

1 统计物理随堂测验

2023.3.6

1.1 A 组

1. 简述热力学的研究对象和统计物理的优缺点.

解: (p3) 热力学研究的对象是由大量微观粒子 (分子或其他粒子) 组成的宏观物质系统.

统计物理的优缺点

优点 由于统计物理学深入到热运动的本质, 它能够把热力学中的三个相互独立的基本规律归结于一个基本的统计原理, 阐明这三个定律的统计意义, 还可以解释涨落现象. 不仅如此, 在对物质的微观结构作出某些假设之后, 应用物理学理论还可以求得具体物质的特性, 并阐明产生这些特性的微观机理.

缺点 由于统计物理学对物质的微观结构所作的往往只是简化的模型假设, 所得的理论结果也就往往是近似的.

2. 简述孤立系统, 开系和闭系的概念.

解: (p3, 已重考)

孤立系统 与其他物体既没有物质交换也没有能量交换的系统称为孤立系.

开系 与外界既有物质交换, 又有能量交换的系统称为开系.

闭系 与外界没有物质交换, 但有能量交换的系统称为闭系.

3. 简述状态参量和状态函数的概念.

解: (p4, 已重考)

状态参量 我们可以根据问题的性质和考虑的方便选择其中几个宏观量作为自变量, 这些自变量本身可以独立的改变, 我们所研究的系统的其他宏观量又可以表达为它们的函数. 这些自变量就足以确定系统的平衡状态, 我们称它们为状态参量.

状态函数 其他的宏观变量既然可以表达为状态参量的函数, 便称为状态函数.

4. 简述热平衡定律.

解: (p7, 已重考) 经验表明, 如果物体 A 和物体 B 各自与处在同意状态的物体 C 达到热平衡, 若令 A 与 B 进行热接触, 它们也将处在热平衡. 这个经验事实被称为热平衡定律 (热力学第零定律).

5. 简述准静态过程的概念.

解: (p14) 准静态过程是进行得非常缓慢的过程, 系统在过程中经历的每一个状态都可以看作平衡态.

6. 简述热力学极限的概念.

解: (p14, 已重考) 将均匀系统所有的热力学量区分为强度量和广延量仅在系统所含粒子数 $N \rightarrow \infty$, 体积 $V \rightarrow \infty$ 而粒子数密度 $\frac{N}{V}$ 为有限的极限情形才严格成立. 这一极限情形称为热力学极限. 对于通常的宏观物质系统 ($N \approx 10^{23}$), 上述特性无疑是很好的近似.

1.2 B 组

1. 简述统计物理的研究对象和热力学的优缺点.

解：(p3) 统计物理的研究对象是由大量微观粒子（分子或其他粒子）组成的宏观物质系统。

热力学的优缺点 (p1)

优点 热力学三定律是无数经验的总结，适用于一切宏观物质系统。也就是说，它具有高度的可靠性和普遍性。

缺点 热力学理论不考虑物质的微观结构，把物质看作连续体，用连续函数表达物质的性质，因此不能解释涨落现象。

2. 简述平衡态的概念。

解：(p3, 已重考) 经验指出，一个孤立系统，不论其初态如何复杂，经过足够长的时间后，将会到达这样的状态，系统的各种宏观性质在长时间内不发生变化，这样的状态称为热力学平衡态。

3. 简述简单系统，均匀系和相的概念。

解：(p5)

简单系统 只需要体积 V 和压强 p 两个状态参量便可以确定系统的状态的系统称为简单系统。

均匀系 如果一个系统各部分的性质是完全一样的，该系统称为均匀系（单相系）。

相 一个均匀的部分称为一个相，因此均匀系也称为单相系。

4. 简述物态方程的概念。

解：(p8) 物态方程就是给出温度与状态参量之间的函数关系的方程。

5. 如何引入热量的概念。

解：(p19) 如果系统所经历的过程不是绝热过程，则在过程中外界对系统所作的功 W 不等于过程前后其内能的变化 $U_B - U_A$ ，二者之差就是系统在过程中从外界吸收的热量：

$$Q = U_B - U_A - W. \quad (1)$$

6. 写出准静态过程中外界对系统做功的通式，结合该通式简述做功和传热对系统改变的不同。

解：(p18)

$$W = \sum_i Y_i dy_i \quad (2)$$

其中 y_i 称为外参量， Y_i 是与 y_i 相应的广义力。

2 统计物理随堂测验

2023.3.13

2.1 A 组

1. 简述卡诺循环及其效率.

解: (p27) 卡诺循环过程由两个等温过程和两个绝热过程组成. 其效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (3)$$

2. 热机和制冷机效率如何定义.

解: (p29) 热机效率的定义为气体对外做功 W 与吸收的热量 Q_1 之比:

$$\eta = \frac{W}{Q_1}. \quad (4)$$

制冷机的工作系数 η' 被定义为从低温热源吸取的热量 Q_2 除以外界所作的功 W :

$$\eta' = \frac{Q_2}{W}. \quad (5)$$

3. 简述热力学第二定律的开氏表述.

解: (p30) 不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其他变化.

4. 证明热力学第二定律的克氏表述和开氏表述的等价性.

解: (p31) 热力学第二定律的两个表述是等效的. 我们先证明, 如果克氏表述不成立, 则开氏表述也不成立. 考虑一个卡诺循环, 工作物质从温度为 T_1 的高温热源吸取热量 Q_1 , 在温度为 T_2 的低温热源放出热量 Q_2 , 对外做功

$W = Q_1 - Q_2$. 如果克氏表述不成立, 可以将热量 Q_2 从温度为 T_2 的低温热源送到温度为 T_1 的高温热源而不引起其他变化, 则全部过程的最终后果是从温度为 T_1 的热源吸取 $Q_1 - Q_2$ 的热量, 将之完全变成有用的功, 这样开氏表述也就不成立.

反之, 我们再证明, 如果开氏表述不成立, 则克氏表述也不能成立. 如果开氏表述不成立, 一个热机能够从温度为 T_1 的热源吸取热量 Q_1 使之全部转化为有用的功 $W = Q_1$, 就可以利用这个功来带动一个逆卡诺循环, 整个过程的最终后果是将热量 Q_2 从温度为 T_2 的低温热源传到温度为 T_1 的高温热源而未引起其他变化. 这样克氏表述也就不能成立.

5. 将相同质量温度分别为 T_1 和 T_2 的两杯水在等压下绝热混合, 求熵变.

解: (p44) 两杯水等压绝热混合后, 终态温度为 $\frac{T_1+T_2}{2}$. 以 T, p 为状态参量, 两杯水的初态分别为 (T_1, p) 和 (T_2, p) ; 终态为 $(\frac{T_1+T_2}{2}, p)$. 根据热力学基本方程,

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}. \quad (6)$$

由于 dS 是完整微分, 我们可以沿联结初态和终态的任意积分路径进行积分来求两态的熵差. 既然两杯水在初态和终态的压强相同, 在积分中令压强保持不变是方便的. 在压强不变时, $dH = dU + pdV$, 故

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}. \quad (7)$$

积分后得两杯水的熵变分别为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}, \quad (8)$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2}. \quad (9)$$

总的熵变等于两杯水的熵变之和:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}. \quad (10)$$

2.2 B 组

1. 简述热力学第二定律的克氏表述.

解: (p30) 不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化.

2. 简述什么是热力学温标.

解: (p35, 已重考) 两个温度的比值是通过在这两个温度之间工作的可逆热机与热源交换的热量的比值来定义的. 由于比值与工作物质的特性无关, 所以引进的温标显然不依赖于任何具体物质的特性, 而是一种绝对温标, 称为热力学温标 (也称开尔文温标, 单位 K).

3. 如何理解一个不可逆过程产生的后果不可能完全消除而使一切恢复原状.

解: (p32) 一个不可逆过程发生后, 如果我们企图用某种方式消除它所产生的后果, 实际上只能将它所产生的后果转化为另一个不可逆过程的后果而存在.

4. 简述热力学基本微分方程, 如何理解这一方程.

解: (p39) 热力学基本微分方程是

$$dU = TdS - pdV. \quad (11)$$

它综合了第一定律和第二定律的结果, 它给出了在相邻的两个平衡态之间, 状态变量 U, S, V 的增量之间的关系.

5. 证明卡诺定理.

解: (p33) (卡诺定理: 所有工作于两个一定温度之间的热机, 以可逆机的效率为最高).

设有两个热机 A 和 B. 它们的工作物质在各自的循环中, 分别从高温热源吸收热量 Q_1 和 Q'_1 , 在低温热源放出热量 Q_2 和 Q'_2 , 对外做功 W 和 W' . 它们的效率分别为

$$\eta_A = \frac{W}{Q_1}, \quad \eta_B = \frac{W'}{Q'_1}. \quad (12)$$

假设 A 为可逆机, 我们要证明 $\eta_A \geq \eta_B$.

为方便起见, 假设 $Q_1 = Q'_1$. 我们用反证法. 如果定理不成立, 即如果 $\eta_A < \eta_B$, 则由 $Q_1 = Q'_1$ 可知 $W' > W$. A 既然是可逆机, 而 W' 又比 W 大, 就可以利用 B 所作的功的一部分 (这部分等于 W) 推动 A 反向运行. A 将接受外界的功, 从低温热源吸取热量 Q_2 , 在高温热源放出热量 Q_1 . 在两个热机的联合循环终了时, 两个热机的工作物质都恢复原状, 高温热源也没有变化, 但却对外界做功 $W' - W$. 这功显然是由低温热源放出的热量转化而来的. 因为根据热力学第一定律有

$$W = Q_1 - Q_2, \quad (13)$$

和

$$W' = Q'_1 - Q'_2, \quad (14)$$

而 $Q_1 = Q'_1$, 两式相减得

$$W' - W = Q_2 - Q'_2. \quad (15)$$

这样, 两个热机的联合循环终了时, 所产生的唯一变化就是从单一热源 (低温热源) 吸取热量 $Q_2 - Q'_2$ 而将之完全变成有用的功了. 这是与热力学第二定律的开氏表述相违背的. 因此不能有 $\eta_A < \eta_B$, 而必须有 $\eta_A \geq \eta_B$.

(从卡诺定理可以得到以下的推论: 所有工作于两个一定温度之间的可逆热机, 其效率相等.)

3 统计物理随堂测验

2023.3.20

3.1 A 组

1. 简述物态方程的概念.

解: (p8, 已重考) 物态方程就是给出温度与状态参量之间的函数关系的方程.

2. 简述热力学基本微分方程, 说明其得出过程和内涵.

解: (p39) 热力学基本微分方程为

$$dU = TdS - pdV. \quad (16)$$

得出过程:

熵变为

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{Q}{T}. \quad (17)$$

对上式取微分

$$dS = \frac{Q}{T}. \quad (18)$$

根据热力学第一定律, $dU = Q + W$. 在可逆过程中如果只有体积变化功, 有 $W = -pdV$. 所以

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}. \quad (19)$$

即

$$dU = TdS - pdV. \quad (20)$$

内涵: 它给出了在相邻的两个平衡态之间, 状态变量 U, S, V 的增量之间的关系.

3. 根据热力学基本微分方程和简单系统熵的定义, 推导其对应的麦克斯韦关系.

解: (p51) 热力学基本微分方程是 $dU = TdS - pdV$, 焓的定义是 $H = U + pV$, 对 H 微分并带入

$$dH = TdS + Vdp. \quad (21)$$

H 作为 S, p 的函数, 其全微分为

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp. \quad (22)$$

两式比较, 可得

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V. \end{cases} \quad (23)$$

考虑到偏导的次序可以替换, 易得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (24)$$

4. 证明在准静态节流过程中有:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad (25)$$

解: p(57)

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(p, H)}{\partial(T, p)}} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{-\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T. \quad (26)$$

$$dH = TdS + Vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp. \quad (27)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (28)$$

$$dH = TdS + Vdp = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp. \quad (29)$$

所以

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V. \quad (30)$$

麦氏关系第四条

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (31)$$

所以

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad (32)$$

3.2 B 组

1. 简述状态函数的概念.

解: (p4) 选几个宏观量作为自变量, 这些自变量本身可以独立地改变, 我们所研究的系统的其他宏观量又可以表达为它们的函数. 这些自变量就足以确定系统的平衡状态, 称为状态参量. 其他的宏观变量既然可以表达为状态参量的函数, 便称为状态函数.

2. 简述什么是热力学温标.

解: (p35, 重考题, 已重考)

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*}, \quad (33)$$

两个温度的比值是通过在这两个温度之间工作的可逆热机与热源交换的热量的比值来定义的. 由于比值 $\frac{Q_2}{Q_1}$ 与工作物质的特性无关, 所引进的温标显然不依赖于任何具体物质的特性, 而是一种绝对温标, 称为热力学温标 (也称开尔文温标).

3. 根据热力学基本方程和简单系统的自由能定义, 推导其对应的麦克斯韦关系.

解: (p52)

$$dU = TdS - pdV, \quad (34)$$

$$F = U - TS, \quad (35)$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow dF &= dU - TdS - SdT \\ &= -SdT - pdV.\end{aligned}\tag{36}$$

最终可以得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\tag{37}$$

4. 证明在准静态绝热过程中有:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.\tag{38}$$

解: 麦氏关系第四条

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\tag{39}$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p,\tag{40}$$

所以等式右边为

$$\begin{aligned}\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= \frac{T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} \left(-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right) \\ &= -\frac{\frac{\partial(S,T)}{\partial(p,T)}}{\frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)}} \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S.\end{aligned}\tag{41}$$

4 统计物理随堂测验

2023.3.27

4.1 A 组

1. 简述等温等压系统处在稳定平衡状态的必要和充分条件.

解: (p77) 吉布斯函数判据

$$\Delta G > 0. \quad (42)$$

2. 证明单元系和复相平衡条件.

解: (p83) 单元系复相平衡条件为

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta, & (\text{热平衡条件}), \\ p^\alpha = p^\beta, & (\text{力学平衡条件}), \\ \mu^\alpha = \mu^\beta, & (\text{相变平衡条件}). \end{cases} \quad (43)$$

证明如下:

指标 α 和 β 表示两个相, 整个系统是孤立系统, 它的总内能, 总体积和总物质的量应是恒定的, 即

$$\begin{cases} U^\alpha + U^\beta = \text{常量}, \\ V^\alpha + V^\beta = \text{常量}, \\ n^\alpha + n^\beta = \text{常量}. \end{cases} \quad (44)$$

设想系统发生一个虚变动. 在虚变动中, 各虚变动满足

$$\begin{cases} \delta U^\alpha + \delta U^\beta = 0, \\ \delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0, \\ \delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0. \end{cases} \quad (45)$$

由于

$$dU = TdS - pdV + \mu dn, \quad (46)$$

所以

$$\begin{cases} \delta S^\alpha = \frac{\delta U^\alpha + p^\alpha \delta V^\alpha - \mu^\alpha \delta n^\alpha}{T^\alpha}, \\ \delta S^\beta = \frac{\delta U^\beta + p^\beta \delta V^\beta - \mu^\beta \delta n^\beta}{T^\beta}. \end{cases} \quad (47)$$

根据熵的广延性质, 整个系统的熵变是

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S^\alpha + \delta S^\beta \\ &= \delta U^\alpha \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) + \delta V^\alpha \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) - \delta n^\alpha \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right). \end{aligned} \quad (48)$$

整个系统达到平衡时, 总熵有极大值, 必有

$$\delta S = 0. \quad (49)$$

因为 $\delta U^\alpha, \delta V^\alpha, \delta n^\alpha$ 是可以独立改变的, $\delta S = 0$, 要求

$$\begin{cases} \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0, \\ \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} = 0, \\ \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} = 0. \end{cases} \quad (50)$$

即

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta, & (\text{热平衡条件}), \\ p^\alpha = p^\beta, & (\text{力学平衡条件}), \\ \mu^\alpha = \mu^\beta, & (\text{相变平衡条件}). \end{cases} \quad (51)$$

3. 证明在等温过程中, 系统对外界所做的功 $-W$ 不大于其自由能的减少.

解: (p46) 等温过程中,

$$Q \leq T(S_B - S_A), \quad (52)$$

根据热力学第一定律, $U_B - U_A = W + Q$. 代入得

$$-W \leq (U_A - U_B) - T(S_A - S_B). \quad (53)$$

自由能为

$$F = U - TS, \quad (54)$$

所以

$$-W \leq F_A - F_B, \quad (55)$$

即系统在等温过程中对外所作的功不大于其自由能的减小.

4. 对于均匀简单系统, 由已知的吉布斯函数 G , 给出熵, 物态方程, 内能和焓.

解: (p63)

5. 对于均匀简单系统, 证明:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad (56)$$

和

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p. \quad (57)$$

解: (p54)

4.2 B 组

1. 简述等温等容系统处在稳定平衡状态的必要和充分条件.

解:

$$\Delta F > 0. \quad (58)$$

2. 写出开系的热力学基本方程, 并给出开系的特性函数的全微分形式.

解：开系的热力学基本方程为

$$dU = TdS - pdV + \mu dn. \quad (59)$$

开系的特性函数的全微分形式为

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn. \quad (60)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn. \quad (61)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn. \quad (62)$$

巨热力势 $J = F - \mu n$, 全微分为

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu. \quad (63)$$

3. 证明, 若只有体积功时, 等温等压过程后, 吉布斯函数永不增加.

解: (p47)

4. 对于均匀简单系统, 由已知的自由能 F , 给出熵, 物态方程和内能.

解: (p63)

5. 对于均匀简单系统, 证明:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (64)$$

和

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V. \quad (65)$$

解: (p53)

5 热力学统计物理随堂测验

2023.4.3

5.1 A 组

1. 简述临界点的概念.

解: (p99) 连续相变的相变点也称为临界点.

2. 简述一级相变的概念.

解: (p97) 一级相变指的是相变点两相的化学势连续, 但化学势的一级偏导数存在突变:

$$\begin{aligned}\mu^{(1)}(T, p) &= \mu^{(2)}(T, p). \\ \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} &\neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p}.\end{aligned}\tag{66}$$

3. 简述孤立系处在稳定平衡状态的必要和充分条件.

解: (p76)

$$\Delta S < 0.\tag{67}$$

4. 证明下列平衡判据: 在 F, V 不变的情况下, 稳定平衡态的 T 最小.

解: (p106, 3.1(d)) 由自由能的定义 $F = U - TS$ 和热力学第二定律的数学表达式 $\delta U < T\delta S + W$, 在虚变动中必有:

$$\delta F < -S\delta T + W.\tag{68}$$

在 F 和 V 不变的情形下, 有

$$\delta F = 0, \quad W = 0,\tag{69}$$

故在变动中必有

$$S\delta T < 0. \quad (70)$$

由于 $S > 0$, 如果系统达到了 T 为极小的状态, 它的温度不可能再降低, 系统就不可能自发发生任何宏观的变化性而处在稳定的平衡状态, 因此, 在 F, V 不变的情形下, 稳定平衡态的 T 最小.

5.2 B 组

1. 简述临界现象的概念.

解: (p99) 临界现象指物质在连续相变临界点邻域的行为.

2. 简述连续相变的概念.

解: (p99) 非一级相变称为连续相变.

3. 简述等温等容系统处在稳定平衡状态的必要和充分条件.

解: (p77)

$$\Delta F > 0. \quad (71)$$

4. 证明下列平衡判据: 在 G, p 不变的情况下, 稳定平衡态的 T 最小.

解: (p106, 3.1(e)) 与 A 组第 4 题类似.

6 热力学统计物理随堂测验

2023.4.16

6.1 A 组

1. 给出多元系的热力学基本方程, 并证明吉布斯关系.

解: (p111) 多元系的热力学基本方程为

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (72)$$

吉布斯函数

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i \mu_i. \quad (73)$$

对上式求微分得

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (74)$$

而 G 又等于 $G = U - TS + pV$, 所以

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (75)$$

两式相比较, 可得吉布斯关系:

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (76)$$

2. 求证:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,V}, \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p}. \quad (77)$$

解: (p106, 3.6)

(a) 由自由能的全微分

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn. \quad (78)$$

及偏导数求导次序的可交换性, 易得

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}. \quad (79)$$

这是开系的一个麦克斯韦关系.

(b) 类似地, 不过这次用的是吉布斯函数的全微分:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn. \quad (80)$$

3. 多元复相系有 φ 个相, 有一个相有 $k = 2$ 个组元, 其他相有 k 个组元. 计算平衡状态下, 系统可以独立改变的强度量变量的数目.

解: (p114)(答案不保证正确, 非常有可能是错的)

复相系中总的组元数

$$K = (\varphi - 1)k + 2. \quad (81)$$

根据吉布斯相律

$$\begin{aligned} f &= K + 2 - \varphi \\ &= k\varphi - k - \varphi + 4. \end{aligned} \quad (82)$$

6.2 B 组

1. 证明吉布斯相律.

解: (p113) 设多元复相系有 φ 个相, 每个相有 k 个组元, 可以用 $T^\alpha, p^\alpha, x_1^\alpha, \dots, x_k^\alpha$ 来描述, 但 x^α 满足

$$\sum_{i=1}^k x_i^\alpha = 1. \quad (83)$$

所以每个相可以独立改变的强度量的个数为

$$1 + 1 + k - 1 = k + 1 \quad (84)$$

个. φ 个相, 可以独立改变的强度量的个数为

$$\varphi(k+1). \quad (85)$$

φ 个相之间还有热平衡条件, 力学平衡条件和相变平衡条件:

$$\begin{cases} T^1 = T^2 = \dots = T^\varphi, \\ p^1 = p^2 = \dots = p^\varphi, \\ \mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\varphi, \quad (i = 1, 2, \dots, k). \end{cases} \quad (86)$$

共有 $(\varphi-1) + (\varphi-1) + (\varphi-1)k = (\varphi-1)(k+2)$ 个方程. 所以独立变量的个数为

$$f = \varphi(k+1) - (\varphi-1)(k+2) = k+2-\varphi \quad (87)$$

2. 推导出两相平衡曲线斜率的克拉柏龙方程.

解: (p86) 设 (T, p) 和 $(T+dT, p+dp)$ 是两相平衡曲线上邻近的两点, 在这两点上, 两相的化学势都相等:

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p), \quad (88)$$

$$\mu^\alpha(T+dT, p+dp) = \mu^\beta(T+dT, p+dp). \quad (89)$$

两式相减, 得

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta. \quad (90)$$

这表示, 当沿着平衡曲线由 (T, p) 变到 $(T+dT, p+dp)$ 时, 两相的化学势的变化相等. 化学势的全微分为

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp, \quad (91)$$

其中 S_m 和 V_m 分别是摩尔熵和摩尔体积, 所以

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp, \quad (92)$$

或

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}. \quad (93)$$

定义 $L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$, 所以

$$\frac{dp}{dV} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}. \quad (94)$$

3. 求证:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - \mu = -T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}. \quad (95)$$

解: (p106, 3.7) 自由能 $F = U - TS$ 是以 T, V, n 为自变量的特性函数, 求 F 对 n 的偏导数 (T, V 不变), 有

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}. \quad (96)$$

但自由能的全微分为

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn. \quad (97)$$

可得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \mu, \quad (98)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}, \quad (99)$$

代入(107), 即有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - \mu = -T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}. \quad (100)$$

7 热力学统计物理随堂测验

2023.4.23

7.1 A 组

1. 简述孤立系, 闭系和开系的概念.

解: (p3, 重考题)

孤立系统 与其他物体既没有物质交换也没有能量交换的系统称为孤立系.

开系 与外界既有物质交换, 又有能量交换的系统称为开系.

闭系 与外界没有物质交换, 但有能量交换的系统称为闭系.

2. 简述热动平衡的概念.

解: (p4) 在平衡状态之下, 系统的宏观性质虽然不随时间改变, 但组成系统的大量微观粒子仍处在不断的运动之中, 只是这些微观粒子运动的统计平均效果不变而已, 因此热力学的平衡状态是一种动的平衡, 常称为热动平衡.

3. 简述热力学第零定律.

解: (p7, 重考题) 经验表明, 如果物体 A 和物体 B 各自与处在同意状态的物体 C 达到热平衡, 若令 A 与 B 进行热接触, 它们也将处在热平衡. 这个经验事实被称为热平衡定律 (热力学第零定律).

4. 简述热力学极限的概念.

解: (p14, 重考题) 将均匀系统所有的热力学量区分为强度量和广延量仅在系统所含粒子数 $N \rightarrow \infty$, 体积 $V \rightarrow \infty$ 而粒子数密度 $\frac{N}{V}$ 为有限的极限情形才严格成立. 这一极限情形称为热力学极限. 对于通常的宏观物质系统 ($N \approx 10^{23}$), 上述特性无疑是很好的近似.

5. 求理想气体卡诺循环热机和制冷机的效率.

解: (p29) 卡诺循环热机的效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (101)$$

制冷机的效率为

$$\eta' = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (102)$$

6. 简述如何引入热力学温标.

解: (p35, 重考题)

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*}, \quad (103)$$

两个温度的比值是通过在这两个温度之间工作的可逆热机与热源交换的热量的比值来定义的. 由于比值 $\frac{Q_2}{Q_1}$ 与工作物质的特性无关, 所引进的温标显然不依赖于任何具体物质的特性, 而是一种绝对温标, 称为热力学温标 (也称开尔文温标).

7. 简述统计物理中 μ 空间的概念.

解: (p165) 用 $q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r$ 共 $2r$ 个变量为直角坐标, 构成一个 $2r$ 维空间, 称为 μ 空间.

7.2 B 组

1. 简述热力学平衡态的概念.

解: (p3, 重考题) 经验指出, 一个孤立系统, 不论其初态如何复杂, 经过足够长的时间后, 将会到达这样的状态, 系统的各种宏观性质在长时间内不发生变化, 这样的状态称为热力学平衡态.

2. 简述状态参量和状态函数的概念.

解: (p4, 重考题)

状态参量 我们可以根据问题的性质和考虑的方便选择其中几个宏观量作为自变量, 这些自变量本身可以独立的改变, 我们所研究的系统的其他宏观量又可以表达为它们的函数. 这些自变量就足以确定系统的平衡状态, 我们称它们为状态参量.

状态函数 其他的宏观变量既然可以表达为状态参量的函数, 便称为状态函数.

3. 简述物态方程的概念.

解: (p8, 重考题) 物态方程就是给出温度与状态参量之间的函数关系的方程.

4. 简述如何通过实验引入内能, 并给出内能的微观意义.

解: (p19) 焦耳进行了大量的实验, 发现用不同的绝热过程使物体升高一定的温度, 所需的功在实验误差范围内是相等的. 这就是说, 系统经绝热过程 (包括非静态的绝热过程) 从初态变到终态, 在过程中外界对系统所作的功仅取决于系统的初态和终态而与过程无关. 这个事实表明, 可以用绝热过程中外界对系统所作的功 W_S 定义一个态函数 U 在终态 B 和初态 A 之差:

$$U_B - U_A = W_S, \quad (104)$$

态函数 U 称为内能.

(p20) 从微观的角度来看, 内能是系统中分子无规运动的能量总和的统计平均值. 无规运动的能量包括分子的动能, 分子间相互作用的势能以及分子内部运动的能量.

5. 简述克劳修斯等式和不等式.

解：(p36) Q_1 是从热源 T_1 吸取的热量, Q_2 是从热源 T_2 吸取的热量, 则:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (105)$$

6. 简述态密度的概念, 并计算三维自由粒子的态密度.

解：(p173) 态密度 $D(\varepsilon)$ 表示单位能量间隔内的可能状态数. 三维自由粒子的态密度为

$$D(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}. \quad (106)$$

8 统计物理随堂测验

2023.4.24

8.1 A 组

1. 对于简单系统, 给出自由能的全微分, 并推导相应的麦克斯韦关系.

解: (p52) 自由能全微分为:

$$dF = -SdT - pdV. \quad (107)$$

可得:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (108)$$

所以相应的麦克斯韦关系为:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (109)$$

2. 简述近独立玻色子组成的系统特点.

解: (p176) 由玻色子组成的系统称为玻色系统, 不受泡利不相容原理的约束. 这就是说, 由多个全同近独立的玻色子组成的玻色系统中, 处在同一个量子态的玻色子数量是不受限制的.

3. 对于近独立粒子构成的费米系统, 计算给定一个分布 a_l 后, 对应的系统微观态数, 系统粒子能级为: $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots\}$, 对应的能级简并度为: $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_l, \dots\}$.

解: (p180) 对于费米系统, 粒子不可分辨, 每一个个体量子态最多只能容纳一个粒子. a_l 个粒子占据能级 ε_l 上的 ω_l 个量子态, 相当于从 ω_l 个量子态中挑出 a_l 个来为粒子所占据 (注意 $\omega_l > a_l$), 有 $\omega_l!/[a_l!(\omega_l - a_l)!]$ 种可能的方式. 将各能级的结果相乘, 就得到费米系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数为

$$\Omega_{\text{F.D.}} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} \quad (110)$$

4. 求近独立粒子构成的玻尔兹曼系统的最概然分布.

解: (p182) 玻尔兹曼系统中:

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}. \quad (111)$$

玻尔兹曼系统中粒子的最概然分布是使 Ω 为极大的分布. 两边取对数, 得

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l. \quad (112)$$

假设所有的 a_l 都很大, 使用斯特林公式进行近似, 上式可化为

$$\ln \Omega = N(\ln N - 1) - \sum_l a_l(\ln a_l - 1) + \sum_l a_l \ln \omega_l \quad (113)$$

$$= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l. \quad (114)$$

为求得使 $\ln \Omega$ 为极大的分布, 我们令各 a_l 有 δa_l 的变化,

8.2 B 组

1. 对于简单系统, 给出吉布斯函数的全微分, 并推导相应的麦克斯韦关系.
2. 简述近独立费米子组成的系统特点.
3. 对于玻尔兹曼系统, 计算给定一个分布 $\{a_l\}$ 后, 对应的系统微观态数. 系统粒子能级为: 系统粒子能级为: $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots\}$, 对应的能级简并度为: $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_l, \dots\}$
4. 求近独立粒子构成的玻色系统的最概然分布.

9 统计物理随堂测验

2023.5.8

9.1 A 组

1. 写出多元系热力学基本方程, 并说明意义.
2. 给出单相化学反应平衡条件.
3. 推导吉布斯相律.
4. 简述粒子运动状态的经典描述; 简述系统微观运动状态量子描述.
5. 证明对于二维自由粒子, 在面积 L^2 内, 在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 能量范围内, 量子态数为:

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi L^2}{h^2} m d\varepsilon. \quad (115)$$

9.2 B 组

1. 为什么一般情况下, 复相系不存在总的焓, 自由能和吉布斯函数.
2. 画出两种典型的二元系相图, 并给予简要说明.
3. 简述粒子运动状态的量子描述; 简述系统微观运动状态经典描述.
4. 简述分布的概念.
5. 证明对于一维自由粒子, 在长度 L 内, 在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 能量范围内, 量子态数为:

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2L}{h} \left(\frac{m}{2\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \quad (116)$$

10 统计物理随堂测验

2023.5.15

10.1 A 组

1. 简述孤立系统的熵判据.

解: (p76) 在体积和内能保持不变的情形下, 如果围绕某一状态发生的各种可能的虚变动引起的熵变 $\Delta S < 0$, 该状态熵就具有极大值, 是稳定的平衡状态. 孤立系统处在稳定平衡状态的必要和充分条件为

$$\Delta S < 0. \quad (117)$$

2. 简述等概率原理.

解: (p178) 对于处在平衡状态的孤立系统, 系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的.

3. 给出经典统计中的玻尔兹曼分布, 并说明道理.

解: (p184) 量子统计中的玻尔兹曼分布是

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}. \quad (118)$$

对于经典统计中的玻尔兹曼分布, 只需要将 ω_l 换成 $\frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}$ 即可 (p181).

$$a_l = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}. \quad (119)$$

4. 在玻尔兹曼量子统计中, 用配分函数给出内能的统计表达式.

解：(p190) 玻尔兹曼量子统计中，配分函数为

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}. \quad (120)$$

系统的总粒子数为

$$N = \sum_l a_l = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} Z_1. \quad (121)$$

内能是系统中所粒子无规运动总能量的统计平均值，所以

$$\begin{aligned} U &= \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) Z_1 = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1. \end{aligned} \quad (122)$$

10.2 B 组

1. 在等温等容条件下，系统处于稳定平衡的充要条件是什么，为什么？

解：(p77) 自由能判据

$$\Delta F > 0. \quad (123)$$

因为在等温等容的条件下，系统的自由能永不增加。

2. 简述分布和最概然分布的概念。

解：(p178) 能级 ε_l 上有 a_l 个粒子，为了书写方便，以符号 a_l 表示数列 $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ ，称为一个分布。

(p182) 根据等概率原理，对于处在平衡状态的孤立系统，每一个可能的微观状态出现的概率是相等的。因此，微观状态数最多的分布，出现的概率最大，称为最概然分布。

3. 简述三种分布之间的关系。

解: (p187) 当满足经典极限条件 ($\frac{\omega_l}{\omega_l} \ll 1$, 对所有的 l , 也称非简并性条件) 时, 有

$$\Omega_{\text{B.E.}} \approx \frac{\Omega_{\text{M.B.}}}{N!} \approx \Omega_{\text{F.D.}}. \quad (124)$$

4. 在玻尔兹曼量子统计中, 用配分函数给出广义作用力的统计表达式.

解: (p191) 广义力是 $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$ 的统计平均,

$$\begin{aligned} Y &= \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l \\ &= \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) Z_1 \\ &= -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1. \end{aligned} \quad (125)$$

11 统计物理随堂测验

2023.5.22

11.1 A 组

1. 玻色系统中如何定义配分函数?

解: (p226) 玻色系统的平均总粒子数为:

$$\bar{N} = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}. \quad (126)$$

玻色系统的巨配分函数为:

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{-\omega_l}. \quad (127)$$

对数为:

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}). \quad (128)$$

\bar{N} 可以写为

$$\bar{N} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi. \quad (129)$$

2. 由上述配分函数如何给出玻色系统的内能, 广义力和熵的统计表达式?

解: (p226) 内能

$$U = \sum_l \varepsilon_l \alpha_l = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi. \quad (130)$$

外界对系统的广义作用力 Y 是 $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$ 的统计平均值:

$$Y = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi. \quad (131)$$

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha = - \frac{\mu}{kT}. \quad (132)$$

熵

$$\begin{aligned}
 S &= k \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \\
 &= k (\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) \\
 &= k \ln \Omega.
 \end{aligned} \tag{133}$$

3. 推导玻色爱因斯坦凝聚时, 处在能量最低能级的粒子数密度.

解: (p231) 临界温度由下式定出:

$$\frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_C}} - 1} = n. \tag{134}$$

令 $x = \varepsilon/kT_C$, 上式可以表达为:

$$\frac{2\pi}{h^3} (2mkT_C)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = n. \tag{135}$$

设 $n_0(T)$ 是温度为 T 时处在能级 $\varepsilon = 0$ 的粒子数密度, $n_{\varepsilon>0}$ 是处在激发能级 $\varepsilon > 0$ 的粒子数密度, 有

$$n_0 + n_{\varepsilon>0} = n. \tag{136}$$

其中,

$$\begin{aligned}
 n_{\varepsilon>0} &= \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \\
 &= \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} T^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} \\
 &= n \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2}.
 \end{aligned} \tag{137}$$

所以

$$n_0(T) = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right]. \tag{138}$$

4. 推导平衡辐射场内能随频率的分布.

解：(p235) 光子气体的统计分布为：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\beta \varepsilon_l} - 1}. \quad (139)$$

光子的自旋量子数为 1. 自旋在动量方向的投影可取 $\pm \hbar$ 两个可能的取值, 相当于左, 右偏振. 考虑到光子自旋有两个投影, 可知在体积为 V 的空窖内, 在 p 到 $p + dp$ 的动量范围内, 光子的量子态数为:

$$\frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp. \quad (140)$$

对于光子

$$\varepsilon = cp = \hbar \omega \quad (141)$$

将光子的量子态数中的 p 换成 ω , 可得量子态数为:

$$\frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}. \quad (142)$$

所以辐射场的内能为:

$$\begin{aligned} U(\omega, T) d\omega &= \varepsilon \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \\ &= \hbar \omega \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} d\omega. \end{aligned} \quad (143)$$

11.2 B 组

1. 费米系统中如何定义配分函数?

解：(p227) 对于费米系统, 配分函数为

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l \left(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \right)^{\omega_l}. \quad (144)$$

其对数为

$$\ln \Xi = \sum_l \omega_l \ln \left(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \right). \quad (145)$$

2. 由上述配分函数如何给出费米系统的内能, 广义力和熵的统计表达式?

解: (p226) 与玻色系统的表达式完全一样, 见 A 组第 2 题.

3. 简述费米能级, 费米动量和费米速度的概念.

解: (p241)

费米能级 费米能级 $\mu(0)$ 是电子气体在 0 K 时的化学势.

$$\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (146)$$

费米动量 费米动量 p_F 是 0 K 时电子的最大动量. 令 $\mu(0) = \frac{p_F^2}{2m}$, 可得费米动量为

$$p_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar. \quad (147)$$

费米速率 费米动量对应的速率 $v_F = \frac{p_F}{m}$ 成为费米速率.

4. 定性解释金属中电子对热容的贡献.

解: (p242) 由 $T > 0$ 时电子的分布可知, 只有能量在 μ 附近, 量级为 kT 的范围内的电子对热容有贡献. 根据这一考虑可以粗略的估计电子气体的热容. 以 $N_{\text{有效}}$ 表示能量在 μ 附近 kT 范围内对热容有贡献的有效电子数

$$N_{\text{有效}} \approx \frac{kT}{\mu} N. \quad (148)$$

将能量均分定理用于有效电子, 每一有效电子对热容的贡献为 $\frac{3}{2}kT$, 则金中自由电子对热容的贡献为:

$$C_V = \frac{3}{2} N k \left(\frac{kT}{\mu} \right) = \frac{3}{2} N k \frac{T}{T_F}. \quad (149)$$

12 统计物理随堂测验

2023.5.29

12.1 A 组

1. 简述费米能级, 费米动量和费米速度的概念.

解: (p241, 重考题) 与上次小测的 B3 完全一样. 所以这个题目很可能期末也考.

2. 简述 Γ 空间的概念.

解: (p250) 根据经典力学, 系统在任一时刻的微观运动状态由 f 个广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_f 及与其共轭的 f 个广义动量 p_1, p_2, \dots, p_f 在该时刻的数值确定. 以这 $2f$ 个变量为直角坐标构成一个 $2f$ 维空间, 称为相空间或 Γ 空间.

3. 简述刘维尔定理.

解: (p252)

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (150)$$

如果随着一个代表点沿正则方程所确定的轨道在相空间中运动, 其邻域的代表点密度是不随时间改变的常数.

4. 微正则分布求热力学函数的程序.

解: (p260) 首先求出微观状态数 $\omega(N, E, V)$, 由此得系统的熵:

$$S(N, E, V) = k \ln \omega(N, E, V). \quad (151)$$

由上式原则上可解除 $E = E(S, V, N)$. 内能作为 S, V 的函数是特性函数. 内能的全微分为 (将内能记作 E 并注意 N 是常数)

$$dE = TdS - pdV. \quad (152)$$

由此得

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}. \quad (153)$$

如果已知 $E(S, V, N)$, 由上面两个方程原则上可得 $S(T, V, N)$ 和 $p(T, V, N)$, 再代入 $E(S, V, N)$ 即得 $E(T, V, N)$. 这样便将物态方程, 内能和熵都表达为 T, V, N 的函数, 从而确定系统的全部平衡性质.

5. 简述系综理论的根本问题.

解: (p254) 确定分布函数 ρ 是系综理论的根本问题.

12.2 B 组

1. 简述有相互作用系统如何描述.

解: (p250) 当粒子间的相互作用不能忽略时, 应把系统当作一个整体考虑. ... 相空间 ..., 系统在某一时刻的运动状态 $q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f$ 可用相空间中的一点表示, 称为系统状态的代表点.

2. 对比 μ 空间和 Γ 空间的概念.

解: μ 空间是在课本的 p165. 大概是: μ 空间的坐标是粒子的广义坐标和广义动量, 描述的是粒子的运动状态; 而 Γ 空间的坐标是系统的广义坐标和广义动量, 描述的是系统的运动状态.

3. 简述统计系综的概念.

解: (p254) 设想有大量结构完全相同的系统, 处在相同的宏观条件下. 我们把这大量系统的集合称为统计系综.

4. 正则分布的研究对象.

解：(p262) 正则分布研究的是具有确定的 N, V, T 值的系统的分布. 可以设想为与大热源接触而达到平衡的系统.

13 统计物理随堂测验

2023.6.5

13.1 A 组

1. 比较固体热容的德拜理论和爱因斯坦理论.

解: (p273) 系统的内能为

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}. \quad (154)$$

要具体求出上式, 需要知道简正振动的频率分布, 即简正振动的频谱.

爱因斯坦模型是假设 $3N$ 个简正振动的频率都相同. 这假设相当于认为原子以相同的频率独立地振动;

德拜将固体看作连续的弹性介质, $3N$ 个简正振动是弹性介质的基本波动. 固体上任意的弹性波都可以分解为 $3N$ 个简正振动的叠加...

2. 简述用正则系综讨论系统热力学性质的路径.

解: (书上没有, 来源于华麟, 华麟来源于学长, 所以不保证对)

1. 先求微观状态数 Ω .
2. 再求配分函数, 由配分函数求自由能 F .
3. 再求其他热力学量.

3. 推导正则系综的分布函数.

解: (p262) 系统与热源合起来构成一个复合系统. 这复合系统是一个孤立系统, 具有确定的能量. 假设系统和热源的作用很弱, 复合系统的总能量可以表示为系统的能量 eh 热源的能量 E_r 之和:

$$E + E_r = E^{(0)}. \quad (155)$$

既然热源很大, 必有 $E \ll E^{(0)}$.

当系统处在能量为 E_s 的状态 s 时, 热源可处在能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的任何一个微观状态. 以 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$ 表示能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的热源的微观状态数, 则当系统处在状态 s 时, 复合系统的可能的微观状态数为 $\Omega(E^{(0)} - E_s) \times 1$. 复合系统是一个孤立系统, 在平衡状态下, 它的每一个可能的微观状态出现的概率是相等的. 所以系统处在状态 s 的概率 ρ_s 与 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$ 成正比, 即

$$\rho_s \propto \Omega_r(E^{(0)} - E_s). \quad (156)$$

取对数并泰勒展开,

$$\begin{aligned} \ln \Omega_r(E^{(0)} - E_s) &= \ln \Omega_r(E^{(0)}) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E^{(0)}} (-E_s) \\ &= \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \beta E_s. \end{aligned} \quad (157)$$

其中,

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E^{(0)}} = \frac{1}{kT}. \quad (158)$$

$\ln \Omega_r(E^{(0)})$ 是一个常量, 所以可以写成 $\ln \rho_s \propto -\beta E_s$ 即 $\rho_s \propto e^{-\beta E_s}$.

归一化后,

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}, \quad Z = \sum_s e^{-\beta E_s}. \quad (159)$$

\sum_s 表示对粒子数为 N 和体积为 V 的系统的所有微观状态求和.

4. 定性解释金属中电子热容量与温度 T 成正比.

解: (p242, 重考题) 与 11B4 一样. 期末大概率会考.

13.2 B 组

1. 解释正则系综与微正则系综是等价的.

解: (p266) 正则系综与微正则系综是等价的, 用微正则分布和正则分布求得的热力学量实际上相同. 用这两个分布求热力学量实质上相当于选取不同的特性

函数, 即选取自变量为 N, V, S 的内能 U 或自变量为 N, V, T 的自由能 F 为特性函数.

$$\text{微正则分布} \rightarrow U(N, V, S) \quad (160)$$

$$\text{正则分布} \rightarrow F(N, V, T) \quad (161)$$

2. 简述微正则分布的研究对象.

解: (p253) 微正则系综研究对象是孤立系统, 给定宏观条件就是具有确定的粒子数 N , 体积 V 和能量 E .

3. 简述平衡态的微正则系综的分布函数.

解: (p255) 微正则分布也叫等概率原理.

$$\rho_s = \frac{1}{\Omega}. \quad (162)$$

4. 解释负温度的概念.

解: (p218) 系统三温度 T 与参量 y 保持不变时熵随内能的变化率之间存在以下关系:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_y. \quad (163)$$

在一般的系统中, 内能愈高时系统可能的微观状态数愈多, 即熵是随内能单调地增加的. 由上式可知, 这样的状态其温度是恒正的. 但也存在一些系统, 其熵函数不随内能单调的增加. 当系统的内能增加但熵反而减小时, 系统就处在负温度状态.

这个题目突然在最后一次小测上考, 说明期末有概率考这个.