

热统第一次作业 热力学

1. 表征理想气体绝热过程的 $P-V$ 关系是由指数 γ 来控制的, 即 $PV^\gamma = \text{Const}$, 考虑物质的量为 n_1, n_2 , 指数各自为 γ_1, γ_2 的两种理想气体组成的混合气体, 试证明这种混合气体的指数由下式给出:

$$\frac{1}{\gamma-1} = f_1 \frac{1}{\gamma_1-1} + f_2 \frac{1}{\gamma_2-1} \quad (1)$$

其中:

$$f_i \equiv \frac{n_i}{n_1 + n_2} \quad (2)$$

2. (a) 考虑一种气体, $\alpha = \beta = \frac{1}{T}, \kappa_T = \frac{1}{P}$ 试求其物态方程 (你会发现这正是理想气体)。
(b) 考虑一种更复杂的情形: 对于摩尔数为 n 的某种气体, $\alpha = \frac{nR}{PV}, \kappa_T = \frac{1}{P} + \frac{a}{V}$ 其中所有字母含义如常规情形, a 是某一常数, 求这种气体的物态方程。
3. 从热力学第零定律我们知道, 一切互为热平衡的物体的温度相等。试从熵最大原理推导这个结论。
提示:

(a) 熵最大原理: 孤立热力学系统达到热平衡时, 熵取最大值。(热力学第二定律)。

(b) 考虑两个体积和摩尔数固定的热力学系统, 彼此之间可以进行能量交换。

4. 证明熵最大原理等价于绝热系统内能取极小值。
5. 确定作为 T 与 V 的函数的粒子数一定的理想气体的熵。
6. 以热力学第一定律 $dU = TdS - pdV$ 作为一个提示, 写出三个热力学势 H, F, G 的定义 (用 U, T, S, p, V 表示), 并给出 dU, dH, dF, dG 。
7. 利用热力学观点导出下面的一般结果, 即对于温度 T 的任何气体, 压强由下式给出:

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (3)$$

8. 已知 $U = C \frac{S^2}{V}$, 其中 C 为正常数, 求以 T, V 为独立变量的三个基本热力学函数。
9. 证明吉布斯自由能与其对温度的偏导数, 可以通过吉布斯-亥姆霍兹方程与系统的焓联系起来。

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_p \quad (4)$$

10. 用吉布斯-杜安关系计算作为 T 和 P 的函数的理想气体的化学势。

提示: 需要用到第五题的结论。

11. X 射线衍射实验发现, 橡皮带未被拉紧时具有无定形结构, 当受张力而被拉伸时, 具有晶形结构, 这一事实表明橡皮带具有大的分子链。

(a) 试讨论橡皮带在等温过程中被拉伸时它的熵是增加还是减少;

(b) 试证明它的膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F$ 是负的;

(c) 证明:

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial L} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_L \quad (5)$$

其中 C_L 是恒定长度 L 的热容。

(d) 假设橡皮带原长 L_0 , 符合胡克定律 $f = -k(L - L_0)$, 求内能 U 的表达式。