

河北大学 2010 年博士研究生入学考试试题

(套别: B)

学科、专业	研究方向	考试科目	备注
高分子化学与物理		统计力学	

所有答案均答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

一. 名词解释 (15 分)

- (1) 涨落-耗散定理 (2) 吉布斯判据 (3) 最可几分布
(4) 等几率原理 (5) 玻尔兹曼关系

二. 简答 (15 分)

- (1) 给出气体分子的范德瓦尔斯方程, 并解释各项的意义。
(2) 给出费米-狄拉克分布 (也称费米分布) 的形式, 解释各项意义。
(3) 对于非平衡态问题的讨论, 经常要用到玻尔兹曼方程, 请给出玻尔兹曼方程, 并说明各项的物理意义。

三. 计算和证明 (10 分)

- (1) 利用麦克斯韦关系证明任意简单系统的定压热容量和定容热容量之差为

$$C_p - C_v = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \right]$$

- (2) 理想气体与温度为 T_1 的恒温热源保持接触, 从状态 I(P_1, V_1, T_1) 等温膨胀到状态 II(P_2, V_2, T_1), 求此过程中气体吸收的热量。

四. 计算单原子理想气体的压力、内能和熵, 并以此为例讨论吉布斯佯谬的问题。(15 分)。

(可能用到的积分为 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta x^2}{2m}} dx = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$)

五. 若麦克斯韦-玻尔兹曼系统的熵为: $S = NK_B (\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$ 。

试证上式可表示为: $S = -NK_B \sum_j P_j \ln P_j$, 其中 N 为该体系的总粒子数, $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$

为其配分函数, P_j 为粒子处于量子态 j 的几率, E_j 是该态的能量。(15 分)

河北大学 2010 年博士研究生入学考试试题

(套别: B)

学科、专业	研究方向	考试科目	备注
高分子化学与物理		统计力学	

所有答案均答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

六. 对于 $AaBb$ 型聚合反应体系而言, 已知体系的状态方程为 $k_p TP = n - \rho$,

其中 n 为分子数密度, ρ 为键密度, 二者满足质量作用定律:

$$\frac{\rho}{(an - \rho)(bn - \rho)} = K_{eq}(T) \quad \text{其中 } K_{eq}(T) \text{ 为平衡常数}$$

(1) 试计算体系的等温压缩系数 $\chi_T = \frac{1}{n} \left(\frac{dn}{d\rho} \right)_T$

(2) 若体系的重均分子量正比于 $\frac{1}{D}$, 其中 $D = ab(n - \rho)^2 - (a - 1)(d - 1)\rho^2$

试给出凝胶化条件

七. 两种摩尔分数分别为 n_1 和 n_2 理想气体, 最初彼此分离, 然后在等温等压条件下混合, 形成二组分体系, 此模型可认为是高分子溶液理论的基础. (15 分)

1. 试证混合后的熵变为: $\Delta S = -R[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2]$, 其中 $\phi_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2}$, ($i = 1, 2$)

2. 若计入二者的相互作用, 则体系的自由能为 $F = RT[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi n_1 \phi_2]$,

其中 χ 是相互作用参数, 设 $\mu_i = \frac{\partial F}{\partial n_i}$ 是第 i 种 ($i = 1, 2$) 的化学势, 试计算两种

组分的化学势。