**统计热力学习题：4**

1. 热力学复习：由内能 $E$ 出发，可以定义其它热力学势如下

| | |
|---|---|
| 亥姆霍茨自由能 | $F = E - TS$ |
| 吉布斯自由能 | $G = F + PV$ |
| 焓 | $H = E + PV$ |
| 广势函数 | $\Phi = F - \mu N$ |

等，其微分分别是

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$
$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$
$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$
$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$
$$d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu$$

在热力学极限下（宏观物体），热力学势 $E$,$H$, $F$, $G$, $\Phi$ 以及 $S$, $V$, $N$ 都是广延量，而 $P, T, \mu$ 是强度量。由此可以得到所谓 Gibbs-Duheim 关系：

$$E = TS - PV + \mu N$$

由此可进一步得到

$$G = \mu N \qquad \Phi = -PV$$

试证明 Gibbs-Duheim 关系并得到关于 $G$ 和 $\Phi$ 的结果。

2. 通过直接计算，对于 $y$ 的低阶项，验证如下结果：利用迈耶图展开，系统的巨配分函数可以看做所有迈耶图的生成函数，

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{y^N}{N!} Z_N$$

其中 $Z_N = \{$ 所有 $N$ 点迈耶图的贡献$\}$。那么，所有相连迈耶图的生成函数是 $\ln \Xi$, 即

$$\ln \Xi = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{y^l}{l!} W_N$$

其中 $W_N = \{$所有 $N$ 点相连迈耶图的贡献$\}$。

3. 通过直接计算，对于 $\rho$ 的低阶项，验证如下结果：二体相互作用下的物态方程可以写为

$$\frac{P}{kT} = \rho \left[ 1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \beta_k \rho^k \right]$$

其中 $\beta_k$ 为不可约集团

$$\beta_k = \frac{1}{k!} \frac{1}{V} \sum_{\text{所有 } k+1 \text{ 点不可约集团}} \prod_{i=1}^{k+1} d\vec{r}_i \prod f_{ij}$$

4. (选作）试计算硬球势的第三位力系数。