热学期末复习

ssh

June 6, 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 焦-汤系数

节流过程前后：$\mu = (\dfrac{\partial T}{\partial P})_H$

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）

$$\sum_i a_i = N \tag{1a}$$

$$\sum_i a_i\varepsilon_i = E \tag{1b}$$

求解

$$\delta(lnW - \alpha\sum_i a_i - \beta\sum_i a_i\varepsilon_i) = 0 \tag{2}$$

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

MB 下, $\alpha = -\dfrac{\mu}{k_BT}$

$$a_i = g_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} \tag{3}$$

BE（玻色子）和 FD（费米子）的分布为:

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

回到 Z 的用法:

$$N = Z\cdot e^{-\alpha} \tag{5a}$$

$$E = -N\frac{\partial lnZ}{\partial\beta} \tag{5b}$$

$$G = -N\frac{1}{\beta}lnZ \tag{5c}$$

$$P = \frac{\partial G}{\partial V} \tag{5d}$$

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) = k_B\beta(Nd(\frac{\partial lnZ}{\partial\beta}) + \frac{1}{\beta}N\frac{\partial lnZ}{\partial V}dV) \tag{5e}$$

$$\tag{5f}$$

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

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 $H=U-\mu_0\mathcal{H}M$，$dH=C_{\mathcal{H}}dT-\mu_0Md\mathcal{H}$。若过程可逆，则有 $dH=TdS-\mu_0Md\mathcal{H}$，$dF=-SdT+\mu_0\mathcal{H}dM$，$dG=-SdT-\mu_0Md\mathcal{H}$。

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

$$C_{\mathcal{H}}=C_{\mathcal{H}}(\mathcal{H}=0)+\int_0^{\mathcal{H}}(\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial\mathcal{H}})_Td\mathcal{H} \tag{6}$$

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

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

由 dG 表达式可得 $(\dfrac{\partial S}{\partial\mathcal{H}})_T=\mu_0(\dfrac{\partial M}{\partial T})_{\mathcal{H}}=-\mu_0C\dfrac{\mathcal{H}}{T^2}$

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

$$(\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial\mathcal{H}})_T=T(\frac{\partial(-\mu_0C\frac{\mathcal{H}}{T^2})}{\partial T})_{\mathcal{H}}=2\mu_0C\mathcal{H}\frac{1}{T^2} \tag{8}$$

代回 (1) 可积得：

$$C_{\mathcal{H}}=\frac{\mu_0C\mathcal{H}^2+b^2}{T^2} \tag{9}$$

接下来就可以计算体系的熵：

$$\begin{aligned}
dS&=(\frac{\partial S}{\partial T})_{\mathcal{H}}dT+(\frac{\partial S}{\partial\mathcal{H}})_Td\mathcal{H}\\
&=\frac{C_{\mathcal{H}}}{T}dT+(\frac{\partial\mu_0M}{\partial T})_{\mathcal{H}}d\mathcal{H}\\
&=\frac{\mu_0C\mathcal{H}^2+b^2}{T^3}-\frac{\mu_0C\mathcal{H}}{T^2}d\mathcal{H}\\
&=d[-\frac{b+\mu_0C\mathcal{H}^2}{2T^2}]
\end{aligned}$$

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

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

代入状态方程得：

$$u=\sigma T^4 \tag{12}$$

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：

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

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

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

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

$$
\begin{aligned}
dG &= -SdT + VdP \\
d\mu s &=
\end{aligned}
$$