热统第三次作业 涨落与相变 I

1. 物理量的相对涨落随着它们所从属的物体尺寸 (粒子数) 的增加而迅速减小。我们把所考虑的物体分成数目很大的 N 个大致相同的小部分,物理量 f 足够精确地满足广延量的定义:

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^{N} \bar{f}_i \tag{1}$$

由此证明相对涨落满足:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle}}{\bar{f}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{2}$$

2. 在准热力学理论中,对于给定粒子数 N,温度 T,压强 p 的平衡系统,我们有:

$$W = W_{max} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\delta E - T \delta S + p \delta V \right) \right]$$
 (3)

(a) 证明温度和体积的涨落无关,即:

$$\langle \delta V \delta T \rangle = 0 \tag{4}$$

(b) 证明压强和熵的涨落无关,即:

$$\langle \delta p \delta S \rangle = 0 \tag{5}$$

(c) 找到热力学量 X,满足:

$$\langle \delta E \delta X \rangle = 0 \tag{6}$$

- 3. 推导布朗运动的速度关联函数 $\langle v(t)v(t')\rangle$ 。
- 4. 考虑过阻尼极限,即惯性项可以忽略,同时粒子处于谐振子势场中,此时朗之万方程改写为:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{k}{\zeta}x + v_r(t) \tag{7}$$

 $v_r(t)$ 为随机速度。通过对比过阻尼情形与常规情形的朗之万方程,可以由 $F_r(t)$ 的关联函数求出随机速度的关联函数:

$$\langle v_r(t)v_r(t')\rangle = \frac{1}{\zeta^2} \langle F_r(t)F_r(t')\rangle = \frac{2k_B T}{\zeta} \delta(t - t') = 2D\delta(t - t')$$
 (8)

- (a) 计算位置 x 的关联函数 (本问可以直接类比得到)。
- (b) 求解方均位移和速度关联函数 $\langle \dot{x}(0)\dot{x}(t)\rangle$ (作为时间的函数),进而计算二者在 $t \ll \frac{\zeta}{k}$ 时的值,对比与一般朗之万方程的异同,你将发现,布朗运动的短时行为受随机力控制,与势场无关提示: 为了得到零点处的情况,必须向 t 的负半轴延拓,此时求导需要用到下述恒等式:

$$\exp(-\frac{|t|}{\tau}) = \exp(\frac{t}{\tau})\Theta(-t) + \exp(-\frac{t}{\tau})\Theta(t)$$
(9)

其中 $\Theta(t)$ 为亥维赛德阶跃函数。

5. 当一个特定的单元物质处于 α 相时,它服从下述物态方程: $\beta P = a + b\beta \mu$ 其中 $\beta = \frac{1}{k_BT}$, a、b 是 β 的 正值函数, μ 是化学势。当该物质处于 γ 相时, $\beta P = c + d(\beta \mu)^2$,其中 c 和 d 是 β 的正值函数,且有 d > b 以及 c < a。当该物质经历从 α 相到 γ 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:

- (a) 本题要用到吉布斯-杜安关系。
- (b) 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 β 表示。
- 6. 水的平衡蒸汽压 p 是温度的函数,由下表给出:

$T/^{\circ}\mathrm{C}$	p/Pa
0	611
10	1228
20	2339
30	4246
40	7384
50	12349

试导出水的汽化潜热 L_v 的值,明确指出你所使用的任何简化假设。

7. 一个世纪以来,经典成核理论被认为是描述一级相变的迟滞现象 (如过冷水结冰)最可能的理论,但由于缺乏足够精密的观测仪器,我们一直没能获得直接的实验证明。下以水结冰为例,提供这一理论的侧面支持。

经典成核理论预测成核速率 R:

$$R = \rho Z j e^{-\frac{\Delta F}{kT}} \tag{10}$$

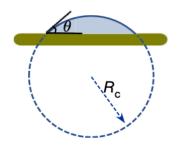
其中 ΔF 为成核的最大势垒, $\rho Z j$ 影响分子加入已形成的核的速率。

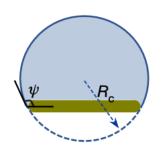
 ΔF 的两项分别来自表面能与冰占据体积的化学能项,如下:

$$\Delta F = -\frac{4\pi}{3}R^3\rho_n\Delta\mu + 4\pi R^2\gamma \tag{11}$$

其中 $\Delta\mu$ 和 γ 均为大于零。

- (a) 画出 $\Delta F r$ 关系图, 计算 ΔF 取最大值时的临界半径 R_c 。
- (b) 关注临界半径 R_c , 简单描绘结晶的物理过程。
- (c) 如果结晶发生在表面,则分为表面是否足够大的两种情况,如下图:





粗略画出两种情况下的 $\Delta F - r$ 关系图。(不要求具体计算)

提示: 这里简单地认为固液接触角只和物质种类有关。

(d) 经典成核理论预言的过程时间、空间尺度非常小,我们缺少能够在该尺度直接观测的设备,所以一直没能得到直接的实验证明,试利用第三问的结果,给出一个经典成核理论正确性的侧面印证。