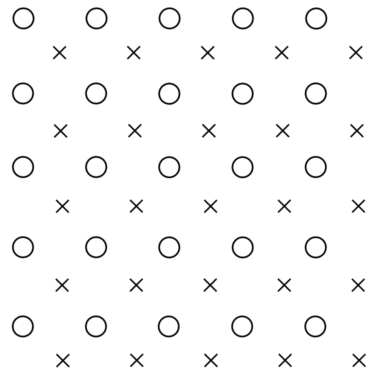
7.1 对于非相对论粒子，$\varepsilon=\dfrac{p^2}{2m}=\dfrac{h^2}{2mL^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$，$n_x,n_y,n_z=0,\pm1,\pm2,\ldots$．试根据公式 $p=-\sum_l a_l\dfrac{\partial\varepsilon_l}{\partial V}$ 证明 $p=\dfrac{2}{3}\dfrac{U}{V}$．

解：

由 $L=V^{1/3}$ 可得 $\dfrac{\partial\varepsilon}{\partial V}=-\dfrac{2}{3}\left[\dfrac{h^2}{2mV^{5/3}}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)\right]=-\dfrac{2}{3}\dfrac{\varepsilon}{V}$．将以上关系代入压强公式，则有 $p=-\sum_l a_l\dfrac{\partial\varepsilon_l}{\partial V}=\dfrac{2}{3V}\sum_l a_l\varepsilon_l=\dfrac{2U}{3V}$．

7.6 晶体含有 N 个原子．原子在晶体中的位置如图中○所示．当原子离开正常位置而占据图中×位置时，晶体中就出现缺位和填隙原子．晶体的这种缺陷称为弗伦克尔缺陷．



(1) 假设正常位置和填隙位置数都是 N，试证明由于在晶体中形成 n 个缺位和填隙原子而具有的熵为 $S=2k\ln\dfrac{N!}{n!(N-n)!}$．

(2) 设原子在填隙位置和正常位置的能量差为 u．试由自由能 $F=nu-TS$ 为极小证明，温度为 T 时，缺位和填隙原子数为 $n\approx N\mathrm{e}^{-\frac{u}{2kT}}$（设 $n\ll N$）．

解：

(1) n 个原子占据填隙位置而其余占据正常位置这一分布对应的微观状态数即从 N 个填隙位置中选取 n 个容纳填隙原子，且从 N 个正常位置中选取 $N-n$ 个容纳其余原子的方式数，故 $\Omega=\mathrm{C}_N^n\mathrm{C}_N^{N-n}=\left[\dfrac{N!}{n!(N-n)!}\right]^2$，

$$S=k\ln\Omega=2k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

(2) $F=nu-2kT\ln\dfrac{N!}{n!(N-n)!}\approx nu+2kT\left[n\ln n+(N-n)\ln(N-n)-N\ln N\right]$．

由 $\dfrac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}n}=u+2kT\ln\dfrac{n}{N-n}=0$ 得 $n=(N-n)\mathrm{e}^{-\frac{u}{2kT}}\approx N\mathrm{e}^{-\frac{u}{2kT}}$（$n\ll N$）．

7.10 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．试写出在二维理想气体中分子的速度分布和速率分布，并求平均速率 $\bar{v}$、最概然速率 v_{m} 和方均根速率 v_{s}．

解：

由麦克斯韦分布对分子坐标积分后，得到动量在 $\boldsymbol{p}$ 附近 $\mathrm{d}\boldsymbol{p}$ 范围内的分子数 $N\dfrac{\mathrm{e}^{-\frac{p_x^2+p_y^2}{2mkT}}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y}{\iint \mathrm{e}^{-\frac{p_x^2+p_y^2}{2mkT}}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y}=N\left(\dfrac{1}{2\pi mkT}\right)\mathrm{e}^{-\frac{p_x^2+p_y^2}{2mkT}}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y$．因此，速度在 $\boldsymbol{v}$ 附近 $\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ 范围内的分子数为 $N\left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)\mathrm{e}^{-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2\right)}{2kT}}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y$．

利用速度空间的极坐标，以上速度分布可表示为 $N\left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}v\mathrm{d}v\mathrm{d}\theta$．对速度方向 θ 积分，得到速率分布 $2\pi N\left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}v\mathrm{d}v$．

平均速率为 $\bar{v}=\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}v\left[2\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}v\right]\mathrm{d}v=\sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}$（计算过程参见教材附录C）．最概然速率满足条件 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\left[2\pi\left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}v\right]=0$，所以 $v_{\mathrm{m}}=\sqrt{\dfrac{kT}{m}}$．由于 $\overline{v^2}=\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}v^2\left[2\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}v\right]\mathrm{d}v=\frac{2kT}{m}$，$v_{\mathrm{s}}=\sqrt{\dfrac{2kT}{m}}$．

7.17 气柱高度为 H，截面为 S，处在重力场中．试证明此气柱的内能和热容量为 $U=U_0+NkT-\dfrac{NmgH}{\mathrm{e}^{\frac{mgH}{kT}}-1}$ 和 $C_V=C_{V0}+Nk-\dfrac{N\left(mgH\right)^2\mathrm{e}^{\frac{mgH}{kT}}}{kT^2\left(\mathrm{e}^{\frac{mgH}{kT}}-1\right)^2}$，其中 U_0 和 C_{V0} 分别为无外场情形的内能和热容量．

解：

配分函数 $Z=\dfrac{1}{h_0^3}\displaystyle\iiint \mathrm{e}^{-\frac{\beta\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)}{2m}}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z\iint\mathrm{d}x\mathrm{d}y\int_0^H\mathrm{e}^{-\beta mgz}\mathrm{d}z=\frac{1-\mathrm{e}^{-\beta mgH}}{\beta mgH}Z_0$，这里 $Z_0=\dfrac{SH}{h_0^3}\left(\dfrac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}$ 为无外场时的配分函数．

内能 $U=-N\dfrac{\partial\ln Z}{\partial\beta}=U_0+N\left(\dfrac{1}{\beta}-\dfrac{mgH}{\mathrm{e}^{\beta mgH}-1}\right)=U_0+NkT-\dfrac{NmgH}{\mathrm{e}^{\frac{mgH}{kT}}-1}$．

热容量$C_V=\dfrac{\partial U}{\partial T}=C_{V0}+Nk-\dfrac{N\left(mgH\right)^2 \mathrm{e}^{\frac{mgH}{kT}}}{kT^2\left(\mathrm{e}^{\frac{mgH}{kT}}-1\right)^2}$.

7.18 试求双原子分子理想气体的振动熵.

解：

振动配分函数为$Z_\mathrm{v}=\sum\limits_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta\hbar\omega}=\dfrac{\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}$. 全同粒子不可分辨性只影响平动熵，所以$S_\mathrm{v}=Nk\left(\ln Z_\mathrm{v}-\beta\dfrac{\partial\ln Z_\mathrm{v}}{\partial\beta}\right)=Nk\left[\dfrac{\hbar\omega/kT}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1}-\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/kT}\right)\right]$. 引入振动特征温度$\theta_\mathrm{v}=\dfrac{\hbar\omega}{k}$，振动熵可表为$S_\mathrm{v}=Nk\left[\dfrac{\theta_\mathrm{v}/T}{\mathrm{e}^{\theta_\mathrm{v}/T}-1}-\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\theta_\mathrm{v}/T}\right)\right]$，且满足广延量要求.

7.19 对于双原子分子，常温下kT远大于转动的能级间距. 试求双原子分子理想气体的转动熵.

解：

由题设，常温下转动能级准连续，所以对能级的求和可以用积分代替. 转动配分函数为$Z_\mathrm{r}=\sum\limits_{l=0}^{\infty}\left(2l+1\right)\mathrm{e}^{-\frac{l(l+1)\beta\hbar^2}{2I}}\approx\int_0^{\infty}\left(2l+1\right)\mathrm{e}^{-\frac{l(l+1)\beta\hbar^2}{2I}}\mathrm{d}l=\dfrac{2I}{\beta\hbar^2}$. 转动熵$S_\mathrm{r}=Nk\left(\ln Z_\mathrm{r}-\beta\dfrac{\partial\ln Z_\mathrm{r}}{\partial\beta}\right)=Nk\left[1+\ln\left(\dfrac{2IkT}{\hbar^2}\right)\right]$. 引入转动特征温度$\theta_\mathrm{r}=\dfrac{\hbar^2}{2Ik}$，则有$S_\mathrm{r}=Nk\left[1+\ln\dfrac{T}{\theta_\mathrm{r}}\right]$，且为广延量.

7.22 以n表晶体中磁性原子的密度. 设原子的总角动量量子数为1. 在外磁场B下，原子磁矩可以有三个不同的取向，即平行、垂直和反平行于外磁场. 假设磁矩之间的相互作用可以忽略. 试求在温度为T时晶体的磁化强度M及其在弱磁场高温极限和强场低温极限下的近似值.

解：

设原子磁矩在磁场方向的分量为$-m\mu$，其中$m=-1,0,1$分别表示与外磁场平行、垂直、反平行三种状态，相应的磁矩取向能级为$m\mu B$.

对此定域子系统利用玻耳兹曼分布，得到各状态上的原子数

$$a_m = N\frac{\mathrm{e}^{-m\beta\mu B}}{\sum\limits_{m=-1}^{1}\mathrm{e}^{-m\beta\mu B}}. \tag{7.1}$$

系统在磁场方向的总磁矩分量

$$M=\sum_{m=-1}^{1}a_m\left(-m\mu\right)=N\frac{\sum\limits_{m=-1}^{1}\left(-m\mu\right)\mathrm{e}^{-m\beta\mu B}}{\sum\limits_{m=-1}^{1}\mathrm{e}^{-m\beta\mu B}}=N\mu\frac{\mathrm{e}^{\beta\mu B}-\mathrm{e}^{-\beta\mu B}}{\mathrm{e}^{\beta\mu B}+1+\mathrm{e}^{-\beta\mu B}}. \tag{7.2}$$

磁化强度$\mathcal{M}=\dfrac{M}{V}=n\mu\dfrac{2\sinh\left(\mu B/kT\right)}{1+2\cosh\left(\mu B/kT\right)}$.

在弱场高温极限$\dfrac{\mu B}{kT}\ll 1$下， $\sinh\left(\dfrac{\mu B}{kT}\right)\approx\dfrac{\mu B}{kT}$， $\cosh\left(\dfrac{\mu B}{kT}\right)\approx 1$，所以上式$\mathcal{M}=n\dfrac{2\mu^2}{3kT}B$ ；在强场低温极限$\dfrac{\mu B}{kT}\gg 1$下， $\sinh\left(\dfrac{\mu B}{kT}\right)\gg 1$， $\cosh\left(\dfrac{\mu B}{kT}\right)\gg 1$，且$\tanh\left(\dfrac{\mu B}{kT}\right)\approx 1$，得到$\mathcal{M}=n\mu$.

7.24 气体分子具有固有的电偶极矩d_0，在电场$\mathcal{E}$下转动能量的经典表示式为$\varepsilon_{\mathrm{r}}=\dfrac{1}{2I}\left(p_\theta^2+\dfrac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)-d_0\mathcal{E}\cos\theta$. 试证明在高温（$\beta d_0\mathcal{E}\ll 1$）极限下，单位体积的电偶极矩（电极化强度）为$\mathcal{P}=\dfrac{nd_0^2}{3kT}\mathcal{E}$，其中$n$为分子密度.

解：

根据经典玻耳兹曼分布得，气体全部N个分子中，状态处于μ空间中相点$\left(p_\theta,p_\varphi,\theta,\varphi\right)$附近体积元$\mathrm{d}p_\theta\mathrm{d}p_\varphi\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$内的粒子数为$N\dfrac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{r}}}\mathrm{d}p_\theta\mathrm{d}p_\varphi\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi}{\iiiint\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{r}}}\mathrm{d}p_\theta\mathrm{d}p_\varphi\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi}$.

则分子与电场夹角在θ附近$\mathrm{d}\theta$范围内的分子数为

$$N\frac{\left(\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\beta p_\theta^2}{2I}}\mathrm{d}p_\theta\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\beta p_\varphi^2}{2I\sin^2\theta}}\mathrm{d}p_\varphi\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\right)\mathrm{e}^{\beta d_0\mathcal{E}\cos\theta}\mathrm{d}\theta}{\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\beta p_\theta^2}{2I}}\mathrm{d}p_\theta\int_0^{\pi}\left(\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\beta p_\varphi^2}{2I\sin^2\theta}}\mathrm{d}p_\varphi\right)\mathrm{e}^{\beta d_0\mathcal{E}\cos\theta}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi}=\frac{N\beta d_0\mathcal{E}\sin\theta\mathrm{e}^{\beta d_0\mathcal{E}\cos\theta}\mathrm{d}\theta}{2\sinh\left(\beta d_0\mathcal{E}\right)},$$

这些分子沿电场方向的总电偶极矩分量为$\dfrac{N\beta d_0\mathcal{E}\sin\theta\mathrm{e}^{\beta d_0\mathcal{E}\cos\theta}\mathrm{d}\theta}{2\sinh\left(\beta d_0\mathcal{E}\right)}d_0\cos\theta$

（垂直于电场方向的分量互相抵消，因为分子关于φ的分布是均匀的）.

上式对θ积分且除以体积V，得到单位体积的电偶极矩（电极化强度）为

$P=\dfrac{N\beta d_0^2 E}{2V\sinh\left(\beta d_0 E\right)}\int_0^{\pi}\cos\theta\sin\theta\,\mathrm{e}^{\beta d_0 E\cos\theta}\mathrm{d}\theta=nd_0\left[\coth\left(\beta d_0 E\right)-\dfrac{1}{\beta d_0 E}\right]$． 在高温（$\beta d_0 E\ll 1$）极限下，$\beta d_0 E\coth\left(\beta d_0 E\right)\approx 1+\dfrac{1}{3}\left(\beta d_0 E\right)^2$，代入上式得

$P=\dfrac{nd_0^2}{3kT}E$ ．