中国科学技术大学物理学院
2024 ~ 2025 学年第二学期考试试卷

课程名称：热力学与统计物理（A）　　课程代码：________

开课院系：物理学院　　考试形式：闭卷

姓名：________　学号：________　专业：________

（装订线内不要答题）

【答题中可能用到的数学关系：

$$\ln N! \simeq N\ln N - N \qquad (1+x)^\alpha = 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2}x^2 + \cdots$$

$$\int_0^\infty x^{p-1}e^{-x}dx = \Gamma(p) \qquad \int_0^\infty x^p e^{-x^2}dx = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{p+1}{2}\right)$$

$$\int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{\frac{1}{\lambda}e^x - 1}dx = \Gamma(\nu)F_\nu(\lambda) \qquad \text{其中：}\quad F_\nu(\lambda) = \sum_{l=1}^\infty \frac{\lambda^l}{l^\nu}$$

上面的 $\Gamma(p)$ 是欧拉 Γ 函数。$\Gamma(p+1) = p\Gamma(p)$；当 p 是整数时 $\Gamma(p+1) = p!$；$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$。】

一、　氢分子的转动能级 $\varepsilon_l = l(l+1)k_B\Theta_r$，$\Theta_r \simeq 88$ K。由于核自旋的全同性，当 l 为偶数时，简并度为 $(2l+1)$，这种氢分子称为仲氢；当 l 为奇数时，简并度为 $3(2l+1)$，这种氢分子称为正氢。正常情况下，正氢分子之间可以很快达到平衡，仲氢分子之间也可以很快达到平衡，但是正氢和仲氢之间转换非常缓慢，需要很常时间才能达到真正的平衡态。不考虑相互作用的影响。

1. 求常温（可以当成是远高于 Θ_r）下，一摩尔完全平衡的氢气中正氢摩尔数 N_o 和仲氢的摩尔数 N_p。
2. 把一摩尔氢气从常温常压下开始降温并液化。降温过程比较快，正氢和仲氢的摩尔数仍然是室温时的 N_o 和 N_p。求刚刚液化时氢分子旋转自由度对内能的贡献。已知常压下，氢的沸点 $T_b = 20$ K。

3. 保持温度为 T_b，旋转自由度慢慢达到真正的平衡态。求这个过程一摩尔氢释放的热量（即自旋自由度的内能变化）。这些热量可以使多少摩尔液氢气化？已知氢的气化潜热 $L = 0.45\ \mathrm{kJ/mol}$，$N_A k_B \Theta_r = 0.73\ \mathrm{kJ}$，$N_A$ 是阿伏伽德罗常数。

参考答案

1. 室温下配分函数

$$
\begin{aligned}
z_o &= \sum_{l=0,2,\cdots} \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} = \sum_{l=0,2,\cdots} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T} \\
&\simeq \frac{1}{2}\int_0^\infty e^{-l(l+1)\Theta_r/T}(2l+1)dl = \frac{T}{2\Theta_r} \\
z_p &= \sum_{l=1,3,\cdots} \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} = 3\sum_{l=1,3,\cdots} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T} \\
&\simeq \frac{3}{2}\int_0^\infty e^{-l(l+1)\Theta_r/T}(2l+1)dl = \frac{3T}{2\Theta_r} \\
z &= z_o + z_p = \frac{2T}{\Theta_r}
\end{aligned}
$$

一摩尔氢中

$$
\begin{aligned}
a_l &= \frac{N_A}{z}\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} = \frac{N_A\omega_l}{z} e^{-l(l+1)\Theta_r/T} \\
N_o &= \sum_{l=1,3,\cdots} a_l = \sum_{l,3,\cdots} \frac{1}{z}\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \\
&= \frac{z_o}{z} = \frac{3N_A T/(2\Theta_r)}{2T/\Theta_r} = \frac{3N_A}{4} \\
N_p &= \frac{z_p}{z} = \frac{N_A}{4}
\end{aligned}
$$

2.

$$
\begin{aligned}
z_o &= \sum_{l=1,3,\cdots} \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \simeq 3[3e^{-2\Theta_r/T} + 7e^{-12\Theta_r/T}] = 9e^{-2\Theta_r/T}\left[1 + \frac{7}{3}e^{-12\Theta_r/T}\right] \\
U_o &= N_o k_B T^2 \frac{\partial \ln z_o}{\partial T} \simeq N_o k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{2\Theta_r}{T} + \ln 9 + \frac{7}{3}e^{-10\Theta_r/T}\right] \\
&= 2N_o k_B \Theta_r + \frac{14}{3} N_o k_B \Theta_r e^{-10\Theta_r/T} \simeq \frac{3N_A}{2} k_B \Theta_r \\
z_p &= \sum_{l=0,2,\cdots} \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \simeq 1 + 5e^{-6\Theta_r/T} \\
U_p &= N_p k_B T^2 \frac{\partial \ln z_p}{\partial T} = N_p k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[5e^{-6\Theta_r/T}\right] \\
&\simeq \frac{15N_A k_B \Theta_r}{2} e^{-6\Theta_r/T} \simeq 0 \\
U &= U_o + U_p \simeq \frac{3N_A}{2} k_B \Theta_r
\end{aligned}
$$

3. 完全平衡后

$$
\begin{aligned}
z &= z_o + z_p = \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \simeq 1 + 9e^{-2\Theta_r/T} \\
U' &= N_A k_B T^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} \simeq N_A k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[9e^{-2\Theta_r/T}\right] \\
&\simeq 18 N_A k_B \Theta_r e^{-2\Theta_r/T} \simeq 0 \\
Q &= U - U' \simeq \frac{3N_A k_B \Theta_r}{2} = 1.10\ \text{ kJ} \\
\Delta N &= Q/L = 2.43\ \text{ mol}
\end{aligned}
$$

二、 有 N 个无相互作用、可以分辨的粒子处在一维谐振子势中，每个粒子可能能量 $(n+1/2)\hbar\omega$，其中 $n = 0, 1, 2, \cdots$ 是量子数，ω 为常数，每个能量的简并度均为 1。系统温度为 T。

1. 求系统平均能量 U。
2. 求保持 ω 不变时系统的热容。
3. 求能量的涨落 $\overline{\Delta E^2}$。
4. 求能量的三阶矩，即 $\overline{\Delta E^3}$。

参考答案

1. 单粒子配分函数

$$
\begin{aligned}
z &= \sum_\mu e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\
Z &= z^N \qquad \Rightarrow \qquad \ln Z = -\frac{N\beta\hbar\omega}{2} + \frac{N}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\
U &= -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{N\omega} = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}
\end{aligned}
$$

2. 热容

$$
C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N\omega} = N\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}
$$

3. 能量涨落

$$
\begin{aligned}
\overline{\Delta E^2} &= \overline{(E - \overline{E})^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \overline{E}^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial U}{\partial \beta} \\
&= k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = N(\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}
\end{aligned}
$$

4. 能量三阶矩

$$
\begin{aligned}
\overline{(E-\overline{E})^3} &= \overline{E^3 - 3E^2\overline{E} + 3E\overline{E}^2 - \overline{E}^3} \\
&= \overline{E^3} - 3\overline{E^2}\,\overline{E} + 2\overline{E}^3 \\
\frac{\partial^3 \ln Z}{\partial\beta^3} &= \frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\Big[\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\Big] = \frac{\partial}{\partial\beta}\Big[-\frac{1}{Z^2}\Big(\frac{\partial Z}{\partial\beta}\Big)^2 + \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2}\Big] \\
&= \frac{2}{Z^2}\Big(\frac{\partial Z}{\partial\beta}\Big)^3 - \frac{2}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2} - \frac{1}{Z}^2\frac{\partial Z}{\partial\beta}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2} + \frac{1}{Z}\frac{\partial^3 Z}{\partial\beta^3} \\
&= 2\Big(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\Big)^3 - 3\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\times\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2} + \frac{1}{Z}\frac{\partial^3 Z}{\partial\beta^3} \\
&= -2\overline{E}^3 + 3\overline{E}\,\overline{E^2} - \overline{E^3} \\
\overline{\Delta E^3} &= -\frac{\partial^3 \ln Z}{\partial\beta^3} = -\frac{\partial\overline{\Delta E^2}}{\partial\beta} = N(\hbar\omega)^3\Big[-\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} + \frac{2e^{2\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^3}\Big] \\
&= N(\hbar\omega)^3\frac{e^{\beta\hbar\omega}(e^{\beta\hbar\omega}+1)}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^3}
\end{aligned}
$$

三、 用简化的硬球势模型讨论非理想气体的方程。假设原子作用力程为 a，把体积为 V 的空间均匀分为 V/a^3 个小格子，每个格子体积为 a^3。原子可以处在不同格子里，在小格子内可以当作是自由的经典粒子，但是每个格子里最多只有一个原子。

1. 求温度为 T 时，每个格子内粒子的单粒子配分函数 $z(T)$。
2. 当系统中有 N 个粒子时，求系统的配分函数 $Z(N,T,V)$。
3. 同上一小题，求系统的压强 p。
4. 证明当 $Na^3 \ll V$ 时状态方程可以写成 $p(V - Na^3/2) = Nk_BT$。

参考答案

1. 每个格子内的单粒子配分函数

$$
\begin{aligned}
z(T) &= \int e^{-\beta p^2/2m}\frac{d^3p\,d^3r}{h^3} = \frac{4\pi a^3}{h^3}\int_0^\infty e^{-p^2/(2mk_BT)}p^2dp \\
&= a^3\Big(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\Big)^{3/2}
\end{aligned}
$$

2. N 个粒子放在 $N_0 = V/a^3$ 个格子里，每个格子最多放一个粒子，共有 $C_{N_0}^N = N_0!/[N!(N_0-N)!]$ 中方法，系统的配分函数为

$$
Z = C_{N_0}^N z^N = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}z^N \qquad \text{考虑全同}
$$

$$
Z = \frac{N_0!}{(N_0-N)!}z^N \qquad \text{不考虑全同，这两个结果都给分}
$$

3. 压强

$$p = k_BT\Big(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\Big)_{NT} = k_BT\frac{\partial}{\partial V}\big[N_0 \ln N_0 - N\ln N - (N_0 - N)\ln(N_0 - N) + N\ln z\big]$$
$$= k_BT \ln\frac{N_0}{N_0 - N}\frac{\partial N_0}{\partial V} = \frac{k_BT}{a^3}\ln\frac{V}{V - Na^3}$$

4.

$$p = -\frac{k_BT}{a^3}\ln(1 - Na^3/V) = \frac{k_BT}{a^3}\Big[\frac{Na^3}{V} + \frac{1}{2}\Big(\frac{Na^3}{V}\Big)^2 + \cdots\Big]$$
$$= \frac{Nk_BT}{V}\Big[1 + \frac{Na^3}{2V} + \cdots\Big]$$
$$Nk_BT = \frac{pV}{1 + Na^3/2V + \cdots} = pV(1 - Na^3/2V + \cdots)$$
$$= p(V - Na^3/2 + \cdots) \simeq p(V - Na^3/2)$$

四、 利用 Stoner 模型解释金属中电子自发磁化现象。在平均场近似下，动量为 $\mathbf{p}$、自旋为 σ 的电子能量为

$$\varepsilon_\sigma(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + I\frac{N_{-\sigma}}{N}$$

m 为电子质量，$\sigma = \pm1$ 代表自旋方向，$I > 0$ 则是交换作用强度。自旋为 σ 的电子数密度是 N_σ，取电子自旋磁矩为 1，则 $M = (N_{+1} - N_{-1})$ 是系统的磁矩密度。总电子数密度 $N = N_{+1} + N_{-1}$ 是一个常数，并且 N 很大，可以把温度近似为 $0K$。

1. $I = 0$ 时系统的自发磁矩为零，求此时单位体积里电子的费米能量 ε_F 和总能量。
2. 求 $I \neq 0$ 时单位体积下电子总能量和总磁矩 M 之间的关系。
3. 求系统有自发磁矩的条件。

参考答案

1. $I = 0$ 时，单位体积中，$N_{+1} = N_{-1} = N/2$，

$$N_\sigma = \int_{|\mathbf{p}|<p_{F\sigma}}\frac{d^3p}{h^3} = \frac{4\pi p_{F\sigma}^3}{3h^3}$$
$$p_F = p_{F\sigma} = \Big(\frac{3h^3N_\sigma}{8\pi}\Big)^{1/3} = \Big(\frac{3h^3N}{8\pi}\Big)^{1/3} = h\Big(\frac{3N}{8\pi}\Big)^{1/3}$$
$$\varepsilon_F = \varepsilon_{F\sigma} = \frac{p_{F\sigma}^2}{2m} = \frac{h^2}{2m}\Big(\frac{3N_\sigma}{4\pi}\Big)^{2/3} = \frac{h^2}{2m}\Big(\frac{3N}{8\pi}\Big)^{2/3}$$
$$U_\sigma = \int_{|\mathbf{p}|<p_{F\sigma}}\frac{p^2}{2m}\frac{d^3p}{h^3} = \frac{2\pi}{5mh^3}p_{F\sigma}^5 = \frac{2\pi h^2}{5m}\Big(\frac{3N_\sigma}{4\pi}\Big)^{5/3}$$
$$U_0 = 2U_\sigma = \frac{4\pi h^2}{5m}\Big(\frac{3N}{8\pi}\Big)^{5/3} = \frac{3}{5}N\varepsilon_F$$

2. $I \neq 0$ 时，

$$
\begin{aligned}
N_\sigma &= \frac{N+\sigma M}{2} \\
U_\sigma &= \frac{2\pi h^2}{5m}\Big(\frac{3N_\sigma}{4\pi}\Big)^{2/3} + I\frac{N_\sigma N_{-\sigma}}{N} \\
U = U_{+1} + U_{-1} &= \frac{2\pi h^2}{5m}\Big(\frac{3}{4\pi}\Big)^{5/3}(N_{+1}^{5/3} + N_{-1}^{5/3}) + 2I\frac{N_{+1}N_{-1}}{N} \\
&= \frac{2\pi h^2}{5m}\Big(\frac{3N}{8\pi}\Big)^{5/3}\Big[\Big(1+\frac{M}{N}\Big)^{5/3} + \Big(1-\frac{M}{N}\Big)^{5/2}\Big] + \frac{IN}{2}\Big(1-\frac{M^2}{N^2}\Big) \\
&= \frac{3}{10}N\varepsilon_F\Big[\Big(1+\frac{M}{N}\Big)^{5/3} + \Big(1-\frac{M}{N}\Big)^{5/2}\Big] + \frac{IN}{2}\Big(1-\frac{M^2}{N^2}\Big)
\end{aligned}
$$

3. 假设 $M \ll N$，把 U 按照 M/N 展开

$$
\begin{aligned}
U &= \frac{3}{5}N\varepsilon_F\Big[1 + \frac{1}{2}\cdot\frac{5}{3}\cdot\frac{2}{3}\cdot\frac{M^2}{N^2} + \cdots\Big] + \frac{IN}{2}\Big[1-\frac{M^2}{N^2}\Big] \\
&= \frac{3}{5}N\varepsilon_F + \frac{IN}{2} + \Big[\frac{\varepsilon_F}{3} - \frac{I}{2}\Big]\frac{M^2}{N} + \cdots
\end{aligned}
$$

平衡时系统自由能/内能极小。当 $I < 2\varepsilon_F/3$ 时，能量随磁矩 $|M|$ 增大而增大，因此平衡时 $M=0$，无自发磁化。当 $I > 2\varepsilon_F/3$ 时，能量随 $|M|$ 增大而减小，因此平衡时 $|M| \neq 0$，可以产生自发磁化。

五、 讨论 d 维空间里自由粒子的玻色-爱因斯坦凝聚（BEC）。d 维单位"体积"里粒子单粒子态密度 $g(\varepsilon) = C_d\varepsilon^{d/2-1}$，$C_d$ 为常数。

1. 计算温度为 T，化学势为 μ 且不发生 BEC 时系统的粒子数密度和内能密度。
2. 假设系统的粒子数密度为 N，求发生 BEC 的温度 T_c。
3. 能够发生 BEC 的维度 d 需要满足什么条件？
4. 在 $T = T_c$ 时，BEC 前后等容热容发生变化的 d 需要满足什么条件？

参考答案

1. 粒子数密度和内能密度

$$
\begin{aligned}
N(T,\mu) &= \int_0^\infty g(\varepsilon)\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}d\varepsilon = C_d\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{d/2-1}}{e^{\beta\varepsilon}/\lambda - 1}d\varepsilon \qquad \lambda = e^{\beta\mu} \\
&= C_d(k_BT)^{d/2}\int_0^\infty \frac{x^{d/2-1}}{e^x/\lambda-1}dx = C_d(k_BT)^{d/2}F_{d/2}(\lambda) \\
U(T,\mu) &= \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon)\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}d\varepsilon = C_d\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{d/2}}{e^{\beta\varepsilon}/\lambda-1}d\varepsilon \\
&= C_d(k_BT)^{d/2+1}\int_0^\infty \frac{x^{d/2}}{e^x/\lambda-1}dx = C_d(k_BT)^{d/2+1}F_{d/2+1}(\lambda)
\end{aligned}
$$

2. 发生 BEC 后 $\mu=0$，$\lambda=1$

$$
\begin{aligned}
N &= C_d(k_BT_c)^{d/2}F_{d/2}(1)\\
T_c &= \frac{1}{k_B}\Big[\frac{N}{C_dF_{d/2}(1)}\Big]^{2/d}
\end{aligned}
$$

3. 发生 BEC 条件

$$
F_\nu(\lambda)=\sum_{l=1}^{\infty}\frac{\lambda^l}{l^\nu} \qquad \Rightarrow \qquad F_\nu(1)=\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{l^\nu}
$$

当 $\nu\le 1$ 时 $F_\nu(1)=\infty$，因此 $d\le 2$ 时，$T_c=0$。所以在 $T\neq 0\ \mathrm{K}$ 能够发生 BEC 的条件是 $d>2$。

4. $T\ge T_c$ 时，

$$
\begin{aligned}
C_V=\Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_{NV} &= \frac{\partial(U,N)}{\partial(T,N)}=\frac{\partial(U,N)}{\partial(T,\lambda)}\frac{\partial(T,\lambda)}{\partial(T,N)}\\
&=\Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_\lambda-\Big(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\Big)_T\Big(\frac{\partial N}{\partial T}\Big)_\lambda\Big/\Big(\frac{\partial N}{\partial \lambda}\Big)_T
\end{aligned}
$$

当 $T\le T_c$ 时，$\mu\equiv 0$，$\lambda\equiv 1$

$$
C_V=\Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_\lambda
$$

在 $T=T_c$ 时，$\lambda=1$

$$
\begin{aligned}
\Delta C_V=C_V(T_c+0^+)-C_V(T_c-0^+) &= -\Big(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\Big)_T\Big(\frac{\partial N}{\partial T}\Big)_\lambda\Big/\Big(\frac{\partial N}{\partial \lambda}\Big)_T\Big|_{\lambda=1}\\
&=-C_d(k_BT_c)^{d/2+1}F_{d/2}(1)\times\frac{d}{2}C_d(k_BT_c)^{d/2-1}F_{d/2}(1)/[C_d(k_BT_c)^{d/2}F_{d/2-1}(1)]\\
&=-C_d(k_BT_c)^{d/2}F_{d/2}(1)^2/F_{d/2-1}(1)
\end{aligned}
$$

当 $d/2-1\le 1$ 时，$\Delta C_V=0$。因此 $d>4$ 时，ΔC_v 不为零。