thermodynamics

ssh

May 31, 2017

1 基于两张草稿的还原

1.1 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 $\to \mathcal{H}$。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 $dH = TdS - \mu_0 M d\mathcal{H}$，$dF = -SdT + \mu_0 \mathcal{H} dM$，$dG = -SdT - \mu_0 M d\mathcal{H}$。

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

$$C_{\mathcal{H}} = C_{\mathcal{H}}(\mathcal{H}=0) + \int_0^{\mathcal{H}} (\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}})_T d\mathcal{H} \tag{1}$$

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

$$(\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}})_T = (\frac{T\partial(\frac{\partial S}{\partial T})_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}})_T = T(\frac{\partial(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}})_T}{\partial T})_{\mathcal{H}} \tag{2}$$

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

$$(\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}})_T = T(\frac{\partial(-\mu_0 C\frac{\mathcal{H}}{T^2})}{\partial T})_{\mathcal{H}} = 2\mu_0 C\mathcal{H}\frac{1}{T^2} \tag{3}$$

代回 (1) 可积得:

$$C_{\mathcal{H}} = \frac{\mu_0 C\mathcal{H}^2 + b^2}{T^2} \tag{4}$$

接下来就可以计算体系的熵：

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

1.2 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

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P \tag{6}$$

代入状态方程得：

$$u = \sigma T^4 \tag{7}$$

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）。

1.3 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

$$u(T) = \alpha(T) - T\frac{d\alpha(T)}{T} \tag{9}$$

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。