

thermodynamics

ssh

June 4, 2017

1 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)

$$\sum_i a_i = N \quad (1a)$$

$$\sum_i a_i \varepsilon_i = E \quad (1b)$$

求解

$$\delta(\ln W - \alpha \sum_i a_i - \beta \sum_i a_i \varepsilon_i) = 0 \quad (2)$$

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

MB 下, $\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$

$$a_i = g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \quad (3)$$

BE (玻色子) 和 FD (费米子) 的分布为:

$$a_i = \frac{g_i}{e^{\alpha \pm \beta \varepsilon_i}} \quad (4)$$

回到 Z 的用法:

$$N = Z \cdot e^{-\alpha} \quad (5a)$$

$$E = -N \frac{\ln Z}{\beta} \quad (5b)$$

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

2 基于两张草稿的还原

2.1 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）： $M = C \frac{\mathcal{H}}{T}$ 。已知 $C_{\mathcal{H}}(\mathcal{H} = 0) = \frac{b}{T^2}$ 。

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 $H = U - \mu_0 \mathcal{H} M$ ， $dH = C_{\mathcal{H}} dT - \mu_0 M d\mathcal{H}$ 。若过程可逆，则有 $dH = T dS - \mu_0 M d\mathcal{H}$ ， $dF = -S dT + \mu_0 \mathcal{H} dM$ ， $dG = -S dT - \mu_0 M d\mathcal{H}$ 。

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

$$C_{\mathcal{H}} = C_{\mathcal{H}}(\mathcal{H} = 0) + \int_0^{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}} \right)_T d\mathcal{H} \quad (6)$$

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

$$\left(\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = \left(\frac{T \partial \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = T \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_T}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \quad (7)$$

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

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

$$\left(\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = T \left(\frac{\partial \left(-\mu_0 C \frac{\mathcal{H}}{T^2} \right)}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} = 2\mu_0 C \mathcal{H} \frac{1}{T^2} \quad (8)$$

代回 (1) 可积得：

$$C_{\mathcal{H}} = \frac{\mu_0 C \mathcal{H}^2 + b^2}{T^2} \quad (9)$$

接下来就可以计算体系的熵：

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

2.2 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 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 。所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (11)$$

代入状态方程得：

$$u = \sigma T^4 \quad (12)$$

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：

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

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

2.3 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 $\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T = T\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_A - \alpha$ 。于是有

$$u(T) = \alpha(T) - T \frac{d\alpha(T)}{dT} \quad (14)$$

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

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

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