

第4章 气体

学习目标与要求

1. 掌握正则系综研究理想气体宏观性质的方法。
2. 了解能均分定理及其适用条件。
3. 熟悉关于气体热容量的统计理论。
4. 了解分析非理性气体宏观性质的思路和方法。

在本书的前3章中，我们已经学习了平衡态热力学的基本规律以及通过统计系综来获得宏观状态函数和过程参量的基本理论体系。从本章起，我们将针对不同类型的宏观物质来具体地研究宏观物性和宏观效应。在这个过程中我们会进一步深入地理解前几章中学习到的相对抽象的理论体系。

在本章中，我们将介绍关于气体宏观性质的统计理论。

§ 4.1 理想气体的经典理论

理想气体是对实际气体的一种抽象，其含义是微观粒子（也称气体分子）间相互作用可忽略的宏观系统。在实际的气体中，分子间相互作用无法忽略，否则就不能通过演化达到平衡态。但是当气体足够稀薄（含义为气体分子间的平均距离相比于相互作用的有效力程足够大）时，实际气体将可被当作理想气体来处理。

在传统的热力学中，理想气体有不基于微观解释的定义。它被定义为同时满足以下3个实验定律的气体：

- (1) 阿弗加德罗定律^①：在相同的温度和压强下，相等体积内理想气体的分子数相等；
- (2) 波义耳定律^②：在给定的温度下，定量理想气体的压强与体积之积为常数；

^①阿弗加德罗（Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro，1776—1856），意大利物理学家。其最著名工作就是阿弗加德罗定律。

^②波义耳（Robert William Boyle，1627-01-25—1691-12-31），英国—爱尔兰哲学家、物理学

(3) 焦耳定律：定量理想气体的内能只依赖于温度而与其体积无关。

当建立了统计力学之后，通过系综统计进行分析，结果发现满足上述经典实验定律的理想气体与分子间相互作用可以忽略的气体没有差别，因此我们将以后者作为理想气体的唯一定义。

4.1.1 单原子分子理想气体的经典系综理论

虽然理想气体中分子间的相互作用可以被忽略，但是气体分子的内部结构却不能被简单地忽略。依气体分子的结构，可以将理想气体划分为单原子分子理想气体、双原子分子理想气体以及多原子分子理想气体等。

需要注意的是，实际气体的分子和原子都是在 3 维空间中的电磁规律支配下形成的。如果物理的空间维度不是 3 维，那么对应的电磁规律将会发生巨大变化，相应的原子和分子结构也会非常不同，甚至其在理论上存在的可能性都有疑问。因此，凡涉及气体的分子或原子结构时，我们将只能考虑 3 维空间中实际存在的物理结构而不允许随意选择空间的维度。有一种情形可以作例外处理，这就是由点粒子构成的单原子分子理想气体。这样的气体不仅存在于理论上，而且在实际物理系统中也有对应。一个简单的例子就是普通的单原子分子理想气体。在室温条件下，原子内部的核外电子基本上保持在最低能量状态不被激发，这时可以将每个原子抽象为简单质点。另一个例子是存在于金属导体中的电子气体。由于电子本身没有更细微的微观结构，因此电子气体也是由点粒子构成的气体。对这样的气体而言，我们可以通过限制整个宏观系统的几何构型来改变空间的有效维数，因此允许我们分析不同维度下这类气体的宏观性质。而对双原子分子及多原子分子气体而言，支撑分子结构本身就已经要求空间的维数必须是 3 维，所以我们也只能处理空间维度 $D = 3$ 的情况。

为了简单，我们首先考虑单原子分子理想气体的经典描述。由于不考虑分子间相互作用以及内部结构所对应的自由度，单原子分子理想气体每个微观态下的总能量就是各原子平动动能的总和。假设气体由 N 个单原子分子构成，并且与外部环境进行物质隔离，即构成封闭系统。这样，在某个确定的微观态下，气体所含的总能量为

$$E(q, p) = \sum_{a=1}^N \frac{1}{2m} \langle \mathbf{p}_a, \mathbf{p}_a \rangle, \quad (4.1)$$

其中的下指标 a 用来标记不同的气体分子。每个分子的平动自由度数就是空间的维数 D ，因此，这一系统的总自由度数为 DN 。正则配分函数为

$$\begin{aligned} Z_{\text{cl}} &= \frac{1}{h^{DN} N!} \int e^{-E(q,p)/k_0 T} [dq][dp] \\ &= \frac{1}{h^{DN} N!} \prod_{a=1}^N \int \exp\left(-\frac{1}{2mk_0 T} \langle \mathbf{p}_a, \mathbf{p}_a \rangle\right) (dq)_a (dp)_a \end{aligned}$$

家和化学家，被认为是现代化学的创始人。

$$\begin{aligned}
&= \frac{V^N}{h^{DN} N!} \prod_{i=1}^{DN} \int \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mk_0T}\right) dp_i \\
&= \frac{V^N}{h^{DN} N!} (2\pi mk_0T)^{DN/2}, \tag{4.2}
\end{aligned}$$

其中, V 表示气体所占据的 D 维空间体积。利用斯特灵公式(1.56)可以得出

$$\log Z_{cl} = N \log \left[\left(\frac{V}{N} \right) \frac{e}{h^D} (2\pi mk_0T)^{D/2} \right]. \tag{4.3}$$

因此, 自由能

$$F = -k_0T \log Z_{cl} = -Nk_0T \log \left[\left(\frac{V}{N} \right) \frac{e}{h^D} (2\pi mk_0T)^{D/2} \right]. \tag{4.4}$$

注意这个结果与式(2.70)所提出的要求完全相符。

已知系统的自由能, 其他热力学状态函数和参量都可以通过计算求得。例如, 封闭理想气体的热物态方程为

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{Nk_0T}{V}, \tag{4.5}$$

该气体的熵为

$$S(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1}{2} DNk_0 + Nk_0 \log \left[\left(\frac{V}{N} \right) \frac{e}{h^D} (2\pi mk_0T)^{D/2} \right], \tag{4.6}$$

而该气体的内能则为

$$E(T, V) = F + TS = \frac{1}{2} DNk_0T, \tag{4.7}$$

等等。注意:

1. 式(4.6)给出的熵正比于分子数 N , 这表明理想气体的熵具有可加性。这个结果强烈地依赖于正则系综的分布函数中含有 $1/N!$ 这个因子, 因为如果没有这个因子, 在熵的计算结果中对数函数内部就会出现一个未按分子数进行平均的体积 V , 这样就会破坏熵的可加性。

2. 式(4.7)给出的内能 $E(T, V)$ 并不依赖于 V , 这是理想气体的主要特征之一。对于实际气体而言, 若气体压强较大, 分子间的平均距离较短, 或者说当气体比较稠密时, 由于分子间相互作用变得较为显著, 上述理想气体模型给出的结果会与实际情况出现偏离。而这种偏离会随着气体压强的降低而逐渐减小, 直至可以忽略的程度。

经典理想气体的内能表达式(4.7)是下面的更为一般的定理的一个特例:

能均分定理

若封闭系的微观态适用经典描述，那么，系统微观态的能量表达式中每个二次型对系统内能的贡献为 $\frac{1}{2}k_0T$ 。

上述定理可以利用正则系综的分布函数以及附录A中给出的高斯积分公式直接证明。从内能出发，还可以进一步求出理想气体的焓以及经典的热容量等参数，结果为

$$H(T, P) = E(T, V) + PV = \left(\frac{D}{2} + 1\right) Nk_0T, \quad (4.8)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V, N} = \frac{D}{2} Nk_0, \quad (4.9)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, N} = \left(\frac{D}{2} + 1\right) Nk_0. \quad (4.10)$$

从上述最后两个关系式还可以得出，

$$C_P - C_V = Nk_0. \quad (4.11)$$

这个结果对所有的经典理想气体均适用，不管气体分子的内部结构如何，也不管空间的维度是多少。

利用热物态方程(4.5)，还可以将 $S(T, V)$ 更改为 T 和 P 的函数，

$$S(T, P) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = \frac{D}{2} Nk_0 + Nk_0 \log \left[\frac{e k_0 T}{P h^D} (2\pi m k_0 T)^{D/2} \right]. \quad (4.12)$$

从(4.5)和(4.12)可以得出，在等温 ($T = \text{const.}$) 及绝热 ($S = \text{const.}$) 条件下，分别有

$$PV = \text{const.}, \quad (4.13)$$

$$PV^\gamma = \text{const.}, \quad (4.14)$$

其中

$$\gamma = \frac{D+1}{D} = \frac{C_P}{C_V}.$$

方程(4.13)和(4.14)分别称为等温及绝热过程方程。从绝热过程方程的形式可以理解为什么 γ 被称为绝热指数。

4.1.2 多原子分子理想气体与气体热容量的经典理论

如前文所述, 当考虑多原子分子气体时, 我们必须保持空间的维数为 $D = 3$, 因为我们所了解的分子结构强烈地依赖于 3 维空间中的电磁场的行为。假设理想气体中每个分子都含有 K 个原子, 每个原子都抽象为简单质点, 那么, 一个 K 原子分子共有 $3K$ 个自由度, N 个气体分子所含的总自由度数为 $3NK$ 。每个分子所具有的 $3K$ 个自由度还可以进一步细分为描写质心运动的平动自由度 l_t 、表征分子空间位形取向的转动自由度 l_r 以及表征分子内原子间距离变化的振动自由度 l_v 。在 3 维空间中, 平动自由度数 $l_t = 3$, 而转动自由度数 l_r 以及振动自由度数 l_v 的数值则取决于分子的几何构型: 对于 $K > 2$ 且分子为非线型分子的情况, 确定一个气体分子的空间取向需要 3 个欧拉角, 因此 $l_r = 3$, 进而 $l_v = 3K - l_t - l_r = 3K - 6$; 对与 $K = 2$ 或者 $K > 2$ 但分子呈直线型结构的情况, 转动自由度数减小为 $l_r = 2$, 相应地振动自由度数增加为 $l_v = 3K - l_t - l_r = 3K - 5$ 。无论哪种情况, 总可以将一个分子所携带的能量表示为

$$\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v,$$

方程右边的 3 项分别表示平动、转动和振动自由度的能量。

由于我们考虑的是理想气体, 每个平动、转动自由度所对应的能量表达式均为典型的二次型 (平动对应质心动量各分量的平方、转动对应角动量各分量的平方), 而每个振动自由度对应的能量表达式中含有两个平方项 (振动自由度的动能和势能各贡献一个平方项)。因此, 利用能均分定理, 多原子分子理想气体的内能可以写为

$$\begin{aligned} E(T, V) &= \frac{1}{2}(l_t + l_r + 2l_v)Nk_0T \\ &= \begin{cases} (3K - 3)Nk_0T & (\text{非线性分子}) \\ \frac{1}{2}(6K - 5)Nk_0T & (\text{线型分子}) \end{cases}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

由此可得多原子分子理想气体的定容热容的经典理论值为

$$C_V = \frac{1}{2}(l_t + l_r + 2l_v)Nk_0 = \begin{cases} (3K - 3)Nk_0 & (\text{非线性分子}) \\ \frac{1}{2}(6K - 5)Nk_0 & (\text{线型分子}) \end{cases}. \quad (4.16)$$

对于最常见的双原子分子理想气体, 上式给出的定容热理论容值为 $C_V = \frac{7}{2}Nk_0$ 。

必须指出的是, 虽然我们利用能均分定理可以在经典描述下轻易地得出理想气体的热容量, 但是所得结果与实验并不吻合。这是因为气体分子的平动、转动及振动自由度在不同的温度下会分别突破经典描述所要求的限制。因此, 一个正确的气体热容量的理论可能至少要包含部分自由度的量子描述。

4.1.3 多原子分子理想气体的经典系综理论

为了写出封闭的多原子分子理想气体系统的正则配分函数, 需要根据上一小节中的讨

论将每个气体分子的 $3K$ 个自由度所对应的广义坐标与广义动量进行分组，即

$$(\mathbf{dq}) = (\mathbf{dq})_t(\mathbf{dq})_r(\mathbf{dq})_v, \quad (4.17)$$

$$(\mathbf{dp}) = (\mathbf{dp})_t(\mathbf{dp})_r(\mathbf{dp})_v, \quad (4.18)$$

其中每部分体积元的上标用来标识该部分体积元分别是与平动 (t)、转动 (r) 或者振动 (v) 自由度相关的。例如, $(\mathbf{dq})_r$ 通常选为描述分子转动的角坐标的积分元, $(\mathbf{dp})_r$ 则选为分子转动的角动量的积分元, 等等。

多原子分子理想气体的经典正则配分函数写为

$$\begin{aligned} Z_{\text{cl}} &= \frac{1}{h^{3NK} N!} \int e^{-\beta E} d\Gamma \\ &= \frac{1}{N!} \prod_{a=1}^N \left[\frac{1}{h^{3K}} \int e^{-(\epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v)/k_0 T} (\mathbf{dq})_a (\mathbf{dp})_a \right] \\ &= \frac{1}{N!} (z_t)^N (z_r)^N (z_v)^N, \end{aligned} \quad (4.19)$$

其中

$$\begin{aligned} z_t &= \frac{1}{h^{\ell_t}} \int e^{-\epsilon_t/k_0 T} (\mathbf{dq})_t (\mathbf{dp})_t, \\ z_r &= \frac{1}{h^{\ell_r}} \int e^{-\epsilon_r/k_0 T} (\mathbf{dq})_r (\mathbf{dp})_r, \\ z_v &= \frac{1}{h^{\ell_v}} \int e^{-\epsilon_v/k_0 T} (\mathbf{dq})_v (\mathbf{dp})_v. \end{aligned}$$

z_t 、 z_r 和 z_v 分别称为单分子平动、转动和振动配分函数。注意在式(4.19)的第二行中, 我们假定了系统中的单个分子是可以分辨的。

考虑到 ϵ_t 是 \mathbf{p}_t 的二次型, ϵ_r 是 \mathbf{p}_r 的二次型, ϵ_v 同时是 $(\mathbf{dp})_v$ 和 $(\mathbf{dq})_v$ 的二次型, 以上几个单分子配分函数都可以约化为高斯积分的形式, 因此有

$$\begin{aligned} z_t &= A_t V T^{\ell_t/2}, \\ z_r &= A_r T^{\ell_r/2}, \\ z_v &= A_v T^{\ell_v}, \end{aligned}$$

其中, A_t 、 A_r 、 A_v 分别与气体分子的质量、转动惯量以及分子键的强度 (它决定分子振动的频率) 有关, 但它们均与气体的体积、温度以及分子数无关。将上述结果代入(4.19), 可得

$$Z_{\text{cl}} = \frac{1}{N!} (z_t)^N (z_r)^N (z_v)^N = \frac{1}{N!} A^N V^N T^{N(\ell_t + \ell_r + 2\ell_v)/2}, \quad (4.20)$$

式中 $A = A_t A_r A_v$ 是一个不依赖于气体的体积、温度以及分子数的常数。

从配分函数(4.20)可以直接写出气体的自由能 F :

$$\begin{aligned} F &= -k_0 T \log Z_{cl} = -k_0 T \log \left[\frac{1}{N!} A^N V^N T^{N(\ell_t + \ell_r + 2\ell_v)/2} \right] \\ &= -Nk_0 T \log \left[\left(\frac{V}{N} \right) e A T^{(\ell_t + \ell_r + 2\ell_v)/2} \right], \end{aligned} \quad (4.21)$$

式中利用了斯特灵公式(1.56)。这个结果也与式(2.70)相符。

气体的热物态方程可以从自由能直接求得:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk_0 T}{V}. \quad (4.22)$$

熵也可以从自由能直接得到:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk_0 \log \left[\left(\frac{V}{N} \right) e A T^{(\ell_t + \ell_r + 2\ell_v)/2} \right] + \frac{1}{2}(\ell_t + \ell_r + 2\ell_v)Nk_0. \quad (4.23)$$

结合(4.20)与(4.23)可以得出内能

$$E = F + TS = \frac{1}{2}(\ell_t + \ell_r + 2\ell_v)Nk_0 T. \quad (4.24)$$

这个结果与§4.1.2节中用能均分定理得到的结果一致。

§ 4.2 理想气体的量子理论

多原子分子理想气体的热容量的经典理论值(4.16)与实际测量值并不一致, 其原因是气体分子的平动、转动以及振动自由度在不同的温度下分别都有可能是量子化的, 并不适用于经典的系综描述。为了得到与观测结果一致的理想气体热容量, 需要考虑用量子力学描述微观态的多原子分子理想气体。

对于具有 N 个分子的封闭理想气体系统, 微观态的量子数 n 可以分解为各分子的对应量子数构成的有序数组:

$$n = (n_{(1)}, n_{(2)}, \dots, n_{(N)}),$$

其中, $n_{(a)}$ 表示第 a 个气体分子的微观态量子数,

$$n_{(a)} = (n_{(a)t}, n_{(a)r}, n_{(a)v}).$$

与此相应地，气体微观态的能量 E_n 也可以分解为

$$E_n = \sum_{a=1}^N \epsilon^{(a)}, \quad \epsilon^{(a)} = \epsilon_t^{(a)} + \epsilon_r^{(a)} + \epsilon_v^{(a)}.$$

利用量子正则系综的分布函数可以写出对应的配分函数：

$$Z = \sum_n e^{-E_n/k_0T} = P_S \sum_{\{n^{(a)}\}} e^{-\sum_{a=1}^N \epsilon^{(a)}/k_0T} = P_S \prod_{a=1}^N e^{-\epsilon^{(a)}/k_0T}, \quad (4.25)$$

式中 P_S 表示要对其后的表达式关于所有分子的指标 a 全对称化操作。出现这个全对称化算符的原因是：量子气体中的分子都是全同的，而我们人为地给这些分子进行编号破坏了这种全同性，因此才需要对分子的编号进行全对称化操作。注意到(4.25)式中的最后一个连乘积中每个因子其实都是相等的，全对称化操作并不会改变上述连乘积的数值。所以有

$$Z = \prod_{a=1}^N e^{-\epsilon^{(a)}/k_0T} = (z_t)^N (z_r)^N (z_v)^N, \quad (4.26)$$

其中，

$$\begin{aligned} z_t &= \sum_{n_t} e^{-\epsilon_t/k_0T}, \\ z_r &= \sum_{n_r} e^{-\epsilon_r/k_0T}, \\ z_v &= \sum_{n_v} e^{-\epsilon_v/k_0T} \end{aligned}$$

分别表示量子的单分子平动、转动和振动配分函数（式中略去了标记分子编号的指标）。一旦得到这些单分子、单一种类自由度对应的配分函数，理想气体的宏观性质就可以被完全描述。注意式(4.25)与式(4.19)相比，缺少了一个因子 $1/N!$ 。

利用式(4.25)，可以求出多原子分子理想气体的自由能为：

$$F = -k_0T \log Z = -Nk_0T [\log z_t + \log z_r + \log z_v], \quad (4.27)$$

熵为

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk_0 [\log z_t + \log z_r + \log z_v] \\ &\quad + Nk_0T \frac{\partial}{\partial T} [\log z_t + \log z_r + \log z_v], \end{aligned} \quad (4.28)$$

进而内能为

$$\begin{aligned} E &= F + TS = Nk_0T^2 \frac{\partial}{\partial T} [\log z_t + \log z_r + \log z_v] \\ &= E_t + E_r + E_v, \end{aligned} \quad (4.29)$$

式中 E_t 、 E_r 和 E_v 分别表示平动、转动和振动自由度贡献的内能。对于内能的上述划分，气体的定容热容也会相应地进行划分，即

$$C_V = C_V^t + C_V^r + C_V^v, \quad (4.30)$$

其中 C_V^t 、 C_V^r 和 C_V^v 分别表示平动、转动和振动自由度贡献的定容热容。下面我们以双原子分子气体为例，分别计算以上几部分热容并试图给出理想气体定容热容的符合观测的理论结果。

4.2.1 平动热容

假设气体被封装在一个边长为 L 的正方体容器内。这时，对于气体分子的平动自由度来说，就好像在一个 3 维方势阱中运动的自由量子力学质点，其能量本征值为

$$\epsilon_t = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad n_{1,2,3} \in \mathbb{N}, \quad (4.31)$$

其中 $k_t \equiv (n_1, n_2, n_3)$ 表示平动自由度的量子数。对应的单分子平动配分函数为

$$z_t = \sum_{n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{N}} e^{-\frac{\hbar^2}{2mk_0T} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)} = \left[\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 T_t/T} \right]^3, \quad (4.32)$$

其中

$$T_t = \frac{\hbar^2}{2mk_0} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \quad (4.33)$$

具有温度的量纲，称为平动特征温度。

根据气体系统的实际温度 T 与平动特征温度 T_t 的相对大小，可以推测在不同温度区间内的单分子平动配分函数、进而推断平动热容 C_V^t 的行为。

当 $T \ll T_t$ （即低温极限）时，式(4.32)右边的无穷求和中可以只保留最初的两项：

$$z_t = \left(e^{-T_t/T} + e^{-4T_t/T} \right)^3 \simeq e^{-3T_t/T} \left(1 + 3e^{-3T_t/T} \right), \quad T \ll T_t. \quad (4.34)$$

因此，平动自由度贡献的内能应该为

$$E_t = Nk_0T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log z_t \simeq E_0 + 3E_0 e^{-3T_t/T}, \quad (4.35)$$

$$E_0 = 3Nk_0T_t = 3N\epsilon_{t0}, \quad \epsilon_{t0} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2, \quad (4.36)$$

式中 ϵ_{t0} 表示每个平动自由度的基态能量。从式(4.35)容易求出对应的平动热容为

$$C_V^t = 27Nk_0 \left(\frac{T_t}{T}\right)^2 e^{-3T_t/T}. \quad (4.37)$$

当 $T \rightarrow 0$ 时, 上式右边的 e 指数因子趋于零的速度远大于 T^{-2} 因子发散的速度, 因此有 $\lim_{T \rightarrow 0} C_V^t = 0$ 。

当 $T \gg T_t$ 时, 式(4.32)右边的无穷求和中任意相邻的两项差异都很小, 这时, 可以利用欧拉-马克劳林求和公式

$$\sum_{n=1}^k f(n) = \int_0^k f(n)dn + \frac{f(k) - f(0)}{2} + \frac{f'(k) - f'(0)}{12} + \dots \quad (4.38)$$

以及高斯积分公式求得

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 T_t/T} \simeq \frac{1}{2} \left[\sqrt{\pi} \left(\frac{T}{T_t}\right)^{1/2} - 1 \right]. \quad (4.39)$$

因此, 单分子平动配分函数可写为

$$z_t = \frac{1}{8} \left[\sqrt{\pi} \left(\frac{T}{T_t}\right)^{1/2} - 1 \right]^3 \simeq \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}\right)^3 \left(\frac{T}{T_t}\right)^{3/2} \left[1 - \frac{3}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{T_t}{T}\right)^{1/2} \right]. \quad (4.40)$$

这时, 平动自由度贡献的内能为

$$E_t = Nk_0T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log z_t \simeq \frac{3}{2}Nk_0T \left[1 + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{T_t}{T}\right)^{1/2} \right]. \quad (4.41)$$

与此相应的平动热容为

$$C_V^t = \frac{3}{2}Nk_0 \left[1 + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{T_t}{T}\right)^{1/2} \right]. \quad (4.42)$$

当 $T \rightarrow \infty$ 时, 上式给出 $C_V^t = \frac{3}{2}Nk_0$, 这正是用经典系综理论或者能均分定理计算得出的平动热容的数值。从以上分析可知, 平动热容适用量子描述的前提是气体的温度 T 满足条件 $T \leq T_t$ 。

4.2.2 转动热容

如果转动自由度适用量子力学描述, 那么相应的单分子转动能量的本征值为

$$\epsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1), \quad (4.43)$$

其中 $I = mr^2$ 表示分子的转动惯量, 其中 $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ 是气体分子的约化质量, r 是分子键长。主量子数 ℓ 取非负整数值。对于主量子数为 ℓ 的转动能级, 存在 $2\ell + 1$ 度的能级简并, 因此, 单分子转动配分函数为

$$z_r = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_0 T} \ell(\ell+1)} \equiv \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{-\frac{T_r}{T} \ell(\ell+1)}, \quad (4.44)$$

其中,

$$T_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_0}$$

具有温度的量纲, 称为转动特征温度。

当 $T \ll T_r$ 时, 我们也可以将(4.44)式右边的求和只保留前两项, 得到

$$z_r \simeq 1 + 3e^{-2T_r/T}. \quad (4.45)$$

这时有

$$E_r = Nk_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log z_r \simeq 6Nk_0 T_r e^{-2T_r/T}, \quad (4.46)$$

进而转动热容为

$$C_V^r = 12Nk_0 \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 e^{-2T_r/T}. \quad (4.47)$$

当温度 $T \rightarrow 0$ 时, C_V^r 也趋于零。

当 $T \gg T_r$ 时, (4.44)式右边的求和中任意相邻的两项差异都很小, 因此, 再次利用欧拉-马克劳林求和公式并注意到

$$\int_0^{\infty} (2\ell+1) e^{-\frac{T_r}{T} \ell(\ell+1)} d\ell = \int_0^{\infty} e^{-\frac{T_r}{T} x} dx = \frac{T}{T_r},$$

可以得到

$$z_r = \frac{T}{T_r} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{T_r}{T}\right) + \frac{1}{12} \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 \right], \quad T \gg T_r. \quad (4.48)$$

因此，转动自由度贡献的内能为

$$E_r = Nk_0T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log z_t \simeq Nk_0T \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{T_r}{T} \right)^2 \right], \quad (4.49)$$

相应的转动热容为

$$C_V^r = Nk_0 \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{T_r}{T} \right)^2 \right]. \quad (4.50)$$

当 $T \rightarrow \infty$ 时，上式给出 $C_V^r = Nk_0$ ，此即转动热容的经典结果。从以上分析可知，转动热容适用量子描述的前提是气体的温度 T 满足条件 $T \leq T_r$ 。

4.2.3 振动热容

双原子分子的振动自由度可以用 1 维简谐振子来近似。当振动自由度适用量子描述时，每个分子的振动能量本征值为

$$\epsilon_v = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{Z} \setminus \mathbb{Z}_-. \quad (4.51)$$

因此，单分子振动配分函数可以写为

$$z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_0T}(n+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\hbar\omega/2k_0T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_0T}} = \left[2 \sinh \left(\frac{T_v}{T} \right) \right]^{-1}, \quad (4.52)$$

其中，

$$T_v = \frac{\hbar\omega}{2k_0}$$

具有温度的量纲，称为振动特征温度。因此有

$$E_v = Nk_0T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log z_t = Nk_0T_v \coth \left(\frac{T_v}{T} \right), \quad (4.53)$$

$$C_V^v = Nk_0 \left(\frac{T_v}{T} \right)^2 \operatorname{csch}^2 \left(\frac{T_v}{T} \right). \quad (4.54)$$

当 $T \ll T_v$ ，即 $T_v/T \rightarrow \infty$ 时，我们有 $C_V^v \rightarrow 0$ ；当 $T \gg T_v$ ，即 $T_v/T \rightarrow 0$ 时，有 $C_V^v \rightarrow Nk_0$ 。后一种极限情况与振动热容的经典结果相同。从以上分析可知，振动热容适用量子描述的前提是气体的温度 T 满足条件 $T \leq T_v$ 。

讨论和评述

注意：振动自由度贡献的内能 E_v 可以平均分配给每个分子，得到单分子平均振动内能：

$$\bar{\epsilon}_v(T) = E_v/N = k_0 T_v \coth\left(\frac{T_v}{T}\right).$$

将振动特征温度的定义代入上式，可以将 $\bar{\epsilon}_v(T)$ 写成更为熟悉的形式：

$$\bar{\epsilon}_v(T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_0T} - 1}.$$

4.2.4 双原子分子理想气体定容热容的完整理论

在前面几小节中我们详细分析了双原子分子中各种不同类型的自由度分别量子化时给出的定容热容，在这个过程中遇到了3个不同的特征温度 T_t 、 T_r 和 T_v 。对于典型的双原子分子理想气体，利用约化质量 $m \sim 10^{-24}\text{g}$ 、 $r \sim 10^{-8}\text{cm}$ 、 $\omega \sim 10^{14}\text{s}^{-1}$ 以及气体样本呈现宏观性质的最小线度 $L \sim 10^{-1}\text{cm}$ ，可以估算出以上几种特征温度的数量级大致为

$$T_t \sim 10^{-12}\text{K}, \quad T_r \sim 50\text{K}, \quad T_v \sim 10^3\text{K}. \quad (4.55)$$

因此，在给定的温度下，平动、转动以及振动自由度有可能既不全是经典的，也不全是量子的。另外，用关于气体的统计理论来分析热容还必须保证两个额外的条件，即温度 T 要使得气体不液化，同时气体分子不离解。液化和离解又提供了两个特征温度 T_l 和 T_d 。因此，关于气体热容的理论要保证 $T_l < T < T_d$ 。对于常见的双原子分子气体来讲，液化温度 T_l 大约在几十 K 的量级，离解温度一般高于 10^4K 。因此，双原子分子理想气体的热容理论可以一直适用到 $T_v < T < T_d$ 的温度范围，但是由于 T_r 和 T_l 的相对大小不确定，需要针对不同的气体来具体分析。

表4.1列出了3种常见双原子分子气体的部分特征温度。从中可以看出，对于氢气，转动自由度可以是量子化的，而对应氧气和氮气，转动自由度都不能量子化，原因是后两者转动特征温度低于液化温度。

图4.1描绘了双原子分子理想气体的定容热容—温度曲线的示意图。从图中可以看到定容热容明具有明显的台阶状行为。当温度 $T_t \ll T \ll T_r$ 时，平动自由度是经典的，而转动和振动自由度贡献的热容均趋于零，因此气体的热容与单原子分子理想气体的热容一致^①；当温度 $T_r \ll T \ll T_v$ 时，平动和转动自由度都是经典的，而振动热容可以被忽略，因此总热容等于 $5NK_0/2$ ；当温度 $T \gg T_v$ 时，所有自由度都变成经典的且不可忽略，因此总热

^①图中未画出温度极低靠近绝对零度时的热容曲线，原因是在这样的温度下，自然界中的物质已经不再以气态形式存在了。

单位: K	H ₂	O ₂	N ₂
T_l	20	90.2	77.5
T_r	85.4	2.1	2.9
T_v	6.1×10^3	2.2×10^3	3.3×10^3
T_d	5.2×10^4	5.9×10^4	8.5×10^4

表 4.1: 几种常见气体的特征温度

容等于 $7Nk_0/2$ 。在 T_r 和 T_v 附近的一个有限的温度区间内，转动和振动自由度的量子行为比较明显，这时的定容热容会随温度发生比较大的变化。注意：由于氧气和氮气的转动特征温度均低于液化温度，图4.1中温度 $T \leq T_r$ 的部分并不适用于这两种气体。

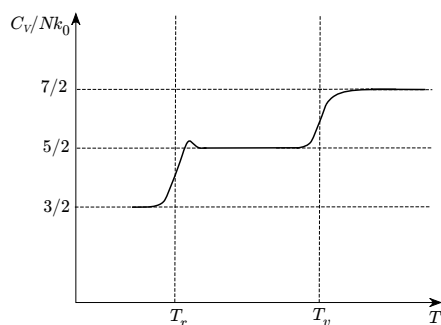


图 4.1: 双原子分子理想气体的定容热容—温度曲线示意图

§ 4.3 非理想气体

4.3.1 位形配分函数与维里系数

对于非理想气体，微观态的能量表达式中分子间的相互作用势能不可忽略。由于对微观态的量子描述强烈地依赖于势能的具体形式，而非理想气体中分之间相互作用的势能的具体形式并不好确定，我们将只考虑非理想气体的经典描述。系统的总能量可写为

$$E(q, p) = E^t(q, p) + E^{(i)}(q, p) + U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N), \quad (4.56)$$

其中, $E^t(q, p) = \sum_{a=1}^N \frac{1}{2m} \langle \mathbf{p}_a, \mathbf{p}_a \rangle$ 表示分子质心平动能量的总和, $E^{(i)}(q, p)$ 表示分子的转动和振动等内部自由度的能量的总和, 而

$$U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \sum_{a,b=1}^N (a < b) u(|\mathbf{q}_a - \mathbf{q}_b|) \quad (4.57)$$

表示分之间相互作用势能的总和。这时, 正则配分函数可写为^①

$$\begin{aligned} Z_{\text{cl}} &= \frac{1}{N! h^{DN}} \int e^{-E(q,p)/k_0 T} [dq][dp] \\ &= \frac{1}{N! h^{DN}} \int e^{-\frac{1}{2mk_0 T} \sum_{a=1}^N \langle \mathbf{p}_a, \mathbf{p}_a \rangle} (d\mathbf{p})_1 \cdots (d\mathbf{p})_N \\ &\quad \times \int e^{-E^{(i)}/k_0 T} d\Gamma^{(i)} \int e^{-\frac{1}{k_0 T} \sum_{a < b} u(|\mathbf{q}_a - \mathbf{q}_b|)} (d\mathbf{q})_1 \cdots (d\mathbf{q})_N \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_0 T}{h^2} \right)^{DN/2} b^N \mathcal{Q}, \end{aligned}$$

其中,

$$b^N = \int e^{-E^{(i)}/k_0 T} d\Gamma^{(i)}$$

表示气体分子的转动和振动自由度对配分函数的贡献, 我们只需知道它是一个依赖于温度的函数而与气体的空间位形无关, 而

$$\mathcal{Q} = \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{1}{k_0 T} \sum_{a < b} u(|\mathbf{q}_a - \mathbf{q}_b|)} (d\mathbf{q})_1 \cdots (d\mathbf{q})_N \quad (4.58)$$

称为位形配分函数, 它携带了非理想气体区别于理想气体的全部信息。除了因子 \mathcal{Q} 以外, Z_{cl} 中的其余部分就是相应的理想气体的正则配分函数。所以有,

$$Z_{\text{cl}} = Z_{\text{cl}}^{(\text{ideal})} \mathcal{Q}. \quad (4.59)$$

为了求出位形配分函数, 我们将其重写为如下形式:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} &= \frac{1}{V^N} \int (d\mathbf{q})_1 \int (d\mathbf{q})_2 e^{-u_{12}/k_0 T} \int (d\mathbf{q})_3 e^{-(u_{13}+u_{23})/k_0 T} \\ &\quad \cdots \int (d\mathbf{q})_N e^{-(u_{1N}+u_{2N}+\cdots+u_{N-1,N})/k_0 T} \end{aligned}$$

^①原则上, 当 $E^{(i)}(q, p)$ 不可忽略时, 我们应该强制选取 $D = 3$ 。但是目前我们更关心的是 $U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ 的贡献, 所以暂时保持 D 的一般性是无害的。

$$= \frac{1}{V^N} \prod_{a=1}^N J_a, \quad (4.60)$$

其中, $u_{ab} = u(|\mathbf{q}_a - \mathbf{q}_b|)$,

$$J_a = \int (\mathrm{d}\mathbf{q})_a e^{-(u_{1a} + u_{2a} + \cdots + u_{a-1,a})/k_0T}.$$

从能均分定理我们知道, 气体分子的每个平动自由度的动能的平均值都在 k_0T 的量级, 而作为气体, 有 $u_{ab} \ll k_0T$. 因此,

$$\gamma_{ab} \equiv e^{-u_{ab}/k_0T} - 1 \simeq -\frac{u_{ab}}{k_0T} \quad (4.61)$$

是一个小量, 我们完全可以将 J_a 展开至 γ_{ab} 的线性级, 得到

$$\begin{aligned} J_a &= \int (\mathrm{d}\mathbf{q})_a (1 + \gamma_{1a})(1 + \gamma_{2a}) \cdots (1 + \gamma_{a-1,a}) \\ &\simeq \int (\mathrm{d}\mathbf{q})_a \left(1 + \sum_{b=1}^{a-1} \gamma_{ba} \right) = \int (\mathrm{d}\mathbf{q})_a + \sum_{b=1}^{a-1} \int (\mathrm{d}\mathbf{q})_a \gamma_{ba}. \end{aligned} \quad (4.62)$$

对于同种分子构成的各向同性气体, 积分 $\int (\mathrm{d}\mathbf{q})_a \gamma_{ba}$ 与分子编号 b 无关, 而且, 由于 u_{ba} 仅与分之间距离 r 有关而与分子的实际空间位置无关, 故有

$$\int (\mathrm{d}\mathbf{q})_a \gamma_{ba} = \int (\mathrm{d}\mathbf{q}) \gamma(r),$$

进而,

$$\begin{aligned} J_a &\simeq V - 2(a-1)B(T), \\ B(T) &\equiv -\frac{1}{2} \int (\mathrm{d}\mathbf{q}) \gamma(r). \end{aligned}$$

这样, 位形配分函数 \mathcal{Q} 可以简化为

$$\mathcal{Q} = \frac{1}{V^N} \prod_{a=1}^N [V - 2(a-1)B(T)] = \prod_{a=1}^N \left[1 - \frac{2(a-1)}{V} B(T) \right], \quad (4.63)$$

式中的 $B(T)$ 称为第 2 维里系数。

将位形配分函数的表达式代入非理想气体的经典配分函数表达式(4.59), 可以直接获得非理想气体的自由能:

$$F = -k_0T \log Z_{cl} = -k_0T \log Z_{cl}^{(\text{ideal})} - k_0T \log \mathcal{Q}. \quad (4.64)$$

有了自由能这个热力学势, 非理想气体的其他宏观态函数和过程参量都可以通过标准的热力学关系式求出。

4.3.2 非理想气体的状态函数

下面我们用自由能表达式(4.64)来计算非理想气体的各种宏观状态函数。

首先考虑非理想气体的热物态方程 $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$ 。显然，自由能中的第一项对物态方程的贡献为

$$P_{\text{ideal}} = \frac{Nk_0T}{V}.$$

在自由能的第二项中，位形配分函数的对数可以展开为^①

$$\log Q = \sum_{a=1}^N \log \left[1 - \frac{2(a-1)}{V} B(T) \right] \simeq - \sum_{a=1}^N \frac{2(a-1)}{V} B(T) \simeq - \frac{N^2}{V} B(T). \quad (4.65)$$

因此，自由能可以近似写为

$$F = F_{\text{ideal}} + k_0T \frac{N^2}{V} B(T). \quad (4.66)$$

另一方面，由于

$$-\left(\frac{\partial \log Q}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{N}{V}\right)^2 B(T),$$

非理想气体的热物态方程可以写为

$$P = k_0T \left[\frac{N}{V} + \left(\frac{N}{V}\right)^2 B(T) \right].$$

若在展开式(4.62)中保留到 γ_{ba} 的高阶项，或者在(4.65)中保留到 $B(T)$ 的高阶项，最后的热物态方程中也会含有正比于 $\frac{N^3}{V}$ 的高次幂的修正项。上述两种效应共同作用的结果是给出高阶维里系数 $B_n(T)$ ：

$$P = \frac{Nk_0T}{V} + k_0T \sum_{n \geq 2} \left(\frac{N}{V}\right)^n B_n(T).$$

非理想气体热物态方程的上述形式称为昂尼斯方程^②。

^①这里使用了对数函数的级数展开公式 $\log(1-x) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n}$ 。实际上我们仅将展开式保留至 $n=1$ 这一项。

^②昂尼斯 (Heike Kamerlingh Onnes, 1853-09-21—1926-02-21)，荷兰物理学家，1913年诺贝尔物理奖获得者。因其研究超低温制冷技术、首先制备了液氮并发现了液氮中的超流现象以及金属中的低温超导现象等工作而闻名。他也是焓这个概念的提出者。

除热物态方程外, 另一个重要的状态函数是能态方程 $E = -T^2 \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$ 。直接计算可得

$$E = E_{\text{ideal}} - k_0 T^2 \frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right). \quad (4.67)$$

利用关系式 $S = \frac{E-F}{T}$ 可以求出非理想气体的熵:

$$S = S_{\text{ideal}} - k_0 \frac{N^2}{V} B(T) - k_0 T \frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right). \quad (4.68)$$

最后, 利用 $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}$ 可以求出非理想气体的定容热容:

$$C_V = C_V^{\text{ideal}} - 2k_0 T \frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right) - k_0 T^2 \frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right). \quad (4.69)$$

§ 4.4 中性气态等离子体

中性气态等离子体是由多种带不同数量电荷的带电粒子构成的、总体上呈电中性的多元非理想气体。当温度非常高时, 实际气体的原子中最外层的价电子有可能完全电离, 这样就会形成整体上呈电中性的气态等离子体。由于气态等离子体是由带电粒子构成的, 不同的粒子间存在库仑^①相互作用, 因此是一种非理想气体。

对等离子体的描述离不开对带电粒子的库仑势的描述, 使用真实的 3 维空间中的电动力的结果非常重要。因此, 我们将只考虑 3 维空间中的气态等离子体。

设等离子体中每种带电粒子所携带的电子电荷数为 Z_i , $Z_i = \pm 1, \pm 2, \dots$ 。电中性条件可以写为

$$\sum_i Z_i e N_i = 0,$$

或者写为

$$\sum_i Z_i e n_{i0} = 0, \quad (4.70)$$

式中, e 表示电子电荷, N_i 和 $n_{i0} = N_i/V$ 分别表示第 i 种带电粒子的个数以及平均数密度。

^①库仑 (Charles-Augustin de Coulomb, 1736-06-14—1806-08-23), 法国物理学家, 主要贡献是库仑定律以及摩擦现象的研究。电荷的国际单位 C 就是以库仑命名的。

不同的带电粒子之间存在的库仑相互作用是长程相互作用。因此，尽管可以通过使得气体足够稀薄来实现

$$u_{ab}(r) = \frac{Z_a Z_b e^2}{r} \ll k_0 T,$$

但是上一节中通过定义维里系数的方法描述非理想气体的方案依然无法使用。这是因为

$$\int (d\mathbf{q}) \gamma(r) \sim -\frac{1}{k_0 T} \int u_{ab}(r) r^2 dr \sim -\frac{1}{k_0 T} \int r dr \rightarrow \infty.$$

为了描述中性气态等离子体的宏观性质，我们将尝试求出其内能的表达式。系统的内能可以分成两部分，即平动自由度贡献的内能（这相当于理想气体的内能）和库仑相互作用贡献的内能：

$$E = E_{\text{ideal}} + E_{\text{Coul}}, \quad (4.71)$$

其中平动自由度贡献的内能是已知的：

$$E_{\text{ideal}} = \frac{3}{2} N k_0 T.$$

由于库仑力的存在，在气体中性等离子体中，每个带电粒子周围都聚集着一定数量的带异种电荷的粒子，因此系统中电荷的分布不会是均匀的。为了求出 E_{Coul} ，我们首先需要求出每个带电粒子感受到的库仑势 $\varphi_i(r)$ ，

$$\varphi_i(r) = \lim_{r \rightarrow 0} \left[\varphi(r) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i e}{r} \right], \quad (4.72)$$

式中 $\varphi(r)$ 是系统中所有粒子在点 r 处产生的总库仑势，而 $-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i e}{r}$ 则是处于点 r 处的粒子自身产生的库仑势。根据经典电动力学的结果，总库仑势 $\varphi(r)$ 满足泊松方程，

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\rho(r)/\epsilon_0, \quad (4.73)$$

其中 $\rho(r)$ 是系统中的电荷密度，它可以表达为

$$\rho(r) = \sum_i Z_i e n_i(r),$$

$n_i(r)$ 则是系统中第 i 种带电粒子的数密度。如果等离子体足够稀薄，可以用玻尔兹曼分布来近似描写电粒子的数密度：

$$n_i(r) = n_{i0} e^{-Z_i e \varphi(r)/k_0 T} \simeq n_{i0} \left[1 - \frac{Z_i e \varphi(r)}{k_0 T} \right].$$

将以上两式代入(4.73), 可得

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \left[\sum_i Z_i e n_{i0} - \sum_i \frac{n_{i0} (Z_i e)^2}{k_0 T} \varphi(r) \right].$$

考虑到系统的电中性条件(4.70), 上式右方的首项将会消失, 因此有

$$\nabla^2 \varphi(r) = \frac{1}{r_0^2} \varphi(r), \quad (4.74)$$

式中

$$r_0 = \left(\frac{1}{\varepsilon_0} \sum_i \frac{n_{i0} (Z_i e)^2}{k_0 T} \right)^{-1/2} = \left(\frac{k_0 T V}{e^2} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\varepsilon_0} \sum_i N_i (Z_i)^2 \right)^{-1/2} \quad (4.75)$$

具有长度的量纲。配以定解条件

$$\lim_{r \rightarrow 0} \varphi(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_i e}{r}$$

之后, 式(4.74)的解可以写为

$$\varphi(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_i e}{r} e^{-r/r_0}. \quad (4.76)$$

与单个点电荷产生的库仑势相比, 上式仅在右边多了一个指数屏蔽因子 e^{-r/r_0} , 其中的参数 r_0 表示屏蔽后库仑势的有效力程, 称作 德拜^①屏蔽半径。

将屏蔽库仑势的表达式(4.76)代入(4.72), 最终可得

$$\varphi_i(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{Z_i e}{r} (e^{r/r_0} - 1) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_i e}{r_0}. \quad (4.77)$$

因此, 系统中由于库仑相互作用贡献的内能为

$$E_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_i N_i Z_i e \varphi_i(r) = -\frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r_0} \sum_i N_i (Z_i)^2, \quad (4.78)$$

式中等号右边的额外因子 $\frac{1}{2}$ 的出现是由于相互作用的势能应该平均分配给参与作用的一对粒子而不是单独算到其中一个粒子的头上。将(4.75)代入上式, 可得

$$E_{\text{Coul}} = -\xi (k_0 T V)^{-1/2}, \quad (4.79)$$

^①德拜 (Peter Joseph William Debye, 1884-03-24—1966-11-02), 荷兰—美国物理学家, 因固体比热理论而著名。

式中

$$\xi \equiv -\frac{e^3}{8\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_0} \sum_i N_i (Z_i)^2 \right)^{3/2}$$

是一个与系统的温度和体积无关的常数。将以上关于库仑相互作用贡献的内能代入式(4.71), 可得中性气态等离子体的总内能

$$E = E_{\text{ideal}} - \xi(k_0TV)^{-1/2}. \quad (4.80)$$

习题

- 4.1 利用熵的表达式(4.6)或(4.12)来验证当两个处于相同的温度和压强的异种理想气体混合时, 系统的熵会增加。如果混合的是同种气体, 结果如何?
- 4.2 设 A 是一个 $N \times N$ 实对称矩阵, 且全部本征值均为正数, $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ 是一个 N 维矢量。证明:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{x}A\mathbf{x}^T\right) (d\mathbf{x}) = \left(\frac{\pi^N}{\det A}\right)^{1/2}.$$

- 4.3 利用上题的结果证明能均分定理。
- 4.4 比较封闭理想气体的熵(4.6)与孤立理想气体的熵(1.61)。二者是否一致, 为什么?
- 4.5 试说明为什么理想气体的定压热容和定容热容之差依赖于气体分子结构。
- 4.6 假定分子间的作用势为

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq r_0 \\ -\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, & r > r_0 \end{cases}$$

计算第 2 维里系数并证明该气体的热物态方程可近似为范德瓦尔斯方程

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad n = N/N_A, \quad R = N_A k_0, \quad (4.81)$$

其中 $N_A \simeq 6.022 \times 10^{23}/\text{mol}$ 是阿弗加德罗常数。

- 4.7 试用巨正则系综来分析经典的开放理想气体系统, 计算巨势以及典型的状态函数和过程参量。
- 4.8 当双原子分子理想气体的平动、转动和振动热容适用量子描述时, 气体的温度与相应的特征温度之间必须满足关系式 $T \leq T_t$ 、 $T \leq T_r$ 、 $T \leq T_v$ 。试说明这些关系式均破坏经典极限成立的条件 $\lambda \ll L$ 或者 $S \gg \hbar$ 。

- 4.9 从中性气态等离子体的内能表达式(4.80)出发, 计算该系统的自由能、热物态方程、熵以及定容热容。提示: 自由能可以利用公式 $E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)$ 通过积分得到。