

热力学·统计物理教学中的量纲问题

熊兆华 杨琳朔 梁淇玮 王雯宇

(北京工业大学物理与光电工程学院, 北京 100124)

摘 要 本文就热力学·统计物理的一道习题的解法展开讨论,说明在物理问题推导过程有量纲物理量的规范运算方法,以及物理结果的规范表达方式。此外,论文简单说明了 Π 定理并举例利用 Π 定理对物理系统进行量纲分析。量纲分析在物理学中如此重要,因此在物理基础课教学中应给予足够的重视。论文附录给出了汪志诚《热力学·统计物理》(第六版)教材中部分公式规范表达形式。

关键词 量纲;热力学;统计物理; Π 定理

THE DIMENSION PEDAGOGY IN THERMODYNAMICS AND STATISTICAL PHYSICS

XIONG Zhaohua YANG Linshuo LIANG Qiwei WANG Wenyu

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract This article examines the resolution of a problem in thermodynamics and statistical physics, demonstrating the derivation of physical processes under the standard dimension analysis, and presenting results in a standard form. The paper provides a brief elucidation of the Π theorem and furnishes examples of dimensional analysis employing the Π theorem for physical systems. Given the significance of dimensional analysis in physics, it warrants ample emphasis in the instruction of foundational physics courses. Additionally, the appendix of the paper offers standard representations of formulas sourced from the sixth edition of “Thermodynamics and Statistical Physics” written by Wang Zhi-Cheng.

Key words dimension pedagogy; thermodynamics; statistical physics; Π theorem

热力学·统计物理是四大力学之一,是物理学专业重要基础课程。该门课程在热学的基础之上,更加深入地研究热运动的规律,比如物质的力学性质、热学性质、电磁性质以及凝聚状态等。课程中的热力学主要是热运动的宏观理论,通过对热现象的观测、实验和分析,物理学家总结出以热力学三定律为基础的宏观热学规律。统计物理则从微观角度,通过大量微观粒子的统计平均阐释宏观热学现象的统计意义,同时还解释了涨落现象等。热力学和统计物理相辅相成构成热学现象

的完整描述^[1]。

本文主要想讨论热力学统计物理中的物理量量纲问题,即对有量纲的对数和指数的运算问题。热力学·统计物理中有很多运算过程需要对相关物理量求对数和指数,比如玻尔兹曼熵的计算、麦克斯韦速度分布律等等。在这样的计算过程中,有一点是必须明确的,即对数和 e 指数运算中的物理量必须是无量纲的,否则就会出现荒谬的结果。其实这个规则是物理学理论教学中一个基本法则,力学、电磁学等其他学科也必须遵循该法

收稿日期: 2024-01-29

作者简介: 熊兆华,北京工业大学物理与光电工程学院副教授, xiongzha@bjut.edu.cn。

通信作者: 王雯宇,北京工业大学物理与光电工程学院教授, wywang@bjut.edu.cn。

引文格式: 熊兆华,杨琳朔,梁淇玮,等. 热力学·统计物理教学中的量纲问题[J]. 物理与工程, 2024, 34(2): 54-65.

Cite this article: XIONG Z H, YANG L S, LIANG Q W, et al. The dimension pedagogy in thermodynamics and statistical physics[J]. Physics and Engineering, 2024, 34(2): 54-65. (in Chinese)

则。只是现行的热力学·统计物理教材中很多时候为了表述方便,放弃了这个法则,以至于出现了大量的对有量纲物理量求对数或 e 指数的例子。比如国内比较流行的汪志诚所著的《热力学·统计物理》(第六版)教材(下文简称汪《热统》教材)第33页计算理想气体熵公式(1.15.3)给出的熵表达式为^[2]

$$S_m = C_{V,m} \ln T + R \ln V_m + S_{m0}$$

其中, T 是温度, V 为体积, $C_{V,m}$ 是摩尔定体热容。该公式对温度和体积求对数,会让很多读者产生疑惑,即如果采用不同的单位制,比如,温度用开尔文(K)、体积用立方米(m^3)的结果,与温度用毫开尔文(mK)和立方米(m^3)的结果完全不一样,而且不知道怎么做单位的转换。怎么能是一个正确的物理表达式呢?对数中必须有一个温度的标度 T_0 或者体积的标度 V_0 ,又或者将 T 和 V_m 两项合并放在一起得到一个无量纲的数之后再求对数,才能给出正确的结果。显然,教材的著者了解该问题,因此特在此加了一个脚注:

“式中的 T 和 V_m 是有量纲的物理量,由于 S_{m0} 中包括含有相同量纲的物理量的项,对应项所含量纲因子可相互消去。如果将式(1.15.2)写成定积分,

$$S_m = \int_{T_0}^T \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \ln \frac{V_m}{V_{m0}} + S'_{m0}$$

则式(1.15.3)中的

$$S_{m0} = S'_{m0} - C_{V,m} \ln T_0 - R \ln V_{m0}$$

可以更清楚地看出这一点。类似的情况以后不再说明。”

虽然该脚注说明了原因,这样做在一定程度上也简化了表达式。对于一个有经验的物理学者来说无伤大雅,且方便一些。但是本文需要说明的是,这样的表达式其实会给很多初学者以误解,以为有量纲的物理量可以任意运算,而这样容易出现因计算单位制改变而造成的非物理结果。更为重要的是,这样的表达式可能失去了重要的物理法则,即物理量对物理量量纲的依赖性。这是物理学中的一个重要的规律。在课堂上如果详细讲解物理学的量纲标度依赖性会大大提高物理学习者的理解,也为后续的高级课程,如量子场论等,打下基础。

为此,本文将从该教材的一道例题出发,来讨论物理学量纲的问题,给出本文作者对该问题的

看法。需要说明的是,本文作者都是这本教材的学习者和使用者(作者之一熊兆华二十余年讲授热统课,一直使用此教材),深受其影响,也想对教材作出一些修正。为此作者特将教材中的所有存在此类问题的表达式都找了出来,并给出其规范表达,以飨读者。本文余下部分的安排是:第1部分给出教材中的例子并进行讨论,第2部分作者讨论中关于物理量量纲 Π 定理以及应用举例,第3部分给出本文结论,最后在附录中列出我们找到的教材中的规范表达形式。

1 一道热统例题量纲的讨论

我们以教材第一章课后习题1.19为例子,分析量纲的问题。

原题:均匀杆的温度一端为 T_1 ,另一端为 T_2 。试计算达到均匀稳定 $\frac{1}{2}(T_1+T_2)$ 后的熵增。

在汪志诚《热力学·统计物理(第五版)学习辅导书》中的解法如下:

以 L 表示杆的长度。杆的初始状态是 $l=0$ 端温度为 T_2 , $l=L$ 端温度为 T_1 ,温度梯度为 $\frac{T_1-T_2}{L}$ (设 $T_1>T_2$)。这是一个非平衡状态。通过均匀杆中的热传导过程,最终达到具有均匀温度 $\frac{1}{2}(T_1+T_2)$ 的平衡状态。为求这一过程的熵变,我们将杆分为长度为 dl 的许多小段,位于 l 到 $l+dl$ 的小段,初温为

$$T = T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l \quad (1)$$

这小段由初温 T 变到终温 $\frac{1}{2}(T_1+T_2)$ 后的熵增加值为

$$dS_l = c_p dl \int_T^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{dT}{T} = c_p dl \ln \frac{\frac{T_1+T_2}{2}}{T_2 + \frac{T_1-T_2}{L} l} \quad (2)$$

其中, c_p 是均匀杆单位长度的定压热容。

根据熵的可加性,整个均匀杆的熵增加值为

$$\Delta S = \int_0^L dS_l = c_p \int_0^L \left[\ln \frac{T_1+T_2}{2} - \ln \left(T_2 + \frac{T_1-T_2}{L} l \right) \right] dl$$

$$\begin{aligned}
&= c_p L \ln \frac{T_1 + T_2}{2} - \frac{c_p}{\frac{T_1 - T_2}{L}} \times \\
&\quad \left[\left(T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l \right) \ln \left(T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l \right) - \right. \\
&\quad \left. \left(T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l \right) \right] \Big|_0^L \\
&= C_p \left(\ln \frac{T_1 + T_2}{2} - \frac{T_1 \ln T_1 - T_2 \ln T_2}{T_1 - T_2} + 1 \right) \quad (3)
\end{aligned}$$

其中, $C_p = c_p L$ 。

整个求解过程看上去似乎是没有问题的。但是正如引言所说,最终的结果看上去存在很大的问题。最直观的当然就是对数函数中含有有量纲物理。这看上去很不合理。但是简单分析也会发现计算结果中不同单位制的结果似乎又刚好抵消了。比如对同一物理系统我们用 t 表示用开尔文(K)来计量的物理量具体数值,再用 $\tilde{t}$ 表示用毫开尔文(mK)来计量的物理量具体数值

$$\begin{aligned}
&\Delta S \\
&= C_p \left(\ln \frac{t_1 + t_2}{2} - \frac{t_1 \ln t_1 - t_2 \ln t_2}{t_1 - t_2} + 1 \right) \\
&= C_p \left(\ln \frac{(\tilde{t}_1 + \tilde{t}_2) \times 10^3}{2} - \right. \\
&\quad \left. \frac{\tilde{t}_1 \times 10^3 \times \ln(\tilde{t}_1 \times 10^3) - \tilde{t}_2 \times 10^3 \times \ln(\tilde{t}_2 \times 10^3)}{(\tilde{t}_1 - \tilde{t}_2) \times 10^3} + 1 \right) \\
&= C_p \left(\ln \frac{\tilde{t}_1 + \tilde{t}_2}{2} - \frac{\tilde{t}_1 \ln \tilde{t}_1 - \tilde{t}_2 \ln \tilde{t}_2}{\tilde{t}_1 - \tilde{t}_2} + 1 \right) \quad (4)
\end{aligned}$$

结果看上去很神奇!如果不深入分析其中的原因就很难知道其中的奥秘所在。但是这其实是计算过程中对有量纲物理量的错误处理的结果,或者说不规范操作的结果。如果采用规范的方法,我们就会得到规范表达的物理公式,也不会出现以上看似神奇,却有点误导的结果。

出现上述问题的原因在于计算过程式(3)为了计算方便,把对数运算中分数的分子和分母分开,使用了对数中含有量纲的物理量计算项,比如 $\ln \frac{T_1 + T_2}{2}$ 等,且一直保留到了最后的结果。这是一种非常不规范的计算,正确的计算方法一定要保证每一步的计算项都是合理的。为此本文给出以上推导过程的规范计算过程

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \int dS_l = c_p \int_0^L \left(\ln \frac{\frac{T_1 + T_2}{2}}{T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l} \right) dl \\
&= c_p \int_0^L \left[\ln \frac{L(T_1 + T_2)}{T_2 L + (T_1 - T_2)l} \right] dl - c_p L \ln 2 \quad (5)
\end{aligned}$$

作变量替换,令 $T_2 L + (T_1 - T_2)l = x$,我们有

$$\begin{aligned}
\Delta S &= c_p \int_{T_2 L}^{T_1 L} \left[\ln \frac{L(T_1 + T_2)}{x} \right] d \left(\frac{x - T_2 L}{T_1 - T_2} \right) - \\
&\quad c_p L \ln 2 \\
&= -c_p \left(\frac{1}{T_1 - T_2} \right) \int_{T_2 L}^{T_1 L} \left[\ln \left(\frac{x}{L(T_1 + T_2)} \right) \right] dx - \\
&\quad c_p L \ln 2 \quad (6)
\end{aligned}$$

再令 $\frac{x}{L(T_1 + T_2)} = y$,有

$$\begin{aligned}
\Delta S &= -c_p \left(\frac{1}{T_1 - T_2} \right) \int_{\frac{T_2}{T_1 + T_2}}^{\frac{T_1}{T_1 + T_2}} (\ln y) d [L(T_1 + T_2)y] - \\
&\quad c_p L \ln 2 \\
&= -C_p \left(\frac{1}{T_1 - T_2} \right) \left[T_1 \ln \frac{T_1}{T_1 + T_2} - \right. \\
&\quad \left. T_2 \ln \frac{T_2}{T_1 + T_2} - (T_1 - T_2) \right] - C_p \ln 2 \quad (7)
\end{aligned}$$

以上表达式看上去就很合理,不会出现奇怪的量纲问题。在运算的过程中,我们一直保持了对数 $\ln$ 项中无量纲量,没有破坏公式中每一项背后的物理含义。熵的量纲是热量除以温度,和热容 C_p 同一量纲。热容后面的系数就是具体物理系统给出的无量纲的系数,表达式完全无单位变换的问题!

熟练的物理老师都会明白,以上式(3)和式(7)的计算结果其实一样的。原因在于具体计算的熵增是一个定积分。读者进一步的计算也可以由式(7)推导式(3),或者反过来推导也可以。但是需要说明的是规范表达形式(7)的物理意义非常清晰。从物理图像上看,整个过程的熵增大概估计为整个系统的吸热比上系统的温度。式(3)则很看看出来这种物理性质来。虽然前面有热容系数 C_p ,但是 C_p 后面跟着的系数则完全看不出来物理意义来。这就是本文引言所说的,虽然可以在物理教学中可以约定去掉一些看似不重要的常数,但是如果真正理解某个过程的物理意义,公式中的每一项其实都有重要的意义,是

不能够任意去掉的。要不就会出现难以理解的现象。

为了更直观的说明以上讨论,我们不妨定义两个温度

$$T_T = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad \Delta T = \frac{T_1 - T_2}{2} \quad (8)$$

来说明从规范表达形式(7)中得到的物理理解。对式(3)和式(7)进行改写,式(3)的形式为

$$\Delta S = C_p \left\{ \ln T_T - \frac{1}{2\Delta T} [(T_T + \Delta T) \ln(T_T + \Delta T) - (T_T - \Delta T) \ln(T_T - \Delta T)] + 1 \right\} \quad (9)$$

式(7)的形式为

$$\begin{aligned} \Delta S &= -C_p \left(\frac{1}{2\Delta T} \right) \left[(T_T + \Delta T) \ln \frac{T_T + \Delta T}{2T_T} - (T_T - \Delta T) \ln \frac{T_T - \Delta T}{2T_T} - 2\Delta T \right] - C_p \ln 2 \\ &= C_p \left(\frac{1}{2\Delta T} \right) \left[(T_T - \Delta T) \ln \frac{T_T - \Delta T}{T_T} - (T_T + \Delta T) \ln \frac{T_T + \Delta T}{T_T} + 2\Delta T \right] \\ &= C_p \frac{T_T}{2\Delta T} \left[\left(1 - \frac{\Delta T}{T_T} \right) \ln \left(1 - \frac{\Delta T}{T_T} \right) - \left(1 + \frac{\Delta T}{T_T} \right) \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_T} \right) + \frac{2\Delta T}{T_T} \right] \quad (10) \end{aligned}$$

由于 $\frac{\Delta T}{T_T}$ 无量纲,可以把它作为小量展开。

式(7)变形运算过程因为有着清晰的物理意义,计算结果也一直保持着规范的形式。比如后面多出来的常数项自然被抵消了,很容易得到当杆子两端温差趋于零的时候熵增也为零的结果。而式(3)变形过程则很难进行下去,因为此时并没有一个无量纲参数的存在,使得熵增为零的极限很难得到。公式花括号中的最后一项 1 显得特别奇怪,难以理解其意义。因此,在物理学计算过程中保持公式中每一项合理量纲也具有非常重要的意义。这会保证在整个推导或计算过程中,物理意义的连续性和合理性。公式中的每一项都有着特定的量纲,例如温度、质量、时间等,并代表着特定的物理意义。通过推导和理解每一项的物理意义,我们可以确保计算结果是合理的,符合物理规律。

处理以上分析的物理过程的意义外,量纲分析有助于理解各物理量之间的关系,以及在实际应用中选择适当的单位和量值。实际上,关于物理量的量纲有个 Π 定律来说明量纲分析在物理研

究中的重要性,下面我们来说明 Π 定律及其相关应用。

2 Π 定理及其应用

Π 定理是量纲分析中常用的定理,它为我们提供了一种将变量联系起来以减少方程中物理量的方法。特别是定性分析物理系统的属性是特别方便的。很多情况下,仅仅做量纲分析,就可以得到物理系统的很多信息。因此利用 Π 定理分析物理系统的量纲,进而确定物理系统的大体属性,是成熟的物理学者必然熟练掌握的技能。要理解 Π 定理,我们首先来看量纲分析。物理量都有自己的单位^[3],由于各物理量之间存在着规律性的联系,所以不必对每个物理量的单位都独立地予以规定。我们可以选定一些物理量作为“基本量”,并为每个基本量规定一个“基本度量单位”,其他物理量的度量单位则可按照他们与基本量之间的关系式(定义或定律)导出,这些物理量称为“导出量”,他们的单位称为导出单位。按这种方式构成的一套单位,就构成一定的“单位制”。不同的单位制中,基本量的选取和数目都可以不同。

在选定了单位制之后,导出量的度量单位就可以由基本度量单位表达出来,这种表达式称为该导出量的“量纲式”,设 $X_1, X_2, \dots, X_m$ 是所选定单位制中的 m 个基本单位,用 $[P]$ 代表导出量 P 的量纲式,有

$$[P] = X_1^{a_1} X_2^{a_2} \cdots X_m^{a_m} \quad (11)$$

指数 $(a_1, a_2, \dots, a_m)$ 称为物理量 P 的“量纲”。很明显,一个物理量的量纲与单位制的选择有关。对上式两端取对数,可以将量纲看成某个“矢量空间”中的“矢量”

$$\ln[P] = a_1 \ln X_1 + a_2 \ln X_2 + \cdots + a_m \ln X_m \quad (12)$$

这里若把 $\ln X_1, \ln X_2, \dots, \ln X_m$ 看作 m 维空间的“正交基矢”,则 $(a_1, a_2, \dots, a_m)$ 就是“矢量” $\ln[P]$ 在基矢上的投影,所以量纲式也可以简写为

$$\ln[P] \sim (a_1, a_2, \dots, a_m) \quad (13)$$

这里几个物理量的量纲彼此独立,是指无法用他们幕次的乘积组成无量纲量。用线性代数的语言表达,就是代表他们的矢量彼此线性无关。在 m 维空间中,最多有 m 个彼此线性无关的矢量, m 个矢量 $(a_{1i}, a_{2i}, \dots, a_{mi}) (i=1, 2, \dots, m)$ 线性无关

的条件是有他们组成的行列式不等于 0

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ a_{31} & a_{32} & \cdots & a_{3m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mm} \end{vmatrix} \neq 0 \quad (14)$$

关于量纲分析的“ Π 定理”是物理学家白金汉姆(Buckingham)在 1914 年提出来的:设某物理问题内涉及 n 个物理量(包括物理常量) $P_1, P_2, \dots, P_n$, 我们所选的单位制中有 m 个基本量($n > m$), 则由此可做成 $n - m$ 个无量纲的量 $\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_{n-m}$ 。在物理量 $P_1, P_2, \dots, P_n$ 之间存在的函数关系式

$$f(P_1, P_2, \dots, P_n) = 0 \quad (15)$$

可表达成相应的无量纲形式

$$F(\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_{n-m}) = 0 \quad (16)$$

在 $n = m$ 的情况下有两种可能:若 $P_1, P_2, \dots, P_m$ 的量纲彼此独立,不能由它们组成无量纲的量;若不独立,则还可能组成无量纲的量。以上是 Π 定理的主要内容。 Π 定理还有另一种表述形式:在上述条件下,第 $m + 1$ 个物理量 P_{m+1} 解出可以由前 m 个物理量 $P_1, P_2, \dots, P_m$ 的 x_{mi} 次幂的积乘以一个无量纲的表达式表达,即

$$P_{m+1} = P_1^{x_{11}} P_2^{x_{21}} \cdots P_m^{x_{m1}} \Phi(\Pi_2, \dots, \Pi_{n-m}) \quad (17)$$

Π 定理的证明过程并不复杂,限于篇幅,这里不做证明。想要了解 Π 定理证明细节的读者可以参阅文献[3]。

文献[3]不仅给出了 Π 定理的证明,还给出了利用 Π 定理对具体物理系统进行量纲分析得到了很多重要结论的例子。这些例子很多,这里选择一个常见的单摆周期的例子来做说明。单摆是物理学重要的装置,在大学物理教学中,在小角度摆动时,单摆的摆动可以近似看做满足简谐振动动力学方程。因此我们可以方便的得到单摆小角度摆动的周期 T , 能量 E 等。其实利用 Π 定理在没有定量计算的情况下,也可以获得很多单摆系统的信息。通常人们都会选定单摆的质量 m , 重力加速度 g 和摆长 l 为独立变量。要利用 Π 定理可以把上述物理量依据其量纲列成如下矩阵,每个纵列代表一个变量的量纲矢量。

	m	g	l	T	E
M	1	0	0	0	1
L	0	1	1	0	2
T	0	-2	0	1	-2

很明显,我们选取的 m, g 和 l 量纲矩阵行列式不等于零,因此这三个量是线性无关的。而 T 和 E 则可以由前面三个线性无关的物理量表示出来,或者说和前面三个线性无关的变量组成 $n - m$ 个无量纲的组合。那怎么找到这个组合呢? 如果是比较简单的物理量用眼睛看即可,或者“拼凑”也可以。其实严格的计算也不复杂,用线性无关的变量矩阵求解线性代数方程即可。比如我们要求 T , 可以求解以下线性方程组

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & -2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (18)$$

很明显可以看出, x_1 是 m 参数系数; x_2 是 g 参数系数; x_3 是 l 参数系数,由这三个 x 值作为对应三个参数的幂指数,就可以求出时间 T 来。求解可得

$$\begin{pmatrix} x_{11} \\ x_{21} \\ x_{31} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad (19)$$

因此构造无量纲参数

$$\Pi_1 = T \sqrt{\frac{g}{l}} \quad (20)$$

同理求解 E 后可以得到无量纲参数

$$\Pi_2 = \frac{E}{mgl} \quad (21)$$

下面利用 Π 定理分析周期 T 的具体物理属性。根据公式(17)可以构造周期 T 形式为

$$T = \sqrt{\frac{l}{g}} \mathcal{F}\left(\frac{E}{mgl}\right) \quad (22)$$

因为 mgl 是单摆摆到 90° 时相对最低点的势能,如果摆角很小,自然可以按照 Π_2 做泰勒展开

$$T = C_0 \sqrt{\frac{l}{g}} \left[1 + C'_1 \left(\frac{E}{mgl} \right) + 2C'_2 \left(\frac{E}{mgl} \right)^2 + \cdots \right] \quad (23)$$

其中, C_0 是把 $\mathcal{F}$ 在零点归一化系数,以上公式的系数都是无量纲的纯数。小角度情况下,只取领头阶即可。可以看出单摆的周期 T 既与质量 m 无关,又与摆幅无关,都不是显然的。这就是利用 Π 定理做量纲分析的巧妙之处。当然,根据小角度情况的结果,很容易得到 $C_0 = 2\pi$ 。至于其他高阶修正系数,可以有单摆的动力学方程严格算出来。这里主要讨论量纲分析,对这些系数就不做进一步讨论了。

我们现在利用 Π 定理,重新看上一节讨论的教材 1.19 题。不妨选取热量 Q 和温度 T 作为基

本量。因为只有两个基本量,可以选取两个线性无关的物理量作为输入参量。因此我们选择定压热容 C_p 和平均温度 T_T 作为输入参量,由此来分析温差 ΔT 和熵增 ΔS 。首先画出量纲表

$$\begin{array}{c|cc|cc} & C_p & T_T & \Delta T & \Delta S \\ \hline Q & 1 & 0 & 0 & 1 \\ T & -1 & 1 & 1 & -1 \end{array} \quad (24)$$

很明显可以看出热容 C_p 和熵增相同量纲,平均温度和温差相同量纲,因此两个无量纲量可以简单确定为

$$\Pi_1 = \frac{\Delta S}{C_p}, \quad \Pi_2 = \frac{\Delta T}{T_T} \quad (25)$$

类似上文同样的分析估计熵增的形式为

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_p \mathcal{F}(\Pi_2) \\ &= C_p \left[C_0 + C_1 \left(\frac{\Delta T}{T_T} \right) + C_2 \left(\frac{\Delta T}{T_T} \right)^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (26)$$

其中, $C_0, C_1, C_2, \dots$ 都是纯数。很明显,温差 ΔT 趋于零的时候,熵增为零,所以 $C_0 = 0$ 。依据对称性分析,可以知道该系统是关于 ΔT 的偶函数,所以 $C_1, C_3, \dots$ 等都为零。第一个不为零的结果从 C_2 开始。这同时也保证了孤立系统熵增大于零的结果。这些结论都可以与严格计算结果式(10)保持一致。这表明我们正确地理解了物理现象背后的基本关系,并且使用了规范物理表达式。在计算过程中,保持量纲的正确有助于避免犯下计算错误,并确保我们得到的结果是物理上合理且符合预期。同时,保持量纲的正确可以保持公式背后的物理意义,使我们在计算和解释物理现象时能够保持清晰的物理图像。式(9)很难得到有意义的物理结果来,也无法与量纲分析保持一致。因此,物理公式规范表达是物理学教学和研究过程中必须坚持的一个原则。

3 结语

本文通过一道练习题对热力学·统计物理有量纲物理量的运算过程进行了分析,说明物理推导过程有量纲物理量规范运算方法,以及结果的规范表达方式。后面论文简单说明了 Π 定理并举例利用 Π 定理对物理系统进行量纲分析。量纲分析在物理学中如此重要,因此在物理基础课教学中应予以足够的重视。其实在工程领域,量纲分析也至关重要。工程师能够借助量纲分析更好地理

解物理量之间的关系,选择合适的材料、尺寸和工艺参数,确保产品性能和安全。量纲的理论为我们提供了一种简洁而通用的物理量描述方法,为科学研究和工程技术应用奠定基础。国际单位制的制定促进了全球科学研究和技术应用的合作。总的来说,量纲在物理学中的历史 and 意义是多方面的。它不仅为科学研究提供了基础,还对工程技术的发展和国际交流合作起着重要作用。不管是在物理学教学中,还是研究过程中,物理量的规范运算是一种重要的原则。掌握分析物理量量纲是一项重要物理学技能,希望本文能够对量纲分析的教学有一定的帮助。

以上关于量纲的讨论基本上都是基于经典物理进行的,实际上,在量子力学物理量纲以及标度就成为了更加重要的问题。这是因为在测不准关系是量子力学的基本规律,因此物理量的测量结果依赖于具体物理系统的能量标度,物理理论也随着能量标度演化而演化,这就是量子场论中著名的重整化群跑动理论^[4,5]。感兴趣的读者可以继续深入学习量纲理论。

附录

论文作者检查了汪志诚《热力学·统计物理》(第六版)教材中的物理公式,梳理出来有问题的表达式,并给出了规范表达形式。下面分章节分别给出。特别说明,论文作者假定读者对汪《热统》教材足够熟悉,因此附录内容主要给出公式规范表达形式,简单补充说明,并没有详细说明其推导过程。

A 第一章 热力学的基本规律

1.15 理想气体的熵

$$S_m = \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \ln V_m + S_{m0} \quad (1.15.2)$$

$$S_m = C_{V,m} \ln T + R \ln V_m + S_{m0} \quad (1.15.3)$$

$$S = n C_{V,m} \ln T + n R \ln V_m + S_{m0} \quad (1.15.4)$$

$$S = n (S_{m0} - R \ln n) \quad (1.15.5)$$

$$S_m = \int \frac{C_{P,m}}{T} dT - R \ln p + S_{m0} \quad (1.15.6)$$

$$S_m = C_{P,m} \ln T - R \ln p + S_{m0} \quad (1.15.7)$$

$$S = n C_{P,m} \ln T - n R \ln p + S_0 \quad (1.15.8)$$

• 规范表达^[1]

$$dS_m = \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \frac{dV_m}{V_m}$$

$$S_m(T, V_m) - S_{m0}(T_0, V_{m0}) = \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \ln \frac{V_m}{V_{m0}}$$

原则上讲,该公式的积分号内的温度 T 应该换另外一个符号,比如 T' ;积分的下限是 T_0 ,上限是 T 。这里为了保持和该教材一致,就忽略这些细节。下文除非出现特殊情况,否则都是默认这样表达。

$$S_m(T, V_m) = \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \ln \frac{V_m}{V_{m0}} + S_{m0}(T_0, V_{m0}) \quad (1.15.2)$$

在 $C_{V,m}$ 可以看作常量的情形下

$$S_m(T, V_m) - S_{m0}(T_0, V_{m0}) = C_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V_m}{V_{m0}}$$

$$S_m(T, V_m) = C_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V_m}{V_{m0}} + S_{m0}(T_0, V_{m0}) \quad (1.15.3)$$

$$S = nC_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V_m}{V_{m0}} + nS_{m0}(T_0, V_{m0}) \quad (1.15.4)$$

同理

$$S_m(T, p) = \int \frac{C_{P,m}}{T} dT + R \ln \frac{p}{p_0} + S_{m0}(T_0, p_0) \quad (1.15.6)$$

$$S_m(T, p) = C_{P,m} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{p}{p_0} + S_{m0}(T_0, p_0) \quad (1.15.7'')$$

$$S = nC_{P,m} \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{p}{p_0} + nS_{m0}(T_0, p_0) \quad (1.15.8)$$

例题 1.15.1

$$S_A = C_V \ln T + nR \ln V_A + S_0$$

$$S_B = C_V \ln T + nR \ln V_B + S_0$$

• 规范表达

$$S_A = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V_A}{V_0} + S_0$$

$$S_B = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V_B}{V_0} + S_0$$

1.17 熵增加原理的简单应用

例 1.17.3

$$S_A = C_V \ln T + nR \ln V_A + S_0$$

$$S_B = C_V \ln T + nR \ln V_B + S_0$$

• 规范表达

$$S_A = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V_A}{V_0} + S_0$$

$$S_B = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V_B}{V_0} + S_0$$

课后习题

1.2

$$\ln V = \int (\alpha dT - \kappa_T dp)$$

• 规范表达

按照体胀系数、等温压缩系数的定义,可以证明 $\alpha T, \kappa_T p$ 无量纲,所以

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp$$

$$\ln \frac{V}{V_0} = \int_{(T_0, p_0)}^{(T, p)} (\alpha dT - \kappa_T dp)$$

1.19 参考答案:

$$\Delta S = C_p \left(\ln \frac{T_1 + T_2}{2} - \frac{T_1 \ln T_1 - T_2 \ln T_2}{T_1 - T_2} + 1 \right)$$

• 规范表达

$$\Delta S = -c_p L \left(\frac{1}{T_1 - T_2} \right) \left[T_1 \ln \frac{T_1}{T_1 + T_2} - T_2 \ln \frac{T_2}{T_1 + T_2} - (T_1 - T_2) \right] - c_p L \ln 2$$

B 第二章 均匀物质的热力学性质

2.4 基本热力学函数的确定

例 2.4.1

$$S_m = \int \frac{C_{P,m}}{T} dT - R \ln p + S_{m0} \quad (2.4.12)$$

$$S_m = C_{P,m} \ln T - R \ln p + S_{m0} \quad (2.4.12')$$

$$G_m = \int C_{P,m} dT - T \int C_{P,m} \frac{dT}{T} + RT \ln p + H_{m0} - TS_{m0} \quad (2.4.13)$$

$$G_m = C_{P,m} T - C_{P,m} T \ln T + RT \ln p + H_{m0} - TS_{m0} \quad (2.4.13')$$

$$G_m = -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_{P,m} dT + RT \ln p + H_{m0} - TS_{m0} \quad (2.4.14)$$

$$G_m = RT(\varphi + \ln p) \quad (2.4.15)$$

$$\varphi = \frac{H_{m0}}{RT} - \frac{C_{P,m} \ln T}{R} + \frac{C_{P,m} - S_{m0}}{R} \quad (2.4.16')$$

$$S_m = \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \ln(V_m - b) + S_{m0} \quad (2.4.18)$$

• 规范表达

$$S - S_0 = \int \left[\frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \right]$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

$$S - S_{m0} = \int \left[\frac{C_{p,m}}{T} dT - \frac{R}{p} dp \right]$$

$$S - S_{m0} = \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_0}$$

如果热容可以看作常量

$$S - S_{m0} = C_{p,m} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}$$

$$S_m = \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_0} + S_{m0} \quad (2.4.12)$$

$$S_m = C_{p,m} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} + S_{m0} \quad (2.4.12')$$

$$G_m = H_m - TS_m$$

$$G_m = \int C_{p,m} dT + H_{m0} -$$

$$T \left(\int_{T_0}^T \frac{C_{p,m}}{T'} dT' - R \ln \frac{p}{p_0} + S_{m0} \right)$$

$$G_m = \int C_{p,m} dT -$$

$$T \int_{T_0}^T \frac{C_{p,m}}{T'} dT' + RT \ln \frac{p}{p_0} + H_{m0} - TS_{m0} \quad (2.4.13)$$

如果热容可以看作常量

$$G_m = C_{p,m} T - C_{p,m} T \ln \frac{T}{T_0} + RT \ln \frac{p}{p_0} +$$

$$H_{m0} - TS_{m0} \quad (2.4.13')$$

从式(2.4.13)和式(2.4.13')可以看出,在汪《热统》教材中两式的 S_{m0} 应该是不同的,但却用了一样的符号表达,很容易误导读者。

$$G_m = -T \int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'^2} \cdot$$

$$\int_{T_0}^{T'} C_{p,m} dT'' + RT \ln \frac{p}{p_0} + H_{m0} - TS_{m0} \quad (2.4.14)$$

$$G_m = RT \left(\varphi + \ln \frac{p}{p_0} \right) \quad (2.4.15)$$

$$\varphi = \frac{H_{m0}}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{dT'}{RT'^2} \int_{T_0}^{T'} C_{p,m} dT'' - \frac{S_{m0}}{R}$$

$$(2.4.16)$$

如果将热容看作常量,则有

$$\varphi = \frac{H_{m0}}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{dT'}{RT'^2} \int_{T_0}^{T'} C_{p,m} dT'' - \frac{S_{m0}}{R}$$

$$\varphi = \frac{H_{m0}}{RT} + \frac{1}{RT} \left(\int_{T_0}^T C_{p,m} dT' - T \int_{T_0}^T \frac{C_{p,m}}{T'} dT' \right) -$$

$$\frac{S_{m0}}{R}$$

$$\varphi = \frac{H_{m0}}{RT} + \frac{1}{RT} \left[C_{p,m} (T - T_0) - TC_{p,m} \ln \frac{T}{T_0} \right] -$$

$$\frac{S_{m0}}{R} \quad (2.4.16')$$

$$S = \int \left[\frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \right] + S_0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m - b}$$

$$S_m = \int \left[\frac{C_{V,m}}{T} dT + \frac{R}{V_m - b} dV \right] + S_{m0}$$

$$S_m = \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + \int \frac{R}{V_m - b} dV + S_{m0}$$

$$S_m = \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \ln \frac{(V_m - b)}{(V_{m0} - b)} + S_{m0} \quad (2.4.18)$$

课后习题

2.11

$$F_m = \int C_{V,m} dT + U_{m0} -$$

$$T \int \frac{C_{V,m}}{T} dT - RT \ln V_m - TS_{m0}$$

$$= -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_{V,m} dT + U_{m0} - TS_{m0} - RT \ln V_m$$

• 规范表达

$$F_m = \int_{T_0}^T C_{V,m} dT' + U_{m0} -$$

$$T \int_{T_0}^T \frac{C_{V,m}}{T'} dT' - RT \ln \frac{V_m}{V_{m0}} - TS_{m0}$$

$$= -T \int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'^2} \cdot$$

$$\int_{T_0}^{T'} C_{V,m} dT'' - RT \ln \frac{V_m}{V_{m0}} + U_{m0} - TS_{m0}$$

C 第三章 单元系的相变

3.4 单元复相系的平衡性质

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A \quad (3.4.8)$$

3.6 液滴的形成

$$\mu^\beta(p, T) = RT(\varphi + \ln p) \quad (3.6.11)$$

• 规范表达^[1]

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (3.4.7)$$

此时更进一步近似的认为相变潜热与温度无关
(这个近似是十分粗糙的), 就可以将上式积分得

$$\begin{aligned}\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} &= \frac{L}{RT^2} \\ \int_{p_0}^p \frac{1}{p} dp &= \int_{T_0}^T \frac{L}{RT^2} dT = \frac{L}{R} \int_{T_0}^T \frac{1}{T^2} dT \\ \ln \frac{p}{p_0} &= \frac{L}{R} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right) \quad (3.4.8)\end{aligned}$$

与文献[1]中 66 页公式(3.15)相同

$$G_m = RT \left(\varphi + \ln \frac{p}{p_0} \right) \quad (2.4.15)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \quad (3.2.3)$$

$$\mu^\beta(p, T) = RT \left(\varphi + \ln \frac{p}{p_0} \right) \quad (3.6.11)$$

课后习题

3.11

$$\ln p = 27.92 - \frac{3754}{T}$$

(原文后面注明是国际单位制。)

3.14

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C \ln T$$

• 规范表达

3.11

由

$$\begin{aligned}\ln p &= -\frac{L}{RT} + A \\ \ln \frac{p}{p_0} &= \frac{L}{R} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right)\end{aligned}$$

公式内的输入物理量 L , 初始温度 T_0 和压强 p_0 可以实验给定。

3.14

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L_0}{RT^2} + \frac{C_p^\beta - C_p^\alpha}{RT}$$

积分, 则有

$$\begin{aligned}\int_{p_0}^p \frac{1}{p} dp &= \int_{T_0}^T \left(\frac{L_0}{RT^2} + \frac{C_p^\beta - C_p^\alpha}{RT} \right) dT \\ \ln \frac{p}{p_0} &= \int_{T_0}^T \frac{L_0}{RT^2} dT + \int_{T_0}^T \frac{C_p^\beta - C_p^\alpha}{RT} dT \\ \ln \frac{p}{p_0} &= -\frac{L_0}{RT} + \frac{L_0}{RT_0} + \frac{C_p^\beta - C_p^\alpha}{R} \ln \frac{T}{T_0} \\ \ln \frac{p}{p_0} &= -B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + C \ln \frac{T}{T_0}\end{aligned}$$

其中 $B = \frac{L_0}{R}$, $C = \frac{C_p^\beta - C_p^\alpha}{R}$

D 第四章 多元系的复相平衡和化学平衡热力学第三定律

4.6 混合理想气体的性质

$$\mu_i = RT(\varphi_i + \ln p_i) = RT[\varphi_i + \ln(x_i p)] \quad (4.6.6)$$

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{c_{pi}}{R} \ln T + \frac{c_{pi} - s_{i0}}{R} \quad (4.6.8)$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i RT [\varphi_i + \ln(x_i p)] \quad (4.6.9)$$

$$S = \sum_i n_i \left[\int_{T_0}^T \frac{c_{pi}}{T} dT - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right] \quad (4.6.11)$$

$$S = \sum_i n_i \left(\int_{T_0}^T \frac{c_{pi}}{T} dT - R \ln p + s_{i0} \right) + C \quad (4.6.14)$$

• 规范表达

$$\mu_i = RT \left(\varphi_i + \ln \frac{p_i}{p_0} \right)$$

$$\frac{p_i}{p} = x_i$$

$$p_i = x_i p$$

$$p_0 = x_0 p$$

但为了明确 p_0 仅是一个量纲和压强相同的常数, 并不随系统的 p 的改变而改变, 我们不写成 $p_0 = x_0 p$ 的形式

$$\mu_i = RT \left(\varphi_i + \ln \frac{p_i}{p_0} \right) = RT \left(\varphi_i + \ln \frac{x_i p}{p_0} \right) \quad (4.6.6)$$

如果理想气体的热容可以看作常量, 则由式(2.4.16')可得 φ_i 为

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} + \frac{1}{RT} \left[c_{pi}(T - T_0) - T c_{pi} \ln \frac{T}{T_0} \right] - \frac{s_{i0}}{R} \quad (4.6.8)$$

根据式(4.1.8), 混合理想气体的吉布斯函数为

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i RT \left(\varphi_i + \ln \frac{x_i p}{p_0} \right) \quad (4.6.9)$$

由

$$\begin{aligned}S &= -\frac{\partial G}{\partial T} \\ S &= -\frac{\partial}{\partial T} \sum_i n_i RT \left[\frac{h_{i0}}{RT} + \frac{1}{RT} \left(\int_{T_0}^T c_{pi} dT' - T \int_{T_0}^T \frac{c_{pi}}{T'} dT' \right) - \frac{s_{i0}}{R} + \ln \frac{x_i p}{p_0} \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S &= -\frac{\partial}{\partial T} \sum_i n_i \left(h_{i0} + \int_{T_0}^T c_{pi} dT' - \right. \\
&\quad \left. T \int_{T_0}^T \frac{c_{pi}}{T'} dT' - s_{i0} T + RT \ln \frac{x_i p}{p_0} \right) \\
S &= -\sum_i n_i \left[\frac{\partial}{\partial T} \int_{T_0}^T c_{pi} dT' - \right. \\
&\quad \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(T \int_{T_0}^T \frac{c_{pi}}{T'} dT' \right) - s_{i0} + R \ln \frac{x_i p}{p_0} \right] \\
S &= -\sum_i n_i \left(c_{pi} - \int_{T_0}^T \frac{c_{pi}}{T'} dT' - \right. \\
&\quad \left. T \frac{\partial}{\partial T} \int_{T_0}^T \frac{c_{pi}}{T'} dT' - s_{i0} + R \ln \frac{x_i p}{p_0} \right) \\
S &= -\sum_i n_i \left(c_{pi} - \int_{T_0}^T \frac{c_{pi}}{T'} dT' - \right. \\
&\quad \left. T \frac{c_{pi}}{T} - s_{i0} + R \ln \frac{x_i p}{p_0} \right) \\
S &= \sum_i n_i \left(\int_{T_0}^T \frac{c_{pi}}{T'} dT' + s_{i0} - R \ln \frac{x_i p}{p_0} \right) \quad (4.6.11)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S &= \sum_i n_i \left(\int_{T_0}^T \frac{c_{pi}}{T'} dT' + s_{i0} - R \ln \frac{p}{p_0} - R \ln x_i \right) \\
S &= \sum_i n_i \left(\int_{T_0}^T \frac{c_{pi}}{T'} dT' + s_{i0} - R \ln \frac{p}{p_0} \right) + C \quad (4.6.14)
\end{aligned}$$

这里 $C = -R \sum_i n_i \ln x_i$

例题

$$\begin{aligned}
\mu_i &= RT [\varphi_i(T) + \ln p_i] \\
\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right)_{T,p} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} = \frac{RT}{p_i} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} \\
&= RT \frac{\partial}{\partial x_i^L} \ln p_i = \frac{RT}{x_i^L}
\end{aligned}$$

• 规范表达

$$\begin{aligned}
\mu_i &= RT \left(\varphi_i + \ln \frac{p_i}{p_0} \right) \\
\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right)_{T,p} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} = \frac{RT}{p_i} \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} \\
&= \frac{RT}{p_i} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} \\
&= \frac{RT}{ax_i^L} \left(\frac{\partial (ax_i^L)}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} = \frac{RT}{x_i^L}
\end{aligned}$$

这里最后一步用了亨利定律, a 为常数。

4.7 理想气体的化学平衡

$$RT \sum_i \nu_i [\varphi_i(T) + \ln p_i] = 0 \quad (4.7.2')$$

$$\ln K_p = - \sum_i \nu_i \varphi_i(T) \quad (4.7.3)$$

$$\begin{aligned}
\ln K_p &= - \frac{\sum_i \nu_i h_{0i}}{RT} + \frac{1}{R} \sum_i \nu_i \int \frac{dT}{T^2} \int c_{pi} dT + \\
&\quad \frac{\sum_i \nu_i s_{0i}}{R} \quad (4.7.11)
\end{aligned}$$

$$\ln K_p = -\frac{A}{T} + C \ln T + B \quad (4.7.12)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{T} + \frac{5}{2} \ln T + \text{常量} \quad (4.7.20)$$

• 规范表达

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

将式(4.6.6)代入上式

$$RT \sum_i \nu_i \left[\varphi_i(T) + \ln \frac{p_i}{p_0} \right] = 0 \quad (4.7.2')$$

定义

$$\ln K_p = - \sum_i \nu_i \varphi_i(T)$$

已知

$$\begin{aligned}
\varphi_i &= \frac{h_{i0}}{RT} + \frac{1}{RT} \left[c_{pi}(T - T_0) - T c_{pi} \ln \frac{T}{T_0} \right] - \frac{s_{i0}}{R} \\
\text{有}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln K_p &= - \sum_i \nu_i \left\{ \frac{h_{i0}}{RT} + \frac{1}{RT} \left[c_{pi}(T - T_0) - \right. \right. \\
&\quad \left. \left. T c_{pi} \ln \frac{T}{T_0} \right] - \frac{s_{i0}}{R} \right\} \quad (4.7.11)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= - \sum_i \nu_i \left[\frac{h_{i0}}{RT} + \frac{1}{R} c_{pi} \left(1 - \frac{T_0}{T} - \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \ln \frac{T}{T_0} \right) - \frac{s_{i0}}{R} \right] \\
&= - \sum_i \nu_i \left[\frac{1}{RT} (h_{i0} - c_{pi} T_0) - \frac{1}{R} c_{pi} \ln \frac{T}{T_0} - \right. \\
&\quad \left. \frac{1}{R} (s_{i0} - c_{pi}) \right] \\
&= -\frac{A}{T} + C \ln \frac{T}{T_0} + B \quad (4.7.12)
\end{aligned}$$

其中,

$$A = \sum_i \frac{\nu_i}{R} (h_{0i} - c_{pi} T_0)$$

$$B = \sum_i \frac{\nu_i}{R} (s_{0i} - c_{pi})$$

$$C = \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{R}$$

分析可得 A 是温度量纲, B 和 C 均无量纲。

4.8 热力学第三定律

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_y \quad (4.8.10)$$

• 规范表达

此时应该像量子场论对尺度求导一样, (Peskin 量子场论[4] 377 页, 公式(11.77)) 加入一个温度的尺度 T_0

$$C_y = \frac{T_0}{T} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)} \right)_y \quad (4.8.10)$$

课后习题

4.8(c)

$$\Delta S = (n_1 + n_2) R \ln \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} - n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} - n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2}$$

• 规范表达

由式(1.15.4)可得

$$S = n C_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + n R \ln \frac{V_m}{V_{m0}} + n S_{m0}(T, V_{m0}) \quad (1.15.4'')$$

$$S_1 = n_1 C_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + n_1 R \ln \frac{V_{m1}}{V_{m0}} + n_1 S_{m0}$$

$$S_2 = n_2 C_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + n_2 R \ln \frac{V_{m2}}{V_{m0}} + n_2 S_{m0}$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$S' = (n_1 + n_2) C_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + (n_1 + n_2) R \ln \frac{V_{m1} + V_{m2}}{V_{m0}} + (n_1 + n_2) S_{m0}$$

$$\Delta S_{(c)} = S' - S = (n_1 + n_2) R \ln \frac{V_{m1} + V_{m2}}{V_{m0}} - n_1 R \ln \frac{V_{m1}}{V_{m0}} - n_2 R \ln \frac{V_{m2}}{V_{m0}}$$

E 第七章 玻尔兹曼统计

7.6 理想气体的熵

$$S = \frac{3}{2} N k \ln T + N k \ln V + \frac{3}{2} N k \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi m k}{h_0^2} \right) \right] \quad (7.6.1)$$

(依据熵是广延量, 全同粒子的分布与可分辨粒子分布差了一个 $1/N!$ 的性质, 上式修改为)

$$S = \frac{3}{2} N k \ln T + N k \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N k \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right) \right] \quad (7.6.2)$$

$$\ln p = \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[k^{5/2} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{S_{vap}}{Nk} \quad (7.6.3)$$

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[k^{5/2} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (7.6.5)$$

• 规范表达

$$S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right)$$

$$Z_1^t = V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2}$$

$$S = Nk \left\{ \ln \left[V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2} \right] - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2} \right] \right\}$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2} \right] = \frac{V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2} \right)^{3/2}}{V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2}} \left(-\frac{3}{2} \beta^{-5/2} \right)$$

$$= -\frac{\frac{3}{2} \beta^{-5/2}}{\beta^{-3/2}} = -\frac{3}{2} \beta^{-1}$$

$$S = Nk \ln \left[V \left(\frac{2\pi m k T}{h_0^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk \quad (7.6.1)$$

根据能量均分定理和测不准关系, 配分函数 Z_1 无量纲。我们注意到, 汪热统教材第七章讨论的是玻尔兹曼统计即经典统计, 而不是量子统计, 所以在式(7.6.2)~式(7.6.5)中的 h 应改为 h_0 。 h_0 是为了与量子统计对比而引入的, 是一个趋于零的数。将玻尔兹曼统计的粒子配分函数

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2}$$

代入理想气体熵函数的统计表达式

$$S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) - k \ln N!$$

有

$$S = Nk \left\{ \ln \left[V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2} \right] - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2} \right] \right\} - k \ln N!$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2} \right] &= \frac{V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2} \right)^{3/2}}{V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2}} \left(-\frac{3}{2} \beta^{-5/2} \right) \\ &= -\frac{\frac{3}{2} \beta^{-5/2}}{\beta^{-3/2}} = -\frac{3}{2} \beta^{-1} \end{aligned}$$

$$S = Nk \left\{ \ln \left[V \left(\frac{2\pi mkT}{h_0^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\} - kN(\ln N - 1)$$

$$S = Nk \ln \left[V \left(\frac{2\pi mkT}{h_0^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk - kN \ln N \quad (7.6.2)$$

$$S = Nk \ln \left[V \left(\frac{2\pi mkT}{h_0^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk - kN \ln N$$

$$\frac{S}{Nk} = \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h_0^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2}$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2} \right]$$

$$= \frac{3}{2} N \beta^{-1} = \frac{3}{2} NkT$$

$$\frac{S}{Nk} = \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h_0^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2}$$

$$= \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{h_0^2} \frac{2U}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2}$$

$$\frac{S}{Nk} = \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m}{3h_0^2} \frac{U}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \quad (7.6.5)$$

公式(7.6.5)为 Sakur-Tetrode 公式,参考文献[6]。

F 第九章 系综理论

9.3 微正则系综理论的热力学公式附录

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega = \frac{\partial}{\partial V} \ln V^N = \frac{N}{V} \quad (9.3.19)$$

• 规范表达

热力学概率 Ω 无量纲,因此 Ω 应该正比于 $(V/V_0)^N$, V_0 是可以概率归一化来确定。

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega = \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^N = \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^N$$

$$= \frac{N}{V} \quad (9.3.19)$$

9.6 实际气体的物态方程

$$\ln Q = N \ln V + \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r} \right) \quad (9.6.8)$$

$$\ln Q = N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r} \quad (9.6.9)$$

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Q$$

• 规范表达

原文 Q 有量纲,不能单独将 Q 拿出来写作 $\ln Q$ 的形式,

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Q$$

$$Q = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r} \right)$$

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r} \right)$$

这里 Z 是无量纲的,类似上文,在运算过程中可以把 V 配一个 V_0 来进行正确的运算,压强的公式应该写为

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^N \ln Z$$

相应的, Z 中的 V 也应该做类似的处理。

课后习题

9.3

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + Nk \left[\ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right]$$

9.15

$$S = \frac{3}{2} \bar{N} k \ln T + \bar{N} k \ln \frac{V}{\bar{N}} + \bar{N} k \left[\ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right]$$

• 规范表达

9.3

$$S = Nk \ln \left[V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk - kN \ln N$$

9.5

$$S = \bar{N} k \ln \left[V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \bar{N} k - k\bar{N} \ln \bar{N}$$

参 考 文 献

- [1] GREINER W, NEISE L, STCKER H. Thermodynamics and statistical mechanics[M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] 汪志诚. 热力学与统计物理[M]. 6版. 北京:高等教育出版社,2020.
- [3] 赵凯华. 定性性与半定量物理学[M]. 2版. 北京:高等教育出版社,2008.
- [4] PESKIN M E, SCHROEDER D V. An Introduction to quantum field theory[M]. 新加坡:世界图书出版公司,1995.
- [5] SCHROEDER D V. 热物理学导论[M]. 新加坡:世界图书出版公司,2008.
- [6] 沃尔特·格里姆斯. Sackur-Tetrode 方程诞生 100 周年[Z]. 物理学年鉴. 2013, 525(3):A32-A35.