

熱物理學問題詳解

C. 基特爾 H. 克羅默
臺大物理系 86 年畢業生班

原著
譯著

JY1/35/118



曉園出版社
世界圖書出版公司

热物理学问题详解

C. 基特尔 H. 克罗默 原著
台大物理系 86 年毕业班 译著

*

晓园出版社出版

世界图书出版公司北京公司重印

北京朝阳门内大街 137 号

北京中西印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经营

*

1994 年 8 月第一版 开本: $850 \times 1156 \frac{1}{32}$

1994 年 8 月第一次印刷 印张: 6.5

印数: 0001 - 600 字数: 15.3 万字

ISBN: 7-5062-1907-7/O · 125

定价: 11.00 元 (W_{9402/8})

世界图书出版公司向台湾晓园出版社购得重印权
限国内发行

序

“熱物理學”是台大物理系三年級的必修課，今年這門課由蔡崇源老師講授。kittel所著的“Thermal Physics”是我們兩本教科書之一，在我們上過一章或數章後都有兩節的習題討論課。經過班上同學的決議，我們認為應該把我們討論的心得記錄下來，提供給物理界的後進和愛好物理者一個參考，並希望物理界的先進能夠給我們指正，本書由四年級班會會長學藝負責召集記錄，並承蒙晚園出版社惠予出版，在此一併申謝。

1986年畢業班謹誌

熱物理學問題詳解

(目 錄)

第二章	熵與溫度	1
第三章	波茲曼分佈與荷姆斯自由能	11
第四章	熱輻射與蒲朗克分佈	23
第五章	化學勢能與吉比斯分佈	43
第六章	理想氣體	59
第七章	費米氣體與波茲氣體	81
第八章	熱與功	101
第九章	吉比斯自由能與化學反應	119
第十章	相 變	131
第十一章	雙元物質	143
第十二章	低溫學	149
第十三章	半導體統計	163
第十四章	動 能	179
第十五章	傳 播	191

第二章 熵與溫度

2.1 熵與溫度 設 $g(U) = CU^{3N/2}$; 其中 C 為常數, N 為粒子數, 試證

(a) $U = \frac{3}{2}N\tau$ (b) $(\partial^2 \sigma / \partial U^2)$ 其值為負

此題所示 $g(U)$ 的形式實際上被用來表示理想氣體的情況。

解 (a) 已知 $g(U) = CU^{3N/2}$

由 (2-21) 式 $\sigma(N, U) \equiv \log g(N, U)$

得 $\sigma = \log CU^{3N/2} = \frac{3}{2}N \log U + \log C$

由 (2-26) 式 $\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N$

得 $\frac{1}{\tau} = \frac{3}{2}N \frac{1}{U}$ 故 $U = \frac{3}{2}N\tau$

(b) $\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial U^2} \right)_N = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{3}{2}N \frac{1}{U} \right)_N = -\frac{3}{2}N \frac{1}{U^2} < 0$

故 $(\partial^2 \sigma / \partial U^2)_N$ 是負的

2.2 順磁性 計算一含有 N 個旋子 (spins) 的系統, 在磁場強度 B , 溫度 τ 時比例磁化量 (fractional magnetization) 平衡時的值。比例磁化量定義為 $M/Nm = 2\langle S \rangle/N$, m 為每個旋子的磁矩。你可將多重數 (multiplicity) $g(N, S)$ 取

2 熱物理學詳解

對數以得熵值，如 (1.35) 式所示：

$$\sigma(s) \simeq \log g(N, 0) - 2s^2/N, \text{ 若 } |s| \ll N$$

〔提示〕先證在這樣的近似下， $\sigma(U) = \sigma_0 - U^2/2 m^2 B^2 N$ ，其中 $\sigma_0 = \log g(N, 0)$ ，其次證明 $1/\tau = -U/m^2 B^2 N$ ，其中 $U = \langle U \rangle$ ，即平均熱能。

解 由 (1-35) 式

$$g(N, s) \cong g(N, 0) \exp(-2s^2/N)$$

$$\begin{aligned} \text{得 } \sigma(N, s) &\equiv \log g(N, s) \\ &\cong \log(N, 0) - 2s^2/N \end{aligned}$$

$$\text{由 (1-47) 式 } U = -2smB = -MB$$

$$\text{得 } s^2 = U^2/4 m^2 B^2$$

代入 $\sigma(N, s)$ 中

$$\begin{aligned} \text{得 } \sigma(U) &= \log(N, 0) - \frac{2}{N} \frac{U^2}{4 m^2 B^2} \\ &= \sigma_0 - U^2/2 m^2 B^2 N \end{aligned}$$

$$\text{故 } \frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N = -U/m^2 B^2 N$$

$$= \frac{2smB}{m^2 B^2 N} = \frac{2s}{mBN}$$

以上 $\frac{1}{\tau}$ 之式，必須在系統達成平衡時才有意義，如此，整個系統的溫度才是定值 τ 。所以上式的 U ，其實是達成平衡時的值， $\langle U \rangle$ ，同理， s 也是表示達成平衡時的值， $\langle s \rangle$ ，因此，上式可寫成

$$\frac{1}{\tau} = - \langle U \rangle / m^2 B^2 N = \frac{2 \langle s \rangle m B}{m^2 B^2 N} = \frac{2 \langle s \rangle}{m B N}$$

故平衡時 $M/Nm = 2 \langle s \rangle / N = mB/\tau$

- 2.3** 量子化諧振子 (a)利用 (1.55) 式的多重數函數及 Stirling 近似式 $\log N! \cong N \log N - N$ ，將 $N-1$ 用 N 代入，求頻率為 ω ， N 個諧振子的系統，其熵值可表為總量子數 n 的函數。(b)以 U 表此系統的總能量 $n\hbar\omega$ ，將熵以 U ， N 的函數形式表出，即 $\sigma(U, N)$ 。證明溫度 τ 時的總能量

$$U = \frac{N\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}。此乃 Planck 的結果，在第四章$$

我們將會用較有力的方法將其導出，而毋須借助多重數函數。

解 由 (1-55) 知 $g(N, n) = \frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!}$

當 N 很大時 $N-1 \cong N$ 故可以用 N 代替 $N-1$ 得

$$g(N, n) = \frac{(N+n)!}{n!N!}$$

$$(a) \sigma(n) = \log g(N, n)$$

$$= \log \frac{(N+n)!}{n!N!}$$

$$= \log(N+n)! - \log n! - \log N!$$

$$= (N+n) \log(N+n) - (N+n)$$

$$- n \log n + n - N \log N + N$$

$$= (N+n) \log(N+n) - n \log n - N \log N$$

(b) $U = n\hbar\omega$ 代入上式得

$$\begin{aligned}
 & \sigma(N, U) \\
 &= (N + U/\hbar\omega) \log(N + U/\hbar\omega) \\
 &\quad - (U/\hbar\omega) \log(U/\hbar\omega) - N \log N \\
 \frac{1}{\tau} &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial n} \right)_N \left(\frac{\partial n}{\partial U} \right) \\
 &= \frac{1}{\hbar\omega} [\log(N + n) + 1 - \log n - 1] \\
 &= \frac{1}{\hbar\omega} \log \frac{N + n}{n} \\
 \log \frac{N + n}{n} &= \frac{\hbar\omega}{\tau} \quad \text{即} \quad \frac{N + n}{n} = \exp(\hbar\omega/\tau) \\
 \text{解得} \quad n [\exp(\hbar\omega/\tau) - 1] &= N \\
 \text{即} \quad (U/\hbar\omega) &= \frac{N}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} \\
 \text{得} \quad U &= \frac{N\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}
 \end{aligned}$$

2.4 “Never”的意義 有人曾經說過*（見課本註）：“六隻猴子坐在打字機前胡亂敲它個幾千年，必然會把大英博物館所有的書都寫出來。”這真是胡說八道，因為他對一個非常、非常龐大的數字作了一個錯誤的結論。我們想問：全世界所有的猴子，在這宇宙的年齡內，能否打出一本特定的書來？

假設有 10^{10} 隻猴子，在宇宙年齡 10^{18} 秒的時間中，從頭到尾坐在打字機前。 10^{10} 大約是現在全世界人口的三倍。我們假設每隻猴子每秒鐘可打 10 個鍵。一台打字機共有 44 個鍵

並且我們讓大寫字母由小寫字母來代替。設若莎士比亞的“哈姆雷特”一書中共有 10^5 個字母，這許多猴子是否能打出一部“哈姆雷特”？

(a)證明將 10^5 個字母以正確的順序（即 Hamlet 的順序）打出來的機率約為以下的數量級： $\left(\frac{1}{44}\right)^{100000} = 10^{-164,345}$ ，已知

$\log_{10} 44 = 1.64345$ 。(b)證明在宇宙的年齡中打出一部“哈姆雷特”的機率的數量級約為 $10^{-164,316}$ 。因此以實際的眼光來看，打出一部“哈姆雷特”的機率根本就是零，一本書如此，更遑論一個圖書館全部的藏書了。

解 (a) 打出每一個正確的字的機率為 $\frac{1}{44}$ ，故連續打出 10^5 個正確

的字的機率為

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{44}\right)^{100000} &= 10^{\log_{10} \left(\frac{1}{44}\right)^{100000}} \\ &= 10^{100000 \times \log_{10} \frac{1}{44}}\end{aligned}$$

將 $\log_{10} 44 = 1.64345$ 代入

$$\text{得 } \left(\frac{1}{44}\right)^{100000} = 10^{-164345}$$

(b) 這些猴子共打出

$$10 \times 10^{18} \times 10 = 10^{29} \text{ 個字}$$

若按照順序，每 10^5 個字一組從 10^{29} 個字中可依序取出

$10^{29} - 10^5 \approx 10^{29}$ 組，請見下圖說明，即可明白

$$\text{又 } N_1 \simeq N_2 = 10^{22}$$

$$\text{故 } -2\delta^2/N_1 = -2, -2\delta^2/N_2 = -2$$

$$\text{得 } g_1 g_2 / (g_1 g_2)_{\max} = \exp(-4) = 10^{-1.74}$$

$$(b) \text{根據 } N_1 \simeq N_2 = 10^{22}$$

(2-17) 式可寫為

$$g_1 g_2 = (g_1 g_2)_{\max} \exp(-4\delta^2/10^{22})$$

$$s = 10^{20} \text{ 故 } s_1 \text{ 的範圍為 } 0 \text{ 至 } 10^{20}$$

$$\text{由 (2-14) 式 } \frac{\hat{s}_1}{N_1} = \frac{s}{N} = \frac{s}{N_1 + N_2}$$

$$\text{得 } \hat{s}_1 = N_1 s / N = s/2 = 5 \times 10^{19}$$

$$\text{由 } s_1 = \hat{s}_1 + \delta \text{ 知}$$

$$s_1 = 0 \text{ 時 } \delta = -5 \times 10^{19}$$

$$s_1 = 10^{20} \text{ 時 } \delta = 5 \times 10^{19}$$

$$\text{故 } \delta \text{ 的範圍為 } -5 \times 10^{19} \text{ 至 } 5 \times 10^{19}$$

$$\sum_{s_1} g_1 g_2 = \sum_{\delta} (g_1 g_2)_{\max} \exp(-4\delta^2/10^{22})$$

$$\cong (g_1 g_2)_{\max} \int_{-5 \times 10^{19}}^{5 \times 10^{19}} \exp(-4\delta^2/10^{22}) d\delta$$

$$\text{令 } x = 2\delta/10^{11} \text{ 代入}$$

$$\text{得 } \sum_{s_1} g_1 g_2 = 5 \times 10^{10} (g_1 g_2)_{\max} \int_{-10^9}^{10^9} e^{-x^2} dx$$

$$\cong 5 \times 10^{10} (g_1 g_2)_{\max} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx$$

$$= 5 \times 10^{10} \sqrt{\pi} (g_1 g_2)_{\max}$$

$$\text{所以 } (g_1 g_2)_{\max} \text{ 乘上 } 5 \times 10^{10} \sqrt{\pi} \text{ 之後即可等於 } \sum_{s_1} g_1 g_2$$

$$(c) \sigma = \log(\sum_{s_1} g_1 g_2)$$

$$= \log (g_1 g_2)_{\max} + \log (5 \sqrt{\pi} \times 10^{10})$$

若忽略 factor $5 \sqrt{\pi} \times 10^{10}$ 則

$$\sigma = \log (g_1 g_2)_{\max}$$

由 (1-35), (1-36) 式

$$g(N, s) = (2/\pi N)^{1/2} 2^N \exp(-2s^2/N)$$

$$\begin{aligned} \text{得 } (g_1 g_2)_{\max} &= (2/\pi N_1)^{1/2} 2^N \exp(-2\hat{s}_1^2/N_1) \\ &\quad \cdot (2/\pi N_2)^{1/2} 2^N \exp(-2\hat{s}_2^2/N_2) \end{aligned}$$

由 (2-14) 式 $\hat{s}_1/N_1 = \hat{s}_2/N_2$

因爲 $N_1 = N_2$ 所以 $\hat{s}_1 = \hat{s}_2 = 5 \times 10^{10}$

$$\begin{aligned} \text{故 } (g_1 g_2)_{\max} &= (2/\pi \times 10^{22}) 2^{2 \times 10^{12}} \\ &\quad \cdot \exp[-4 \times (5 \times 10^{10})^2 / 10^{22}] \end{aligned}$$

故忽略 $5 \sqrt{\pi} \times 10^{10}$, entropy σ 產生的誤差分率爲

$$\begin{aligned} &\frac{\log(5 \sqrt{\pi} \times 10^{10})}{\log(g_1 g_2)_{\max} + \log(5 \sqrt{\pi} \times 10^{10})} \\ &\approx \frac{\log(5 \sqrt{\pi} \times 10^{10})}{\log(g_1 g_2)_{\max}} \approx \frac{1}{6 \times 10^{20}} \end{aligned}$$

可知誤差很小

2.6 總偏差 近似地估計在導出 (17) 式的例題中, 與平衡態的百分偏差 δ/N_1 爲 10^{-10} 或更大的機率。取 $N_1 = N_2 = 10^{20}$ 。利用漸近線展開式 (asymptotic expansion) 來寫這總誤差函數將會比較方便。當 $x \gg 1$,

$$2x \exp(x^2) \int_x^\infty \exp(-t^2) dt \approx 1 + \text{較小的項}$$

解 $\delta/N_1 = 10^{-10}$, $N_1 = N_2 = 10^{20}$ 故 $\delta = 10^{10}$

欲計算 $\delta \geq 10^{10}$ 的機率，可計算 $\delta \geq 10^{10}$ 的 multiplicity 對全部的 multiplicity 的比值

利用 (2-17) 式

$$g_1 g_2 = (g_1 g_2)_{\max} \exp \left(-\frac{2\delta^2}{N_1} - \frac{2\delta^2}{N_2} \right)$$

將 $N_1 = N_2 = 10^{20}$ 代入

$$\text{得 } g_1 g_2 = (g_1 g_2)_{\max} \exp \left(-4\delta^2/10^{20} \right)$$

偏離的機率為

$$2 \times \int_{10^{10}}^{\infty} (g_1 g_2)_{\max} \exp \left(-4\delta^2/10^{20} \right) d\delta$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (g_1 g_2)_{\max} \exp \left(-4\delta^2/10^{20} \right) d\delta$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2 \times \frac{10^{10}}{2} \int_2^{\infty} e^{-t^2} dt}{\frac{10^{10}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} dt} \quad \text{令 } t = 2\delta/10^{10} \text{ 代入} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_2^{\infty} e^{-t^2} dt \end{aligned}$$

$$\text{利用 } 2x \exp(-x^2) \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt \approx 1$$

將 $x = 2$ 代入得

$$\int_2^{\infty} \exp(-t^2) dt \approx \frac{1}{2 \times 2 \times \exp(-2^2)}$$

$$= \frac{1}{4} e^{-4}$$

故偏離的機率為

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \frac{1}{4} e^{-4} = 5 \times 10^{-3}$$

第三章 波滋曼分佈與荷姆斯自由能

- 3.1 兩態系統的自由能 (a)試以 τ 的函數表出一兩態系統的自由能，此兩態分別為能量為 0 及能量為 ϵ 的能態 (b)以此自由能，表出此系統的能量及熵。此熵值函數圖形繪於圖 3.11。

解 (a) $F = -\tau \log z$, $z = 1 + e^{-\epsilon/\tau}$

$$\therefore F = -\tau \log (1 + e^{-\epsilon/\tau})$$

$$(b) \sigma = - \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_v = \log (1 + e^{-\epsilon/\tau}) + \frac{\frac{\epsilon}{\tau}}{1 + e^{\epsilon/\tau}}$$

$$U = \tau^2 \left(\frac{\partial \log z}{\partial \tau} \right) = \frac{\epsilon}{1 + e^{\epsilon/\tau}}$$

- 3.2 磁極化係數 (a)對於我們所提出的磁矩的模型系統，利用切割函數 (Partition function)，試導出磁化量 M 及極化係數 $\chi \equiv dM/dB$ 的精確表示式，以溫度及磁場強度的函數表之。導出的結果 $M = nm \tanh (mB/\tau)$ ，與 (46) 式相同。其中 n 為粒子數密度。此結果繪於圖 3.12 (b) 導出自由能，並表出此結果僅為 τ 及參數 x 的函數， $x \equiv M/nm$ (c)證明磁化係數在 $mB \ll \tau$ 的極限情況下為 $\chi = nm^2/\tau$ 。

解 (a) $\therefore Z_1 = e^{\frac{mB}{\tau}} + e^{\frac{-mB}{\tau}} = 2 \cosh \frac{mB}{\tau}$

$$\text{又 } M = \frac{m}{V} \cdot 2 \langle s \rangle$$

$$\langle U \rangle = -2 \langle s \rangle m B \Rightarrow 2 \langle s \rangle m = \frac{-\langle U \rangle}{B}$$

$$\therefore M = \frac{-\langle U \rangle}{BV} = \frac{-1}{BV} \tau^2 \frac{\partial \log Z}{\partial \tau}, \quad Z = Z_1^N$$

$$= \frac{-N}{BV} \tau^2 \left(\frac{1}{Z_1} \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \left(2 \cosh \frac{mB}{\tau} \right) \right) \right)$$

$$= nm \tanh \frac{mB}{\tau} \quad \text{其中 } n = \frac{N}{V}$$

$$\therefore \chi = \frac{dM}{dB} = \frac{nm^2}{\tau} \sec^2 h \frac{mB}{\tau} \sim \frac{nm^2}{\tau} \quad \text{if } mB \ll \tau$$

$$(b) F = -\tau \log Z = -\tau N \log Z_1$$

$$= -\tau N \log \left(2 \cosh \frac{mB}{\tau} \right)$$

$$\text{set } x = \frac{M}{nm} = \tanh h \frac{mB}{\tau} \quad \text{則 } \cosh \frac{mB}{\tau} = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$$

$$\therefore F = 2N \log \left(2 \sqrt{1-x^2} \right)$$

3.3 諧振子的自由能 一個一維空間的諧振子具有無窮多個能量差相同的能階，其能量以 $\varepsilon_s = s\hbar\omega$ 表之， s 為 0 或正整數， ω 為此振子的古典頻率。我們將能量的零點就定在 $s = 0$ 的能階上。(a)證明諧振子的自由能為 $F = \tau \log [1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)]$ ，注意 $\tau \gg \hbar\omega$ 時，我們可將對數展開得到 $F \simeq \tau \log$