



理 论 物 理 学 习 辅 导 丛 书

热力学·统计物理

(第三版)

学习辅导书

汪志诚



高等教育出版社

内 容 简 介

本书是为《热力学·统计物理(第三版)》配套的学习辅导书。该书的主教材是被广大高校选用的一本热力学·统计物理课程的经典教材,其第三版于2003年3月出版。本书对教材中全部习题给出了分析和解题思路,对部分习题还介绍了科研实际中的背景,帮助学生加强对所学知识的理解,巩固和提高学习效果。

本书可供选用《热力学·统计物理(第三版)》作为教材的师生作为教学和学习参考书使用,也可供其他高等学校理工科各专业师生和社会读者选择使用。

编写说明

本书是与编者编写的《热力学·统计物理(第三版)》配套的辅助教材。书中包含《热力学·统计物理(第三版)》教材中全部习题和一些补充题的解答。编写中我们力图注意物理内涵的分析和物理背景的阐述,有的习题还介绍了有关的预备知识。我们希望本书对初学者学习热力学统计物理课程能有所帮助。

本书的编排与《热力学·统计物理(第三版)》教材一致,分为十一章。教材中原有的习题和补充题按习题内容统一编序。为了便于查阅,在编号后加了注,例如1-1(原1.1题),1-3(补充题)等。《热力学·统计物理(第三版)》教材中的公式和章节将不加说明直接引用,例如式(1.15.4),§2.7等,其他文献和书籍引用时将说明出处。

中国科技大学郑久仁教授审阅了全书,提出了宝贵意见,同时,在编写过程中得到了兰州大学教务处和物理学院各位领导的大力支持,以及高等教育出版社胡凯飞、庞永江和张冰峰等同志的支持与合作,在此表示衷心的感谢。

因编者水平有限,书中错误和不足不妥之处在所难免,欢迎读者批评指正。

编者

2004年6月于兰州大学

目 录

第一章 热力学的基本规律	1
第二章 均匀物质的热力学性质	34
第三章 单元系的相变	62
第四章 多元系的复相平衡和化学平衡	83
第五章 不可逆过程热力学简介	103
第六章 近独立粒子的最概然分布	118
第七章 玻耳兹曼统计	126
第八章 波色统计和费米统计	175
第九章 系综理论	221
第十章 涨落理论	265
第十一章 非平衡态统计理论初步	283

第一章 热力学的基本规律

1-1 (原 1.1 题)

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 (原 1.2 题)

试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 1-1 所示的积分路线, 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

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

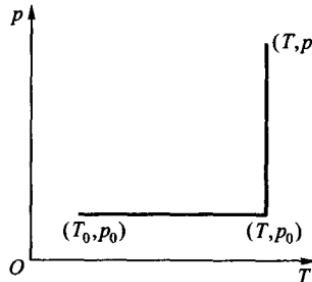


图 1-1

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

1-3 (补充题)

简单固体和液体的体胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 数值都很

小,在一定温度范围内可以把 α 和 κ_T 看作常量. 试证明简单固体和液体的物态方程可近似为(式(1.3.14))

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

解 以 T, p 为状态参量, 物质的物态方程为

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

根据习题 1-2 式(2), 有

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

将上式沿图 1-1 所示的路线求线积分, 在 α 和 κ_T 可以看作常量的情形下, 有

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

或

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

考虑到 α 和 κ_T 的数值很小, 将指数函数展开, 准确到 α 和 κ_T 的线性项, 有

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

如果取 $p_0 = 0$, 即有

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

1-4 (原 1.3 题)

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

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

解 (a) 根据 1-2 题式(2), 有

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

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

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

在 α 和 κ_T 可以看作常量的情形下，将式(2)积分可得

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

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

将所给数据代入，可得

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

因此，将铜块由 0 ℃ 加热到 10 ℃，要使铜块体积保持不变，压强要增加 $622 p_n$ 。

(b) 1-3 题式(4)可改写为

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

将所给数据代入，有

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

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

1-5 (原 1.4 题)

描述金属丝的几何参量是长度 L , 力学参量是张力 \mathcal{T} , 物态方程是

$$f(\mathcal{T}, L, T) = 0.$$

实验通常在 $1 p_0$ 下进行, 其体积变化可以忽略.

线胀系数定义为

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

等温杨氏模量定义为

$$Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L} \right)_T,$$

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

$$\Delta \mathcal{T} = -YA\alpha(T_2 - T_1).$$

解 由物态方程

$$f(\mathcal{T}, L, T) = 0 \quad (1)$$

知偏导数间存在以下关系:

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

所以, 有

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

积分得

$$\Delta \mathcal{T} = -YA\alpha(T_2 - T_1). \quad (4)$$

与 1-4 题类似, 上述结果不限于保持金属丝长度不变的准静态冷却过程, 只要金属丝的初态和终态是平衡态, 两态的张力差

$$\Delta \mathcal{I} = \mathcal{I}(L, T_2) - \mathcal{I}(L, T_1)$$

就满足式(4),与经历的过程无关.

1-6 (原 1.5 题)

—理想弹性物质的物态方程为

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

其中 L 是长度, L_0 是张力 \mathcal{I} 为零时的 L 值, 它只是温度 T 的函数, b 是常量. 试证明:

(a) 等温杨氏模量为

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

在张力为零时, $Y_0 = \frac{3bT}{A}$.

(b) 线胀系数为

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

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

(c) 上述物态方程适用于橡皮带, 设 $T = 300$ K, $b = 1.33 \times 10^{-3}$ N·K⁻¹, $A = 1 \times 10^{-6}$ m², $\alpha_0 = 5 \times 10^{-4}$ K⁻¹, 试计算当 $\frac{L}{L_0}$ 分别为 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 时的 \mathcal{I} , Y , α 值, 并画出 \mathcal{I} , Y , α 对 $\frac{L}{L_0}$ 的曲线.

解 (a) 根据题设, 理想弹性物质的物态方程为

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

由此可得等温杨氏模量为

$$\begin{aligned}
 Y &= \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L} \right)_T \\
 &= \frac{L}{A} b T \left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3} \right) \\
 &= \frac{bT}{A} \left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right). \tag{2}
 \end{aligned}$$

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

(b) 线胀系数的定义为

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

由链式关系知

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

而

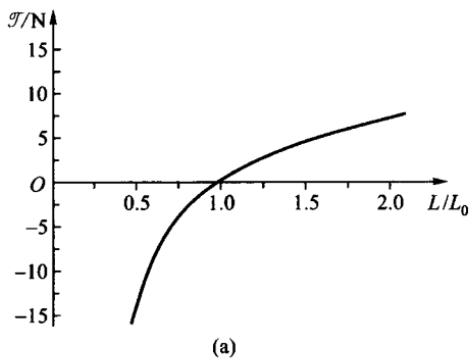
$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial T} \right)_L &= b \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) + bT \left(-\frac{L}{L_0^2} - \frac{2L_0}{L^2} \right) \frac{dL_0}{dT}, \\
 \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L} \right)_T &= bT \left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3}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

所以

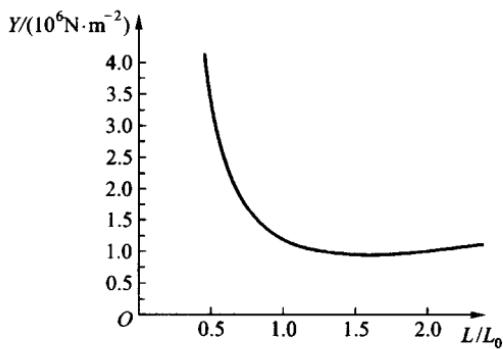
$$\begin{aligned}
 \alpha &= - \frac{1}{L} \frac{b \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) - bT \left(\frac{L}{L_0^2} + \frac{2L_0}{L^2} \right) \frac{dL_0}{dT}}{bT \left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3} \right)} \\
 &= \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT} - \frac{1}{T} \frac{\frac{L^3}{L_0^3} - 1}{\frac{L^3}{L_0^3} + 2}. \tag{4}
 \end{aligned}$$

(c) 根据题给的数据, \mathcal{T} , Y , α 对 $\frac{L}{L_0}$ 的曲线分别如图 1-2(a),

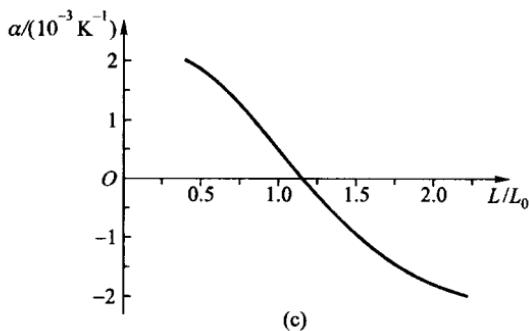
(b), (c) 所示.



(a)



(b)



(c)

图 1-2

1-7 (原 1.6 题)

1 mol 理想气体, 在 27 °C 的恒温下发生膨胀, 其压强由 $20 p_0$ 准静态地降到 $1 p_0$, 求气体所做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

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

气体所做的功是上式的负值, 将题给数据代入, 得

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

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

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

1-8 (原 1.7 题)

在 27 °C 下, 压强在 0 至 1 000 p_0 之间, 测得水的体积为

$$V = (18.066 - 0.715 \times 10^{-3} p + 0.046 \times 10^{-6} p^2) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

如果保持温度不变, 将 1 mol 的水从 $1 p_0$ 加压至 $1 000 p_0$, 求外界所做的功.

解 将题中给出的体积与压强关系记为

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

由此易得

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

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

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

在上述计算中我们已将过程近似看作准静态过程.

1-9 (原 1.8 题)

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 $\frac{L_0}{2}$, 试计算外界所做的功.

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

$$dW = \mathcal{T}dL. \quad (1)$$

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

$$\begin{aligned} W &= \int_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} \mathcal{T}dL \\ &= bT \int_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL \end{aligned}$$

$$= bT \left[\left(\frac{L^2}{2L_0} \right) \Big|_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} + \left(\frac{L_0^2}{L} \right) \Big|_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} \right] \\ = \frac{5}{8} bTL_0. \quad (3)$$

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.

1 - 10 (原 1.9 题)

在 0 ℃ 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 $c_p = 0.996 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\gamma = 1.41$. 今有 27 m^3 的空气, 试计算:

(a) 若维持体积不变, 将空气由 0 ℃ 加热至 20 ℃ 所需的热量.

(b) 若维持压强不变, 将空气由 0 ℃ 加热至 20 ℃ 所需的热量.

(c) 若容器有裂缝, 外界压强为 1 p_n , 使空气由 0 ℃ 缓慢地加热至 20 ℃ 所需的热量.

解 (a) 由题给空气密度可以算得 27 m^3 空气的质量 m_1 为

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

定容比热容可由所给定压比热容算出

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

维持体积不变, 将空气由 0 ℃ 加热至 20 ℃ 所需热量 Q_v 为

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

(b) 维持压强不变, 将空气由 0 ℃ 加热至 20 ℃ 所需热量 Q_p 为

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

(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

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

将所给数据代入, 得

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

1-11 (原 1.10 题)

抽成真空的小匣带有活门, 打开活门让气体冲入. 当压强达到外界压强 p_0 时将活门关上. 试证明: 小匣内的空气在没有与外界交换热量之前, 它的内能 U 与原来在大气中的内能 U_0 之差为 $U - U_0 = p_0 V_0$, 其中 V_0 是它原来在大气中的体积. 若气体是理想气体, 求它的温度和体积.

解 将冲入小匣的气体看作系统. 系统冲入小匣后的内能 U 与其原来在大气中的内能 U_0 由式(1.5.3)

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

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

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

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

$$W_2 = 0.$$

因此式(1)可表为

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

如果气体是理想气体, 根据式(1.3.11)和(1.7.10), 有

$$p_0 V_0 = nRT_0, \quad (3)$$

$$U_0 = \frac{nRT_0}{\gamma - 1}, \quad U = \frac{nRT}{\gamma - 1}. \quad (4)$$

式中 n 是系统所含物质的量. 代入式(2)即有

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

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

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

与式(3)比较, 知

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

1-12 (原 1.11 题)

满足 $pV^n = C$ (常量) 的过程称为多方过程, 其中常数 n 称为