期末考试答案Part3

June 19, 2021

1.橡皮条的熵变（7分） 已知热平衡的时候一个橡皮条的张力为$t = AT(\frac{x}{l_0} - \frac{l_0^2}{x^2})$。式中，$t$为张力，$T$为绝对温度，$x$为带长，$l_0$为张力为0时的带长，$A$为常数。已知当$x = l_0$时，等长热容$c_x(x = l_0, T) = K$是一个常数。试求解橡皮条从$x = l_0$，$T = T_0$拉伸到$x = 2l_0$，$T = 2T_0$时的熵变。

解： 首先，根据热力学基本方程，我们有如下：

$$\begin{aligned} dU &= TdS - tdx = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T dx + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x dT \\ &= \left(T\left(\frac{\partial t}{\partial T}\right)_x - t\right)dx + c_x dT \end{aligned}$$

则由全微分关系，我们有：

$$\left(\frac{\partial c_x}{\partial x}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(T\left(\frac{\partial t}{\partial T}\right)_x - t\right) = 0$$

所以，$c_x(x) = g(T) = c_x(x = l_0) = K$。另一方面，我们有

$$dU = TdS - tdx = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x dT + \left(T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T - t\right)dx$$

所以 $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = c_x = K$，由此我们得到$S(x, T) = K\ln T + f_1(x)$。

而且$T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T - t = T\left(\frac{\partial t}{\partial T}\right)_x - t = 0$，由此我们有$S(x, T) = \int A(\frac{x}{l_0} - \frac{l_0^2}{x^2})dx + C = A(\frac{x^2}{2l_0} + \frac{l_0^2}{x}) + f_2(T)$。

综上所述，我们得到

$$S(x, T) = K\ln T + A(\frac{x^2}{2l_0} + \frac{l_0^2}{x}) + C.$$

所以熵变为$\Delta S = S(2l_0, 2T) - S(l_0, T) = K\ln 2 + A(2l_0 + \frac{l_0}{2} - \frac{l_0}{2} - l_0) = K\ln 2 + Al_0.$

2. 相变时成核的讨论（16分）

对于一团物质，由于均匀相中存在涨落，所以会形成一个另一个相的小团。但是对于一个处于亚稳态的物质，这种小核可以帮助进入到一个稳定状态，如果这个小核具备足够的大小，就可以成为成为新相的中心。我们现在讨论这种小核出现的概率。

（1）统计讨论。（5分）

我们首先考虑熵。根据熵的Boltzman解释，我们可以使用微观状态数$\Delta\Gamma$表示绝对熵的大小。对于封闭系统的任何一个状态，其出现的概率dw和系统的总状态数$d\Gamma$成正比。已知对于系统能量为$\overline{E}$时，其能量分布仅在$\overline{E}$附近ΔE处，能量概率分布函数$W(E)$才显著不为0，而且在$\overline{E}$附近有一个巨大的尖锐峰。那么对于一个能量为$\overline{E}$的状态，试

（a）求出$E \sim E + dE$的状态数；（1分）

（b）根据能量概率分布函数的归一性，求解与$\overline{E}$能量的能量间隔为ΔE的状态数。（2分）

（c）已知涨落的概率正比于微观状态数。试证明涨落的概率$\mathcal{W}$正比于$exp(-\frac{R_m}{T})$，这里的R_{min}是使物体中小部分以可逆方式变化给定热力学量所需的最小功。（3分）

（2）热力学讨论。（11分）

成核作为系统的一个涨落。假设R_m是形成核所需的最小功。

（d）在过冷蒸汽中，我们假设这样的小核是均匀的球形，由于尺寸很小，可以忽略重力。已知核内外的压强分别是P'和P，表面张力系数为α。试求解我们形成这样的一个小核，需要的最小做功R_m。（4分）

（e）对于这个小核内外的两个相，如果假设两相的交界面有共同压强P_0，液相和气相的有效分子体积分别为v'和v，我们记$\delta P = P - P_0$；核中温度为T。试根据化学势的关系推导出成核概率，结果使用δP, v, v', T, α表示。（6分）

（f）相变核的亚稳定性可以用$\delta T = T - T_0$表示出来。我们已知界面处的两相平衡温度为T_0，这种核中气相到液相的分子相变潜热为q。试使用δT, q, T_0, v' 和 α表示成核概率。（2分）

解： （1）（a）状态数为$d\Gamma = \frac{d\Gamma}{dE}dE = W(E)\Gamma dE$，；

（b）由归一化条件，我们有$W(\overline{E})\Delta E = 1$，所以总的状态数为$\Delta\Gamma = \Delta E W(\overline{E})\Gamma = \frac{d\Gamma(\overline{E})}{dE}\Delta E$. 而能量分布几率为$w(\overline{E}) = \frac{W(\overline{E})}{\frac{d\Gamma}{dE}} = \frac{1}{\Delta\Gamma}$.

（c）由于对于一个系统的总熵，我们如果从a 到 c 态，则有$\Delta S_t = \frac{dS}{dE}\Delta E$，这里，$\Delta E$为$a$到$c$的（自由能）能量改变，对于可逆方式变化的热力学量，我们有$\Delta S_t = -\frac{1}{T}W = -\frac{1}{T}R_{min}$. 而微观状态数，我们有$\Delta\Gamma \propto e^{\Delta S_t} = e^{-\frac{R_{min}}{T}}$.

（2）（d）在过冷蒸汽中，我们有$R_{min} = -(P'-P)\Delta V' + \sigma\Delta E = -(P'-P)\frac{4}{3}\pi r^3 + \sigma 4\pi r^2 = -(P'-P)\frac{4}{3}\pi\frac{8\sigma^3}{(P'-P)^3} + 4\pi\sigma\frac{4\sigma^2}{(P'-P)^2} = \frac{16\pi\alpha^3}{3(P'-P)^2}$; 其中，我们有$P' - P = \frac{2\sigma}{r}$.

（e）令$P' - P_0 = \delta P'$。则对于给定温度下的两相压强，首先我们有化学势相等：$\mu'(T, P') = \mu(T, P)$，然后对于化学势的微分，我们因此有$d\mu = -sdT + vdP = vdP$，所以$vdP = v'dP'$，这里我们应该有一个虚扰动，所以$v\delta P = v'\delta P'$。所以$v'\delta P' = v'(P' - P_0) = v(P - P_0) = v\delta P$。那么我

们应该有$P \propto \exp\left(-\frac{R_{min}}{T}\right) = \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3}{3T(\delta P'-\delta P)^2}\right) = \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3}{3T(\frac{v\delta P}{v'}-\delta P)^2}\right) = \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3 v'^{,2}}{3T(\delta P)^2(v-v')^2}\right)$。

（f）而根据Clapeyon方程，我们有$\frac{\delta P}{\delta T} = \frac{q}{T(v-v')}$。所以我们有$P \propto \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3 v'^{,2}}{3T(\frac{q\delta T}{T})^2}\right) = \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3 v'^{,2} T_0}{3(q\delta T)^2}\right)$.