

# 热力学与统计物理——全部思考题

## 一、引论

### 1. 热物理根据实验规律总结的定律有哪些？

热力学第零定律（热平衡定律）：无外界影响时，两系统分别于第三系统接触而热平衡，且系统性质不变，则它们接触亦必热平衡。

热力学第一定律：系统经过一宏观过程后，内能的增量等于其从外界吸收的热量和外界对它所做的功之和。（能量可传递、转化，但总能量守恒）

热力学第二定律：①克劳修斯表述：不能将热量由低温物体传向高温物体而不引起其他变化。②开尔文表述：不能从单一热源吸热，使之完全变为有用功而不产生其他影响。

热力学第三定律：任何有限步骤都不可能将体系的温度降至绝对零度。

### 2. “德布罗意波”能量、动量如何表示？

能量： $\varepsilon = h\nu = \hbar\omega$ ， 动量： $\vec{p} = \hbar\vec{k}$

### 3. 不同“自旋”的全同粒子的统计方式有何不同？

自旋为整数（含0）的粒子的统计方式为玻色—爱因斯坦统计；自旋为半整数的粒子的统计方式为费米—狄拉克统计。

### 4. 何为 $\mu$ 空间、 $\Gamma$ 空间？

$\mu$ 空间：如果粒子的自由度为 $r$ ，其 $r$ 个广义坐标分量可记为 $q_1, q_2, \dots, q_r$ ，相应的 $r$ 个广义动量则记为 $p_1, p_2, \dots, p_r$ 。这样，粒子的一个状态便对应 $r$ 个确定的广义坐标和广义动量。为了直观地描述粒子的微观运动状态，可用 $r$ 个广义坐标和 $r$ 个广义动量构成一个 $2r$ 维空间，称为 $\mu$ 空间。于是，粒子的一个状态便可用 $\mu$ 空间中的一点来表示。

$\Gamma$ 空间：对于一个 $N$ 粒子系统，每个粒子的自由度为 $r$ ，系统的一个微观状态是指每个粒子都有确定的状态，需要由 $rN$ 个广义坐标和 $rN$ 个广义动量确定。这些广义坐标和动量构成一个 $2rN$ 维空间，称之为 $\Gamma$ 空间，系统与的微观状态 $\Gamma$ 空间中的点一一对应。

### 5. 量子态与 $\mu$ 空间、 $\Gamma$ 空间体积的对应关系如何？

自由度为 $r$ 的单粒子态，在 $\mu$ 空间占据体积 $h^r$ ； $N$ 粒子系统的微观态在 $\Gamma$ 空间占据体积 $h^{Nr}$ 。

### 6. 量子力学对粒子运动状态描述与经典力学描述的主要区别是什么？

在经典描述中，粒子的坐标、动量是同时确定的，单粒子的微观态由 $\mu$ 空间的点代表；在量子力学描述中，粒子的坐标、动量不能同时确定，遵从不确定性原理，粒子的状态由 $\mu$ 空间的体积代表。

### 7. 怎样理解单粒子的态密度？

单粒子的态密度指的是 $\mu$ 空间单位体积中包含的粒子的微观状态数。

### **8. 三种统计法各有什么特点？**

玻色统计法：不受泡利不相容原理的约束，允许任意多个粒子占据同一量子态。

费米统计法：满足泡利不相容原理，每个状态最多容纳一个粒子。

玻尔兹曼统计：粒子可分辨，且同一状态下可填充的粒子数不受限制。

## **二、孤立系**

### **1. 宏观量和微观量的区别与联系？微观状态数 $W$ 是宏观量还是微观量？**

宏观量是微观量的统计平均，宏观量不一定有相应的微观量。微观状态数是微观量。

### **2. 如何通过分析系统微观力学运动获得宏观性质？**

由微观粒子的运动状态得出统计分布，确定微观物理量的表示形式，计算其统计平均值得到对应的宏观物理量。

### **3. 如何理解统计系综的概念，它与观测的实体有何区别与联系？**

由大量性质完全相同的、每个系统按一定概率独立地处在某一运动状态的力学系统的集合是统计系综。由观测偶的系综的微观状态分布给出的系统处于某一微观状态的概率，与观测实体得到的概率完全相同。

### **4. 理解内能、热量、功的微观意义**

内能是系统能量的统计平均值，是全体粒子及其相互作用能量的统计平均值的总和；吸收与放出热量的微观意义是粒子占据能级的概率发生变化引起的能量变化；做功的微观意义是粒子占据的能级本身发生变化引起的能量变化。

### **5. 求宏观量的关键是什么？**

求宏观量的关键是求得系综的统计分布。

### **6. 等概率假设的必要性和合理性？**

合理性：控制微观态的条件对所有微观态都相同，各微观态应是平权的。

实践性：等概率假设的所有推论与实验结果相符。

### **7. 理解熵的统计物理意义？**

统计物理熵反映热力学态所包含的微观状态数的多少，可以看作是系统无规程度的度量。

### **8. 从微正则系综假设理解各种宏观态中平衡态出现的概率最大的意义？**

根据等概率假设，处在各个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。

### **9. 关于热力学第二定律的各种表述？**

克劳修斯表述：不能将热量由低温物体传向高温物体而不引起其他变化。

开尔文表述：不能从单一热源吸热，使之完全变为有用功而不产生其他影响。

其他表述：第二类永动机不存在。

可以用任意宏观过程的不可逆性表述热力学第二定律。

## 10. 理解关于孤立系的熵增加原理和克劳修斯不等式给出的熵增加原理的意义、前提条件?

熵增加原理: 在孤立系中发生的过程, 系统的熵不会减小。它自可逆过程中不变, 在不可逆过程中增加。

意义: 熵增加原理指出了宏观过程进行的方向, 可以描述一类不可逆过程。

前提条件: 熵增加的前提条件是过程不可逆。

## 11. 热平衡条件的物理意义?

热平衡定律: 无外界影响时, 两系统分别与第三系统接触而达到热平衡, 且系统性质不变, 则它们接触时亦必热平衡。

意义: 热平衡定律给出了温度的定义和测量方法。

## 三、封闭系

### 1. 理解正则分布与麦—玻分布的统计物理意义和相互关系。

正则分布是封闭系按能级的概率分布, 麦—玻分布是封闭系中的子系(粒子)按能级的概率分布。正则分布与麦—玻分布是等价的。

### 2. 理解由正则分布和麦—玻分布计算的热力学函数及其关系。

	内能	熵
正则分布	$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$	$S = k \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)$
麦—玻分布	$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z$	$S = Nk \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)$

正则分布与麦—玻分布的配分函数存在关系:

$$Z = z^N$$

### 3. 熟悉最概然法, 理解其导出麦—玻分布过程中的不完美处。

最概然分布推导中, 只用了一阶变分为零的条件, 理论上不能保证极大值的充分条件。进一步计算可证明二阶变分小于零, 确为极大。

最概然法在数学上有严重缺欠, 斯特林公式的要求  $\alpha_i \gg 1$  不一定满足, 此欠缺方法自身不能解决, 但其它方法的推导佐证了它的正确性。

### 4. 熟悉能均分定理及其适用范围。

能均分定理: 处于温度为  $T$  的热平衡经典系统, 粒子能量中的每个平方项的统计平均值为  $\frac{1}{2}kT$ 。

适用范围: 近独立粒子组成经典系统。

## 四、均匀物质的热力学性质

### 1. 举例说明，变数选定后，特性函数不唯一。

以 $(T, V)$ 为独立变数时，自由能 $F(T, V)$ 和马休—普朗克函数 $\psi = S - \frac{E}{T}$ 都是特性函数。

自由能 $F(T, V)$ :

$$dF = -SdT - pdV$$

$$\Rightarrow \begin{cases} S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\ E = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ H = E + pV = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\ G = H - TS = F - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{cases}$$

马休—普朗克函数 $\psi = \psi(T, V)$ :

$$d\psi = dS + \frac{E}{T^2}dT - \frac{dE}{T} \xrightarrow{TdS = dE + pdV} d\psi = \frac{E}{T^2}dT + \frac{p}{T}dV$$

$$\Rightarrow \begin{cases} E = T^2\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_V \\ p = T\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_T \\ S = \psi + \frac{E}{T} = \psi + T\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_V \\ H = E + pV = T^2\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_V + TV\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_{\psi V} \\ G = H - TS = TV\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_T - T\psi \\ F = E - TS = -T\psi \end{cases}$$

### 2. 证明 $V(T, p)$ 不是特性函数。

当独立变量为 $T, p$ 时，欲求其他热力学函数，先求吉布斯函数最方便，其热力学微分方程为

$$dG = -SdT + Vdp$$

因此，独立变量为  $T$ 、 $p$  时若  $V$  已知，即使在熵函数已知的情况下，也需通过积分得到吉布斯函数，进而得到其他热力学函数，不能直接由  $V$  对  $T$  和  $p$  的偏导数及代数关系直接得到其他热力学函数，所以  $V(T, p)$  不是特性函数。

## 五、气体的性质

### 1. 非理想气体按质心动能的分布如何？

非理想气体按质心动能的概率分布，不受到其他能量引起概率分布的影响，因此非理想气体按质心动能的分布与理想气体按分子能量的分布相同，按质心动能的麦—玻分布依然为

$$a_l = e^{-\alpha - \frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}$$

故最后得出的按质心动能的麦克斯韦分布律也相同

$$\frac{dn}{n} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

### 2. 理想气体经典近似高温、低密度的意义？

粒子经典近似、定域的条件是各能级上的粒子数目远小于能级简并度  $a_l \ll \omega_l$ ，（应用麦—玻分布可知）对于理想气体，这一条件可以写为

$$e^\alpha = \frac{z}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{nh^3} \gg 1$$

在高温、低密度下，理想气体满足上述条件。

在室温和一般气体密度的条件下，可以估算  $e^\alpha$  满足条件，即对于一般温度下的正常气体，经典统计都是适用的。

### 3. 气体体积 $V$ 在微观上的意义？

气体体积  $V$  在微观上的意义是平均单个气体分子所占据的体积。

### 4. 为什么电子振动、原子相对振动对热容量无贡献？

电子的基态与第一激发态之间的能级间距很大，热激发无法使其跃迁至高能级，因而对热容量无贡献。

原子相对振动的能级间距大，在温度不很高时热激发能很难将其激发至高能级，因而对热容量无贡献。

### 5. 转动经典理论对氢原子在低温时不适用的原因？

在低温下氢原子的转动能级量子化效应明显，所以经典理论无法解释氢原子在低温下的热容量。

## 六、开放系

### 1. 理解各种判据的条件和结论的意义。

熵判据：宏观系统在体积、内能不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时熵最大。

自由能判据：宏观系统在温度、体积不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态自由能最小。

吉布斯函数判据：宏观系统在温度、压强不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时吉布斯函数最小。

### 2. 重点熟悉熵、自由能和吉布斯函数判据。

熵判据：宏观系统在体积、内能不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时熵最大。

自由能判据：宏观系统在温度、体积不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态自由能最小。

吉布斯函数判据：宏观系统在温度、压强不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时吉布斯函数最小。

$$(V, E) \rightarrow S_{\max}^{\uparrow}, \quad (T, V) \rightarrow F_{\min}^{\downarrow}, \quad (T, p) \rightarrow G_{\min}^{\downarrow}$$

### 3. 以上平衡条件对分界面有何要求？

以上平衡条件只适用于单元系复相平衡、平面分界的情形。