第 13 章　相倚子系统的统计热力学

习 题 解 答

1. 对于正则系综，如按系统的能级编号，有

系统能级编号	1	2	3	$\cdots$	l	$\cdots$
系统能级	E_1	E_2	E_3	$\cdots$	E_l	$\cdots$
简并度	g_1	g_2	g_3	$\cdots$	g_l	$\cdots$
标本系统数	$\overline{N}_1$	$\overline{N}_2$	$\overline{N}_3$	$\cdots$	$\overline{N}_l$	$\cdots$

试导出正则分布和相应正则配分函数的表达式。它们与式(13–15)和式(13-16)是什么关系。

解：任意分布的超级微观状态数为

$$\omega = \overline{N}!\prod_i \left(\frac{g_l^{\overline{N}_l}}{\overline{N}_l!}\right)$$

取对数，在极值时

$$\delta \ln \omega = \sum_l \ln\left(\frac{g_l}{\overline{N}_l}\right)\delta \overline{N}_l = 0$$

还受到标本系统总数守恒和系综能量守恒的限制，即

$$\overline{N} = \sum_l \overline{N}_l \text{，} \quad \delta\overline{N} = \sum_l \delta\overline{N}_l = 0$$

$$E_{\mathrm{t}} = \sum_l \overline{N}_l E_l \text{，} \quad \delta E_{\mathrm{t}} = \sum_l E_l \delta\overline{N}_l = 0$$

按求条件极值的拉格朗日乘数法，得

$$\sum_l \left[\ln\left(\frac{g_l}{\overline{N}_l}\right) + \alpha + \beta E_l\right]\delta\overline{N}_l = 0$$

$$\overline{N}_l = g_l \mathrm{e}^{\alpha} \mathrm{e}^{\beta E_l}$$

由 $\overline{N} = \sum_l \overline{N}_l$，可得

$$\mathrm{e}^{\alpha} = \frac{\overline{N}}{\sum_l g_l \mathrm{e}^{\beta E_l}}$$

则正则分布公式

$$P_l = \frac{\overline{N}_l}{\overline{N}} = \frac{g_l \mathrm{e}^{\beta E_l}}{\sum_l g_l \mathrm{e}^{\beta E_l}} = \frac{g_l \mathrm{e}^{\beta E_l}}{Z}$$

其中 $Z = \sum_l g_l \mathrm{e}^{\beta E_l}$ 为正则配分函数。导出的正则分布公式给出的是标本系统处于能级 l 时的概率，式(13–15)给出的是标本系统处于微观状态 j 时的概率。因此 $P_l = g_l P_j$，j 是 l 能级上的某一微观状态。导出的正则配分函数则与式(13–16)数值相等，只是求和由对所有微观状态进行变为对所有能级进行。

2. 对于正则系综，如按系统的能级编号，导出热力学能与正则配分函数的关系，它与式(13–19)是什么关系。

解：　$$U = E = \langle E \rangle = \sum_l E_l P_l = \sum_l E_l \frac{g_l \mathrm{e}^{\beta E_l}}{Z} = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V,N}$$

是以所有能级的能量与标本系统处在相应能级上概率之积的总和，而不是如式(13–19)以所有微观状态的能量与标本系统处在相应微观状态的概率之积的总和，来求取标本系统热力学能的系综平均值，解得的 $\langle E \rangle$ 是相等的。

3. 试由正则系综计算压力、热力学能和熵的式(13–30)、式(13-31)和式(13-29)出发，导出计算焓、亥姆霍兹函数、吉布斯函数和化学势的式(13–32)、式(13-33)、式(13-34)和式(13-35)。

解：由式（13–30），　$p = kT\left(\dfrac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}$

式　(13–31)，　$U = kT^2\left(\dfrac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$

根据 $H = U + pV$，可得

$$H = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} + VkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{13–32}$$

由式（13–29），　$S = kT\left(\dfrac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} + k\ln Z$

根据 $A = U - TS$，可得

$$\begin{aligned} A &= kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} - T\left[kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} + k\ln Z\right] \\ &= -kT\ln Z \end{aligned} \tag{13–33}$$

根据 $G = A + pV$，可得

$$G = -kT\ln Z + VkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{13–34}$$

根据 $\mu = \left(\dfrac{\partial A}{\partial n}\right)_{T,V}$，可得

$$\mu = \left[\frac{\partial A}{\partial (N/L)}\right]_{T,V} = -LkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{13–35}$$

4. 试由热力学函数与正则配分函数的关系导出独立子系统的热力学能、熵和 pVT 关系的表达式。

解：独立的定域子系统，$Z = q^N$

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\begin{aligned} S &= kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} + k\ln Z \\ &= NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + Nk\ln q \end{aligned}$$

独立的离域子系统，　$Z = \dfrac{q^N}{N!}$

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\begin{aligned} S &= kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} + k\ln Z \\ &= NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + Nk\ln q - k\ln N! \\ &\approx NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + Nk\ln q - k(N\ln N - N) \\ &= NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + Nk\ln\frac{q}{N} + Nk \end{aligned}$$

5．对于正则系综，熵与概率有以下关系式 $S = -k\sum_j P_j \ln P_j$ ，试证明之。[提示：利用式(13–17) $E = \sum_j E_j P_j$ ，并参考独立子系统

$S = k\ln\Omega$ 的推导。]

证：由 $E = \sum_j E_j P_j$

$$\begin{aligned} \mathrm{d}E &= \sum_j E_j \mathrm{d}P_j + \sum_j P_j \mathrm{d}E_j \\ &= \sum_j E_j \mathrm{d}P_j + \sum_j P_j \left(-p_j \mathrm{d}V\right) \\ &= \sum_j E_j \mathrm{d}P_j - \sum_j P_j p_j \mathrm{d}V \\ &= \sum_j E_j \mathrm{d}P_j - p\mathrm{d}V \end{aligned}$$

与热力学基本公式 $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ 比较，得

$$T\mathrm{d}S = \sum_j E_j \mathrm{d}P_j$$

由 $P_j = \dfrac{\mathrm{e}^{-E_j/kT}}{Z}$，得

$$E_j = -kT\left(\ln P_j + \ln Z\right)$$

则

$$T\mathrm{d}S = \sum_j -kT\left(\ln P_j + \ln Z\right)\mathrm{d}P_j$$

$$\mathrm{d}S = -k\sum_j \left(\ln P_j + \ln Z\right)\mathrm{d}P_j$$

由于 $\sum_j P_j = 1$，$\sum_j \mathrm{d}P_j = 0$

$$\mathrm{d}S = -k\sum_j \ln P_j \mathrm{d}P_j$$

$\because$

$$\mathrm{d}\left(\sum_j P_j \ln P_j\right) = \sum_j \ln P_j \mathrm{d}P_j + \sum_j P_j \mathrm{d}\ln P_j$$

$$= \sum_j \ln P_j \mathrm{d}P_j$$

$$\mathrm{d}S = -k\,\mathrm{d}\left(\sum_j P_j \ln P_j\right)$$

$$S = -k\sum_j P_j \ln P_j + C$$

令 $P_j = 1$ 时，　　$S = 0$

则　　$C = 0$

∴　　$S = -k\sum_j P_j \ln P_j$

6. 试计算1 mol N_2在 25℃时能量涨落的方差。设$C_{p,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = R$可近似使用，已知$C_{p,\text{m}} = 29.12\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解：
$$\begin{aligned}C_{V,\text{m}} &= C_{p,\text{m}} - R\\ &= (29.12 - 8.3145)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= 20.81\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sigma_E^2 &= \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = nkT^2C_{V,\text{m}}\\ &= (1\times13.81\times10^{-24}\times298.2^2\times20.81)\ \text{J}^2\\ &= 2.56\times10^{-17}\ \text{J}^2\end{aligned}$$

7. 试计算 2 mol $n-C_4H_{10}$ 在 400 K 时能量涨落的方差。设$C_{p,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = R$可近似使用，已知$C_{p,\text{m}} = 123.85\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解：
$$\begin{aligned}C_{V,\text{m}} &= C_{p,\text{m}} - R\\ &= (123.85 - 8.3145)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= 115.54\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sigma_E^2 &= \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = nkT^2C_{V,\text{m}}\\ &= (2\times13.81\times10^{-24}\times400^2\times115.54)\ \text{J}^2\\ &= 5.11\times10^{-16}\ \text{J}^2\end{aligned}$$

8. 试由式(13–76)$(p + a/V_\text{m}^2) = RT(1 + b/V_\text{m})/V_\text{m}$证明，范德华方程

的 b 随气体密度增大而减小。[提示：设范德华方程中的 b 为 b'，则有 $b'=b/(1+b/V_{\mathrm{m}})$，若 b 是常数，则 b' 随 V_{m} 减小而减小。]

证：范德华方程

$$\left(p+\frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}\right)=\frac{RT}{V_{\mathrm{m}}-b}$$

将范德华方程中的 b 用 b' 表示，比较式(13–76)

$$\left(p+\frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}\right)=\frac{RT}{V_{\mathrm{m}}}\left(1+\frac{b}{V_{\mathrm{m}}}\right)$$

可得

$$\frac{1}{V_{\mathrm{m}}-b'}=\frac{1}{V_{\mathrm{m}}}\left(1+\frac{b}{V_{\mathrm{m}}}\right)$$

$$V_{\mathrm{m}}-b'=\frac{V_{\mathrm{m}}}{1+b/V_{\mathrm{m}}}$$

$$b'=V_{\mathrm{m}}-\frac{V_{\mathrm{m}}}{1+b/V_{\mathrm{m}}}=\frac{b}{1+b/V_{\mathrm{m}}}=\frac{b}{1+b\rho/M}$$

若 b 为常数，则 b' 随气体密度增大而减小。