

### 习题一：涨落的准热力学理论

从  $W = W_{\max} \exp(-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2k_B T})$  出发, 以  $\Delta P$  和  $\Delta S$  为独立变量, 证明  
 $W = W_{\max} \exp[\frac{1}{2k_B T} (\frac{\partial V}{\partial P}) S (\Delta P)^2 - \frac{1}{2k_B C_P} (\Delta S)^2]$ , 进而证明:  $\langle \Delta S \Delta P \rangle = 0$ ,  
 $\langle (\Delta S)^2 \rangle = k_B C_P$ .

### 习题二：涨落-耗散定理的应用

考虑一离子稀溶液, 其上施加的一个电场产生了电荷的净流动。在电场被关掉之后, 流将耗散。估算这种弛豫到出现平衡所需要的时间, 用自扩散系数和离子的质量来表示。

### 习题三、四 朗之万方程 汪书习题 10.8, 10.9

### 习题五 复相平衡

当一个特定的单元物质处于  $\alpha$  相时, 它服从下述物态方程:  $\beta P = a + b\beta\mu$ , 其中  $\beta = 1/k_B T$ ,  $a$ ,  $b$  是  $\beta$  的正值函数,  $\mu$  是化学势。当该物质处于  $\gamma$  相时,  $\beta P = c + d(\beta\mu)^2$ , 其中  $c$  和  $d$  是  $\beta$  的正值函数, 且有  $d > b$  以及  $c < a$ 。当该物质经历从  $\alpha$  相到  $\gamma$  相的相变时, 确定密度的变化。相变发生时的压强是多少? (提示: 1) 本题要用到吉布斯-杜安关系; 2) 密度变化可以只用常数  $a, b, c, d$  表示, 相变发生时的压强需要用以上四个常数以及  $\beta$  表示)。

### 习题六 一级相变理论

1. 计算相平衡线上点  $(P, T)$  处的比潜热  $dL/dT$  随温度的变化, 用  $L$ 、比热  $c_p$ 、膨胀系数  $\alpha$  和初始温度  $T$ 、压强  $P$  处各相的比体积  $v$  表示结果;
2. 在三相点附近, 汽化共存线和升华共存线的斜率谁大, 即  $(dP/dT)_{\text{汽化}}$  和  $(dP/dT)_{\text{升华}}$  谁的值应当更大, 为什么?
3. 画出  $H_2O$  的  $P-T$  图, 不必定标, 但要求定性正确, 标出各相和临界点。

### 附汪书习题

10.8 三维布朗颗粒在各向同性介质中运动, 朗之万方程为

$$\frac{dp_i}{dt} = -\gamma p_i + F_i(t), \quad i = 1, 2, 3$$

其涨落力满足

$$\overline{F_i(t)} = 0, \quad \overline{F_i(t) F_j(t')} = 2m\gamma kT \delta_{ij} \delta(t-t')$$

试证明, 经过时间  $t$ , 布朗颗粒位移平方的平均值为

$$\overline{[x - x(0)]^2} = \sum_i \overline{[x_i - x_i(0)]^2} = \frac{6kT}{m\gamma} t$$

10.9 在均匀恒定的外电场  $E$  作用下, 电荷量为  $q$ , 质量为  $m$  的布朗颗粒在流体中运动, 运动方程为

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + qE + F(t)$$

其中  $\alpha$  是黏性阻力系数,  $F(t)$  是涨落力。达到定常状态时, 颗粒的平均速度为  $\bar{v} = qE/\alpha$ 。以  $\mu = \bar{v}/E$  表示迁移率, 试证明迁移率  $\mu$  与扩散系数  $D$  [见式 (10.5.15)] 间存在关系

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{kT}$$

上式也称为爱因斯坦关系。