热学期末复习

ssh

June 7, 2017

1 概念题

1.1 第三定律

三种表述：

- 能斯特：不可能通过有限步骤使物体达到绝对零度
- 能斯特定理：系统在等温过程中的熵变随温度趋于绝对零度而趋于 0。
  $lim_{T\to 0}(\Delta S)_T = 0$
- 系统的熵随绝对温度趋于 0

1.2 准静态

进行的足够缓慢，以至于系统连续经过的每个中间态都可近似地看成平衡态的过程。

1.3 可逆过程

无摩擦的准静态过程是可逆过程。（系统能够回到初始状态且对外界无影响）

1.4 什么时候可以认为过程绝热

声波的周期远小于热量传过 λ 的时间。设分子自由程 l，则 $\lambda^2 = Nl^2$，$t_\lambda = \dfrac{N}{f} = \dfrac{Nl}{\bar{v}}$

1.5 某物理量 Q 的流量

单位时间、单位面积沿 z：$J = -\dfrac{\bar{v}}{6}[\dfrac{d}{dz}(n(z)\cdot Q(z))]\cdot 2\bar{\lambda}$。

1.6 最小熵产生原理

在线性区定常输运过程中的熵产生最小。

1.7 两个公式

$$dU = C_V dT + (T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P)dV$$
$$dH = C_P dT + (-T(\frac{\partial V}{\partial T})_P + V)dP$$

1.8 验证 $(\frac{\partial U}{\partial V}) = 0$

- 焦耳实验：绝热自由膨胀
- 等温膨胀实验：验证吸热做功相等
- 焦-汤实验绝热节流：等焓过程
  $dH = C_P dT + (\frac{\partial H}{\partial P})_T dP$
  焦-汤系数：$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta P} = -\frac{1}{C_p}(-T(\frac{\partial T}{\partial V})_P + V)$
  排斥占主导：$\mu < 0$；吸引占主导：$\mu > 0$

1.9 卡诺定理和第二定律

考虑一个不可逆热机 B 和可逆热机 A、两个热源。不可逆热机做功使得可逆热机从低温热源吸热，在高温热源放热。

- 卡诺定理：所有工作于两恒温热源的热机中，可逆热机的效率最高且其效率仅取决于两热源的温度。
- 克劳修斯表述：热量不能自发地（不对外界产生影响）从低温流向高温。$W_B = W_A, Q_{1A} - Q_{1B} = Q_{2A} - Q_{2B} > 0$
- 开尔文表述：不可能从单一热源吸热，完全转化为功而不产生其他影响。$Q_{1A} = Q_{1B}, W_B - W_A = Q_{2A} - Q_{2B} > 0$
- $dS \geq \frac{dQ}{T}$，其中 dQ 为可逆过程的时候取等。

2 配分函数的用法

离散能级下的定义：$Z = \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$。
连续能谱，令 $g(\varepsilon)$ 为能谱密度，则 $Z = \int g(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon$。

回想求解一个统计分布问题，要在两个约束下使系统的微观态数 W 取极大值。这两个约束（粒子总数，总能量）

$$\sum_i a_i = N \tag{2a}$$

$$\sum_i a_i \varepsilon_i = E \tag{2b}$$

求解

$$\delta(lnW - \alpha\sum_i a_i - \beta\sum_i a_i\varepsilon_i) = 0 \tag{3}$$

α, β 是这么来的，通常 $\beta = \frac{1}{k_B T}$。

MB 下, $\alpha = -\dfrac{\mu}{k_B T}$

$$a_i = g_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} \tag{4}$$

BE（玻色子）和 FD（费米子）的分布为:

$$a_i = \frac{g_i}{e^{\alpha\pm\beta\varepsilon_i}} \tag{5}$$

回到 Z 的用法:

$$N = Z \cdot e^{-\alpha} \tag{6a}$$

$$E = -N\frac{\partial lnZ}{\partial\beta} \tag{6b}$$

$$G = -N\frac{1}{\beta}lnZ \tag{6c}$$

$$P = \frac{\partial G}{\partial V} \tag{6d}$$

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) = k_B\beta(Nd(\frac{\partial lnZ}{\partial\beta}) + \frac{1}{\beta}N\frac{\partial lnZ}{\partial V}dV) \tag{6e}$$

$$\tag{6f}$$

之后，C_V 也可直接代入 $\beta = \frac{1}{k_B T}$，$C_V = (\dfrac{\partial E}{\partial T})_V$。

3 不同的热力学系统

3.1 热磁系统

(H, M, T) 系统，其中 M 是总磁矩：磁极化强度 $\times$ 体积。

状态方程（居里定律）：$M = C\dfrac{\mathcal{H}}{T}$。已知 $C_{\mathcal{H}}(\mathcal{H}=0) = \dfrac{b}{T^2}$。

由绝热功 $dW = \mu_0\mathcal{H}dM$，有第一定律 $dU = dQ + \mu_0\mathcal{H}dM$。$\mathcal{H} \sim P, M \sim V$。

一般来讲，实验控制的是励磁电流 $\rightarrow \mathcal{H}$。所以定义 $H = U - \mu_0\mathcal{H}M$，$dH = C_{\mathcal{H}}dT - \mu_0 Md\mathcal{H}$。若过程可逆，则有 $dH = TdS - \mu_0 Md\mathcal{H}$，$dF = -SdT + \mu_0\mathcal{H}dM$，$dG = -SdT - \mu_0 Md\mathcal{H}$。

因为 $C_{\mathcal{H}}$ 是 $T, \mathcal{H}$ 的函数，所以有

$$C_{\mathcal{H}} = C_{\mathcal{H}}(\mathcal{H}=0) + \int_0^{\mathcal{H}} (\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}})_T d\mathcal{H} \tag{7}$$

又由 dH 表达式知 $C_{\mathcal{H}} = (\dfrac{\partial H}{\partial T})_{\mathcal{H}} = T(\dfrac{\partial S}{\partial T})_{\mathcal{H}}$。于是

$$(\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}})_T = (\frac{T\partial(\frac{\partial S}{\partial T})_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}})_T = T(\frac{\partial(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}})_T}{\partial T})_{\mathcal{H}} \tag{8}$$

由 dG 表达式可得 $(\dfrac{\partial S}{\partial \mathcal{H}})_T = \mu_0(\dfrac{\partial M}{\partial T})_{\mathcal{H}} = -\mu_0 C\dfrac{\mathcal{H}}{T^2}$

代回 $T(\dfrac{\partial(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}})_T}{\partial T})_{\mathcal{H}}$

$$(\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}})_T = T(\frac{\partial(-\mu_0 C\frac{\mathcal{H}}{T^2})}{\partial T})_{\mathcal{H}} = 2\mu_0 C\mathcal{H}\frac{1}{T^2} \tag{9}$$

代回 (1) 可积得：

$$C_{\mathcal{H}} = \frac{\mu_0 C\mathcal{H}^2 + b^2}{T^2} \tag{10}$$

接下来就可以计算体系的熵：

$$\begin{aligned}
dS &= (\frac{\partial S}{\partial T})_{\mathcal{H}} dT + (\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}})_T d\mathcal{H} \\
&= \frac{C_{\mathcal{H}}}{T} dT + (\frac{\partial \mu_0 M}{\partial T})_{\mathcal{H}} d\mathcal{H} \\
&= \frac{\mu_0 C\mathcal{H}^2 + b^2}{T^3} - \frac{\mu_0 C\mathcal{H}}{T^2} d\mathcal{H} \\
&= d[-\frac{b + \mu_0 C\mathcal{H}^2}{2T^2}]
\end{aligned}$$

3.2 热辐射系统（光子气体）

热辐射系统仍由 (P,V,T) 描述。状态方程：$p=\frac{1}{3}u(T)$。
基本微分方程：$dU=TdS-PdV$。
由 $dF=-SdT-PdV$ 有 $(\frac{\partial S}{\partial V})_T=(\frac{\partial P}{\partial T})_V$。所以

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T=T(\frac{\partial P}{\partial T})_V-P \tag{12}$$

代入状态方程得：

$$u=\sigma T^4 \tag{13}$$

σ 为积分常数。于是 $P=\frac{1}{3}\sigma T^4$, $C_V=4\sigma T^3 V$。
计算体系的熵：

$$\begin{aligned}dS&=(\frac{\partial S}{\partial T})_V dT+(\frac{\partial S}{\partial V})_T dV\\&=\frac{C_V}{T}dT+(\frac{\partial P}{\partial T})_V dV\\&=d[\frac{4}{3}\sigma T^3 V]\end{aligned}$$

光子气体的特性：$dG=-SdT+VdP=0$。吉布斯自由能（化学势）守恒（为 0）。

3.3 膜理论

一个薄膜有表面张力 $F=2\alpha l$，α 一般与 T 成反比。于是膜系统由 (α,A,T) 描述。
基本微分方程：$dU=TdS+\alpha dA$，$dF=-SdT+\alpha dA$，$dG=-SdT-Ad\alpha$。
设 $U(T)=A\cdot u(T)$。广泛成立的式子是 $(\frac{\partial U}{\partial A})_T=T(\frac{\partial \alpha}{\partial T})_A-\alpha$。于是有

$$u(T)=\alpha(T)-T\frac{d\alpha(T)}{T} \tag{15}$$

计算得 $C_A=-TA\frac{d^2\alpha}{dT^2}$。计算膜系统的熵：

$$\begin{aligned}dS&=(\frac{\partial S}{\partial T})_A dT+(\frac{\partial S}{\partial A})_T dA\\&=\frac{C_A}{T}dT-\frac{d\alpha}{dT}dA\\&=d(-A\frac{d\alpha}{dT})\end{aligned}$$

计算 $dG=A\frac{d\alpha}{dT}dT-Ad\alpha=0$。膜系统与光子气体一样，吉布斯自由能守恒。

4 相变

$$
\begin{aligned}
dG &= -SdT + VdP \\
d\mu &= -sdT + vdP \\
s &= \frac{\partial \mu}{\partial T} \\
v &= \frac{\partial \mu}{\partial P}
\end{aligned}
$$

相平衡的吉布斯能判据：$G(T, P)$ 取极小值，是内能小于熵大的竞争。定义序参量 $m(T)$ 描述系统的有序程度，当温度足够高时，$m(T) = 0$，系统对称而无序，即系统的序参量取 $-m, m$ 的概率相等。因而此时在 $m = 0$ 附近有
$G = a(T) + \frac{1}{2}b(T)m^2 + \frac{1}{4}c(T)m^4 + \frac{1}{6}d(T)m^6 + ...$

连续相变中，随着温度降低，会有对称性自发性破缺。$\partial_m G(\bar{m}) = 0$, $\pm\bar{m}$ 对应的态达到的概率不同。一旦落在一个态，很难达到对称的另一个态。此时各态历经性遭到破坏。降温过程中，$\bar{m}$ 变化随 T 是连续的，但 $(\frac{\partial m}{\partial T})$ 不连续。