

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:

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^N \bar{f}_i \quad (1)$$

由此证明相对涨落满足:

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

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:

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

- (a) 证明温度和体积的涨落无关, 即:

$$\langle \delta V \delta T \rangle = 0 \quad (4)$$

- (b) 证明压强和熵的涨落无关, 即:

$$\langle \delta p \delta S \rangle = 0 \quad (5)$$

- (c) 找到热力学量 X , 满足:

$$\langle \delta E \delta X \rangle = 0 \quad (6)$$

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:

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

$v_r(t)$ 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:

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

- (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:

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

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 $\beta = \frac{1}{k_B T}$, 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：

$T/^{\circ}\text{C}$	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 ：

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

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：

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

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。