 $p - V$ 图中画出 3 个过程的曲线。

- (a) 等压过程，压强保持不变， $p - V$ 曲线是一条水平线。
- (b) 等温过程， $p = nRT/V$ ，压强 p 是体积 V 的函数，压强 p 随体积 V 成 -1 次幂减小。
- (c) 绝热过程， $p = C/V^\gamma$ ，压强 p 随体积 V 成 $-\gamma$ 次幂减小。因为比热比 $\gamma > 1$ ，所以这个减小的速度要比等温过程来的快。
- (d) 所以，对于同一点，绝热线的斜率的绝对值大于等温线的斜率的绝对值，也就是绝热线比等温线更陡一些。（讲义第 25 页）
- (e) 3 条曲线在同一横坐标（体积 V_t ）处停下。



$p - V$ 曲线与横轴（ V 轴）所围的面积的物理意义是：在准静态过程中，系统对外界所做的功。比较 3 者面积的大小，便可立马得到三者做功的排序：

绝热过程 $<$ 等温过程 $<$ 等压过程。

当然，非要硬算也是可以的，只不过这计算量快赶上一道解答题了！统一设初始状态满足

$$p_0 V_0 = nRT_0,$$

末状态的体积为 V_t 。

(1) 等压过程

$$p_0 V_t = nRT_1 \text{ (末状态方程)}$$

$$W_{\text{等压}} = \int_{V_0}^{V_t} p_0 dV = p_0 (V_t - V_0).$$

(2) 等温过程

$$p_2 V_t = nRT_0 \text{ (末状态方程)}$$

$$W_{\text{等温}} = \int p dV = \int_{V_0}^{V_t} \frac{nRT_0}{V} dV = nRT_0 \ln \frac{V_t}{V_0} = p_0 V_0 \ln \frac{V_t}{V_0}.$$

高中数学导数压轴题总会遇到这样的证明题：

对于所有的 $x > 1$ ，都有 $x - 1 > \ln x$ 。

因为 $V_t > V_0$ （膨胀），所以

$$\begin{aligned} \frac{V_t}{V_0} - 1 &> \ln \frac{V_t}{V_0}, \\ p_0 V_t - p_0 V_0 &> p_0 V_0 \ln \frac{V_t}{V_0}, \\ W_{\text{等压}} &> W_{\text{等温}}! \end{aligned}$$

(3) 绝热过程

先写出状态方程和过程方程（注意这里末状态的压强和温度所用的符号要跟等压过程及等温过程区别开来，不然等会儿没法比较。）

$$p_0 V_0 = nRT_0, p_0 V_0^\gamma = C. \text{（初状态）}$$

$$p_3 V_t = nRT_3, p_3 V_t^\gamma = C. \text{（末状态）}$$

再计算出绝热膨胀过程所完成的功

$$\begin{aligned} W_{\text{绝热}} &= \int_{V_0}^{V_t} \frac{C}{V^\gamma} dV = \frac{C}{1-\gamma} (V_t^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma}) \\ &= \frac{p_0 V_0^\gamma}{1-\gamma} (V_t^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma}) = \frac{p_0 V_0}{1-\gamma} (V_0^{\gamma-1} V_t^{1-\gamma} - V_0^{\gamma-1} V_0^{1-\gamma}) \\ &= \frac{p_0 V_0}{1-\gamma} \left[\left(\frac{V_t}{V_0} \right)^{1-\gamma} - 1 \right]. \end{aligned}$$

很迷幻是不是！凭啥要化成这个样子？没办法，都是为了跟 $W_{\text{等温}}$ 相比较，所以要构造出含有因子 V_t/V_0 的结构。接下来就是数学问题了，要比较这两个的大小：

$$\frac{p_0 V_0}{1-\gamma} \left[\left(\frac{V_t}{V_0} \right)^{1-\gamma} - 1 \right] \text{ 和 } p_0 V_0 \ln \frac{V_t}{V_0},$$

相当于（分析法）比较

$$\begin{aligned} \frac{1}{1-\gamma} \left[\left(\frac{V_t}{V_0} \right)^{1-\gamma} - 1 \right] \text{ 和 } \ln \frac{V_t}{V_0}, \\ \frac{1}{a} (x^a - 1) \text{ 和 } \ln x, \end{aligned}$$

其中 $x = V_t/V_0 > 1$, $a = 1 - \gamma < 0$ 。所以我没骗你，这又是一道导数证明题，这里给结论就好：

对于所有的 $x > 1$ 和 $a < 0$ ，都有 $\frac{1}{a}(x^a - 1) < \ln x$ 恒成立。

所以 $W_{\text{绝热}} < W_{\text{等温}}$ 。

结论：从同一初始状态，气体分别经过等容过程（做功为 0）、等压过程、等温过程、绝热过程膨胀至相同体积所完成的功的大小排序是

$$W_{\text{等容}} < W_{\text{绝热}} < W_{\text{等温}} < W_{\text{等压}}.$$

最后，回忆一下多方过程，它是对上述四种基本热力学过程的归纳，属于一般的热力学过程，过程方程为 $pV^n = \text{常数}$ 。当多方指数 n 分别取 ∞ 、 γ 、1、0 时，多方过程分别是

等容、绝热、等温、等压过程。

比较一下两者的排序（比热比 $\gamma > 1$ ），可以推知：多方过程的多方指数 n 象征着气体膨胀过程的“容易”程度。当 $n \rightarrow \infty$ 时，气体膨胀最容易，根本“不需要”克服外界阻力对外做功，所以该等容过程做功为 0。当 $n = 0$ 时，气体膨胀受阻最大，对应着在 4 个基本过程中，等压过程所完成的功最多。

Exercise 26

【判断对错】理想气体在等温膨胀过程中，系统吸收的热量等于系统对外作的功。

Solution 26

正确。等温过程，温度保持不变，理想气体的内能只和温度有关，所以系统的内能保持不变，根据热力学第一定律，

系统从外界吸收的热量 + 外界对系统所做的功 = 系统内能的增加量 = 0，

外界对系统所做的功 = -系统对外界所做的功，

系统从外界吸收的热量 = 系统对外界所做的功。

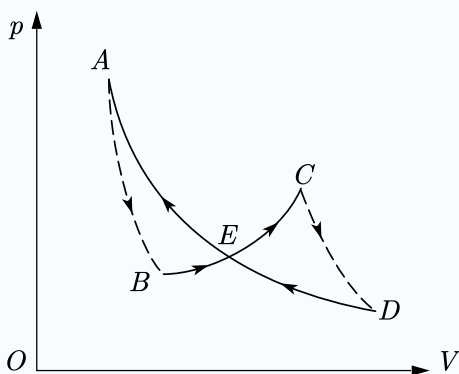
体积膨胀时，系统从外界吸收的热量全部用来对外界做功；体积压缩时，外界对系统所做的功全部转化为热量传递给外界。

Exercise 27

如下图所示，绝热过程 AB、CD，等温过程 DEA，和任意过程 BEC，组成一循环过程。若图中 ECD 所包围的面积为 70 J，EAB 所包围的面积为 30 J，DEA 过程中系

统放热 100 J，则

- (1) 整个循环过程 (ABCDEA) 系统对外做功为 _____ J;
- (2) BEC 过程中系统从外界吸热为 _____ J。

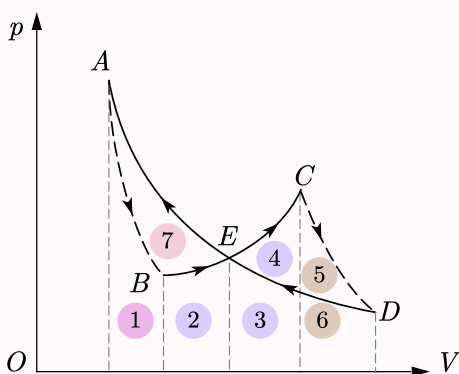


Solution 27

示功图 (即 $p - V$ 图) 曲线与横轴 (V 轴) 所围的面积物理意义是: 在准静态过程中, 系统对外界所做的功

$$\int p dV = - \int dW.$$

但是注意, 已知条件 ECD 和 EAB 所包围的面积并不是与横轴 (V 轴) 所围的面积。



如图所示, 整个循环过程包括

- (1) 绝热过程 AB (膨胀), 系统对外做正功, 大小为面积 S_1 ;
- (2) 任意过程 BEC (膨胀), 系统对外做正功, 大小为面积 $S_2 + S_3 + S_4$;
- (3) 绝热过程 CD (膨胀), 系统对外做正功, 大小为面积 $S_5 + S_6$;
- (4) 等温过程 DEA (压缩), 外界对系统做正功 (系统对外做负功), 大小为面积

$$S_1 + S_2 + S_3 + S_6 + S_7.$$

所以整个循环过程系统对外做功为

$$S_1 + (S_2 + S_3 + S_4) + (S_5 + S_6) - (S_1 + S_2 + S_3 + S_6 + S_7) = (S_4 + S_5) - S_7.$$

ECD 所包围的面积为 $S_4 + S_5 = 70 \text{ J}$, EAB 所包围的面积 $S_7 = 30 \text{ J}$, 所以整个循环过程 (ABECDEA) 系统对外做功为 40 J 。

经过一循环过程, 系统的状态回到 A, 内能也回到最初状态, 所以系统内能的增加量为 0。根据热力学第一定律,

经过一循环过程系统从外界总共吸收的热量 + 外界对系统所做的功 = 0,

外界对系统所做的功 = -系统对外做功,

经过一循环过程系统从外界总共吸收的热量 = 系统对外做功 = 40 J 。

又因为绝热过程 AB 和 CD, 绝热系统与外界没有热量交换, 即系统从外界所吸收的热量为 0, 等温过程 DEA 系统放热 100 J , 相当于吸收热量 -100 J , 所以

任意过程 BEC 系统吸热 + 等温过程 DEA 系统吸热 = 40 J ,

BEC 过程中系统从外界吸热 $-100 \text{ J} = 40 \text{ J}$,

BEC 过程中系统从外界吸热 = 140 J 。

Exercise 28

已知常温常压下氧气可视为刚性双原子分子理想气体。现有 $n \text{ mol}$ 氧气, 由初始平衡态 (p_1, V_1, T_1) 经过一绝热过程演化到另一平衡态 (p_2, V_2, T_2) 。试

- (1) 写出该绝热过程中压强和温度所满足的方程。
- (2) 计算该绝热过程中氧气对外界所做的功。
- (3) 计算该绝热过程中氧气从外界所吸收的热量。
- (4) 计算该绝热过程中氧气内能的变化量。
- (5) 计算氧气在始末状态熵的改变量。

Solution 28

- (1) 绝热过程的过程方程

$$pV^\gamma = C,$$

理想气体物态方程

$$pV = nRT,$$

那么有

$$(pV)^\gamma = (nRT)^\gamma,$$
$$\frac{(pV)^\gamma}{pV^\gamma} = \frac{(nRT)^\gamma}{C},$$

所以绝热过程中压强和温度所满足的方程是

$$p^{\gamma-1} = \frac{(nR)^\gamma}{C} T^\gamma.$$

(2) 外界对系统所做的功为

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$
$$p = \frac{C}{V^\gamma},$$
$$W = -C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -\frac{C}{1-\gamma} [V^{1-\gamma}]_{V_1}^{V_2} = -\frac{C}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}).$$

所以氧气对外界所做的功为

$$W' = \frac{C}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}).$$

(3) 绝热过程中，系统与外界没有热量交换，氧气从外界所吸收的热量为 0。

(4) 计算该绝热过程中氧气内能的变化量。根据热力学第一定律，

系统内能的增加量 = 系统从外界所吸收的热量 + 外界对系统所做的功，

$$\text{氧气内能的变化量} = 0 + W = -\frac{C}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}).$$

(5) 对任意一个可逆过程，熵差的定义

$$\Delta S = \int_{(p_1, V_1, T_1)}^{(p_2, V_2, T_2)} \frac{dQ}{T}.$$

如果题目所说的绝热过程是可逆的，那么对于从一平衡态 (p_1, V_1, T_1) 经过一可逆绝热过程演化到另一平衡态 (p_2, V_2, T_2) ，该过程系统始终不吸收或释放热量，故积分中的 dQ 始终为 0，所以氧气在始末状态熵的改变量为 0。

但是题目没说这个绝热过程是可逆的！所以必须先构造一个合适的可逆过程，这是计算不可逆过程熵变的关键。

(a) 如何构造呢？脑海里想象如何连接 p - V 图上的两点 (p_1, V_1, T_1) 和 (p_2, V_2, T_2) ，等温过程不可行（除非 $T_1 = T_2$ ），绝热过程……拉倒吧，题目就是绝热过程，

只是不确定可不可逆。所以，最自然的想法莫过于分两步走，先水平移动（等压过程）再竖直移动（等容过程）：

$$(p_1, V_1, T_1) \xrightarrow{\text{等压过程}} (p_1, V_2, V_2 T_1 / V_1) \xrightarrow{\text{等容过程}} (p_2, V_2, T_2).$$

多解释一嘴，为什么想象 $p - V$ 图可以帮助我们构造可逆过程？因为 $p - V$ 图的每一个点都表示一个平衡态，图中的每一条曲线对应一个准静态过程，而这里没有涉及摩擦，无摩擦的准静态过程是可逆过程。

(b) 计算等压过程 + 等容过程的总熵变。

参考课后习题 1.16（讲义第 42 页），等压过程，气体吸收的热量的表达式为 $dQ_p = C_p dT$ ，所以其熵变为

$$dS = \frac{dQ_p}{T} = C_p \frac{dT}{T},$$

$$(\Delta S)_p = \int_{T_1}^{V_2 T_1 / V_1} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

等容过程，气体吸收的热量的表达式为 $dQ_V = C_V dT$ ，所以其熵变为

$$dS = \frac{dQ_V}{T} = C_V \frac{dT}{T},$$

$$(\Delta S)_V = \int_{V_2 T_1 / V_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2 V_1}{T_1 V_2}.$$

所以系统总的熵变为

$$\Delta S = (\Delta S)_p + (\Delta S)_V = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{T_2 V_1}{T_1 V_2}.$$

又因为定压热容量 C_p 与定容热容量 C_V 满足 $C_p - C_V = nR$ ，所以总的熵变可以表示为

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

(c) 当然，我们也可以先竖直移动（等容过程）再水平移动（等压过程）：

$$(p_1, V_1, T_1) \xrightarrow{\text{等容过程}} (p_2, V_1, p_2 T_1 / p_1) \xrightarrow{\text{等压过程}} (p_2, V_2, T_2).$$

可想而知，结果的表达式不一定会和前面的一样，但一定等价，总的熵变为

$$\Delta S = C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{T_2 p_1}{T_1 p_2} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

(6) 部分讨论

- (a) 如果把 p_1, p_2, V_1, V_2 视为已知参量，那么绝热过程的过程方程 $pV^\gamma = C$ 中的常数 C 和比热比 γ 可以这样给出：

$$\begin{aligned} p_1 V_1^\gamma &= C, \quad p_2 V_2^\gamma = C. \\ p_1 V_1^\gamma &= p_2 V_2^\gamma, \\ \frac{p_1}{p_2} &= \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma, \\ \gamma &= \log_{V_2/V_1} (p_1/p_2) = \frac{\ln(p_1/p_2)}{\ln(V_2/V_1)} \quad (\text{换底公式}). \end{aligned}$$

这不仅适用于题目给定的氧气，也适用于其他理想气体。

- (b) 但是，如果把题目条件由

初始平衡态 (p_1, V_1, T_1) 经过一绝热过程演化到另一平衡态 (p_2, V_2, T_2)

改为

经过一绝热过程，温度由 T_1 改变至 T_2 ，

那么比热比 γ 和常数 C 就只能通过能量均分定理（统计物理部分授课内容）来求解了。

- (c) 题目刚好给出提示：已知常温常压下氧气可视为刚性双原子分子理想气体。根据能量均分定理（统计物理部分授课内容）可知，氧气的定容热容量和定压热容量分别为

$$C_V = \frac{5}{2}nR, \quad C_p = \frac{7}{2}nR,$$

又因为定压热容量 C_p 与定容热容量 C_V 满足

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

那么可以确定比热比 $\gamma = 7/5$ 。

- (d) 计算该绝热过程中氧气内能的变化量还可以依据

$$\Delta U = \int_{(p_1, V_1, T_1)}^{(p_2, V_2, T_2)} C_V dT = \frac{5}{2}nR \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{5}{2}nR(T_2 - T_1).$$

该结果仅适用于可视为刚性双原子分子理想气体的氧气。

Exercise 29

已知经历绝热过程的理想气体的压强 p 和体积 V 满足关系 $pV^\gamma = C$ ，试求压强 p 和温度 T 以及体积 V 和温度 T 所满足的关系。

Solution 29

讲义第 25 页。压强 p 和温度 T 所满足的关系已经在上一题给出。体积 V 和温度 T 满足

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= C, \\ pV &= nRT, \\ \frac{pV^\gamma}{pV} &= \frac{C}{nRT}, \\ V^{\gamma-1} &= \frac{C}{nRT}. \end{aligned}$$

Exercise 30

$pV^\gamma = C$ 是理想气体的状态方程。

Solution 30

错误。状态方程它只与状态有关，与过程无关。 $pV^\gamma = C$ 是理想气体绝热过程的过程方程。注：状态方程和物态方程是一个意思。

Exercise 31

已知卡诺循环是由两个等温过程和两个绝热过程所组成的。若记

- (1) 等温膨胀过程为 $A(p_1, V_1, T_1) \rightarrow B(p_2, V_2, T_1)$;
- (2) 绝热膨胀过程为 $B(p_2, V_2, T_1) \rightarrow C(p_3, V_3, T_2)$;
- (3) 等温压缩过程为 $C(p_3, V_3, T_2) \rightarrow D(p_4, V_4, T_2)$;
- (4) 绝热压缩过程为 $D(p_4, V_4, T_2) \rightarrow A(p_1, V_1, T_1)$ 。

试在下面几类示意图中画出可逆卡诺循环过程的曲线，并标出各个过程和 A 、 B 、 C 、 D 四个平衡态。

- (1) 若以纵坐标表示压强 p ，横坐标表示体积 V ，构成 $p - V$ 图。
- (2) 若以纵坐标表示压强 p ，横坐标表示温度 T ，构成 $p - T$ 图。
- (3) 若以纵坐标表示温度 T ，横坐标表示压强 p ，构成 $T - p$ 图。
- (4) 若以纵坐标表示温度 T ，横坐标表示熵 S ，构成 $T - S$ 图。

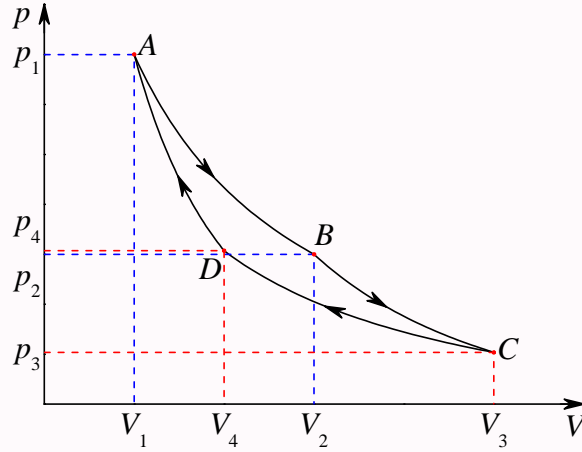
并利用 $T - S$ 图求出可逆卡诺循环的效率。

Solution 31

严格来说，每一条等温线和绝热线都有确定的斜率和形状变化，可以根据每个过程的方程和初末条件，使用 Matlab 或 Mathematica 精准作图。以下的图示，除了来自讲

义的两幅，其他都只是根据定性分析作出大概。

(1) 卡诺循环 $p - V$ 图（来自讲义）



(2) $p - T$ 图

- (a) 等温膨胀过程 $A(p_1, V_1, T_1) \rightarrow B(p_2, V_2, T_1)$ ，根据理想气体的物态方程 $pV = nRT$ 可知，气体的压强减小，即 $p_2 < p_1$ ，所以过程 AB 的 $p - T$ 图线为竖直向下的直线段。
- (b) 绝热膨胀过程 $B(p_2, V_2, T_1) \rightarrow C(p_3, V_3, T_2)$ ，气体的体积增大，气体对外做正功（外界对气体做负功），且气体不吸收热量，所以气体的内能一定减小，温度将降低，即 $T_2 < T_1$ 。根据

$$p_2 V_2^\gamma = C, p_3 V_3^\gamma = C, V_2 < V_3 \text{ (膨胀)}$$

将得到 $p_2 > p_3$ ，即压强减小，那么过程 BC 的 $p - T$ 图线方向是向左下方的。那图线应该是直线还是向上凸（开口向下）或向下凹（开口向上）的曲线？联立 $pV^\gamma = C, pV = nRT$ 将得到绝热过程的过程方程的另一种表达形式

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \frac{(nR)^\gamma}{C} = \text{常数}。$$

这说明，压强 p 的变化（减小）要比温度 T 慢一个量级！所以曲线是向下凹的。如果你没想明白，也可以计算压强 p 关于温度 T 的二阶导数。

$$\begin{aligned} p^{\gamma-1} &= \frac{(nR)^\gamma}{C} T^\gamma, \\ p &= \left[C^{-1} (nR)^\gamma \right]^{\frac{1}{\gamma-1}} (T^\gamma)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left[C^{-\frac{1}{\gamma-1}} (nR)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right] T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}, \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\gamma}{\gamma-1} \left[C^{-\frac{1}{\gamma-1}} (nR)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right] T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}-1}, \end{aligned}$$

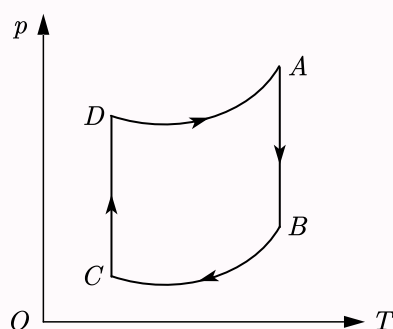
$$\frac{d^2p}{dT^2} = \frac{1}{\gamma-1} \left[\frac{\gamma}{\gamma-1} C^{-\frac{1}{\gamma-1}} (nR)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right] T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}-2},$$

$$\gamma > 1,$$

$$\frac{d^2p}{dT^2} > 0,$$

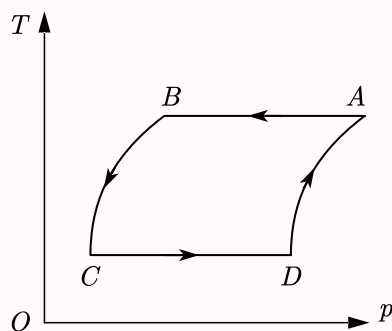
所以曲线 BC 的开口向上！

- (c) 既然等温膨胀过程的 $p-T$ 图线方向为竖直向下，那么等温压缩过程 $C \rightarrow D$ 的图线应该是竖直向上的直线段。
- (d) 同理可知，绝热压缩过程 $D \rightarrow A$ 的 $p-T$ 图线方向是向右上方的，且曲线也是向下凹的。



(3) $T-p$ 图

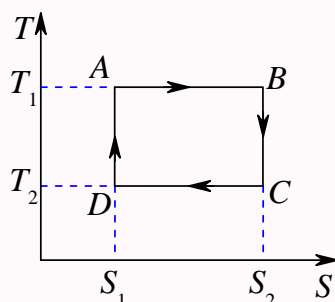
把已有 $p-T$ 图做关于直线 $y=x$ 的轴对称，即可得到 $T-p$ 图。



(4) $T-S$ 图（图来自讲义）

- (a) 等温膨胀过程 $A \rightarrow B$ ，温度保持不变，气体的内能不变，外界对气体做负功，根据热力学第一定律，系统一定吸收热量，所以熵增加。故图线 AB 为水平向右的直线段。
- (b) 绝热膨胀过程 $B \rightarrow C$ ，系统不吸收热量，所以熵不变。又因为气体的体积增大，外界对气体做负功，热力学第一定律，气体的内能一定减小，那么温度降低，图线 BC 为竖直向下的直线段。

- (c) 同理可知，等温压缩过程 $C \rightarrow D$ 的图线为水平向左的直线段。
- (d) 绝热压缩过程 $D \rightarrow A$ 的图线为竖直向熵的直线段。



利用 $T - S$ 图求出可逆卡诺循环的效率：讲义第 46 页，课后习题 1.23。

Exercise 32

【判断对错】

- (1) 可逆过程一定是准静态过程。
- (2) 准静态过程不一定是可逆过程。
- (3) 液体的蒸发、蒸气的凝固一定是不可逆过程。
- (4) 无摩擦的准静态过程都是可逆过程。

Solution 32

- (1) 可逆过程一定是准静态过程。【对】
- (2) 准静态过程不一定是可逆过程。【对】
- (3) 液体的蒸发、蒸气的凝固一定是不可逆过程。【错】
- (4) 无摩擦的准静态过程都是可逆过程。【对】

准静态过程是建立在万般理想条件下的一个热力学概念，因为准静态过程进行得非常缓慢，所以系统偏离平衡状态无限小，以至于可以随时恢复平衡态。在该过程中，系统所经历的每一个中间状态都可以看作是平衡态。

生活实际绝不可能是那么理想的，那么在非理想条件下，发生任何过程，都会使得系统的平衡或多或少被破坏，远离平衡态。既然如此，如果要求一个过程发生后所产生的影响可以完全消除，而令一切恢复原状，那么要求这个过程也必须以无限小的变化进行（也就是进行得非常缓慢），我们把这个过程称为可逆过程。所以，可逆过程（必须进行得非常缓慢）一定是准静态过程！

但准静态过程不一定是可逆过程。如果一个准静态过程是无摩擦的，那么发生后我们有办法使系统和外界完全复原，所以无摩擦的准静态过程是可逆过程。

Exercise 33

【判断对错】理想气体向真空自由膨胀过程是非准静态过程。

Solution 33

错误。

在理想气体向真空自由膨胀的过程中，气体各种宏观性质（最容易想到的是体积、压强）在长时间内一直在发生变化，所以不满足热力学平衡的条件。

因为理想气体向真空自由膨胀过程是十分迅速的，膨胀时间不计，来不及与外界发生热交换，所以，向真空自由膨胀严格来说应该是绝热自由膨胀过程（讲义的话），但是这个绝热自由膨胀过程并不是一般意义上的绝热过程（一般意义上的绝热过程是准静态过程），这里的绝热仅仅是表示系统与外界之间没有热量交换。所以系统吸收的热量为 0。

另一方面，自由膨胀说明外压为零，所以体系对外界做功也为零。那么，根据热力学第一定律可知系统的内能增量为 0，系统的内能不变，所以绝热自由膨胀过程前后温度保持不变，但是中间所经历的过程并不是平衡态，理想气体向真空自由膨胀过程不是非准静态过程。

Exercise 34

【判断对错】所有工作于两个一定温度之间的热机，可逆机的效率最高。

Solution 34

正确。卡诺定理的原话。

Exercise 35

热力学第二定律的数学表达式为 _____。

Solution 35

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$
$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

其中等号对应于可逆过程，不等号对应于不可逆过程。

Exercise 36

有人利用地球表面与地球内部温度的不同，做一个热机用来发电，称为地热发电，把地球的内能变为有用的电能，这是否违背热力学第二定律？

Solution 36

热力学第二定律的

(1) 克劳修斯表述

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。

(2) 开尔文表述

不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其它变化。

题目的描述并不指望“不引起其它变化或完全不产生其它影响”，所以并不违背热力学第二定律。

Exercise 37

(1) 一热机从单一热源吸收热量，并将其全部用来对外做功，效率等于 1。该热机的基本原理

(A) 不违反热力学第一定律，但违反热力学第二定律。

(B) 不违反热力学第一定律，也不违反热力学第二定律。

(C) 不违反热力学第二定律，但违反热力学第一定律。

(D) 违反热力学第一定律，也违反热力学第二定律。

(2) 【判断对错】从单一热源吸收热量全部用于对外做功是不可能的。

(3) 【判断对错】从单一热源吸收热量全部用于对外做功而不引起其它变化是不可能的。

Solution 37

(1) 一热机从单一热源吸收热量，并将其全部用来对外做功，效率等于 1。该热机的基本原理 (A)

(2) 从单一热源吸收热量全部用于对外做功是不可能的。【错】

(3) 从单一热源吸收热量全部用于对外做功而不引起其它变化是不可能的。【对】

热力学第一定律是能量转化和守恒定律，热力学第二定律强调的是不可能“不引起其它变化”。

一热机从单一热源吸收热量，并将其全部用来对外做功，效率等于 1。注意这里是热机！所有热机的效率一定是小于 1 的。或许你猜到了，这里的条件“效率等于 1”相当于热力学第二定律所强调的是“不引起其它变化”。的确如此，这是因为，如果热机“效率等于 1”，那么热机没有释放热量到外界（没有一点浪费），经过一个循环过程热机必将回到原来的工作状态，也就没有引起除对外做功外的其它任何变化。所以，根据热力学第二定律，热机的效率不可能达到 100%。

从单一热源吸收热量全部用于对外做功（注意这里不是热机）是可能的，例如理想气体的等温膨胀过程（内能不变，气体对外做正功，外界对气体做负功，气体从外界吸热），这并不违反热力学第二定律。但引起其它变化是不可能的。那么，理想气体等温膨胀过程引起的其它变化是什么呢？答案是气体压强减小，体积变大，状态和初始状态不一样了，再也回不到原来的状态，这就是理想气体等温膨胀过程所产生的其它影响。

Exercise 38

【判断对错】热量不能从低温物体传给高温物体。

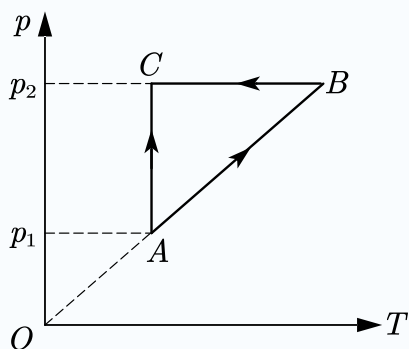
Solution 38

错误。热力学第二定律的克劳修斯表述：热量可以从低温物体传给高温物体，但是不可能不引起其它变化。

Exercise 39

n mol 的双原子理想气体经历如下图所示的循环过程，其中 $p_2 = 3p_1$ 。试问：

- (1) 图中所示循环代表的是制冷机还是热机？请说明理由。
- (2) 如果是热机，求出其效率；如果是制冷机，求出其制冷系数。



Solution 39

设 $A(p_1, V_1, T_1)$ 。理想气体的物态方程是 $pV = nRT$ 。 $p - T$ 图中，直线 AB 过原点，所以过程 $A \rightarrow B$ 保持体积不变（那么气体对外做功为 0）。设 $B(p_2, V_1, T_2)$ ，则有

$$p_1 V_1 = nRT_1,$$

$$p_2 V_1 = nRT_2.$$

又因为 $p_2 = 3p_1$ ，所以 $T_2 = 3T_1$ ，那么过程 $A \rightarrow B$ 理想气体的内能增加，根据热力学第一定律可知，气体一定从外界吸热。

由图可知，过程 $B \rightarrow C$ 压强保持不变，所以设 $C(p_2, V_2, T_1)$ ，那么有状态方程

$$p_2 V_2 = nRT_1,$$

解出

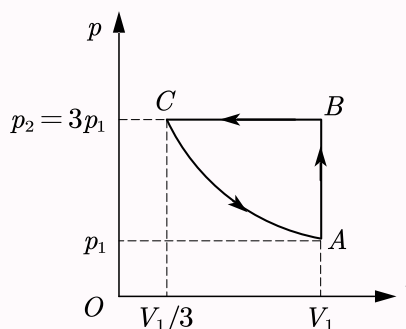
$$V_2 = \frac{V_1}{3},$$

所以过程 $B \rightarrow C$ 是等压压缩过程，外界对气体做正功。且该过程气体温度降低，所以内能减小。根据热力学第一定律，气体一定向外界释放热量。

过程 $C \rightarrow A$ ：气体的温度保持不变（那么内能也将保持不变），压强减小，那么气体的体积一定增大（并回到最初状态 A ），气体对外做正功（外界对气体做负功），这是个等温膨胀过程。根据热力学第一定律，气体一定从外界吸热。

整合一下，过程 $A \rightarrow B$ 气体从外界吸收热量，用于过程 $B \rightarrow C$ 将气体压缩，最后又通过从外界吸热（过程 $C \rightarrow A$ ）来使气体的压强降回最初状态 A ，所以图中所示循环代表的是制冷机（但不是卡诺制冷机！）。

还可以将循环 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ 的 $p - T$ 图转化为 $p - V$ 图（注意： $p - V$ 图中的等温线 $C \rightarrow A$ 是曲线不是直线），会发现这是个逆时针循环，所以代表的是制冷机。



制冷机的制冷系数定义为

$$\eta = \frac{\text{一个循环中制冷机从外界所吸收的热量的总和}}{\text{一个循环过程中外界对制冷机所做的功}},$$

等价于

$$\eta = \frac{\text{一个循环中制冷机从外界所吸收的热量的总和}}{\text{制冷机从外界所吸收的热量的总和} - \text{释放到外界的热量的总和}}.$$

所以，为了求出制冷机的制冷系数，我们要知道

(I) 一个循环中制冷机从外界所吸收的热量的总和，包含

- (a) 过程 $A \rightarrow B$ 气体从外界吸收的热量 Q_{AB} ，
- (b) 过程 $C \rightarrow A$ 气体从外界吸收的热量 Q_{CA} ；

(II) 过程 $B \rightarrow C$ 气体向外界释放的热量 Q_{BC} ；

(III) 一个循环过程中制冷机对外界所做的功，包含

- (a) 过程 $B \rightarrow C$ 气体对外界所做的负功 W_{BC} ，

(b) 过程 $C \rightarrow A$ 气体对外界所做的正功 W_{CA} 。

(I) 必须知道, (II) 和 (III) 任选一个。

(1) 定容吸热过程 $A(p_1, V_1, T_1) \rightarrow B(3p_1, V_1, 3T_1)$

因为热容量就是指物体温度每升高 1 K 过程中所吸收的热量, 所以想求定容过程的吸热量, 最自然的想法莫过于计算定容热容量 C_V 对温度 T 的累积 (积分)

$$Q_{AB} = \int_{T_1}^{3T_1} C_V dT = 2C_V T_1.$$

(2) 等压压缩过程 $B(3p_1, V_1, 3T_1) \rightarrow C(3p_1, V_1/3, T_1)$

想求定压过程的放热量, 最自然的想法莫过于计算定压热容量 C_p 对温度 T 的累积 (积分)

$$Q_{BC} = \int_{3T_1}^{T_1} C_p dT = -2C_p T_1 < 0,$$

负值说明系统放热。

(3) 等温膨胀过程 $C(3p_1, V_1/3, T_1) \rightarrow A(p_1, V_1, T_1)$

根据热力学第一定律,

系统内能的增加量 = 系统从外界所吸收的热量 + 外界对系统所做的功,

系统内能的增加量 = 0,

系统从外界所吸收的热量 $Q_{CA} = -$ 外界对系统所做的功,

$Q_{CA} =$ 气体对外界所做的功 = W_{CA} 。

那么

$$Q_{CA} = \int_{(3p_1, V_1/3, T_1)}^{(p_1, V_1, T_1)} p dV = nRT_1 \int_{V_1/3}^{V_1} \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln 3.$$

所以, 制冷机的制冷系数

$$\eta = \frac{Q_{AB} + Q_{CA}}{(Q_{AB} + Q_{CA}) - Q_{BC}} = \frac{2(C_V - C_p)T_1}{2(C_V - C_p)T_1 + nRT_1 \ln 3},$$

又因为定压热容量 C_p 与定容热容量 C_V 满足 $C_p - C_V = nR$, 所以制冷系数 $\eta = 2/(2 + \ln 3)$ 。

注: 题目只说双原子理想气体, 漏了刚性二字, 不确定是不是故意挖的坑, 所以不建议用能量均分定理求得定容热容量。

Exercise 40

简要说明, 如果热力学系统的热容量 C 为温度 T 的函数: $C(T) = AT^3$, 其中 A 为常数, 若取 $T = 0\text{ K}$ 时, $S_0 = 0$ (要确定某个平衡态的熵的具体值, 要先选定参考点, 即选定某个平衡态的熵为零点), 则此系统在温度为 T 时, 熵 $S(T) = AT^3/3$ 。

Solution 40

系统在元过程中所吸收的热量 dQ 与热容量 C 之间满足 $dQ = C dT$ 。对于无穷小的可逆的元过程, 其熵差为

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C}{T} dT = AT^2 dT.$$

现在计算温度为任意 T 时的平衡态和 $T = 0\text{ K}$ 时的平衡态的熵差, 得

$$S(T) - S_0 = \int_{T=0}^T AT^2 dT = \left[\frac{1}{3} AT^3 \right]_{T=0}^T = \frac{1}{3} AT^3$$

$$S(T) = \frac{1}{3} AT^3$$

Exercise 41

两个体积相同的容器盛有不同的理想气体, 一种气体质量为 m_1 , 摩尔质量为 M_1 ; 另一种气体质量为 m_2 , 摩尔质量为 M_2 , 它们的压强和温度都相同。现在将两容器相互连通起来, 则气体开始了扩散。系统平衡后, 两部分气体的熵增分别等于 _____ 和 _____。

Solution 41

我们知道, 处于热平衡的两个系统 (即使两容器相互连通, 气体扩散后, 相互混合在一块了, 依然可以看成两个系统。) 必然有某个状态参量是相等的, 这个相等的量就是温度, 所以设系统平衡后, 气体 1 (质量为 m_1 , 摩尔质量为 M_1) 和气体 2 (质量为 m_2 , 摩尔质量为 M_2) 的温度均为 T , 且有始末状态的方程如下。

$$p_0 V_0 = \frac{m_1}{M_1} RT_0 \text{ (气体 1 初始状态),}$$

$$p_1 (2V_0) = \frac{m_1}{M_1} RT \text{ (气体 1 末状态),}$$

$$p_0 V_0 = \frac{m_2}{M_2} RT_0 \text{ (气体 2 初始状态),}$$

$$p_2 (2V_0) = \frac{m_2}{M_2} RT \text{ (气体 2 末状态),}$$

将得到

$$\frac{2p_1}{p_0} = \frac{2p_2}{p_0} = \frac{T}{T_0},$$

$$p_1 = p_2,$$

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{M_2} \quad (\text{两种气体等摩尔量}).$$

这说明，系统平衡后，两部分气体的压强相等。（因为气体混为一体，所以不用多想，也会是压强相等！如果物理直觉足够强大，可以直接大胆设 $p_1 = p_2 = p_0$ 。）但是，以上分析我们只能得到始末状态两部分气体的关系，想计算气体的熵增，我们必须知道过程发生了什么。

计算熵变（熵增、熵差），最基本的方法是基于热力学第二定律的数学表达式

$$dS \geq \frac{dQ}{T}.$$

根据第 28 题第 (5) 小问的描述，关键在于构造可逆过程。如何构造呢？根据

$$\frac{2p_1}{p_0} = \frac{2p_2}{p_0} = \frac{T}{T_0},$$

我们可以设想出

- (1) 压强保持 p_0 不变，气体体积从 V_0 增大至 $2V_0$ （两部分气体都是），温度从 T_0 升高至 $T = 2T_0$ 的等压膨胀过程。

但是，末状态温度为 $2T_0$ ，这合理吗？摩尔数相同、温度均为 T_0 的两份气体相互扩散后，如果得到了温度为 $2T_0$ 的混合气体，这不相当于两杯等量且温度均为 50°C 的水混合在一起得到了一杯 100°C 的水？这不符合常识！

- (2) 温度保持 T_0 不变，气体体积从 V_0 增大至 $2V_0$ （两部分气体都是），压强从 p_0 减小至 $p_1 = p_2 = p = p_0/2$ 的等温膨胀过程。

借助构造的等温膨胀过程来计算熵变：

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

$$\Delta S = \int_{(p_0, V_0, T_0)}^{(p_0/2, 2V_0, T_0)} \frac{dQ}{T_0} = \frac{Q}{T_0}.$$

其中， Q 是等温膨胀过程中系统从外界吸收的总热量，因为内能 U 保持不变，所以根据热力学第一定律，有

$$Q = -W = \int_{(p_0, V_0, T_0)}^{(p_0/2, 2V_0, T_0)} p dV = nRT_0 \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = nRT_0 \ln 2,$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} = nR \ln 2.$$

两气体的熵增分别为

$$\Delta S_1 = \frac{m_1}{M_1} R \ln 2,$$

$$\Delta S_2 = \frac{m_2}{M_2} R \ln 2.$$

关于“在涉及热量传递的可逆过程中，只有同温物体之间的热量传递过程才是可逆过程”的理解：热力学第二定律表明，熵 S 的变化一定离不开热量 Q 的传递。那么问题来了，什么样涉及热量传递的过程是可逆的呢？我们模模糊糊地知道：

- (1) 热量从高温物体传到低温物体（热传导过程）是自发的，一定是不可逆的。
- (2) 同样的，热量无法自动地从低温物体传到高温物体，这个过程是非自发的，也一定是不可逆的。

既然如此，传热过程只有发生在同温物体之间才是可逆过程。

一般的等压过程并不是可逆的。实际的等压膨胀（压缩）过程气体一定从外界吸热（释放热量到外界），所以在我们人为构造的可逆等压膨胀（压缩）过程中，需要使气体与一系列温度变化极小的热源（冷源）互相接触，从而实现热量的吸收（释放）。气体与一系列温度变化极小的热源互相接触，这才是讲义里所指的同温物体之间的热传递。

如果通过人为构造的可逆等压膨胀过程：

压强保持 p_0 不变，体积从 V_0 增大至 $2V_0$ ，温度从 T_0 升高至 $2T_0$

来计算熵变，前面的步骤非常正常：

$$\begin{aligned} dQ &= C_p dT, \\ dS &= \frac{dQ}{T} = C_p \frac{dT}{T}, \\ S &= \int_{T_0}^{2T_0} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln 2, \end{aligned}$$

其中， C_p 为定压热容量。可是，跟上面的结果 $nR \ln 2$ 一对比，马上会想到，那定容热容量岂不是

$$C_V = C_p - nR = 0?$$

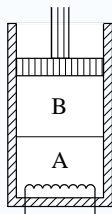
这绝对不可能！（等容升温，系统不可能不吸热。）那么这题只能通过构造等温膨胀过程来求解熵变。

Exercise 42

如下图所示，一绝热气筒被一块位置固定的导热板隔成相等的两部分 A 和 B，其中各装有 1 mol 的理想气体氧气，温度均为 T_0 。若通过电阻丝对气体缓慢加热使 A 部分的氧气温度上升为 $2T_0$ ，试求此过程中

- (1) A 部分的氧气所吸收的热量；

- (2) A、B 两部分气体各自的熵变；
- (3) 若将固定的导热板变换成可以自由滑动的绝热隔板，两部分气体的熵变又分别等于多少？



Solution 42

对气体缓慢加热，使系统在所经历的过程中每一个中间状态都可以看作是平衡态，整个热力学过程是准静态过程。根据第 32 题的讨论：无摩擦的准静态过程是可逆过程。导热板位置固定，没有和气筒发生相对移动，整个过程没有摩擦，该过程是可逆过程。

- (1) 位置固定的导热板使 A 部分体积保持不变，考查 A 部分的等容升温过程，气体吸收的热量为

$$\begin{aligned} dQ_V &= C_V dT, \\ Q_V &= \int_{T_0}^{2T_0} C_V dT = C_V T_0. \end{aligned}$$

- (2) 由于发生的是可逆过程，所以 A 部分的熵变为

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dQ_V}{T} = C_V \frac{dT}{T}, \\ (\Delta S)_A &= \int_{T_0}^{2T_0} C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln 2. \end{aligned}$$

初始时，A、B 两部分温度相等，均为 T_0 。假设导热板性能足够良好，那么在电阻丝对气体缓慢加热的过程中，只要 A 部分的温度稍稍上升，温差将立刻引起热传递，A 部分的热量会源源不断输送给 B 部分，使得两部分的温度始终相等，所以，B 部分的温度将由 T_0 缓慢上升到 $2T_0$ 。注意这是气筒，不是封闭容器，顶板可以上下自由活动，所以随着 B 部分气体缓慢地吸收热量，它将缓慢地膨胀，该过程为可逆等压膨胀过程，气体吸收的热量的表达式为 $dQ_p = C_p dT$ ，所以 B 部分的熵变为

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dQ_p}{T} = C_p \frac{dT}{T}, \\ (\Delta S)_B &= \int_{T_0}^{2T_0} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln 2. \end{aligned}$$

- (3) 将固定的导热板替换成可以自由滑动的绝热隔板，随着电阻丝对气体的缓慢加热，A 部分气体温度升高、逐渐膨胀，因为隔板和气筒的顶板都可以自由滑动，B 部

分将整体不变（温度、压强、体积均不发生变化）地向上移动，其过程为绝热可逆过程，所以其熵变为 0。而 A 部分气体为可逆的等压膨胀过程，其熵变为

$$(\Delta S')_A = \int_{T_0}^{2T_0} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln 2.$$

(4) 解后注

来自讲义第 169 页的一段话：在常温下（温度不太高的情况下），可以视为原子被冻结在各自平衡位置，因此可以视为刚性双原子分子，原子之间没有相对运动。考虑到题目给出的是生活中常见的气筒，虽然这里没有说明氧气是看作刚性双原子分子理想气体还是弹性双原子分子理想气体，但可以采纳“默认视为刚性双原子分子理想气体”的观点，网上许多相关习题页都是默认视为刚性双原子分子理想气体。所以定容热容量和定压热容量分别为

$$C_V = \frac{5}{2}nR = \frac{5}{2}R,$$

$$C_p = \frac{7}{2}nR = \frac{7}{2}R.$$

Exercise 43

已知一定的温度和压强下氧气可视为弹性双原子分子理想气体。现有 n mol 氧气，由初始平衡态 (p_1, V_1, T_1) 经过一绝热过程演化到另一平衡态 (p_2, V_2, T_2) 。试

- (1) 写出该绝热过程中压强和温度所满足的方程；
- (2) 计算该绝热过程中氧气对外界所做的功；
- (3) 计算该绝热过程中氧气从外界所吸收的热量；
- (4) 计算该绝热过程中氧气内能的变化量；
- (5) 计算氧气在始末状态熵的改变量。

Solution 43

注意！本题是弹性双原子分子，第 28 题是刚性双原子分子，5 个小问是一样的。已知自由粒子的自由度为 3，二者的区别是：

(1) 弹性双原子分子

两个分子之间的距离可以变化，因此可以看成由两个自由粒子所组成，自由度为 6，三个平动自由度，两个转动自由度，一个振动自由度。

(2) 刚性双原子分子

两个分子之间的距离保持固定，所以自由度为 5，三个平动自由度，两个转动自由度。

(3) 应用能量均分定理求二者的定容热容量

参看讲义第 168-169 页。

所以，只需将第 28 题中的定容热容量 C_V 和定压热容量 $C_p = C_V + nR$ 替换为相应数值即可。

刚性双原子分子理想气体 $C_p = \frac{7}{2}nR$ ，比热比 $\gamma = \frac{7}{5}$ ；

弹性双原子分子理想气体 $C_p = \frac{9}{2}nR$ ，比热比 $\gamma = \frac{9}{5}$ 。

Exercise 44

10 A 的电流通过一个的电阻器，历时 1 s，若电阻器保持为室温 25°C，试求电阻器的熵增。

Solution 44

讲义第 43 页，课后习题 1.18。

如果电阻器保持室温不变，则它接收了电流做功转化来的热量的同时，必定也释放了同样的热量到周围的环境中，对电阻器本身来说，始末状态没有发生变化，因此熵增为零。

Exercise 45

试简述熵增加原理的内容。

Solution 45

讲义第 38 页。

Exercise 46

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 ，试根据熵增原理计算此热机所能输出的最大功为多少？（已知 $S_1 - S_2$ 是物体的熵减少量）

Solution 46

讲义第 44-45 页，课后习题 1.21。

Exercise 47

【判断对错】已知一个系统处在态 B 的熵 S_B ，小于态 A 的熵 S_A ，由熵增原理得 A 态不可能通过一个不可逆过程到达 B 态。

Solution 47

错误。熵增加原理的适用条件是孤立系统或绝热过程。不管是可逆过程还是不可逆过程，系统吸热 dQ 可正可负，熵可能减少。【参考第 58 题】

Exercise 48

【判断对错】熵增加原理指出，系统经可逆过程后熵不变，经不可逆过程后熵增加，熵减少的过程是不可能实现的。

Solution 48

错误。熵增加原理的适用条件是孤立系统或绝热过程。不管是可逆过程还是不可逆过程，熵都可能减少。

Exercise 49

【判断对错】不可逆过程总是朝着混乱度增加的方向进行。

Solution 49

错误。正确表述参考：

- (1) 孤立系统中的不可逆过程总是自发从非平衡状态趋向平衡态，总是朝着混乱度增加的方向进行的，即孤立系的熵永不减少，总是单调地增加至极大值。
- (2) 孤立系统会自发地从非平衡态向平衡态演化，这个过程是不可逆过程，因此过程中系统的熵永不减少，到达平衡态时，熵达到极大值。

Exercise 50

【判断对错】任何系统中发生的不可逆过程都是导致熵的增加。

Solution 50

错误。

Exercise 51

【判断对错】任何体系经过可逆过程熵不变，经过不可逆过程熵增加。

Solution 51

错误。

Exercise 52

对于孤立系或绝热系，体系在平衡态时熵为 _____。

Solution 52

极大值。在系统为孤立系统或者系统的内能和体积保持不变的情形下，系统的熵永不减少，在平衡态时，系统的熵为极大值。这个结论称为判断系统处于平衡态的熵判据（热动平衡判据之一）。

Exercise 53

【判断对错】绝热过程就是等熵过程。

Solution 53

错误。举例：节流过程，管子和活塞与外界绝热。因为不同部分（多孔塞两侧）的压强和温度并不相等，所以整个系统并不是处于平衡态，所以它不可逆。

根据熵增加原理，对于可逆的绝热过程，系统的熵不变；对于不可逆的绝热过程，系统的熵增加。所以节流过程不是等熵过程，可逆的绝热过程才是等熵过程。（另外，气体经节流过程，焓不变。）

Exercise 54

【判断对错】任何系统中发生的不可逆过程都导致内能的减少。

Solution 54

错误。例证：绝热自由膨胀是一个不可逆过程，但内能不变。绝热自由膨胀过程的理解：参考第 33 题。

Exercise 55

【判断对错】气体系统从初态开始进行绝热膨胀过程一定是等熵过程。

Solution 55

错误。例证：第 28 题，气体系统从初态开始进行绝热膨胀（或压缩）的过程。

Exercise 56

【判断对错】在 $p - V$ 图上的绝热线就是等熵线。

Solution 56

错误。参考第 53 题，绝热过程不一定是等熵过程，所以绝热线不一定就是等熵线。

Exercise 57

【判断对错】公式 $dS \geq \frac{dQ}{T}$ （等号对应可逆过程，不等号对应不可逆过程）表明

- (1) 不可逆过程产生的熵差大于可逆过程的熵差。
- (2) 不可逆过程的温比热量小于可逆过程的温比热量。

- (3) 由初态经过一元过程到达末态时，不可逆过程的热温比小于可逆过程的热温比。
- (4) 由初态经过一元过程到达末态时，如过程是可逆过程，则热温比等于熵差；如过程是不可逆过程，则热温比小于熵差。

Solution 57

熵 S 是态函数，始、末两个状态 (A 、 B) 必须是平衡态，两个态之间的熵差 $S_B - S_A$ 只与这两个态有关，与中间经历的具体过程无关。不管中间过程是否可逆，两态之间的熵差 $S_B - S_A$ 是固定的。

热力学第二定律的数学表达公式 $dS \geq \frac{dQ}{T}$ 里的等号对应可逆过程，不等号对应不可逆过程，所以根据熵差的定义式

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

来计算熵差 (熵变)，积分过程必须是可逆过程！

热容量：一个系统在某个过程中温度升高 1 K 时所吸收的热量。温比热量、热温比、热容量，其实是一个意思，所以熵差也可以定义为：热温比 $\frac{dQ}{T}$ (或温比热量) 沿可逆过程 (如果不是可逆过程，则需要人为构造) 的积分。

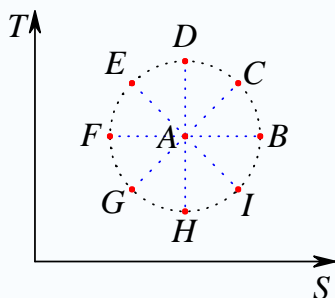
对于连接同一组始、末状态 (熵差已经确定，只是还没计算出来) 的可逆过程和不可逆过程，可逆过程的热温比积分等于熵差；不可逆过程的热温比积分小于熵差。

以下命题前提都是同一组始、末状态的可逆过程和不可逆过程作比较。

- (1) 不可逆过程产生的熵差大于可逆过程的熵差。【错】(两态之间的熵差是固定的)
- (2) 不可逆过程的温比热量小于可逆过程的温比热量。【错】(个人认为应该是温比热量积分)
- (3) 由初态经过一元过程到达末态时，不可逆过程的热温比小于可逆过程的热温比。【对】
- (4) 由初态经过一元过程到达末态时，如过程是可逆过程，则热温比等于熵差；如过程是不可逆过程，则热温比小于熵差。【对】

Exercise 58

如图，若体系从 A 态出发，分别经过 (1) 可逆过程；(2) 不可逆过程；(3) 可逆绝热过程；(4) 不可逆绝热过程，能到达 B 、 C 、 D 、 E 、 F 、 G 、 H 、 I 状态中的哪些状态？



Solution 58

讲义第 78 页。

Exercise 59

在 $T - S$ 图中等容线与等压线的斜率之比为 _____。

Solution 59

$T - S$ 图线的斜率为 $\frac{dT}{dS}$ 。对于一个无穷小的可逆过程，有

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

等容过程和等压过程气体吸收的热量的表达式分别为

$$dQ_V = C_V dT, \quad dQ_p = C_p dT.$$

所以等容过程和等压过程的熵变分别为

$$(dS)_V = C_V \frac{dT}{T}, \quad (dS)_p = C_p \frac{dT}{T}.$$

斜率分别是

$$k_V = \frac{dT}{(dS)_V} = \frac{T}{C_V}, \quad k_p = \frac{dT}{(dS)_p} = \frac{T}{C_p}.$$

斜率之比为

$$\frac{k_V}{k_p} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma.$$

Exercise 60

试推导单元单相系的热力学基本方程，并说明其意义。

Solution 60

讲义第 36 页。

第二章 均匀物质的热力学性质

Exercise 61

试推导 Maxwell (麦克斯韦) 关系以及八个关于 U 、 H 、 F 、 G 的偏导数。

Solution 61

讲义第 51-53 页。

Exercise 62

- (1) 试用可观测量表示任意简单系统的定压热容量 C_V 和定容热容量 C_p 之差，并由此证明，对于理想气体，有 $C_p = C_V + nR$ 。
- (2) 试利用 Maxwell 关系计算任意简单系统的定压热容量 C_V 和定容热容量 C_p 之差。
- (3) 求证

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

- (4) 求证

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

Solution 62

(1)：熵、内能、焓等实验上无法直接测量，它们的各种偏导数也是不可直接观测的量。

(1) (2) (3) 小问：注意，这里是任意简单系统，不一定是理想气体，所以不能用讲义第 22-23 页的推导，得用第 58-59 页的证明。

利用循环关系

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

就能由 (3) 得到 (4)，即

$$C_p - C_V = T \left[- \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

Exercise 63

求证

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V, \\ \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p. \end{aligned}$$

并由此证明，理想气体的定容热容量和定压热容量都只是温度的函数。

Solution 63

课后习题 2.9，讲义第 67 页。

Exercise 64

一摩尔范氏 (Van der Waals) 气体物态方程为 $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ 。证明此气体的定容热容量只是温度 T 的函数，与比容无关。

Solution 64

讲义第 80 页，习题 2.10。比容：单位质量的物质所占有的容积。

Exercise 65

试证明一个均匀物体在准静态等压过程中熵随体积的增减取决于等压下温度随体积的增减。

Solution 65

讲义第 65 页，习题 2.5。

Exercise 66

对任何均匀物质，其内能 U 、体积 V 、压强 p 和温度 T 之间，如果有已知 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ，则必然有 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$ 。

Solution 66

讲义第 65 页，习题 2.4。

Exercise 67

物体的内能都与温度有关。已知 Van der Waals 气体的物态方程为

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$$

试证明 Van der Waals 气体的内能还与体积有关。

Solution 67

讲义第 57 页。

Exercise 68

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。

Solution 68

讲义第 63 页，习题 2.2。

Exercise 69

能态方程给出了在温度保持不变时内能随体积的变化率与物态方程之间的关系。试推导之，并由此证明理想气体的内能仅仅是温度的函数，与体积无关。

Solution 69

讲义第 56-57 页。

Exercise 70

焓态方程给出了在温度保持不变时焓随压强的变化率与物态方程之间的关系。试推导之。

Solution 70

讲义第 57-58 页。

Exercise 71

求证 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0$ 。

Solution 71

讲义第 64 页，课后习题 2.3。

Exercise 72

试证明 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_H > 0$ 。

Solution 72

第 71 题已经证明了

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0,$$

根据复合函数链式关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_H,$$

要证明

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_H > 0,$$

只需证出

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_H < 0.$$

脚标 H 表示焓不变，物理直觉：该不等式意味着对于焓不变的过程，体积增大，压强将会减小。我们学过的例子：节流膨胀过程压强降低。

Exercise 73

求证 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0$ 。

Solution 73

讲义第 64 页，课后习题 2.3。

Exercise 74

先证明

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T\alpha}{C_V\kappa_T},$$

其中

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

再由此说明，当绝热压缩水时，在 0°C 至 4°C 的范围内，是冷却还是变热？已知对于水，温度 $t = 4^\circ\text{C}$ 时， $\alpha = 0$ ； $t > 4^\circ\text{C}$ 时， $\alpha > 0$ ； $0^\circ\text{C} < t < 4^\circ\text{C}$ 时， $\alpha < 0$

Solution 74

讲义第 65-67 页。

Exercise 75

- (1) 气体的节流过程的重要特点是 _____。
- (2) 气体节流膨胀过程中，始末态的熵差 $\Delta S = 0$ 。
- (3) 【判断对错】理想气体在节流过程前后温度不变。

Solution 75

- (1) 在节流过程中，系统从外界吸收的热量为零。气体经节流过程，焓不变。
- (2) 节流过程是不可逆的绝热过程，不属于等熵过程。
- (3) 实验测量发现，气体经过节流过程，温度会发生变化，这种现象称为焦耳—汤姆孙效应。

Exercise 76

理想气体的自由膨胀过程的重要特点是_____。

Solution 76

参考第 33 题的解答。这里认为：理想气体自由膨胀过程 = 理想气体向真空绝热自由膨胀过程 = 理想气体向真空自由膨胀过程。

讲义第 59-60 页：理想气体在绝热自由膨胀过程，系统的内能不变，焦耳系数（指在内能不变的过程中温度随体积的变化率）为 0，过程前后温度保持不变，这就是焦耳实验的结果。

Exercise 77

准静态绝热膨胀过程的重要特性为_____。

Solution 77

对于无摩擦的准静态（即可逆的）绝热膨胀过程，系统吸收的热量为零，所以熵变为 0，即过程系统的熵保持不变。

Exercise 78

(1) 焦汤系数 μ 表示在焓 H 不变的条件下，气体温度 T 随压强 p 的变化率，即

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H.$$

试证明气体节流膨胀过程中，焦汤系数 μ 可以实验可测量的量来表示：

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right].$$

并利用此式讨论理想气体节流膨胀时温度的变化。

(2) 某气体满足状态方程 $p(V - b) = RT$ ，试证此系统在进行节流过程时，温度随压强的变化率为

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{b}{C_p}.$$

Solution 78

(1) 讲义第 68-70 页。

(2) 在上一小题的基础上进行进一步计算，

$$V = b + \frac{R}{p}T,$$

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] = \frac{1}{C_p} \left(T \frac{R}{p} - V \right),$$

$$\mu = \frac{1}{C_p} [(V - b) - V] = -\frac{b}{C_p}.$$

作为一道考试的题目，解答时必须从头开始计算焦汤系数 μ 的表达式，而不能直接写出结果。

Exercise 79

证明在气体绝热膨胀过程中

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Solution 79

讲义第 70-71 页。

Exercise 80

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，也就是准静态绝热膨胀过程的制冷效果好于节流过程。

Solution 80

讲义第 71-72 页。

Exercise 81

试用可观测量分别表示气体在准静态绝热膨胀过程和节流过程中温度随压强的变化率。

Solution 81

讲义第 68-71 页。

Exercise 82

- (1) 当独立变量选为 S 、 p 时，特性函数为 _____。
- (2) 当独立变量选为 S 、 V 时，特性函数为 _____。
- (3) 当独立变量选为 T 、 V 时，特性函数是什么？为什么？
- (4) 何谓特性函数？当独立变量选为 T 、 V 时，特性函数是什么？为什么？
- (5) 什么是特性函数？当独立变量选为 T 、 V 时，特性函数是什么？为什么？
- (6) 当独立变量选为 T 、 p 时，特性函数为 _____。

- (7) 当独立变量选为 T 、 p 时，相应的特性函数是什么？为什么？
- (8) 当取 T 、 p 为独立变量时，相应的特性函数是什么？为什么？
- (9) 对于等温等压系统，通常选择的特性函数是什么？为什么？

Solution 82

(1) 热力学函数

系统处于平衡态时各种宏观量具有确定的值，我们称这些宏观量为系统的状态函数，亦即所谓的热力学函数。平衡态下的宏观量 = 状态函数 = 热力学函数。常见的热力学函数有： U 、 H 、 F 、 G 、 T 、 p 、 V 、 S 等。

(2) 基本热力学函数

物态方程、内能和熵，他们分别是从小热力学三定律引入的。只要知道这 3 个基本热力学函数，一切其他热力学函数都可以由它们 3 个导出，也就可以完全地确定均匀系的全部平衡性质。

(3) 特性函数

热力学函数独立变量的选择有任意性。在适当选择独立变量之后，如果知道一个热力学函数，就可以通过求偏导数而确定均匀系的全部平衡性质（即全部热力学函数），这个函数就是所谓的特性函数。这里的独立变量并不要求一定是状态参量，它可以是任意一个热力学函数！

(4) 4 个特性函数组： U, S, V ； H, S, p ； F, T, V ； G, T, p 。

推导过程参考讲义第 82 页。

4 个热力学函数（内能、焓、自由能、Gibbs 函数）串讲：概念引入、导出全微分、推导 Maxwell 关系、独立变量与特性函数、热动平衡判据。

(1) 总述

- (a) 内能 U 出现在研究定容条件吸热特点的过程中，体积 V 不变， V 为独立变量之一，另一个独立变量是熵 S （因为研究的就是吸热特点，但是吸热量 Q 是过程量，一般不作为独立变量）；作为热动平衡判据之一的内能判据，其适用前提条件就是体积 V 不变、熵 S 不变。
- (b) 焓 H 的引入起源于研究定压过程的吸热特点，压强 p 不变，压强 p 为独立变量之一，另一个独立变量是熵 S （因为研究的就是吸热特点）；焓判据的适用前提条件是压强 p 不变、熵 S 不变。
- (c) 自由能 F 的引入起源于研究等温过程外界对系统所做的功，温度 T 不变， T 为独立变量之一，另一个独立变量是体积 V （因为研究的是外界对系统所做的功）；自由能判据的适用条件是温度 T 不变、体积 V 不变。

(d) Gibbs 函数 G 的引入起源于等压过程外界对系统所做的功，压强 p 不变， p 为独立变量之一，另一个独立变量是体积 V （因为研究的是外界对系统所做的功）；Gibbs 函数判据的适用条件是压强 p 不变、体积 V 不变。

(2) 内能 U

4 个物理量中，我们最早认识内能 U ，它也是三大基本热力学函数之一。在研究定容过程的系统吸热时，由热力学第一定律和热容量的定义式 $C = dQ/dT$ 导出了定容热容量的表达式

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

在学习了熵的概念后，综合热力学第一定律和热力学第二定律，针对可逆过程，我们导出了热力学基本方程

$$dU = T dS - p dV,$$

这也是 U 的全微分，正因如此，我们才可以把内能 U 看作熵 S 和体积 V 的函数，即 $U = U(S, V)$ 。从 U 的全微分出发，求 U 的偏导数并比较系数，我们得到了这两个：

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

并利用函数的完整微分条件以及混合二阶偏导数在连续的条件下与求导次序无关，顺带推出了第 1 个 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V.$$

有没有可能从一个热力学函数 U 出发，通过求偏导数来确定更多的热力学函数，并保证只用内能 U 、熵 S 和体积 V 这 3 个量以及它们的偏导数表示呢？我们做到了：

$$\begin{aligned} H &= U + pV = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \\ F &= U - TS = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \\ G &= U + pV - TS = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V. \end{aligned}$$

后来，我们引入特性函数的概念，可以证明：内能 U 便是以 S 、 V 为独立变量的特性函数。同样的道理， S 是以 U 、 V 为独立变量的特性函数， V 是以 S 、 U 为独立变量的特性函数。

再后来，我们需要判断一个系统是否处于平衡状态，所以引入了热动平衡判据的概念，内能判据便是热动平衡判据之一，它的文字表述是：如果系统的体积 V 不

变、熵 S 不变，则系统的内能永不增加。所以，保持体积和熵不变的系统，在从非平衡态向平衡态的演化过程中，系统的内能持续减小；当系统到达平衡态时，系统的内能达到极小值。

(3) 焓 H

我们在研究定压过程的系统吸热时，由热力学第一定律算出了

$$dQ = d(U + pV),$$

引入了焓的概念，其定义式是 $H = U + pV$ 。并由热容量的定义导出了定压热容量与焓的关系式

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

后来，我们算出了焓的全微分

$$dH = T dS + V dp,$$

也就有理由把焓 H 可以看作熵 S 和压强 p 的函数，即 $H = H(S, p)$ 。从 H 出发，求偏导数并比较系数，我们得到了这两个：

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S,$$

并推出了第 2 个 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p.$$

认识特性函数后，我们可以证明： H 是以 S 、 p 为独立变量的特性函数， S 是以 H 、 p 为独立变量的特性函数， p 是以 H 、 S 为独立变量的特性函数；并且把其他的热力学函数只用焓 H 、熵 S 和压强 p 这 3 个量以及它们的偏导数表示：

$$\begin{aligned} U &= H - pV = H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S, \\ F &= U - TS = H - pV - TS = H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \\ G &= U + pV - TS = H - TS = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p. \end{aligned}$$

再后来，我们认识了热动平衡判据，焓判据便是热动平衡判据之一，它的文字表述是：如果系统的压强保持不变、熵保持不变，则系统的焓永不增加。所以，保持压强和熵不变的系统，在从非平衡态向平衡态的演化过程中，系统的焓持续减小；当系统到达平衡态时，系统的焓达到极小值。

(4) 自由能 F

在研究等温过程中外界对系统所做的功时，根据热力学第一定律和热力学第二定律的数学表达式，我们算出了（参考讲义第 39 页）

$$W = \Delta U - Q \geq (U_B - U_A) - T(S_B - S_A) = (U_B - TS_B) - (U_A - TS_A) = F_B - F_A,$$

为此，引入了自由能 F ，定义作 $F = U - TS$ 。后来，我们算出了自由能 F 的全微分

$$dF = -S dT - p dV,$$

也就有理由把自由能 F 看作温度 T 和体积 V 的函数，即 $F = F(T, V)$ 。从 F 出发，求偏导数并比较系数，我们得到了这两个：

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

并推出了第 3 个 Maxwell 关系

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

认识特性函数后，我们可以证明： F 是以 T 、 V 为独立变量的特性函数， T 是以 F 、 V 为独立变量的特性函数， V 是以 F 、 T 为独立变量的特性函数；并且把其他的热力学函数只用自由能 F 、温度 T 和体积 V 这 3 个量以及它们的偏导数表示：

$$\begin{aligned} U &= F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \\ H &= U + pV = F + TS + pV = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \\ G &= U + pV - TS = F + pV = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \end{aligned}$$

再后来，我们认识了热动平衡判据，自由能判据便是热动平衡判据之一，它的文字表述是：如果系统的体积不变、温度不变，则系统的自由能永不增加。所以，保持体积和温度不变的系统，在从非平衡态向平衡态的演化过程中，系统的自由能持续减小；当系统到达平衡态时，系统的自由能达到极小值。【所以，对于等温等容系统，通常选择的特性函数是自由能 F 。】

(5) Gibbs 函数 G

在研究等压过程中外界对系统所做的功时，我们算出了（讲义第 39 页）

$$(F_B + pV_B) - (F_A + pV_A) \leq 0,$$

自然而然地引入了 $G = F + pV = U - TS + pV$ 作为 Gibbs 函数的定义式。后来，我们算出了 Gibbs 函数 G 的全微分

$$dG = -S dT + V dp,$$

也就有理由把 Gibbs 函数 G 看作温度 T 和压强 p 的函数，即 $G = G(T, p)$ 。从 G 出发，求偏导数并比较系数，我们得到了这两个：

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

并顺带推出了第 4 个 Maxwell 关系

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

认识特性函数后，我们可以证明： G 是以 T 、 p 为独立变量的特性函数， T 是以 G 、 p 为独立变量的特性函数， p 是以 G 、 T 为独立变量的特性函数；并且把其他的热力学函数只用 Gibbs 函数 G 、温度 T 和压强 p 这 3 个量以及它们的偏导数表示：

$$\begin{aligned} U &= G - pV + TS = G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \\ H &= U + pV = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \\ F &= U - TS = G - pV = G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \end{aligned}$$

再后来，我们认识了热动平衡判据，Gibbs 函数判据便是热动平衡判据之一，它的文字表述是：如果系统的压强保持不变、温度保持不变，则系统的 Gibbs 函数永不增加。所以，保持压强和温度不变的系统，在从非平衡态向平衡态的演化过程中，系统的 Gibbs 函数持续减小；当系统到达平衡态时，系统的 Gibbs 函数达到极小值。【所以，对于等温等压系统，通常选择的特性函数是 Gibbs 函数 G 。】

Exercise 83

【判断对错】 对于一个处于热平衡态的均匀热力学系统，通常可选用体积 V 、质量 m 、密度 ρ 、压强 p 、温度 T 、内能 U 、熵 S 等等参量来加以描述，这些物理量不可能全部是独立变量，其中由系统内部分子热运动决定的量如 p 、 T 一定是独立变量。

Solution 83

错误。 p 、 T 不一定是独立变量。例如，对于简单均匀系统，可以在温度 T 、体积 V 、压强 p 这三个状态参量中，任意选择两个作为独立变化的状态参量，而将另一个表示成独立状态参量的函数，构成物态方程。

Exercise 84

【判断对错】对于一个处于平衡态的均匀热力学系统，通常可选用 T 、 p 、 V 、 U 、 S 等等状态参量来加以描述，这些物理量都是独立变量。

Solution 84

错误。这些物理量不可能全是独立变量。

第三章 单元系的相变

Exercise 85

- (1) 在等温等压的条件下, 系统的 _____ 永不增加。
- (2) 在等温等容的条件下, 系统的 _____ 永不增加。
- (3) 在温度和压强不变的条件下, 为了判定过程进行的方向和系统是否达到平衡态, 应该用 _____ 判据。
- (4) 一个系统在体积和内能不变的情况下, 为了判别此系统是否已达到平衡态, 可采用的判据为 _____。
- (5) 对于孤立系统, 在 _____ 和 _____ 保持不变的情况下, 如果围绕某一状态发生的各种可能的虚变动引起的熵变 $\Delta S < 0$, 则该状态的熵就具有极大值, 是稳定的平衡状态。
- (6) 在熵和体积不变的情况下, 稳定平衡态的 _____ 最小。
- (7) 证明在 S 、 p 不变的情况下, 平衡态的 H 最小。
- (8) 简要证明内能判据: 在熵 S 和体积 V 不变的情况下, 平衡态的内能 U 最小。

Solution 85

- (1) Gibbs 函数 (讲义第 40、86 页)
- (2) 自由能 (讲义第 39、85 页)
- (3) Gibbs 函数 (讲义第 40、86 页)
- (4) 熵判据 (讲义第 84 页)。在系统的内能和体积保持不变的情形下, 系统的熵永不减少, 在平衡态时, 系统的熵为极大值。
- (5) 内能、体积
- (6) 内能 (讲义第 85 页)
- (7) 讲义第 85-86 页
- (8) 讲义第 85 页

Exercise 86

- (1) 一个系统要达到热力学平衡必须同时满足什么条件?
- (2) 试简述单元复相系达到平衡时所满足的条件。
- (3) 【判断对错】温度相等是平衡的充分且必要条件。
- (4) 【判断对错】温度相等是体系平衡的充分且必要条件。

- (5) 实现两系统达到热平衡的充分且必要条件是 _____。
- (6) 两系统达到热平衡的充分且必要条件是 _____。
- (7) 【判断对错】两个热力学系统压强相等，一定能达到力学平衡。
- (8) 【判断对错】各部分压强相等的体系必处于平衡态。
- (9) 当分界面为平面时，力学平衡条件是两相的 _____ 相等。
- (10) 【判断对错】设任一系统有两相，且 p_1 、 p_2 分别代表此两相的压强，如系统达到力学平衡时，则 $p_1 = p_2$ 。
- (11) 任何两系统实现力学平衡的充分且必要条件是各部分压强相等。【对或错】
- (12) 一个孤立系统有 α 相和 β 相，若系统已达到热平衡和力学平衡，但发生相变， β 相物质迁移到 α 相，则化学势满足关系 _____。
- (13) 一个孤立系含有气相和液相，若系统已达到热平衡和力学平衡，但二相的化学势不等，气相的化学势 $\mu_{\text{气}}$ 大于液相的化学势 $\mu_{\text{液}}$ ，则发生的相变是 _____。

Solution 86

- (1) 一个系统要达到热力学平衡必须同时满足什么条件？
- (2) 简单来说：系统处于平衡时各部分之间无任何势差存在。
平衡包含热平衡、力学平衡、相变平衡；温度相等是热平衡的充要条件；当分界面为平面时，压强相等为力学平衡条件，当分界面为曲面时，压强相等并不是力学平衡的充要条件；化学势相等称为相变平衡条件。
当分界面为平面时，单元复相系达到平衡（多相平衡共存）所要满足的平衡条件：各相的温度相等、各相的压强相等、各相的化学势相等。
- (3) 错误。平衡包含热平衡、力学平衡、相变平衡等。温度相等仅仅是热平衡的充分且必要条件。
- (4) 错误。
- (5) 温度相等。
- (6) 温度相等
- (7) 错误。
- (8) 错误。
- (9) 当分界面为平面时，力学平衡条件是两相的压强相等。
- (10) 错误。参考讲义第 249 页。
- (11) 错误。压强相等并不是力学平衡的充要条件。

(12) 讲义第 91 页：物质将由化学势较高的相转移到化学势较低的相，所以 $\mu_\alpha < \mu_\beta$ 。

(13) 物质将由化学势较高的相转移到化学势较低的相，即气相转液相。答案：液化。

Exercise 87

开系的热力学基本方程为 _____。

Solution 87

$dU = TdS - pdV + \mu dn$ 。 μ 为化学势， n 为摩尔数。

Exercise 88

【判断对错】理想气体在一定温度、压强下可以液化。

Solution 88

错误。液化的微观本质：气体分子相互吸引而凝结成为液体。理想气体的特点：分子有质量，无体积，是质点，每个分子在气体中的运动是独立的，与其他分子无相互作用！所以理想气体无法液化。实际气体中，凡是本身不易被液化的气体，它们的性质很近似理想气体。

Exercise 89

【判断对错】当温度高于临界点的温度时，气相即不存在。

Solution 89

错误。讲义第 93 页：汽化曲线的终点称为临界点，临界点对应的温度称为临界温度。当温度高于临界点的温度时，液相不存在。

Exercise 90

【判断对错】在临界温度以下，等温线的中间一段是与 v 轴平行的直线，对于单位质量的物质，这段直线左端的横坐标就是液相的比体积，右端的横坐标是气相的比体积。

Solution 90

正确。参看讲义第 100 页。

Exercise 91

在三相点附近，某物质的固态蒸气压方程为 $\ln p = A - B/T$ ，其液态蒸气压方程为 $\ln p = C - D/T$ ，其中 A 、 B 、 C 、 D 为已知常数，试求该物质三相点的温度和压强。

Solution 91

在三相点，既有固气共存，也有液气共存，所以三相点的温度 T 和压强 p 要同时满足固态蒸气压方程和液态蒸气压方程，所以

$$\begin{aligned}\ln p &= A - \frac{B}{T} = C - \frac{D}{T}, \\ (D - B) \frac{1}{T} &= C - A, \\ T &= \frac{D - B}{C - A}, \\ \ln p &= A - B / \frac{D - B}{C - A} = \frac{A(D - B) - B(C - A)}{D - B} = \frac{AD - BC}{D - B}, \\ p &= \exp \frac{AD - BC}{D - B}.\end{aligned}$$

Exercise 92

在三相点，三种相变潜热（ $L_{\text{熔解}}$ 、 $L_{\text{升华}}$ 、 $L_{\text{汽化}}$ ）的关系是 _____。

Solution 92

升华曲线、熔解曲线和汽化曲线相交于一点，称为三相点。在三相点，固、液、气三相共存。三相点具有确定的温度和压强。

相变发生在确定的温度 T 和确定的压强下。相变潜热 L 的定义：一摩尔物质从 α 相转变为 β 相时所吸收的热量，即

$$L = \frac{Q}{n} = \frac{1}{n} \int_{\alpha}^{\beta} dQ = \frac{1}{n} \int_{\alpha}^{\beta} T dS = T \frac{S_{\beta} - S_{\alpha}}{n} = T(s_{\beta} - s_{\alpha}),$$

其中， $s = S/n$ 为摩尔熵。

- (1) 熔解的相变潜热简称为熔解热，熔解为固相转液相，故 $L_{\text{熔解}} = T(s_{\text{液}} - s_{\text{固}})$ 。
- (2) 汽化的相变潜热简称为汽化热，汽化为液相转气相，故 $L_{\text{汽化}} = T(s_{\text{气}} - s_{\text{液}})$ 。
- (3) 升华的相变潜热简称为升华热，汽化为固相转气相，故 $L_{\text{升华}} = T(s_{\text{气}} - s_{\text{固}})$ 。
- (4) 三者满足 $L_{\text{熔解}} = L_{\text{升华}} - L_{\text{汽化}}$ （参考习题 3.11，讲义第 99 页）。

Exercise 93

根据 Ehrenfest 的相变分类，试说明二级相变的特点。

Solution 93

讲义第 105 页：在相变点，两相的化学势、化学势的一阶偏导数、二阶偏导数、……、 $n-1$ 阶偏导数均连续，但化学势的 n 阶偏导数存在突变，这样的相变称为 n 级相变。

讲义第 104 页：在二级相变点，化学势、摩尔熵、摩尔体积连续，而摩尔定压热容量、体胀系数（定压膨胀系数）、等温压缩系数存在突变。

Exercise 94

一级相变的特点和克拉珀龙方程的适用条件是什么？

Solution 94

讲义第 104 页：在一级相变中，必然存在着相变潜热，同时摩尔体积发生变化，所以比体积（比容）也发生变化。

讲义第 105 页：克拉珀龙方程是用来描述单元系在相平衡时压强随温度的变化率关系，即平衡曲线的斜率。适用条件：单元系、相平衡。

Exercise 95

一个处于热动平衡的系统，在局部上可能会经常发生偏离平衡的微小变化，这种现象叫做 _____。

Solution 95

涨落

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

Exercise 96

多元系的热力学基本方程为 _____。

Solution 96

假定多元系共有 k 种组元，对于其中的任意一个 α 相，热力学基本方程为

$$dU_\alpha = T_\alpha dS_\alpha - p_\alpha dV_\alpha + \sum_{i=1}^k \mu_{i\alpha} dn_{i\alpha}.$$

Exercise 97

在一般情形下，整个复相系不存在总的焓。只有当各相的 _____ 相同时，总的焓才有定义，等于各相的焓之和。

Solution 97

压强。参考讲义第 110 页。

内能、体积、熵、摩尔数是广延量，具有可加性，即系统总的内能、体积、熵、摩尔数分别等于各相的内能、体积、熵、摩尔数之和

$$U = \sum_{\alpha} U_{\alpha}, V = \sum_{\alpha} V_{\alpha}, S = \sum_{\alpha} S_{\alpha}, n = \sum_{\alpha} n_{\alpha}.$$

对于焓 $H = U + pV$ 、自由能 $F = U - TS$ 、Gibbs 函数 $G = F + pV = U - TS + pV$ ，坏就坏在它们含有压强 p 和温度 T ，它俩属于强度量，不具有可加性。这导致焓、自由能和 Gibbs 函数也是强度量，一般情况下，各相的焓之和

$$\sum_{\alpha} H_{\alpha} = \sum_{\alpha} U_{\alpha} + \sum_{\alpha} p_{\alpha} V_{\alpha},$$

各相的自由能之和

$$\sum_{\alpha} F_{\alpha} = \sum_{\alpha} U_{\alpha} - \sum_{\alpha} T_{\alpha} S_{\alpha},$$

各相的 Gibbs 函数之和

$$\sum_{\alpha} G_{\alpha} = \sum_{\alpha} U_{\alpha} + \sum_{\alpha} p_{\alpha} V_{\alpha} - \sum_{\alpha} T_{\alpha} S_{\alpha},$$

中含有各相压强 p_{α} 、各相温度 T_{α} ，无法继续计算。

- (1) 只有当各相的压强 p 都相等，即 $p_{\alpha} = p$ 时，系数 p_{α} 可以作为常数 p 从求和里提出来，才可以定义总的焓等于各相的焓之和，即 $H = \sum_{\alpha} H_{\alpha}$ 。
- (2) 只有当各相的温度 T 都相等时，即 $T_{\alpha} = T$ 时，系数 T_{α} 可以作为常数 T 从求和里提出来，才可以定义总的自由能等于各相的自由能之和，即 $F = \sum_{\alpha} F_{\alpha}$ 。
- (3) 只有当各相的压强和温度都相等时，才可以定义总的 Gibbs 函数等于各相的 Gibbs 函数之和，即 $G = \sum_{\alpha} G_{\alpha}$ 。

Exercise 98

仅当各相的 _____ 和 _____ 都相等时，总的 Gibbs 函数才有定义，等于各相的 Gibbs 函数之和，即 $G = \sum_{\alpha} G_{\alpha}$ 。而在一般情形下，整个复相系不存在总的焓、自由能和 Gibbs 函数。

Solution 98

压强、温度

Exercise 99

为什么说一般情形下整个复相系不存在总的焓、自由能和 Gibbs 函数？

Solution 99

因为一般情况下，各相的温度和压强并不一定相等，因此不存在整个系统的温度和压强，也就整个多元复相系不存在总的焓、自由能和 Gibbs 函数！

Exercise 100

求证

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

Solution 100

讲义第 96-97 页，习题 3.6。

Exercise 101

考查 Gibbs 相律：

- (1) 描写气体状态的氧气的独立变量数目为什么是两个？
- (2) 描写液体状态的水的独立变量数目为什么是两个？
- (3) 描写固体状态的冰的独立变量数目为什么是两个？

Solution 101

Gibbs 相律：假定多元复相系有 φ 个相，每相有 k 个组元，它们之间不起化学反应，那么系统的可以独立改变的强度量变量个数（称为自由度）为 $f = k + 2 - \varphi$ 。

对于单种气体或液体或固体，均属于单元单相系， $k = 1$ ， $\varphi = 1$ 。由 Gibbs 相律有，独立变量的数目为 $f = 2$ 。

Exercise 102

设多元复相系有 φ 个相，每相有 k 个组元，它们之间不起化学反应，则该系统可以独立改变的强度量变量的数目为 _____。

Solution 102

$$k + 2 - \varphi$$

Exercise 103

【判断对错】一个三元复相系，可能处于相平衡的相数不可能大于 5。

Solution 103

对于三元复相系，设有 φ 个相，每相有 $k = 3$ 个组元。由 Gibbs 相律有，独立变量的数目为 $f = k + 2 - \varphi = 5 - \varphi$ ，进而相数 $\varphi = 5 - f \leq 5$ 。所以，对于一个三元复相系，最多只可能是五相平衡共存的五相点，即可能处于相平衡的相数不可能大于 5。

Exercise 104

试根据吉布斯相律，说明水的三相点为什么只有一点？

Solution 104

讲义第 113 页。

第二部分 统计物理

第五章 近独立粒子的最概然分布

Exercise 105

- (1) 近独立粒子的自由度为 r ，则 μ 空间的维数为 _____。
- (2) 如果用 μ 空间来描述由 100 个常温常压下的氧分子组成的系统的微观运动状态，那么 μ 空间的维数为 _____。

Solution 105

μ 空间的定义请查看讲义第 126-127 页。 μ 空间的维数取决于研究对象的自由度。对于 N 个全同的近独立粒子构成的系统，每个粒子的自由度均为 r ，系统的自由度仍为 r ，所以 μ 空间的维数为 $2r$ ，与粒子数 N 无关。

- (1) $2r$
- (2) 常温常压下，氧分子可以视为刚性双原子分子，自由度为 5，所以 μ 空间的维数是 10。

Exercise 106

- (1) 由 N 个单原子分子组成的理想气体如用 μ 空间来描述其微观运动状态，则系统任一微观态在 μ 空间由 _____ 个代表点表示。
- (2) 对一个有 N 个分子组成的某经典气体系统， μ 空间中的一个代表点表示 _____ 在某一时刻的微观运动状态。
- (3) 【判断对错】 对一个有 N 个分子组成的某经典气体系统， μ 空间中的一个代表点表示一个粒子在某一时刻的微观运动状态。

Solution 106

μ 空间中，一个代表点表示一个粒子在某一时刻的微观运动状态。对于 N 个全同的近独立粒子构成的系统，用 N 个代表点来表示这些所有的（ N 个）粒子在某一时刻的微观运动状态。粒子的运动状态随时间 t 的变化用相轨迹或相轨道来表示。

简单地说，一个粒子一个坑， N 个粒子 N 个点；一个粒子一条轨迹， N 个粒子 N 条轨迹。

- (1) N
- (2) 某一个粒子
- (3) 正确

Exercise 107

描述近独立粒子微观运动状态有哪三种方法？

Solution 107

经典描述、量子描述、半经典半量子描述。

Exercise 108

已知圆频率为 ω 的一维线性谐振子的能量的可能取值为 $\mathcal{E} = (n + 1/2) \hbar\omega$ ，其中 $n = 0, 1, 2, \dots$ 为表征振子运动状态和能量的量子数。

那么圆频率为 $\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega$ 的三维线性谐振子的能量的可能取值为多少？基态能量为多少？第三激发态能量为多少？第三激发态的简并度为多少？

Solution 108

圆频率为 $\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega$ 的三维线性谐振子是三维各向同性线性谐振子，其能量的可能取值为 $\mathcal{E}_n = (n + 3/2) \hbar\omega$ ，其中 $n = n_x + n_y + n_z$ 是总量子数。

- (1) 对于基态，量子数 $n = 0$ ，能能量为 $\mathcal{E}_0 = 3\hbar\omega/2$ ，无简并。
- (2) 同样的，对于第三激发态，量子数 $n = 3$ ，能量为 $\mathcal{E}_3 = (3 + 3/2) \hbar\omega = 9\hbar\omega/2$ 。由于量子数 $n = 3$ 决定的数组 $\{n_x, n_y, n_z\}$ 可以取

$$\begin{aligned} &\{0, 0, 3\}, \{0, 1, 2\}, \{0, 2, 1\}, \{0, 3, 0\} \\ &\{1, 0, 2\}, \{1, 1, 1\}, \{1, 2, 0\}, \\ &\{2, 0, 1\}, \{2, 1, 0\}, \\ &\{3, 0, 0\}. \end{aligned}$$

所以第三激发态的简并度为 10。

- (3) 对于第 n 激发态，能量为 $\mathcal{E}_n = (n + 3/2) \hbar\omega$ 。实际上，当选定量子数 n 和 n_x 后，数组 $\{n_y, n_z\}$ 的可能取值个数为 $n + 1 - n_x$ ，所以简并度为

对 $n + 1 - n_x$ 从 $n_x = 0$ 到 $n_x = n$ 求和，

即

$$g_n = \sum_{n_x=0}^n (n + 1 - n_x) = \frac{1}{2} (n + 1) (n + 2).$$

Exercise 109

已知处在长度为 L 的一维容器中的自由粒子，其动量的可能取值为 $p = 2\pi\hbar/n$ ，其中 $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 为表征粒子运动状态的量子数。

试证明, 在体积 V 内, 能量取值在 \mathcal{E} 到 $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ 之间的三维自由粒子的量子态数为

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

Solution 109

讲义第 129 页。

Exercise 110

若粒子处在长度为 L 的一维容器中, 周期性边界条件要求, 粒子可能的运动状态, 其德布罗意波的波长 λ 的整数倍等于容器的长度, 即 $L = |n| \lambda$, 其中 $|n| = 0, 1, 2, \dots$ 。

根据波矢大小 k 与波长之间的关系, 并考虑到一维空间中波动可以有两个传播方向, 便可得到波矢 \mathbf{k} 的可能取值有哪些? 而由德布罗意关系, 一维自由粒子动量的可能取值有哪些? 因此一维自由粒子能量的可能取值有哪些?

Solution 110

波矢大小 k 与波长 λ 满足

$$k = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda},$$

随即由题意得波矢大小 k 与容器的长度 L 之间满足

$$k = \frac{2\pi |n|}{L},$$

那么波矢 \mathbf{k} 的可能取值有

$$\mathbf{k} = \pm \frac{2\pi |n|}{L} \mathbf{e}_x = \frac{2\pi n}{L} \mathbf{e}_x,$$

其中 \pm 表示一维空间中波动可以有两个传播方向。

由德布罗意关系 $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ 得到动量的可能取值有

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = \hbar \frac{2\pi n}{L} \mathbf{e}_x = \frac{nh}{L} \mathbf{e}_x.$$

因此, 一维自由粒子能量的可能取值有

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{nh}{L} \right)^2,$$

其中, m 表示粒子的质量。

Exercise 111

给定分布的微观状态数

- (1) 对于经典粒子, 当给定分布 $\{a_l\}$ 时, 对应的微观状态数为 _____。
- (2) 对于玻色子, 当给定分布 $\{a_l\}$ 时, 对应的微观状态数为 _____。

- (3) 对于费米子, 当给定分布 $\{a_l\}$ 时, 对应的微观状态数为 _____。
- (4) 某系统有 2 个能级, 第 1 个能级有 3 个量子态, 第 2 个能级有 2 个量子态。若
- (a) 系统由 4 个全同的经典粒子组成, 则 2 个粒子处于第一能级、2 个粒子处于第二能级的微观状态数为 _____。
 - (b) 系统由 4 个全同的玻色子组成, 则 2 个粒子处于第一能级、2 个粒子处于第二能级的微观状态数为 _____。
 - (c) 系统由 4 个全同的费米子组成, 则 2 个粒子处于第一能级、2 个粒子处于第二能级的微观状态数为 _____。
- (5) 某系统共有 2 个能级, 每个能级均有 4 个量子态。现系统由 4 个电子所组成, 则第 1 个能级上有 1 个电子, 第 2 个能级上有 2 个电子, 第 3 个能级上有 1 个电子的微观状态数为 _____。
- (6) 两个全同粒子分布在相同能级的三个不同量子态, 问对于经典粒子、玻色子、费米子分别可得几种不同的微观态?

Solution 111

3 种系统的微观状态数表达式推导请参考讲义第 136-138 页。

- (1) 在第 l 个能级 \mathcal{E}_l 上有 a_l 个可分辨的粒子, 每个粒子都有 ω_l 个量子态可以占据, 则 Boltzmann 系统的宏观分布 $\{a_l\}$ 对应的微观状态数为

$$\Omega_{\text{M.B.}} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} = N! \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!}.$$

- (2) 在第 l 个能级 \mathcal{E}_l 上有 a_l 个不可分辨的粒子, 该能级上有 ω_l 个量子态可以占据, 则 Bose 系统的宏观分布 $\{a_l\}$ 对应的微观状态数为

$$\Omega_{\text{B.E.}} = \prod_l C_{\omega_l + a_l - 1}^{a_l} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}.$$

- (3) 在第 l 个能级 \mathcal{E}_l 上有 a_l 个不可分辨的粒子, 该能级上有 ω_l 个量子态可以占据, 则 Fermi 系统的宏观分布 $\{a_l\}$ 对应的微观状态数为

$$\Omega_{\text{F.D.}} = \prod_l C_{\omega_l}^{a_l} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!}.$$

- (4) 依题意得 $N = 4, \omega_1 = 3, \omega_2 = 2, a_1 = 2, a_2 = 2$ 。

(a) 套公式有: $\frac{4!}{2!2!} \times 3^2 \times 2^2 = 216$;

(b) $C_4^2 C_3^2 = 18$ 。

$$(c) C_3^2 C_2^2 = 3。$$

(5) 依题意得 $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = 4。$

电子属于 Fermion (费米子), 由 4 个电子所组成的系统属于 Fermi 系统, 宏观分布 $\{a_1 = 1, a_2 = 2, a_3 = 1\}$ 对应的微观状态数为 $C_4^1 C_4^2 C_4^1 = 96。$

(6) 两个全同粒子分布在相同能级的三个不同量子态。这里只有一个能级, 所以我们不再使用下标 l , 依题意得 $N = 2, a = 2, \omega = 3。$

$$(a) \text{ 经典粒子 } \frac{2!}{2!} \times 3^2 = 9;$$

$$(b) \text{ 玻色子 } C_4^2 = 6;$$

$$(c) \text{ 费米子 } C_3^2 = 3。$$

Exercise 112

【判断对错】系统的 N 个粒子在各能级的分布 $\{a_l\}$ 描述了系统的各种宏观态。

Solution 112

正确。宏观状态 $\{a_l\}$: 粒子按能级的一个分布, 关心每个能级上有几个粒子。(讲义第 135 页“宏观上关心每个量子态上有几个粒子”是错的。)

微观状态: 粒子按量子态的一个分配方式, 关心每个量子态上有哪几个粒子(经典的可分辨粒子)或几个粒子(量子的不可分辨粒子)。

往往, 能级存在简并, 设简并度为 ω_l , 则有 ω_l 个量子态具有相同的能量, 处于同一能级 \mathcal{E}_l 上, 所以同一宏观状态对应多种微观状态。

Exercise 113

试证明, 对于一维自由粒子, 在其整个活动范围 L 内, 在 $\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} + d\mathcal{E}$ 的能量范围内, 量子态数为

$$D(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{2L}{h} \left(\frac{m}{2\mathcal{E}} \right)^{1/2} d\mathcal{E}.$$

Solution 113

讲义第 130 页, 习题 6.2。

Exercise 114

试证明, 对于二维自由粒子, 在其整个活动范围 S 内, 在 $\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} + d\mathcal{E}$ 的能量范围内, 量子态数为

$$D(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{2\pi S}{h^2} m d\mathcal{E}.$$

Solution 114

讲义第 130-131 页, 习题 6.3, 这里 $S = L^2$ 。

Exercise 115

证明在体积 V 内, 在 $\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} + d\mathcal{E}$ 的能量范围内, 三维自由粒子的量子态数为

$$\Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E}.$$

Solution 115

讲义第 129 页。

Exercise 116

已知处在长度为 L 的一维容器中的自由粒子, 其动量的可能取值为 $p = 2\pi\hbar n/L$, 其中 $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 为表征粒子运动状态的量子数。而在极端相对论情形下, 粒子的能量和动量之间满足关系 $\mathcal{E} = cp$ 。试证明, 在体积 V 内, 能量取值在 $\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} + d\mathcal{E}$ 之间的三维粒子的量子态数为

$$D(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{4\pi V}{(ch)^3} \mathcal{E}^2 d\mathcal{E}.$$

Solution 116

本题关键在于如何根据题干所给的

$$p = \frac{2\pi\hbar}{L} n$$

导出所需要的式子。这里给出前面的步骤:

$$\begin{aligned} dp &= \frac{2\pi\hbar}{L} dn, \\ dp_x &= \frac{2\pi\hbar}{L_x} dn_x, dp_y = \frac{2\pi\hbar}{L_y} dn_y, dp_z = \frac{2\pi\hbar}{L_z} dn_z. \\ dp_x dp_y dp_z &= \frac{(2\pi\hbar)^3}{L_x L_y L_z} dn_x dn_y dn_z, \\ L_x L_y L_z &= V, 2\pi\hbar = h, \\ dn_x dn_y dn_z &= \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z. \end{aligned}$$

剩下的和第 117 题相同, 可以参考讲义第 131-132 页。

Exercise 117

在极端相对论情形下, 粒子的能量和动量之间的关系为 $\mathcal{E} = cp$, 其 c 为常数。试证明, 对于三维粒子, 在其整个活动范围 V 内, 在 $\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} + d\mathcal{E}$ 的能量范围内, 量子

态数为

$$D(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{4\pi V}{(ch)^3} \mathcal{E}^2 d\mathcal{E}.$$

Solution 117

讲义第 131-132 页。

Exercise 118

考查等概率原理

- (1) 试简述等概率原理的内容。
- (2) 【判断对错】平衡态统计物理的基本假设是等概率原理。
- (3) 【判断对错】平衡态统计物理的基本假设是等概率原理和能量均分定理。
- (4) 平衡态统计物理的基本假设是 _____。
- (5) 【判断对错】平衡态统计物理的基本假设是能量均分定理。

Solution 118

- (1) 讲义第 135 页。
- (2) 正确
- (3) 错误。能量均分定理的适用条件：处在温度为 T 的平衡态的经典系统，仅适用于 Boltzmann 统计，不适用于量子统计（Bose 统计和 Fermi 统计）。
- (4) 等概率原理
- (5) 错误

Exercise 119

等概率原理的应用

- (1) 两个全同粒子分布在相同能级的三个不同状态 a 、 b 和 c 中，一个粒子处在状态 a ，一个粒子处在状态 b 。
 - (a) 如果它们是 Boltzmann 粒子（即经典粒子），则这一分布出现的概率是 _____。
 - (b) 如果它们是玻色子，则这一分布出现的概率是 _____。
 - (c) 如果它们是费米子，则这一分布出现的概率是 _____。
- (2) 电子在某个能级有 A、B、C、D 四个量子态，某系统由两个电子所组成，则两个电子同时处于 A 态的概率为 _____。

- (3) 统计物理学认为，宏观物质系统的特性是大量微观粒子运动的集体表现，宏观物理量是相应微观物理量的统计平均值。为了研究系统的宏观特性，没有必要、实际上也没有可能追随微观状态的复杂变化。只要知道各个微观状态出现的概率，就可以用统计方法求微观量的统计平均值。因此确定各微观状态出现的概率是统计物理的根本问题。对于这个问题，Boltzmann 在 19 世纪 70 年代提出了著名的等概率原理。

试写出等概率原理的内容。假设某处于平衡态的 Boltzmann 系统，在一个简并度为 3 的能级上占据了 2 个粒子，在另一个简并度为 3 的能级上也占据了 2 个粒子，则两个能级上的粒子同时处于同一个量子态上的概率是多少？

Solution 119

- (1) 参考第 111 题第 (6) 小题。两个全同粒子分布在相同能级的三个不同量子态，对于经典粒子、玻色子、费米子，分别可得 9、6、3 种不同的微观态。等概率原理认为，对于处于平衡态的孤立系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的，所以这一分布出现的概率分别是 $1/9$ 、 $1/6$ 、 $1/3$ 。
- (2) 由两个电子组成的系统是 Fermi 系统。这里只有一个能级，所以我们不再使用下标 l ，依题意得 $a = 2, \omega = 4$ ，那么可以得到 $C_{\omega}^a = C_4^2 = 6$ 种微观状态。根据等概率原理，两个电子同时处于 A 态的概率为 $1/6$ 。
- (3) 依题意得：粒子总数 $N = 4$ ，在第 1 个能级 \mathcal{E}_1 上有 $a_1 = 2$ 个可分辨的粒子，每个粒子都有 $\omega_1 = 3$ 个量子态（因为简并度为 3）可以占据；在第 2 个能级 \mathcal{E}_2 上也有 $a_2 = 2$ 个可分辨的粒子，每个粒子也都有 $\omega_2 = 3$ 个量子态可以占据。那么宏观分布 $\{a_1 = 2, a_2 = 2\}$ 对应的微观状态数是

$$\Omega_{\text{M.B.}} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} = \frac{4!}{2! \times 2!} \times 3^2 \times 3^2 = 486.$$

现在的问题是：两个能级上的粒子同时处于同一个量子态上，有几种情况？（状态数是多少？）

两个能级上的粒子同时处于同一个量子态上，应该理解为：第 1 个能级上的 2 个粒子处于同一个量子态，且第 2 个能级上的 2 个粒子也处于同一个量子态。既然如此，第 1 个能级上的 2 个粒子可以视为一个整体（1 个粒子），它有 3 个量子态可以选择“落户”，第 2 个能级上的 2 个粒子也视为一个整体，它也有 3 个量子态可以选择“落户”，所以共有 9 种状态数。根据等概率原理，两个能级上的粒子同时处于同一个量子态上的概率是 $486/9 = 54$ 。

Exercise 120

近独立粒子（系统中各粒子之间的相互作用可以忽略不计）的最概然分布包括 3 种统计分布，它们分别是 Boltzmann 分布、Bose 分布和 Fermi 分布，

- (1) 讨论的对象分别是什么？
- (2) 推导它们的最概然分布表达式。
- (3) 试说明分布函数的物理意义。
- (4) 在什么条件下它们趋于一致？

Solution 120

- (1) 讨论的对象分别是 Boltzmann 系统、Bose 系统和 Fermi 系统的粒子的最概然分布，是三种系统处于平衡态时，处于每个能级的粒子数 a_l 与能级的能量 ε_l 、能级的简并度 ω_l 之间的关系。

根据等概率原理，每种微观状态出现的概率相等，所以微观状态的数目越多，出现的概率就越大。最概然分布就是指对应的微观状态数最多，出现的概率最大的那个分布。在推导时，就是要求哪组分布使得微观状态数 Ω 取得最大值（极大值）。

- (2) 都在讲义第 140-144 页，这里重复打一遍没意思。
- (3) 分布函数的物理意义：当系统处于平衡态时，处于每个能级的粒子数 a_l 与能级的能量 ε_l 、能级的简并度 ω_l 之间的关系
- (4) 讲义第 145 页。

Exercise 121

何谓非简并条件？

Solution 121

讲义第 139 页。非简并条件又叫做经典极限条件：在任何单粒子的态上，粒子的占有率远远小于 1。

Exercise 122

统计物理认为，宏观物理量（如内能、压强等）是相应微观量的 _____。

Solution 122

统计平均值，讲义第 119 页。

Exercise 123

玻色子是指自旋为 _____ 的粒子。

Solution 123

整数

Exercise 124

Boltzmann 分布是 Boltzmann 系统处于平衡态时各个能级上粒子的占据数所满足的统计规律，它共有 6 种表达形式，请写出其中任意 3 种，并说明各自的物理意义。

Solution 124

讲义第 148 页。

Exercise 125

- (1) Boltzmann 分布的配分函数是以什么为独立变量的特性函数？为什么？
- (2) 【判断对错】 Boltzmann 分布的配分函数是以 T 、 V 为独立变量的特性函数。

Solution 125

注：所谓配分函数，从计算和定义来看就是归一化系数。

- (1) 讲义第 152 页
- (2) 正确

第六章 Boltzmann 统计

Exercise 126

热力学函数的 Boltzmann 统计表达式

(1) 试推导 Boltzmann 统计中

- (a) 系统内能 U 的统计表达式 (即内能与配分函数的关系)。
- (b) 描述系统状态的参量 p 的统计表达式 (即它与配分函数的关系)。
- (c) 外界对系统的广义作用力 Y 的统计表达式 (即广义力与配分函数的关系)。

(2) 已知一维线性谐振子的质量为 m , 角频率为 ω , 且能量的经典表达式为

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2,$$

试计算包含 N 个此类振子的系统 (经典近似) 的配分函数 Z 、内能 U 、熵 S 、定容热容量。

- (3) 系统由 N 个线性谐振子组成, 其能量的量子表式为 $\mathcal{E}_n = (n + 1/2) \hbar\omega$, 试用配分函数法求此系统的内能、熵、定容热容量。
- (4) 某理想气体服从 Boltzmann 分布, 其能量与动量的关系为 $\mathcal{E} = cp$ (其中 c 为常数), 且在体积 V 内运动, 试用配分函数法求此气体的内能、定容热容量、自由能。
- (5) 试用配分函数法求理想气体的物态方程。
- (6) 试在不考虑外场作用的条件下, 计算由 N 个单原子分子组成的理想气体的内能。
- (7) 单原子分子理想气体, 其能量表达式为 $\mathcal{E} = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m$, 试求该系统的自由能和熵。
- (8) 由 N 个双原子分子组成的系统, 分子的两个原子的相对振动可看成是线性谐振子, 振动的能级为 $\mathcal{E}_n = (n + 1/2) \hbar\omega$, 其中 $n = 0, 1, 2, \dots$, 求此系统振动部分对自由能 F 的贡献。
- (9) 被吸附在表面的单原子分子, 能在表面上自由运动, 可看作是二维的理想气体, 设表面面积为 S , 试计算其内能和定容热容量。

Solution 126

第 (1) 题: 在讲义第 149-150 页都有, 这里不再重复。

第 (2) 题: 题目给出的能量表达式是连续型, 不是这种离散 (分立) 的: $\mathcal{E}_n =$

$(n + 1/2) \hbar \omega$ ，所以这里我们采用配分函数的积分定义式

$$Z = \int \exp(-\beta \mathcal{E}) \frac{d\Omega}{h^r},$$

这里 $d\Omega$ 和讲义第 147 页采用的 $d\omega$ 是一个意思，都表示 μ 空间中的体积元（忘记的请回去看讲义第 128 页），只是因为题目中小写的 ω 用来表示谐振子的角频率，所以这里写作大写的 Ω 。

$d\Omega/h^r$ 表示体积元 $d\omega$ 所含的状态数，一维线性谐振子的自由度为 $r = 1$ ，动量的取值范围 p 为 $-\infty < p < \infty$ ，偏离平衡位置的距离 q 的取值范围为 $0 < q < \infty$ ，则配分函数为

$$\begin{aligned} Z &= \int \exp \left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \right) \right] \frac{dq dp}{h} \\ &= \frac{1}{h} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{\beta p^2}{2m} \right) dp \right] \left[\int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{\beta m \omega^2 q^2}{2} \right) dq \right]. \end{aligned}$$

利用积分公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \alpha^{-1/2} \sqrt{\pi}, \quad \int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\alpha^{-1/2} \sqrt{\pi}}{2}, \quad \text{其中 } \alpha > 0$$

可以算出配分函数为

$$Z = \frac{\pi}{2h} \left(\frac{\beta}{2m} \right)^{-1/2} \left(\frac{\beta m \omega^2}{2} \right)^{-1/2} = \frac{1}{2\hbar\omega\beta}, \quad \text{这里 } \hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

能级分立的情形下，内能是 $U = \sum_l a_l \mathcal{E}_l$ ，但是这里能量是连续分布的，所以第 l 个能级 \mathcal{E}_l 上的粒子数 a_l 应该替换成（参看讲义第 148 页 Boltzmann 分布的各种形式）能量位于 \mathcal{E} 附近， μ 空间体积元 $d\Omega$ 内的粒子数

$$dN = \frac{N}{Z} \exp(-\beta \mathcal{E}) \frac{d\Omega}{h^r},$$

相应的内能表达式为积分式

$$U = \int (dN) \mathcal{E} = \int \left[\frac{N}{Z} \exp(-\beta \mathcal{E}) \frac{d\Omega}{h^r} \right] \mathcal{E},$$

将配分函数 Z 和能量 \mathcal{E} 的表达式代入，得到

$$\begin{aligned} U &= \int \frac{N}{1/(2\hbar\omega\beta)} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \right) \exp \left(-\frac{\beta p^2}{2m} \right) \exp \left(-\frac{\beta m \omega^2 q^2}{2} \right) \frac{dq dp}{h} \\ &= \frac{N\omega\beta}{\pi} \int \frac{p^2}{2m} \exp \left(-\frac{\beta p^2}{2m} \right) \exp \left(-\frac{\beta m \omega^2 q^2}{2} \right) dq dp \\ &\quad + \frac{N\omega\beta}{\pi} \int \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \exp \left(-\frac{\beta p^2}{2m} \right) \exp \left(-\frac{\beta m \omega^2 q^2}{2} \right) dq dp \end{aligned}$$

$$= \frac{N\omega\beta}{\pi} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p^2}{2m} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp \right] \left[\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta m\omega^2 q^2}{2}\right) dq \right] \\ + \frac{N\omega\beta}{\pi} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp \right] \left[\int_0^{\infty} \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \exp\left(-\frac{\beta m\omega^2 q^2}{2}\right) dq \right].$$

利用积分公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-3/2}, \quad \int_0^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2}, \quad \text{这里 } \alpha > 0$$

可以算出

$$U = \frac{N\omega\beta}{\pi} \left[\frac{1}{2m} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{\beta}{2m}\right)^{-3/2} \right] \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{\beta m\omega^2}{2}\right)^{-1/2} \right] \\ + \frac{N\omega\beta}{\pi} \left[\sqrt{\pi} \left(\frac{\beta}{2m}\right)^{-1/2} \right] \left[\frac{1}{2} m\omega^2 \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{\beta m\omega^2}{2}\right)^{-3/2} \right],$$

化简后很简单，和直接套用内能的统计表达式的结果是一样的：

$$U = \frac{N}{Z} \left(-\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{N}{(2\hbar\omega\beta)^{-1}} \left(\frac{1}{2\hbar\omega\beta^2} \right) = \frac{N}{\beta} = NkT.$$

这里

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad k \text{ 为 Boltzmann 常数.}$$

然后立马可以求出定压热容量为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk.$$

至于熵，其统计表达式

$$S = Nk \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

的导出源于“内能的统计表达式 + 广义力的统计表达式 + 热力学第一定律 + 熵与热量之间的关系”，若要从头开始求，实在不便，这里直接套用熵的统计表达式得到

$$S = Nk \left[-\ln(2\hbar\omega\beta) + \beta \frac{\partial \ln(2\hbar\omega\beta)}{\partial \beta} \right] = Nk [1 - \ln(2\hbar\omega\beta)].$$

第 (3) 题：系统由 N 个线性谐振子组成，其能量的量子表式为 $\mathcal{E}_n = (n + 1/2) \hbar\omega$ ，试用配分函数法求此系统的内能、熵、定容热容量。

能量的表达式是离散（分立）的，这时应该用求和的定义式

$$Z = \sum_n \omega_n e^{-\beta \mathcal{E}_n}$$

来求配分函数，这里 ω_n 表示第 n 个能级的简并度，而题目中的 ω 表示线性谐振子的圆频率，需要注意区分。好在我们晓得，线性谐振子的能级无简并，也就是对于所有的 n ，都有 $\omega_n = 1$ ，所以配分函数为

$$Z = \sum_n e^{-\beta \mathcal{E}_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega}.$$

如何求这个幂级数？为了简化书写，我们令 $\beta\hbar\omega = x$ ，幂级数表示成

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = e^{-x/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}.$$

等式两边乘以 $e^{x/2}$ ，将得到

$$Ze^{x/2} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx},$$

等式两边乘以 $e^{-x/2}$ ，将得到

$$Ze^{-x/2} = e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1)x} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx}.$$

上面两个式子相减就有

$$Z(e^{x/2} - e^{-x/2}) = [e^{-nx}]_{n=0} = 1,$$

所以配分函数为

$$Z = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}}.$$

计算内能

$$\begin{aligned} Z &= (e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2})^{-1}, \\ \ln Z &= -\ln(e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}), \\ \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= -\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} \left[\frac{\hbar\omega}{2} e^{\beta\hbar\omega/2} - \left(-\frac{\hbar\omega}{2}\right) e^{-\beta\hbar\omega/2} \right], \\ \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= -\frac{\hbar\omega}{2} \frac{e^{\beta\hbar\omega/2} + e^{-\beta\hbar\omega/2}}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} = -\frac{\hbar\omega}{2} \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \\ U &= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{N\hbar\omega}{2} \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{N\hbar\omega}{2} \frac{\exp \frac{\hbar\omega}{kT} + 1}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1}. \end{aligned}$$

定压热容量为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{N\hbar\omega}{2} \frac{2\hbar\omega \exp \frac{\hbar\omega}{kT}}{kT^2 \left(\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1 \right)^2} = \frac{2N(\hbar\omega)^2 \exp \frac{\hbar\omega}{kT}}{kT^2 \left(\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1 \right)^2}.$$

计算熵

$$S = Nk \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= Nk \left[-\ln \left(e^{\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2} \right) - \beta \left(-\frac{\hbar \omega}{2} \frac{e^{\beta \hbar \omega} + 1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \right] \\
&= Nk \left[\frac{\beta \hbar \omega}{2} \frac{e^{\beta \hbar \omega} + 1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \ln \left(e^{\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2} \right) \right]
\end{aligned}$$

第 (4) 题：某理想气体服从 Boltzmann 分布，其能量与动量的关系为 $\mathcal{E} = cp$ （其中 c 为常数），且在体积 V 内运动，试用配分函数法求此气体的内能、定容热容量、自由能。

这题和第 (2) 题一样，能量分布为连续型，所以配分函数取积分定义式

$$Z = \int e^{-\beta \mathcal{E}} \frac{d\omega}{h^r},$$

其中自由度 $r = 3$ ， μ 空间的体积元为

$$d\omega = dx dy dz dp_x dp_y dp_z,$$

可以得到

$$Z = \int e^{-\beta cp} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} = \frac{1}{h^3} \left(\int dx dy dz \right) \left(\int e^{-\beta cp} dp_x dp_y dp_z \right).$$

很容易想到， x, y, z 对全空间积分就是体积 V ，即

$$\int dx dy dz = V.$$

稍微提一嘴，讲义第 136 页取

$$0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c, V = abc$$

是不合适的，因为空间不一定为长方体形状，实际上 $dx dy dz$ 部分的积分无需分立变量。

若考虑动量大小 $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ ，得到的这部分积分

$$\int e^{-\beta c \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}} dp_x dp_y dp_z$$

无法分离变量！如果是 $\mathcal{E} = cp^2$ 就可以，哎，那怎么办？还记得我们第一次遇到 $\mathcal{E} = cp$ 是哪里吗？在讲义第 131 页，习题 6.4！

我们模仿一下，使用球坐标试试看。在球坐标位置空间中， (r, θ, φ) 表示距离原点 r ，方位角为 φ ，天顶角为 θ 的点；在动量空间中， (p, θ, φ) 表示动量大小为 p ，方向为 (θ, φ) 的矢量 \vec{p} ，所以

$$\begin{aligned}
\int e^{-\beta cp} p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi &= \left(\int_0^\infty e^{-\beta cp} p^2 dp \right) \left(\int_0^\pi \sin \theta d\theta \right) \left(\int_0^{2\pi} d\varphi \right) \\
&= 4\pi \int_0^\infty e^{-\beta cp} p^2 dp.
\end{aligned}$$

注意, 变量 θ 的取值范围是 $[0, \pi]$, 不是 $[0, 2\pi]$ 。剩下的问题是如何求 p 部分的积分, 参考教材第 366 页的积分公式

$$\int_0^\infty x^{n-1} e^{-x} dx = (n-1)!,$$

我们令 $x = \beta cp$, 则有

$$\int_0^\infty e^{-x} \left(\frac{x}{\beta c}\right)^2 d\frac{x}{\beta c} = \left(\frac{1}{\beta c}\right)^3 \int_0^\infty e^{-x} x^2 dx = \frac{2!}{(\beta c)^3},$$

于是配分函数就是

$$Z = \frac{V}{h^3} \left[4\pi \frac{2}{(\beta c)^3} \right] = \frac{8\pi V}{(\beta ch)^3}.$$

计算内能、定压热容量、自由能:

$$\begin{aligned} Z &= 8\pi V (\beta ch)^{-3}, \\ \ln Z &= \ln(8\pi V) - 3 \ln(\beta ch), \\ \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= -\frac{3}{\beta}, \\ U &= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{\beta} = 3NkT. \\ C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk. \\ F &= -NkT \ln Z = -NkT [\ln(8\pi V) - 3 \ln(\beta ch)]. \end{aligned}$$

第 (5) 题: 试用配分函数法求理想气体的物态方程。参考讲义第 156-157 页。

第 (6) 题: 试在不考虑外场作用的条件下, 计算由 N 个单原子分子组成的理想气体的内能。讲义第 168 页。

第 (7) 题: 单原子分子理想气体, 其能量表达式为 $\mathcal{E} = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$, 试求该系统的自由能和熵。

得先求出配分函数 Z , 讲义第 136 页已经有了, 这里借用一下结果, 下面计算自由能和熵没有计算难度。

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V (2\pi m)^{3/2}}{h^3} \beta^{-3/2} \\ \ln Z &= \ln \frac{V (2\pi m)^{3/2}}{h^3} - \frac{3}{2} \ln \beta \\ \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= -\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \\ S &= Nk \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = Nk \left[\ln \frac{V (2\pi m)^{3/2}}{h^3} + \frac{3}{2} (1 - \ln \beta) \right] \end{aligned}$$

$$F = -NkT \ln Z = -NkT \left[\ln \frac{V (2\pi m)^{3/2}}{h^3} - \frac{3}{2} \ln \beta \right]$$

第 (8) 题：由 N 个双原子分子组成的系统，分子的两个原子的相对振动可看成是线性谐振子，振动的能级为 $\mathcal{E}_n = (n + 1/2) \hbar\omega$ ，其中 $n = 0, 1, 2, \dots$ ，求此系统振动部分对自由能 F 的贡献。

题目绕了一圈，实际上只需要在第 (3) 题求得配分函数的基础上，再算个自由能就可以了。

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} \\ \ln Z &= -\ln(e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}) \\ F &= -NkT \ln Z = NkT \ln(e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}) \end{aligned}$$

第 (9) 题：被吸附在表面的单原子分子，能在表面上自由运动，可看作是二维的理想气体，设表面面积为 S ，试计算其内能和定容热容量。

二维的理想气体能量表达式为

$$\mathcal{E} = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m},$$

属于连续分布，所以选择配分函数的积分定义式

$$Z = \int e^{-\beta\mathcal{E}} \frac{d\omega}{h^r} = \int \exp \frac{-\beta(p_x^2 + p_y^2)}{2m} \frac{dx dy dp_x dp_y}{h^2},$$

分离变量得到

$$Z = \frac{1}{h^2} \left(\int dx dy \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \frac{-\beta p_x^2}{2m} dp_x \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \frac{-\beta p_y^2}{2m} dp_y \right).$$

和第 (4) 题类似的有

$$\int dx dy = S.$$

利用积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \alpha^{-1/2} \sqrt{\pi}$$

可以算出

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \frac{-\beta p_x^2}{2m} dp_x = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \frac{-\beta p_y^2}{2m} dp_y = \sqrt{\pi} \left(\frac{\beta}{2m} \right)^{-1/2}.$$

所以由单原子分子组成的二维理想气体的配分函数是

$$Z = \frac{S}{h^2} \left[\sqrt{\pi} \left(\frac{\beta}{2m} \right)^{-1/2} \right]^2 = \frac{S\pi}{h^2} \frac{2m}{\beta} = S \frac{2\pi m}{h^2 \beta}.$$

和讲义第 136 页的三维理想气体的配分函数

$$Z_{3D} = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

比较一下，不难发现，就是体积 V 对应面积 S ，三维的 $3/2$ 次幂对应二维的 $2/2$ 次幂。剩下的是计算内能和定容热容量，没啥困难。

$$\begin{aligned} Z &= S \frac{2\pi m}{h^2} \frac{1}{\beta} \\ \ln Z &= \ln \left(S \frac{2\pi m}{h^2} \right) - \ln \beta \\ \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= -\frac{1}{\beta} \\ U &= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{N}{\beta} = NkT \\ C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \end{aligned}$$

Exercise 127

- (1) 试写出 Boltzmann 关系，并据此说明熵的微观意义和熵增原理的统计意义。
- (2) 【判断对错】孤立系的非平衡态自发趋向平衡态的过程，是微观状态数由少到多，最后达到极大的过程。
- (3) 【判断对错】孤立系的非平衡态自发趋向平衡态的过程，是由一般分布趋向最概然分布的过程。
- (4) 【判断对错】当系统满足 Boltzmann 分布时，系统的熵最大。
- (5) 【判断对错】Boltzmann 分布是对应于孤立系的平衡态分布，所以满足 Boltzmann 分布的熵一定最大。
- (6) 【判断对错】一个宏观态越混乱，其微观态数目越多，则系统熵越大。

Solution 127

- (1) 在讲义第 153-154 页，(2)-(5) 都正确。

Exercise 128

- (1) 试简述能量均分定理的内容。
- (2) 能量均分定理是指处于温度为 T 的热平衡状态的经典系统，粒子能量 \mathcal{E} 中每一独立平方项的平均值等于 _____。
- (3) 能量均分定理是适用于处于温度为 T 的热平衡状态的 _____ 系统。

Solution 128

- (1) 对于处在温度为 T 的平衡态的经典系统，粒子能量中每一个平方项的平均值等于 $kT/2$ 。
- (2) $kT/2$
- (3) 经典

Exercise 129

能量均分定理可以用来讨论物质系统的热容量。试简述能量均分定理的内容，并推导由 N 个单原子分子组成的理想气体的定容热容量。

Solution 129

由 N 个单原子分子组成的理想气体的定容热容量：讲义第 168 页。

Exercise 130

由能量均分定理可知，温度为 T 时的 N 个刚性双原子分子组成的理想气体的内能是 _____。

Solution 130

$5NkT/2$ ，参考讲义第 168-169 页。

Exercise 131

由能量均分定理可知，温度为 T 时的 N 个弹性双原子分子组成的理想气体的内能是 _____。

Solution 131

$7NkT/2$ ，参考讲义第 168-169 页。

Exercise 132

已知粒子遵从经典 Boltzmann 分布，其能量表达式为

$$\mathcal{E} = \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m} + ax^2 + bx,$$

其中 a 、 b 为常数，试证明粒子的平均能量为

$$\bar{\mathcal{E}} = 2kT - \frac{b^2}{4a}.$$

Solution 132

讲义第 174 页，课后习题 7.16。

Exercise 133

试推导 Maxwell 速率分布律。

Solution 133

讲义第 159 页。

Exercise 134

试推导 Maxwell 速度分布律。

Solution 134

讲义第 158 页。

Exercise 135

Maxwell 速度分布律

- (1) 已知，在二维理想气体中，在整个二维容器内，速度处在 \vec{v} 到 $\vec{v} + d\vec{v}$ 之间的粒子数为

$$dN_{\vec{v}} = \frac{Nm}{2\pi kT} \exp \left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2)}{2kT} \right] dv_x dv_y,$$

速率处在 v 到 $v + dv$ 之间的粒子数为

$$dN_v = \frac{Nm}{kT} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v dv.$$

某表面活性物质的分子在液面上作二维自由运动，可以看作二维理想气体。试求其平均速率 \bar{v} 、最概然速率 v_m 和方均根速率 v_s 。

- (2) 表面活性物质的分子在液面上作二维自由运动，可以看作二维理想气体。试由 Boltzmann 分布求出此系统分子的麦克斯韦速率分布 $f_{\vec{v}}$ 和平均速率 \bar{v} 。
- (3) 某经典粒子组成的系统可以看作二维理想气体。
- (a) 试求该系统中粒子的速度分布 $f_{\vec{v}}$;
 - (b) 试求该系统中粒子的速率分布 f_v ;
 - (c) 试求该系统中粒子的最概然速率 v_m ;
 - (d) 试求该系统中粒子的平均速率 \bar{v} ;
 - (e) 试求该系统中粒子的方均根速率 v_s 。

Solution 135

3 题是一样的，都在讲义第 162-164 页，习题 7.11。

Exercise 136

试根据麦氏速度分布律证明，速度的涨落为

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

Solution 136

涨落，即速率的方差，可以表示为：速率 v 的平方 v^2 的平均值 $\overline{v^2}$ ，减去，速率 v 的平均值 \bar{v} 的平方 $(\bar{v})^2$ ，如果记不得，可以重新推导：

$$\begin{aligned} \overline{(v - \bar{v})^2} &= \overline{v^2 - 2v\bar{v} + (\bar{v})^2} \\ &= \overline{v^2} - 2\overline{v\bar{v}} + (\bar{v})^2 \\ &= \overline{v^2} - 2(\bar{v})^2 + (\bar{v})^2 \\ &= \overline{v^2} - (\bar{v})^2. \end{aligned}$$

考试时，平均速率 \bar{v} 和速率平方的平均值 $\overline{v^2}$ 不可以直接写出，需要从麦克斯韦速度分布和麦克斯韦速率分布（需要记住）从头开始求。讲义第 160-161 页已经有了，再打一边公式没有必要，这里直接借用一下结果：

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},$$

代入 $\overline{(v - \bar{v})^2} = \overline{v^2} - (\bar{v})^2$ 即可得证。

Exercise 137

已知二维理想气体中分子的速率分布为

$$dN_v = \frac{Nm}{kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v dv,$$

试求分子的平均速率 \bar{v} 。

Solution 137

与第 135 题相同，在讲义第 162-164 页，习题 7.11。

Exercise 138

系统由 N 个线性谐振子组成，试求在温度为 T 时，能量等于或大于给定能量 $\mathcal{E}_n = (n + 1/2) \hbar \omega$ 的振子数。

Solution 138

先求配分函数，刚好在第 126 题的第 (3) 题求过，这里抄过来：

$$Z = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}}.$$

翻到讲义第 148 页 “Boltzmann 分布的各种形式”，其中一种

$$a_l = \frac{N}{Z} \omega_l e^{-\beta\mathcal{E}_l}$$

的物理意义是处于第 l 个能级 \mathcal{E}_l 的粒子数。又因为本题的线性谐振子系统的简并度 $\omega_l = 1$ ，所以

$$a_l = \frac{N}{Z} e^{-\beta\mathcal{E}_l} = N \left(e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2} \right) e^{-\beta(l+1/2)\hbar\omega}.$$

要求能量 $\mathcal{E}_l \geq \mathcal{E}_n = (n+1/2)\hbar\omega$ 的振子数（等同于上文的粒子数），那么只需要对所有 $l \geq n$ 的 a_l 求和，即

$$\sum_{l=n}^{\infty} a_l = N \left(e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2} \right) \sum_{l=n}^{\infty} e^{-\beta(l+1/2)\hbar\omega}.$$

下面计算幂级数

$$A = \sum_{l=n}^{\infty} e^{-\beta(l+1/2)\hbar\omega},$$

和第 126 题的第 (3) 题一样的方法，令 $\beta\hbar\omega = x$ ，得到

$$\begin{aligned} A &= \sum_{l=n}^{\infty} e^{-\beta(l+1/2)\hbar\omega} = e^{-x/2} \sum_{l=n}^{\infty} e^{-lx}, \\ Ae^{x/2} &= \sum_{l=n}^{\infty} e^{-lx}, \\ Ae^{-x/2} &= e^{-x} \sum_{l=n}^{\infty} e^{-lx} = \sum_{l=n}^{\infty} e^{-(l+1)x} = \sum_{l=n+1}^{\infty} e^{-lx}, \\ A(e^{x/2} - e^{-x/2}) &= [e^{-lx}]_{l=n} = e^{-nx} \\ \sum_{l=n}^{\infty} e^{-\beta(l+1/2)\hbar\omega} &= A = \frac{e^{-nx}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{e^{-n\beta\hbar\omega}}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}}, \\ \sum_{l=n}^{\infty} a_l &= N \left(e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2} \right) \frac{e^{-n\beta\hbar\omega}}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} = Ne^{-n\beta\hbar\omega}. \end{aligned}$$

又因为

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

所以能量等于或大于给定值 \mathcal{E}_n 的振子数为

$$\sum_{l=n}^{\infty} a_l = N \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{kT}\right)$$

Exercise 139

- (1) 试计算单原子分子理想气体在整个（无限高的）重力场中的内能、自由能和定容热容量。
- (2) 试利用 Boltzmann 分布律，求气体分子密度 n 在重力场中按高度 z 的分布规律。

Solution 139

本题与讲义第 174-175 页的习题 7.17 类似，只是习题 7.17 的气柱为有限高度 H （积分上下限为 $0 \leq z \leq H$ ），而本题为无限高（积分上下限为 $0 \leq z < \infty$ ）的重力场。能量表达式为

$$\mathcal{E} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + mgz.$$

配分函数的积分定义式是

$$Z = \int \exp(-\beta \mathcal{E}) \frac{d\omega}{h^r}.$$

自由度为 $r = 3$ ，所以

$$\begin{aligned} Z &= \int \exp \left[-\beta \left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + mgz \right) \right] \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} \\ &= \frac{1}{h^3} \left(\int dx dy \right) \left(\int_0^\infty e^{-\beta mgz} dz \right) \left[\int_{-\infty}^\infty \exp \left(-\frac{\beta p_x^2}{2m} \right) dp_x \right]^3. \end{aligned}$$

最后一个积分的 3 次方是因为对于 dp_x, dp_y, dp_z ，3 个积分的结果完全相同。

在整个重力场中，气体的密度分布在同一水平高度的 x, y 平面中是均匀的，只和 z 有关，所以我们可以取

$$\int dx dy = S,$$

相当于横截面积为 S 的无限高气柱，和 z 有关的积分是

$$\int_0^\infty e^{-\beta mgz} dz = -\frac{1}{\beta mg} \left[e^{-\beta mgz} \right]_0^\infty = \frac{1}{\beta mg}.$$

又利用积分公式

$$\int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \alpha^{-1/2} \sqrt{\pi}$$

可以算出

$$\int_{-\infty}^\infty \exp \left(-\frac{\beta p_x^2}{2m} \right) dp_x = \left(\frac{\beta}{2m} \right)^{-1/2} \sqrt{\pi} = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}.$$

所以配分函数是

$$Z = \frac{S}{h^3} \frac{1}{\beta mg} \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^3 = \frac{S}{\beta mg} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}.$$

计算内能、自由能和定容热容量：（我们取的横截面积为 S 的无限高气柱，那么内能 U 当中出现的 N ，便是这有限粗细、无限高的气柱所包含的气体分子数，因为极高

处空气非常稀薄，气体密度为 0，所以 N 可以认为是有限的。）

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{S}{mg} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \beta^{-5/2} \\
 \ln Z &= \ln \left[\frac{S}{mg} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{5}{2} \ln \beta \\
 \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= -\frac{5}{2} \frac{1}{\beta} \\
 U &= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{5}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{5}{2} NkT \\
 C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} Nk \\
 F &= -NkT \ln Z = -NkT \left\{ \ln \left[\frac{S}{mg} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{5}{2} \ln \beta \right\}
 \end{aligned}$$

对照习题 7.17 不难发现，当气柱的高度 $H \rightarrow \infty$ 时，第 175 页那些结果便退化为本题下的式子（若要验证，取极限计算时会用到洛必达法则）。

下面求气体分子密度 n 在重力场中按高度 z 的分布规律。

翻到讲义第 148 页“Boltzmann 分布的各种形式”，有点犯难，不知道该选择什么形式进行套用，但能量分布为连续性，至少我们不会去采用前 3 种。

慢慢来分析，取横截面积为 S 、高度为 $z \rightarrow z + dz$ 的气柱为研究对象，那么有

$$\text{气体分子密度 } n(z \rightarrow z + dz) = \frac{\text{薄圆柱体气柱内的分子数}}{Sdz} = \frac{N_{dz}}{Sdz}.$$

现在问题转化成：求横截面积为 S 、高度为 $z \rightarrow z + dz$ 的薄圆柱体气柱内的气体分子数（我们记为 N_{dz} ）。要求粒子数，那应该选择讲义第 148 页“Boltzmann 分布的各种形式”后 3 种中的

$$dN = \frac{N}{Z} e^{-\beta \mathcal{E}} \frac{d\omega}{h^r},$$

明确一下它的物理意义：能量位于 \mathcal{E} 附近， μ 空间内的体积元 $d\omega$ 内的粒子数。将能量 \mathcal{E} 的表达式代入得到

$$dN = \frac{N}{Z} \exp \left[-\beta \left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + mgz \right) \right] \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

接下来，就是通过积分得到薄圆柱体气柱内的总分子数 N_{dz} ，与计算配分函数时的积分唯一有所不同的是，这里高度的积分上下限是 $z \rightarrow z + dz$ （计算配分函数时， z 部分的积分是 $0 \rightarrow \infty$ ），所以总分子数

$$\begin{aligned}
 N_{dz} &= \frac{N}{Z} \frac{1}{h^3} \left(\int dx dy \right) \left(\int_z^{z+dz} e^{-\beta mgz} dz \right) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{\beta p_x^2}{2m} \right) dp_x \right]^3 \\
 &= N \frac{\frac{1}{h^3} (\int dx dy) \left(\int_z^{z+dz} e^{-\beta mgz} dz \right) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{\beta p_x^2}{2m} \right) dp_x \right]^3}{\frac{1}{h^3} (\int dx dy) \left(\int_0^{\infty} e^{-\beta mgz} dz \right) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{\beta p_x^2}{2m} \right) dp_x \right]^3}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= N \left(\int_z^{z+dz} e^{-\beta mgz} dz \right) / \left(\int_0^\infty e^{-\beta mgz} dz \right) \\
&= N \frac{[e^{-\beta mgz}]_z^{z+dz}}{[e^{-\beta mgz}]_0^\infty} \\
&= -N [e^{-\beta mg(z+dz)} - e^{-\beta mgz}].
\end{aligned}$$

所以薄圆柱体气柱的气体分子密度为

$$n(z \rightarrow z+dz) = -\frac{N_{dz}}{Sdz} = -\frac{N}{S} \frac{e^{-\beta mg(z+dz)} - e^{-\beta mgz}}{dz},$$

对气柱的厚度 dz 取极限有

$$\lim_{dz \rightarrow 0} \frac{e^{-\beta mg(z+dz)} - e^{-\beta mgz}}{dz} = \frac{de^{-\beta mgz}}{dz} = -\beta mge^{-\beta mgz},$$

所以气体分子密度 n 在重力场中按高度 z 的分布规律满足

$$n(z) = -\frac{N_{dz}}{Sdz} = \left(\frac{N}{S} \beta mg \right) e^{-\beta mgz} = n_0 e^{-\beta mgz} = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right).$$

其中, N/S 是横截面为单位面积的无限高气柱的气体分子数, n_0 是高度 $z=0$ 处的气体分子密度。

感兴趣的同学, 可以看看《费曼物理学讲义(新千年版)第1卷》第40章, 说不定有意外的欣喜。

Exercise 140

物理学中, 研究固体性质的理论有很多种, Einstein 理论是其中之一。

- (1) 试简述 Einstein 理论的基本假设, 并说明它和经典理论的区别和联系;
- (2) 试计算 Einstein 固体的配分函数;
- (3) 试计算 Einstein 固体的内能, 并由此计算其定容热容量;
- (4) 试计算 Einstein 固体的熵。

Solution 140

都在讲义第 180-181 页。

Exercise 141

简述固体热容量的经典理论与爱因斯坦理论的异同点。

Solution 141

相同点：都认为每个分子都在各自的平衡位置附近做简谐振动，每个分子的自由度为 3，在一个自由度上都可以看成一个简谐振动。

不同点：在相同点的基础上，Einstein 假设，每个简谐振动的圆频率相同，因此固体的热运动可以看成 $3N$ 个同频率的简谐振动。

联系：在高温下，Einstein 理论与经典理论的结论吻合，固体定压热容量趋于一个常数。

矛盾：低温下，固体定压热容量以指数形式趋于零，这与实验测量结果只是定性一致，定量并不符合。原因在于 Einstein 的假设（所有简谐振动的频率一致）太过粗糙。Debye 改进了这个假设，认为各个振动的频率不同，得出了与实验结果符合得很好的 Debye 公式。

Exercise 142

试求爱因斯坦固体的熵。

Solution 142

讲义第 181 页，课后习题 7.20。

Exercise 143

已知水与其上方的蒸汽平衡，水蒸汽可看作理想气体，并可认为打到水面的分子没有反射。设水温为 T ，相应的饱和蒸汽压为 p ，试证明单位时间从液体单位表面上蒸发出来的分子数为 $p/\sqrt{2\pi mkT}$ 。

Solution 143

不知道大家看到“单位时间从液体单位表面上蒸发出来的分子数”能想到什么，能不能想到“碰壁数是指单位时间内碰到单位面积器壁上的分子数”（讲义第 161-162 页）？碰壁数 Γ 与分子数密度 n 和平均速率 \bar{v} 之间满足

$$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v}.$$

利用 Maxwell 速率分布可以求得平均速率为（讲义第 160-161 页）

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

理想气体的物态方程

$pV = nRT$ （注意！这里的 n 不是题目的分子数密度！而是摩尔数！），

理想气体的物态方程的另一种表达（讲义第 15 页）是

$$pV = NkT \quad (\text{这里 } N \text{ 是理想气体的总的分子数}),$$

两边同时除以体积 V ，有

$$p = nkT \text{ (这里的 } n = N/V \text{ 才是题目的分子数密度!) ,}$$

所以

$$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v} = \frac{1}{4} \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}.$$

第七章 Bose 统计和 Fermi 统计

Exercise 144

Bose 统计理论中的巨配分函数 Ξ 的定义式为 _____，它是以什么为独立变量的特性函数？为什么？

Solution 144

讲义第 184 页。

Exercise 145

- (1) 试证明，对于理想 Bose 系统，Boltzmann 关系成立，即 $S = k \ln \Omega$ 。
- (2) 试推导 Bose 统计中描述系统状态的参量 p 的统计表达式（即它与巨配分函数的关系）。
- (3) 对于理想的 Bose 系统，假定第 l 个能级的能量为 \mathcal{E}_l ，简并度为 ω_l ，粒子数为 a_l ，则
 - (a) 当系统处于某分布 $\{a_l\}$ 时，系统的微观状态数为多少？
 - (b) 当系统处于平衡态时，每个能级的粒子数是多少？
 - (c) 在 Bose 统计中，系统的巨配分函数是怎么定义的？
 - (d) 在 Bose 统计中，试计算系统的熵。
 - (e) 利用以上结果，试验证，理想 Bose 系统中 Boltzmann 关系成立。

Solution 145

- (1) 讲义第 185-186 页
- (2) 讲义第 184 页
- (3) (a)-(c) 在讲义第 182 页，(d) 在 185 页，(e) 在 185-186 页。

Exercise 146

平衡状态下光子气体的化学势 μ 等于 _____。

Solution 146

0

Exercise 147

平衡辐射具有一个重要性质，其化学势 μ 等于 _____。

Solution 147

0

Exercise 148

- (1) 试求出在体积 V 的空腔中，平衡辐射时能量按频率的分布（即普朗克公式）。
- (2) Planck 公式描述的是平衡辐射时内能随光子频率的分布规律，Stefan-Boltzmann 定律则描述内能密度（即内能除以体积）与温度之间的关系。试推导二维空间的 Planck 公式，并利用所得结果导出二维空间的 Stefan-Boltzmann 定律。
- (3) Planck 公式是指平衡辐射时能量随频率的分布规律。已知三维空间的 Planck 公式为

$$dU = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{\exp \frac{\hbar \omega}{kT} - 1} d\omega.$$

试简要讨论在高频极限下规律。

Solution 148

都在讲义 199-200 页。

Exercise 149

试证明在体积为 V 的空腔中，平衡辐射时能量密度按波长的分布为

$$dU = \frac{8\pi hC}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{\exp \frac{hc}{\lambda kT} - 1}.$$

Solution 149

讲义第 203-204 页，习题 8.8。

Exercise 150

Fermi 统计理论中内能与巨配分函数的关系为 ____。

Solution 150

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}$$

Exercise 151

试推导 Fermi 统计中描述系统状态的参量 p 的统计表达式（即它与配分函数的关系）。

Solution 151

讲义 187 页。

Exercise 152

对于理想的 Fermi 系统，假定第 l 个能级的能量为 \mathcal{E}_l ，简并度为 ω_l ，粒子数为 a_l ，当系统处于平衡态时，有

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \mathcal{E}_l} + 1},$$

引入巨配分函数

$$\Xi = \prod_l (1 + e^{-\alpha - \beta \mathcal{E}_l})^{\omega_l},$$

则系统的熵可以表示成

$$S = k \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) = k(\ln \Xi + \alpha N + \beta U),$$

若用 f_s 表示系统中量子态 s 上的平均粒子数，试证明

$$S = -k \sum_s [f_s \ln f_s + (1 - f_s) \ln (1 - f_s)].$$

Solution 152

讲义第 192 页，习题 8.2。

Exercise 153

原子结合成金属后，价电子脱离原子可以在整个金属内部运动，形成公有电子。失去价电子后的原子成为离子，在空间形成规则的晶格。在初步的近似中人们把公有电子看作在金属内部作自由运动的近独立粒子。统计物理中套用理想气体的模型来研究金属中自由电子的性质，称之为自由电子气体。

试计算绝对零度下金属自由电子气体中电子的平均速率。

Solution 153

讲义第 209-210 页。

Exercise 154

金属自由电子气体中，设整个金属的体积为 V ，自由电子的质量为 m 。

- (1) 在整个金属中，自由电子的能量在 $\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} + d\mathcal{E}$ 之间的量子态数 $d\Omega$ 。
- (2) 在任意温度 T 下，能量为 \mathcal{E} 的量子态上平均占据的自由电子数目 $f(T)$ 。
- (3) 在绝对零度时，能量为 \mathcal{E} 的量子态上平均占据的自由电子数目 $f(T = 0\text{ K})$ 。
- (4) 在绝对零度时，自由电子的
 - (a) Fermi 能级 \mathcal{E}_F （即 $T = 0\text{ K}$ 时电子的最大能量）
 - (b) Fermi 动量 p_F （即 $T = 0\text{ K}$ 时电子的最大动量）

- (c) Fermi 速率 v_F (即 $T = 0\text{ K}$ 时电子的最大速率)
- (d) 总粒子数 N

各是多少?

Solution 154

- (1) 在讲义第 207 页, “三、自由电子气体的简并度”;
- (2)-(4) 都在讲义第 207-208 页。

Exercise 155

- (1) 【判断对错】在 $T = 0\text{ K}$ 时, 金属中的自由电子气处在每一个量子态上的平均电子数为 1。
- (2) 在 $T = 0\text{ K}$ 时, 金属中的自由电子气处在每一个量子态上的平均电子数为 ____。
- (3) 【判断对错】光子气体和自由电子气在 $T = 0\text{ K}$ 时, 所有粒子都处在能量 $\mathcal{E} = 0$ 的基态。
- (4) 【判断对错】在 $T = 0\text{ K}$ 时, 理想玻色气体和费米气体所有粒子都处于能量 $\mathcal{E} = 0$ 的基态。
- (5) 玻色气体与费米气体在 $T = 0\text{ K}$ 时有什么重要区别?

Solution 155

- (1) 正确。“金属中的自由电子气处在每一个量子态上”默认了“量子态被电子占据”, 也就默认了“能量 \mathcal{E} 低于化学势 $\mu(0)$ ”, 也就不考虑“所有能量高于化学势的量子态都没有电子占据”。
- (2) 1
- (3) 错误
- (4) 错误
- (5) 讲义第 210 页: 由于 Pauli 不相容原理, 即使在绝对零度下, 自由电子气体 (属于费米气体) 仍然具有很大的平均能量、平均动量和平均速率。这与理想 Bose 气体不同。由于 Bose-Einstein 凝聚, 理想 Bose 气体 (例如光子气体) 在绝对零度下全部处于能量为零的状态, 因此平均能量为 0, 平均动量为 0, 平均速率为 0。

Exercise 156

试证在 $T = 0\text{ K}$ 时, 电子的最大能量, 即费米能量为

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3},$$

并由此证明金属中的自由电子气是高度简并的。

Solution 156

电子的最大能量 μ_0 的推导：讲义第 207-208 页。

证明金属中的自由电子气是高度简并的：翻到“讲义第 212 页”，高度简并（强简并）条件之一是气体温度 $T \ll T_F$ ，其中 T_F 是 Fermi 温度。

再翻到“讲义第 209 页”，例如，铜的 Fermi 温度为

$$T_F = \frac{\mathcal{E}_F}{k} = 8.816 \times 10^4 \text{ K},$$

温度非常高，一般不可能达到，所以金属中的自由电子气是高度简并的。

第八章 系综理论

Exercise 157

- (1) 试简述三种系综适用的研究对象。
- (2) 说明正则系综分布函数的物理意义。

Solution 157

三种系综适用的研究对象

- (1) 由孤立系统组成的系综称为微正则系综，孤立系统的粒子数 N 、内能 E 和体积 V 保持不变。
- (2) 由封闭系统组成的系综称为正则系综，封闭系统的粒子数 N 、体积 V 和温度 T 保持不变。
- (3) 由开放系统组成的系综称为巨正则系综，开放系统的化学势 μ 、体积 V 和温度 T 保持不变。

正则系综分布函数的物理意义：将所研究的封闭系统和与之相接触的大热源看成一个复合系统，则复合系统是一个孤立系统，复合系统中我们所研究的子系统处于量子态 s 的概率便是正则系综的分布函数 ρ_s 。

Exercise 158

- (1) 如果用 Γ 空间来描述由常温常压下的 5 个氧分子和 5 个氢分子组成的系统的微观运动状态，则系统的自由度为 _____。
- (2) 假设系统由两种全同粒子组成，第 1 种粒子的自由度为 2，粒子数为 5，第 2 种粒子的自由度为 3，粒子数为 10，则系统的自由度为 _____。
- (3) 假设系统由 20 个全同粒子组成，粒子的自由度为 3，则系统的自由度为 _____。

Solution 158

Γ 空间的系统总自由度为

$$f = \sum_i r_i N_i,$$

其中， r_i 为第 i 种粒子的自由度， N_i 为第 i 种粒子的粒子数。

- (1) 氧分子和氢分子均属于双原子分子。常温常压下，可以认为原子被冻结在各自平衡位置，双原子分子默认是刚性双原子分子（讲义第 169 页），每个分子自由度为 5（讲义第 126 页），所以系统的总自由度为 50。
- (2) 40
- (3) 60

Exercise 159

- (1) 假设系统由 10 个全同粒子组成, 粒子的自由度为 2, 则描述系统运动状态的 Γ 空间的维度是 ____。
- (2) 描写由 N 个双原子分子组成的理想气体状态的 Γ 空间是 ____ 维的。

Solution 159

Γ 空间的维度为 $2f$, 其中 f 为系统的总自由度。

- (1) 总自由度为 20, Γ 空间的维度是 40。
- (2) 总自由度为 $5N$, Γ 空间的维度是 $10N$ 。

Exercise 160

- (1) 对一个有 N 个分子组成的某经典气体系统, Γ 空间中 ____ 个代表点表示系统在某一时刻的微观运动状态。
- (2) 【判断对错】 对一个有 N 个分子组成的某经典气体系统, Γ 空间中的一个代表点表示一个粒子在某一时刻的微观运动状态。

Solution 160

- (1) 1
- (2) 错误。 Γ 空间中的一个代表点表示“整个系统”在某一时刻的微观运动状态。

Exercise 161

试简述 μ 空间与 Γ 空间的异同点。

Solution 161

简单地说, μ 空间是“单个粒子”的运动状态相空间, Γ 空间是“整个系统”的运动状态相空间。

μ 空间中的一个点表示“一个粒子”的一个运动状态, 当“粒子”的运动状态随时时间发生变化时, 代表点在 μ 空间中移动形成一条相轨道。

Γ 空间中的一个点表示整个系统 (N 个粒子) 的一个运动状态, 当“系统”的运动状态随时时间发生变化时, 代表点在 Γ 空间中移动形成一条相轨道。

对于由 N 个近独立粒子 (粒子间没有相互作用) 所组成的系统, 既可以用 μ 空间中的 N 个代表点来表示系统的一个运动状态, 也可以用 Γ 空间中的一个代表点来表示。

对于粒子间相互作用不能忽略不计的系统, 只能用 Γ 。

Exercise 162

对于 N 个分子组成的理想气体系统, 如果一个分子的配分函数为 $z(T, V, 1)$, 那么整个系统的配分函数 $Z(T, V, N)$ 为 _____。

Solution 162

题目指定了 $Z(T, V, N)$, N 个分子组成的理想气体系统属于正则系综 (由封闭系统组成的系综称为正则系综, 封闭系统的粒子数 N 、体积 V 和温度 T 保持不变)。参考讲义第 224 页 (Boltzmann 统计理论和正则系综理论中配分函数的联系), 对于由无相互作用的粒子所组成的系统, 有

$$Z = \frac{z^N}{N!}.$$

Exercise 163

在微正则系综理论中, Boltzmann 关系仍然成立, 即 $S = k \ln \Omega$, 其中 Ω 为系统可能的微观状态数。若记系统处在状态 s 的概率为 ρ_s , 试证明

$$S = -k \sum_s \rho_s \ln \rho_s.$$

Solution 163

讲义第 221 页, 习题 9.1。

Exercise 164

正则分布的配分函数是以什么为独立变量的特性函数, 为什么?

Solution 164

β 和 y 。所有热力学函数都可以用配分函数 Z 及其偏导数表示出来。

Exercise 165

试简述 Boltzmann 统计理论和正则系综理论中配分函数的区别和联系。

Solution 165

讲义第 224 页。

Exercise 166

试证明, 在正则系综理论中, 熵可以表示为

$$S = -k \sum_s \rho_s \ln \rho_s,$$

其中 $\rho_s = e^{-\beta E_s} / Z$ 是系统处在能量为 E_s 的状态 s 的概率。

Solution 166

讲义第 228 页，习题 9.2。

Exercise 167

正则系综理论可以用来研究单原子分子理想气体的性质。试 (1) 计算系统的配分函数；(2) 计算系统的内能和定容热容量；(3) 推导系统的物态方程；(4) 计算系统的熵。

Solution 167

讲义第 229-230 页，习题 9.3。

Exercise 168

当用“正则系综理论”研究由 N 个全同的、不可分辨的、近独立粒子组成的系统的性质时，设粒子为单原子分子，粒子质量为 m ，活动空间的体积为 V 。

试求 (1) 系统的配分函数；(2) 系统的内能；(3) 系统的压强；(4) 系统的熵；(5) 系统的自由能。

Solution 168

和上一题一样，讲义第 229-230 页，习题 9.3。

Exercise 169

设系统处在状态 s 时的能量为 E_s ，概率为 ρ_s ，系统的能量在一切可能的微观状态上的平均值为

$$\bar{E} = \sum_s E_s \rho_s,$$

则能量涨落为

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta},$$

能量的相对涨落为

$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{(\bar{E})^2}.$$

试计算正则分布下单原子分子理想气体的能量涨落和能量的相对涨落

Solution 169

对于正则分布下的单原子分子理想气体，系统的能量在一切可能的微观状态上的平均值 \bar{E} 其实就是内能 U ，前面两题（讲义第 229-230 页，习题 9.3）已经算出

$$U = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta},$$

所以能量涨落为

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta^2} = \frac{3N}{2} (kT)^2,$$

相对涨落是

$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{(\bar{E})^2} = \left(\frac{3N}{2} \frac{1}{\beta^2} \right) \bigg/ \left(\frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} \right) = \frac{1}{\beta} = kT.$$