

目 录

第一章	热力学的基本规律	1
第二章	均匀物质的热力学性质	34
第三章	单元系的相变	62
第四章	多元系的复相平衡和化学平衡	83
第五章	不可逆过程热力学简介	103
第六章	近独立粒子的最概然分布	118
第七章	玻耳兹曼统计	126
第八章	玻色统计和费米统计	175
第九章	系综理论	221
第十章	涨落理论	265
第十一章	非平衡态统计理论初步	283

第一章 热力学的基本规律

1-1 (原 1.1 题)

试求理想气体的体胀系数 α , 压强系数 β 和等温压缩系数 κ_T .

解 已知理想气体的物态方程为

$$pV = nRT, \quad (1)$$

由此易得

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}, \quad (2)$$

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}, \quad (3)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left(-\frac{1}{V} \right) \left(-\frac{nRT}{p^2} \right) = \frac{1}{p}. \quad (4)$$

1-2 (原 1.2 题)

试证明任何一种具有两个独立参量 T, p 的物质, 其物态方程可由实验测得的体胀系数 α 及等温压缩系数 κ_T , 根据下述积分求得:

$$\ln V = \int (\alpha dT - \kappa_T dp).$$

如果 $\alpha = \frac{1}{T}$, $\kappa_T = \frac{1}{p}$, 试求物态方程.

解 以 T, p 为自变量, 物质的物态方程为

$$V = V(T, p),$$

其全微分为

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp. \quad (1)$$

全式除以 V ，有

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp.$$

根据体胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 的定义，可将上式改写为

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp. \quad (2)$$

上式是以 T, p 为自变量的完整微分，沿一任意的积分路线积分，有

$$\ln V = \int (\alpha dT - \kappa_T dp). \quad (3)$$

若 $\alpha = \frac{1}{T}$ ， $\kappa_T = \frac{1}{p}$ ，式(3)可表为

$$\ln V = \int \left(\frac{1}{T} dT - \frac{1}{p} dp \right). \quad (4)$$

选择图 1-1 所示的积分路线，从 (T_0, p_0) 积分到 (T, p_0) ，再积分到 (T, p) ，相应地体积由 V_0

最终变到 V ，有

$$\ln \frac{V}{V_0} = \ln \frac{T}{T_0} - \ln \frac{p}{p_0},$$

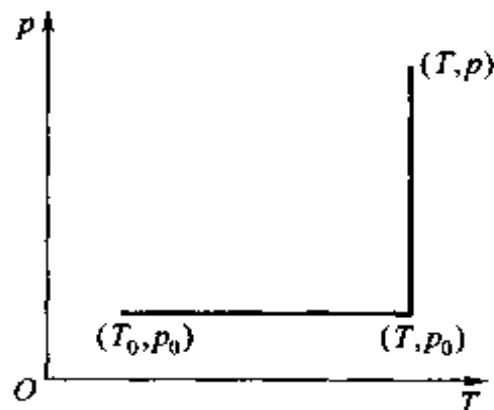
即

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = C \text{ (常量)},$$

或

$$pV = CT. \quad (5)$$

图 1-1



式(5)就是由所给 $\alpha = \frac{1}{T}$ ， $\kappa_T = \frac{1}{p}$ 求得的物态方程。确定常量 C 需要进一步的实验数据。

1-3 (补充题)

简单固体和液体的体胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 数值都很

小，在一定温度范围内可以把 α 和 κ_T 看作常量。试证明简单固体和液体的物态方程可近似为(式(1.3.14))

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p].$$

解 以 T, p 为状态参量, 物质的物态方程为

$$V = V(T, p).$$

根据习题 1-2 式(2), 有

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp. \quad (1)$$

将上式沿图 1-1 所示的路线求线积分, 在 α 和 κ_T 可以看作常量的情形下, 有

$$\ln \frac{V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0), \quad (2)$$

或

$$V(T, p) = V(T_0, p_0) e^{\alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)}. \quad (3)$$

考虑到 α 和 κ_T 的数值很小, 将指数函数展开, 准确到 α 和 κ_T 的线性项, 有

$$V(T, p) = V(T_0, p_0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)]. \quad (4)$$

如果取 $p_0 = 0$, 即有

$$V(T, p) = V(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]. \quad (5)$$

1-4 (原 1.3 题)

在 0°C 和 $1 p_n$ 下, 测得一铜块的体胀系数和等温压缩系数分别为 $\alpha = 4.85 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 和 $\kappa_T = 7.8 \times 10^{-7} p_n^{-1}$. α 和 κ_T 可近似看作常量. 今使铜块加热至 10°C . 问:

(a) 压强要增加多少 p_n 才能使铜块的体积维持不变?

(b) 若压强增加 $100 p_n$, 铜块的体积改变多少?

解 (a) 根据 1-2 题式(2), 有

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp. \quad (1)$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net
 上式给出，在邻近的两个平衡态，系统的体积差 dV ，温度差 dT 和压强差 dp 之间的关系。如果系统的体积不变， dp 与 dT 的关系为

$$dp = \frac{\alpha}{\kappa_T} dT. \quad (2)$$

在 α 和 κ_T 可以看作常量的情形下，将式(2)积分可得

$$p_2 - p_1 = \frac{\alpha}{\kappa_T} (T_2 - T_1). \quad (3)$$

将式(2)积分得到式(3)首先意味着，经准静态等容过程后，系统在初态和终态的压强差和温度差满足式(3)。但是应当强调，只要初态 (V, T_1) 和终态 (V, T_2) 是平衡态，两态间的压强差和温度差就满足式(3)。这是因为，平衡状态的状态参量给定后，状态函数就具有确定值，与系统到达该状态的历史无关。本题讨论的铜块加热的实际过程一般不会是准静态过程。在加热过程中，铜块各处的温度可以不等，铜块与热源可以存在温差等等，但是只要铜块的初态和终态是平衡态，两态的压强和温度差就满足式(3)。

将所给数据代入，可得

$$p_2 - p_1 = \frac{4.85 \times 10^{-5}}{7.8 \times 10^{-7}} \times 10 p_0 = 622 p_0.$$

因此，将铜块由 0°C 加热到 10°C ，要使铜块体积保持不变，压强要增加 $622 p_0$ 。

(b) 1-3 题式(4)可改写为

$$\frac{\Delta V}{V_1} = \alpha (T_2 - T_1) - \kappa_T (p_2 - p_1). \quad (4)$$

将所给数据代入，有

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V}{V_1} &= 4.85 \times 10^{-5} \times 10 - 7.8 \times 10^{-7} \times 100 \\ &= 4.07 \times 10^{-4}. \end{aligned}$$

因此，将铜块由 0°C 加热至 10°C ，压强由 $1 p_0$ 增加 $100 p_0$ ，铜块体积将增加原体积的 4.07×10^{-4} 倍。

1-5 (原 1.4 题)

描述金属丝的几何参量是长度 L ，力学参量是张力 \mathcal{T} ，物态方程是

$$f(\mathcal{T}, L, T) = 0.$$

实验通常在 $1 \text{ } \mu\text{m}$ 下进行，其体积变化可以忽略。

线胀系数定义为

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\mathcal{T}.$$

等温杨氏模量定义为

$$Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L} \right)_T,$$

其中 A 是金属丝的截面积。一般来说， α 和 Y 是 T 的函数，对 \mathcal{T} 仅有微弱的依赖关系，如果温度变化范围不大，可以看作常量。假设金属丝两端固定，试证明，当温度由 T_1 降至 T_2 时，其张力的增加为

$$\Delta \mathcal{T} = -YA\alpha(T_2 - T_1).$$

解 由物态方程

$$f(\mathcal{T}, L, T) = 0 \quad (1)$$

知偏导数间存在以下关系：

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\mathcal{T} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{T}} \right)_L \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L} \right)_T = -1. \quad (2)$$

所以，有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial T} \right)_L &= - \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\mathcal{T} \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial L} \right)_T \\ &= -L\alpha \cdot \frac{A}{L} Y \\ &= -\alpha AY. \end{aligned} \quad (3)$$

积分得

$$\Delta \mathcal{T} = -YA\alpha(T_2 - T_1). \quad (4)$$

与 1-4 题类似，上述结果不限于保持金属丝长度不变的准静态冷却过程，只要金属丝的初态和终态是平衡态，两态的张力差

$$\Delta \mathcal{F} = \mathcal{F}(L, T_2) - \mathcal{F}(L, T_1)$$

就满足式(4)，与经历的过程无关。

1-6 (原 1.5 题)

一理想弹性物质的物态方程为

$$\mathcal{F} = bT \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right),$$

其中 L 是长度, L_0 是张力 \mathcal{F} 为零时的 L 值, 它只是温度 T 的函数, b 是常量. 试证明:

(a) 等温杨氏模量为

$$Y = \frac{bT}{A} \left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right).$$

在张力为零时, $Y_0 = \frac{3bT}{A}$.

(b) 线胀系数为

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{1}{T} \frac{\frac{L^3}{L_0^3} - 1}{\frac{L^3}{L_0^3} + 2},$$

其中 $\alpha_0 = \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT}$.

(c) 上述物态方程适用于橡皮带, 设 $T = 300 \text{ K}$, $b = 1.33 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{K}^{-1}$, $A = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, $\alpha_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 试计算当 $\frac{L}{L_0}$ 分别为 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 时的 \mathcal{F} , Y , α 值, 并画出 \mathcal{F} , Y , α 对 $\frac{L}{L_0}$ 的曲线.

解 (a) 根据题设, 理想弹性物质的物态方程为

$$\mathcal{F} = bT \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right), \quad (1)$$

由此可得等温杨氏模量为

$$\begin{aligned}
 Y &= \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} \right)_T \\
 &= \frac{L}{A} b T \left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3} \right) \\
 &= \frac{bT}{A} \left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right), \tag{2}
 \end{aligned}$$

张力为零时, $L = L_0$, $Y_0 = \frac{3bT}{A}$.

(b) 线胀系数的定义为

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_T.$$

由链式关系知

$$\alpha = -\frac{1}{L} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right)_L \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}} \right)_T, \tag{3}$$

而

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right)_L &= b \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) + bT \left(-\frac{L}{L_0^2} - \frac{2L_0}{L^2} \right) \frac{dL_0}{dT}, \\
 \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} \right)_T &= bT \left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3} \right),
 \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}
 \alpha &= -\frac{\frac{1}{L} b \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) - bT \left(\frac{L}{L_0^2} + \frac{2L_0}{L^2} \right) \frac{dL_0}{dT}}{bT \left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right)} \\
 &= \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT} - \frac{1}{T} \frac{\frac{L^3}{L_0^3} - 1}{\frac{L^3}{L_0^3} + 2}. \tag{4}
 \end{aligned}$$

(c) 根据题给的数据, \mathcal{F} , Y , α 对 $\frac{L}{L_0}$ 的曲线分别如图 1-2(a),

(b), (c) 所示.

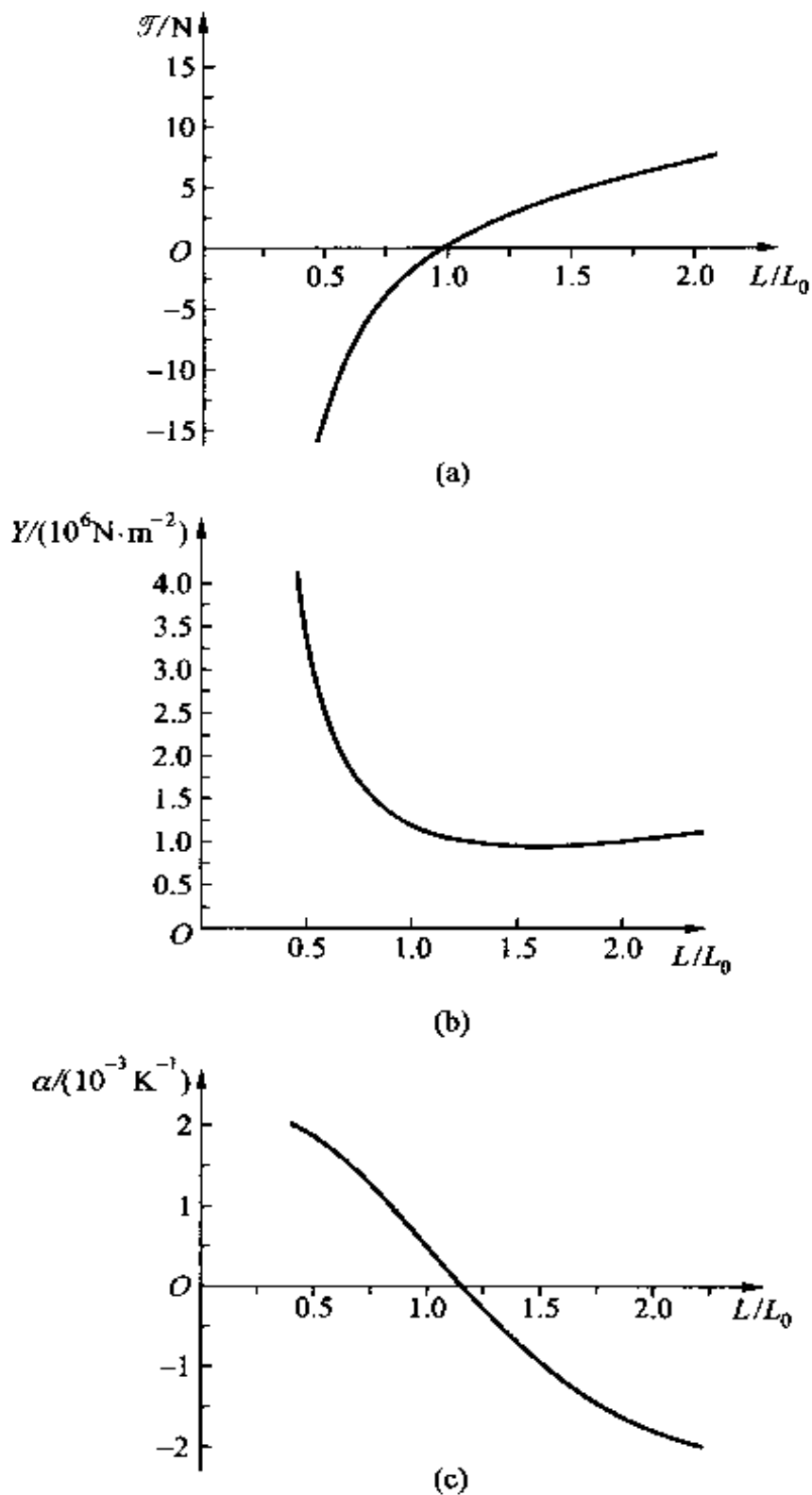


图 1 - 2

1-7 (原 1.6 题)

1 mol 理想气体, 在 27 °C 的恒温下发生膨胀, 其压强由 $20 p_n$ 准静态地降到 $1 p_n$, 求气体所做的功和所吸取的热量.

解 将气体的膨胀过程近似看作准静态过程. 根据式 (1.4.2), 在准静态等温过程中气体体积由 V_A 膨胀到 V_B , 外界对气体所做的功为

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_A}^{V_B} p dV \\ &= - RT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \\ &= - RT \ln \frac{V_B}{V_A} \\ &= - RT \ln \frac{p_A}{p_B}. \end{aligned}$$

气体所做的功是上式的负值, 将题给数据代入, 得

$$-W = RT \ln \frac{p_A}{p_B} = 8.31 \times 300 \times \ln 20 \text{ J} = 7.47 \times 10^3 \text{ J}.$$

在等温过程中理想气体的内能不变, 即

$$\Delta U = 0.$$

根据热力学第一定律(式(1.5.3)), 气体在过程中吸收的热量 Q 为

$$Q = -W = 7.47 \times 10^3 \text{ J}.$$

1-8 (原 1.7 题)

在 27 °C 下, 压强在 0 至 1 000 p_n 之间, 测得水的体积为

$$V = (18.066 - 0.715 \times 10^{-3} p + 0.046 \times 10^{-6} p^2) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

如果保持温度不变, 将 1 mol 的水从 $1 p_n$ 加压至 1 000 p_n , 求外界所做的功.

解 将题中给出的体积与压强关系记为

$$V = a + bp + cp^2, \quad (1)$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net
由此易得

$$dV = (b + 2cp)dp. \quad (2)$$

保持温度不变，将 1 mol 的水由 $1 p_0$ 加压至 $1000 p_0$ ，外界所做的功为

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_A}^{V_B} p dV \\ &= - \int_{p_A}^{p_B} p(b + 2cp) dp \\ &= - \left(\frac{1}{2} bp^2 + \frac{2}{3} cp^3 \right) \Big|_1^{1000} \\ &= 33.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

在上述计算中我们已将过程近似看作准静态过程。

1-9 (原 1.8 题)

承前 1-6 题，使弹性体在准静态等温过程中长度由 L_0 压缩为 $\frac{L_0}{2}$ ，试计算外界所做的功。

解 在准静态过程中弹性体长度有 dL 的改变时，外界所做的功是

$$dW = \beta dL. \quad (1)$$

将物态方程代入上式，有

$$dW = bT \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL. \quad (2)$$

在等温过程中 L_0 是常量，所以在准静态等温过程中将弹性体长度由 L_0 压缩为 $\frac{L_0}{2}$ 时，外界所做的功为

$$\begin{aligned} W &= \int_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} \beta dL \\ &= bT \int_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= bT \left[\left(\frac{L^2}{2L_0} \right) \Big|_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} + \left(\frac{L_0^2}{L} \right) \Big|_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} \right] \\ &= \frac{5}{8} bTL_0. \end{aligned} \quad (3)$$

值得注意，不论将弹性体拉长还是压缩，外界作用力都与位移同向，外界所做的功都是正值。

1-10 (原 1.9 题)

在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\text{ }p_n$ 下，空气的密度为 $1.29\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。空气的定压比热容 $c_p = 0.996 \times 10^3\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ， $\gamma = 1.41$ 。今有 27 m^3 的空气，试计算：

(a) 若维持体积不变，将空气由 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 所需的热量。

(b) 若维持压强不变，将空气由 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 所需的热量。

(c) 若容器有裂缝，外界压强为 $1\text{ }p_n$ ，使空气由 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 缓慢地加热至 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 所需的热量。

解 (a) 由题给空气密度可以算得 27 m^3 空气的质量 m_1 为

$$m_1 = 1.29 \times 27\text{ kg} = 34.83\text{ kg}.$$

定容比热容可由所给定压比热容算出

$$c_v = \frac{c_p}{\gamma} = \frac{0.996 \times 10^3}{1.41}\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0.706 \times 10^3\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

维持体积不变，将空气由 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 所需热量 Q_v 为

$$\begin{aligned} Q_v &= m_1 c_v (T_2 - T_1) \\ &= 34.83 \times 0.706 \times 10^3 \times 20\text{ J} \\ &= 4.920 \times 10^5\text{ J}. \end{aligned}$$

(b) 维持压强不变，将空气由 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 所需热量 Q_p 为

$$\begin{aligned} Q_p &= m_1 c_p (T_2 - T_1) \\ &= 34.83 \times 0.996 \times 10^3 \times 20 \text{ J} \\ &= 6.938 \times 10^5 \text{ J}. \end{aligned}$$

(c) 若容器有裂缝，在加热过程中气体将从裂缝漏出，使容器内空气质量发生变化。根据理想气体的物态方程

$$pV = \frac{m}{m'} RT,$$

m' 为空气的平均摩尔质量，在压强和体积不变的情形下，容器内气体的质量与温度成反比。以 m_1, T_1 表示气体在初态的质量和温度， m 表示温度为 T 时气体的质量，有

$$m_1 T_1 = m T,$$

所以在过程(c)中所需的热量 Q 为

$$\begin{aligned} Q &= c_p \int_{T_1}^{T_2} m(T) dT \\ &= m_1 T_1 c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \\ &= m_1 T_1 c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \end{aligned}$$

将所给数据代入，得

$$\begin{aligned} Q &= 34.83 \times 273 \times 0.996 \times 10^3 \ln \frac{293}{273} \text{ J} \\ &= 6.678 \times 10^5 \text{ J}. \end{aligned}$$

1-11 (原 1.10 题)

抽成真空的小匣带有活门，打开活门让气体冲入。当压强达到外界压强 p_0 时将活门关上。试证明：小匣内的空气在没有与外界交换热量之前，它的内能 U 与原来在大气中的内能 U_0 之差为 $U - U_0 = p_0 V_0$ ，其中 V_0 是它原来在大气中的体积。若气体是理想气体，求它的温度和体积。

解 将冲入小匣的气体看作系统，系统冲入小匣后的内能 U 与其原来在大气中的内能 U_0 由式(1.5.3)

$$U - U_0 = W + Q \quad (1)$$

确定。由于过程进行得很迅速，过程中系统与外界没有热量交换， $Q = 0$ 。过程中外界对系统所做的功可以分为 W_1 和 W_2 两部分来考虑。一方面，大气将系统压入小匣，使其在大气中的体积由 V_0 变为零。由于小匣很小，在将气体压入小匣的过程中大气压强 p_0 可以认为没有变化，即过程是等压的（但不是准静态的）。过程中大气对系统所做的功为

$$W_1 = -p_0 \Delta V = p_0 V_0.$$

另一方面，小匣既抽为真空，系统在冲入小匣的过程中不受外界阻力，与外界也就没有功变换，则

$$W_2 = 0.$$

因此式(1)可表为

$$U - U_0 = p_0 V_0. \quad (2)$$

如果气体是理想气体，根据式(1.3.11)和(1.7.10)，有

$$p_0 V_0 = nRT_0, \quad (3)$$

$$U_0 = \frac{nRT_0}{\gamma - 1}, \quad U = \frac{nRT}{\gamma - 1}. \quad (4)$$

式中 n 是系统所含物质的量。代入式(2)即有

$$T = \gamma T_0. \quad (5)$$

活门是在系统的压强达到 p_0 时关上的，所以气体在小匣内的压强也可看作 p_0 ，其物态方程为

$$p_0 V = nR\gamma T_0. \quad (6)$$

与式(3)比较，知

$$V = \gamma V_0. \quad (7)$$

1-12 (原 1.11 题)

满足 $pV^n = C$ (常量)的过程称为多方过程，其中常数 n 称为

多方指数，试证明：理想气体在多方过程中的热容量 C_n 为

$$C_n = \frac{n - \gamma}{n - 1} C_v.$$

解 根据式(1.6.1)，多方过程中的热容量

$$C_n = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_n = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_n + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_n. \quad (1)$$

对于理想气体，内能 U 只是温度 T 的函数，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_n = C_v,$$

所以

$$C_n = C_v + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_n. \quad (2)$$

将多方过程的过程方程式 $pV^n = C$ 与理想气体的物态方程联立，消去压强 p 可得

$$TV^{n-1} = C_1 (\text{常量}). \quad (3)$$

将上式微分，有

$$V^{n-1} dT + (n-1) V^{n-2} T dV = 0,$$

所以

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_n = - \frac{V}{(n-1)T}. \quad (4)$$

代入式(2)，即得

$$\begin{aligned} C_n &= C_v - \frac{pV}{T(n-1)} \\ &= \frac{n - \gamma}{n - 1} C_v, \end{aligned} \quad (5)$$

其中用了式(1.7.8)和(1.7.9)。

1-13 (原 1.12 题)

试证明，理想气体在某--过程中的热容量 C_n 如果是常量，该过程一定是多方过程。多方指数 $n = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_v}$ 。假设气体的定压热

容量和定容热容量是常量。

解 根据热力学第一定律,有

$$dU = dQ + dW. \quad (1)$$

对于准静态过程有

$$dW = -pdV,$$

对理想气体有

$$dU = C_V dT,$$

气体在过程中吸收的热量为

$$dQ = C_n dT,$$

因此式(1)可表为

$$(C_n - C_V) dT = pdV. \quad (2)$$

用理想气体的物态方程 $pV = \nu RT$ 除上式,并注意 $C_p - C_V = \nu R$, 可得

$$(C_n - C_V) \frac{dT}{T} = (C_p - C_V) \frac{dV}{V}. \quad (3)$$

将理想气体的物态方程全式求微分,有

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}. \quad (4)$$

式(3)与式(4)联立,消去 $\frac{dT}{T}$,有

$$(C_n - C_V) \frac{dp}{p} + (C_n - C_p) \frac{dV}{V} = 0. \quad (5)$$

令 $n = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_V}$, 可将式(5)表为

$$\frac{dp}{p} + n \frac{dV}{V} = 0. \quad (6)$$

如果 C_p, C_V 和 C_n 都是常量,将上式积分即得

$$pV^n = C \text{ (常量)}. \quad (7)$$

式(7)表明,过程是多方过程。

1-14 (原 1.13 题)

声波在气体中的传播速度为

$$a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s}.$$

假设气体是理想气体，其定压和定容热容量是常量。试证明气体单位质量的内能 u 和焓 h 可由声速及 γ 给出：

$$u = \frac{a^2}{\gamma(\gamma-1)} + u_0,$$

$$h = \frac{a^2}{\gamma-1} + h_0,$$

其中 u_0, h_0 为常量。

解 根据式(1.8.9)，声速 a 的平方为

$$a^2 = \gamma p v, \quad (1)$$

其中 v 是单位质量的气体体积。理想气体的物态方程可表为

$$pV = \frac{m}{m^+} RT,$$

式中 m 是气体的质量， m^+ 是气体的摩尔质量。对于单位质量的气体，有

$$p v = \frac{1}{m^+} RT, \quad (2)$$

代入式(1)得

$$a^2 = \frac{\gamma}{m^+} RT. \quad (3)$$

以 u, h 表示理想气体的比内能和比焓(单位质量的内能和焓)。由式(1.7.10)—(1.7.12)知

$$\begin{aligned} m^+ u &= \frac{RT}{\gamma-1} + m^+ u_0, \\ m^+ h &= \frac{\gamma RT}{\gamma-1} + m^+ h_0. \end{aligned} \quad (4)$$

将式(3)代入，即有

$$u = \frac{a^2}{\gamma(\gamma-1)} + u_0,$$
$$h = \frac{a^2}{\gamma-1} + h_0. \quad (5)$$

式(5)表明,如果气体可以看作理想气体,测定气体中的声速和 γ 即可确定气体的比内能和比焓.

1-15 (原 1.14 题)

大气温度随高度降低的主要原因是空气在对流层中不断发生对流. 由于气压随高度而降低,空气上升时膨胀,下降时收缩. 空气的导热系数很小,膨胀和收缩的过程可以认为是绝热过程. 试计算大气温度随高度的变化率 $\frac{dT}{dz}$, 并给出数值结果.

解 取 z 轴沿竖直方向(向上). 以 $p(z)$ 和 $p(z+dz)$ 分别表示在竖直高度为 z 和 $z+dz$ 处的大气压强. 二者之差等于两个高度之间由大气重量产生的压强,即

$$p(z) = p(z+dz) + \rho(z)gdz, \quad (1)$$

式中 $\rho(z)$ 是高度为 z 处的大气密度, g 是重力加速度. 将 $p(z+dz)$ 展开,有

$$p(z+dz) = p(z) + \frac{d}{dz}p(z)dz,$$

代入式(1),得

$$\frac{d}{dz}p(z) = -\rho(z)g. \quad (2)$$

式(2)给出由于重力的存在导致的大气压强随高度的变化率.

以 m' 表大气的平均摩尔质量. 在高度为 z 处,大气的摩尔体积为 $\frac{m'}{\rho(z)}$, 则物态方程为

$$p(z)\frac{m'}{\rho(z)} = RT(z), \quad (3)$$

$T(z)$ 是竖直高度为 z 处的温度. 代入式(2),消去 $\rho(z)$ 得

$$\frac{d}{dz}p(z) = -\frac{m^+g}{RT(z)}p(z). \quad (4)$$

由式(1.8.6)易得气体在绝热过程中温度随压强的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{T}{p}. \quad (5)$$

综合式(4)和式(5),有

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz}T(z) &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \frac{d}{dz}p(z) \\ &= -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{m^+g}{R}. \end{aligned} \quad (6)$$

大气的 $\gamma = 1.41$ (大气的主要成分是氮和氧,都是双原子分子), 平均摩尔质量为 $m^+ = 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, 代入式(6)得

$$\frac{d}{dz}T(z) = -10 \text{ K} \cdot \text{km}^{-1}. \quad (7)$$

式(7)表明,每升高 1 km, 温度降低 10 K. 这结果是粗略的. 由于各种没有考虑的因素, 实际每升高 1 km, 大气温度降低 6 K 左右.

1-16 (原 1.16 题)

假设理想气体的 C_p 和 C_v 之比 γ 是温度的函数. 试求在准静态绝热过程中 T 和 V 的关系. 该关系式中要用到一个函数 $F(T)$, 其表达式为

$$\ln F(T) = \int \frac{dT}{(\gamma-1)T}.$$

解 根据式(1.8.1), 理想气体在准静态绝热过程中满足

$$C_v dT + p dV = 0. \quad (1)$$

用物态方程 $pV = nRT$ 除上式, 第一项用 nRT 除, 第二项用 pV 除, 可得

$$\frac{C_v}{nR} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0. \quad (2)$$

利用式(1.7.8)和(1.7.9)，

$$C_p - C_v = nR,$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma,$$

可将式(2)改写为

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0. \quad (3)$$

将上式积分,如果 γ 是温度的函数,定义

$$\ln F(T) = \int \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T}, \quad (4)$$

可得

$$\ln F(T) + \ln V = C_1 (\text{常量}), \quad (5)$$

或

$$F(T)V = C (\text{常量}). \quad (6)$$

式(6)给出当 γ 是温度的函数时,理想气体在准静态绝热过程中 T 和 V 的关系.

1-17 (原 1.17 题)

利用上题的结果证明,当 γ 是温度的函数时,理想气体卡诺循环的效率仍为 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

解 在 γ 是温度的函数的情形下,§1.9 就理想气体卡诺循环得到的式(1.9.4)—(1.9.6)仍然成立,即仍有

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1)$$

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}, \quad (2)$$

$$W = Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (3)$$

根据 1-16 题式(6),对于 §1.9 中的准静态绝热过程(二)和

(四), 有

$$F(T_1)V_2 = F(T_2)V_3, \quad (4)$$

$$F(T_2)V_4 = F(T_1)V_1. \quad (5)$$

从这两个方程消去 $F(T_1)$ 和 $F(T_2)$, 得

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \quad (6)$$

故

$$W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (7)$$

所以在 γ 是温度的函数的情形下, 理想气体卡诺循环的效率仍为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (8)$$

1-18 (原 1.18 题)

试根据热力学第二定律证明两条绝热线不能相交。

解 假设在 $p-V$ 图中两条绝热线交于 C 点, 如图 1-3 所示。设想一等温线与两条绝热线分别交于 A 点和 B 点(因为等温线的斜率小于绝热线的斜率, 这样的等温线总是存在的), 则在循环过程 $ABCA$ 中, 系统在等温过程 AB 中从外界吸取热量 Q , 而在循环过程中对外做功 W , 其数值等于三条线所围面积(正值)。

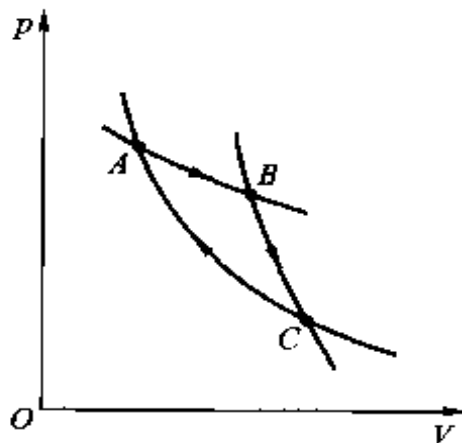


图 1-3

循环过程完成后，系统回到原来的状态。根据热力学第一定律，有

$$W = Q.$$

这样一来，系统在上述循环过程中就从单一热源吸热并将之完全转变为功了，这违背了热力学第二定律的开尔文说法，是不可能的。因此两条绝热线不可能相交。

1-19 (原 1.15 题, 略有改动)

热泵的作用是通过一个循环过程将热量从温度较低的环境传送到温度较高的物体上去。如果以逆卡诺循环作为热泵的循环过程，热泵的效率可以定义为传送到高温物体的热量与外界所做的功的比值。试求热泵的效率。如果将功直接转化为热量而令高温物体吸收，则“效率”为何？

解 根据卡诺定理，通过逆卡诺循环从温度为 T_2 的低温热源吸取热量 Q_2 ，将热量 Q_1 送到温度为 T_1 的高温热源去，外界必须做功

$$W = Q_1 - Q_2.$$

因此如果以逆卡诺循环作为热泵的过程，其效率为

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{Q_1}{W} \\ &= \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} \\ &= \frac{T_1}{T_1 - T_2} \\ &= 1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2}.\end{aligned}\tag{1}$$

式中第三步用了

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

的结果(式(1.12.7)和(1.12.8))。由式(1)知，效率 η 恒大于 1。

如果 T_1 与 T_2 相差不大， η 可以相当高。不过由于设备的价格和运转的实际效率，这种方法实际上很少使用。

将功直接转化为热量(如电热器)，效率为 1。

1-20 (原 1.19 题)

热机在循环中与多个热源交换热量，在热机从其中吸取热量的热源中，热源的最高温度为 T_1 。在热机向其放出热量的热源中，热源的最低温度为 T_2 。试根据克劳修斯不等式证明，热机的效率不超过 $1 - \frac{T_2}{T_1}$ 。

解 根据克劳修斯不等式(式(1.13.4))，有

$$\sum_j \frac{Q_j}{T_j} \leq 0, \quad (1)$$

式中 Q_j 是热机从温度为 T_j 的热源吸取的热量(吸热 Q_j 为正，放热 Q_j 为负)。将热量重新定义，可以将式(1)改写为

$$\sum_j \frac{Q_j}{T_j} - \sum_k \frac{Q_k}{T_k} \leq 0, \quad (2)$$

式中 Q_j 是热机从热源 T_j 吸取的热量， Q_k 是热机在热源 T_k 放出的热量， Q_j, Q_k 恒正。将式(2)改写为

$$\sum_j \frac{Q_j}{T_j} \leq \sum_k \frac{Q_k}{T_k}. \quad (3)$$

假设热机从其中吸取热量的热源中，热源的最高温度为 T_1 ，在热机向其放出热量的热源中，热源的最低温度为 T_2 ，必有

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} \sum_j Q_j &\leq \sum_j \frac{Q_j}{T_j}, \\ \sum_k \frac{Q_k}{T_k} &\leq \frac{1}{T_2} \sum_k Q_k, \end{aligned}$$

故由式(3)得

$$\frac{1}{T_1} \sum_j Q_j \leq \frac{1}{T_2} \sum_k Q_k. \quad (4)$$

定义 $Q_1 = \sum_j Q_j$ 为热机在过程中吸取的总热量， $Q_2 = \sum_k Q_k$ 为热机放出的总热量，则式(4)可表为

$$\frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2}, \quad (5)$$

或

$$\frac{T_2}{T_1} \leq \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (6)$$

根据热力学第一定律，热机在循环过程中所做的功为

$$W = Q_1 - Q_2.$$

热机的效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (7)$$

1-21 (原 1.20 题)

理想气体分别经等压过程和等容过程，温度由 T_1 升至 T_2 。假设 γ 是常数，试证明前者的熵增加值为后者的 γ 倍。

解 根据式(1.15.8)，理想气体的熵函数可表达为

$$S = C_p \ln T - nR \ln p + S_0. \quad (1)$$

在等压过程中温度由 T_1 升到 T_2 时，熵增加值 ΔS_p 为

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2)$$

根据式(1.15.4)，理想气体的熵函数也可表达为

$$S = C_v \ln T + nR \ln V + S_0. \quad (3)$$

在等容过程中温度由 T_1 升到 T_2 时，熵增加值 ΔS_v 为

$$\Delta S_v = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4)$$

所以

$$\frac{\Delta S_p}{\Delta S_v} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma. \quad (5)$$

1-22 (原 1.21 题)

温度为 0 °C 的 1 kg 水与温度为 100 °C 的恒温热源接触后，水温达到 100 °C。试分别求水和热源的熵变以及整个系统的总熵变。欲使参与过程的整个系统的熵保持不变，应如何使水温从 0 °C 升至 100 °C？已知水的比热容为 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解 0 °C 的水与温度为 100 °C 的恒温热源接触后水温升为 100 °C，这一过程是不可逆过程。为求水、热源和整个系统的熵变，可以设想一个可逆过程，它使水和热源分别产生原来不可逆过程中的同样变化，通过设想的可逆过程来求不可逆过程前后的熵变。

为求水的熵变，设想有一系列彼此温差为无穷小的热源，其温度分布在 0 °C 与 100 °C 之间。令水依次从这些热源吸热，使水温由 0 °C 升至 100 °C。在这可逆过程中，水的熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S_w &= \int_{273}^{373} \frac{mc_p dT}{T} \\ &= mc_p \ln \frac{373}{273} \\ &= 10^3 \times 4.18 \times \ln \frac{373}{273} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 1304.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned} \quad (1)$$

水从 0 °C 升温至 100 °C 所吸收的总热量 Q 为

$$\begin{aligned} Q &= mc_p \Delta T \\ &= 10^3 \times 4.18 \times 100 \text{ J} \\ &= 4.18 \times 10^5 \text{ J}. \end{aligned}$$

为求热源的熵变，可令热源向温度为 100 °C 的另一热源放出热量 Q 。在这可逆过程中，热源的熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{热源}} &= -\frac{4.18 \times 10^5}{373} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -1120.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.\end{aligned}\quad (2)$$

由于热源的变化相同，式(2)给出的熵变也就是原来的不可逆过程中热源的熵变。则整个系统的总熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{总}} &= \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{热源}} \\ &= 184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.\end{aligned}\quad (3)$$

为使水温从 0℃ 升至 100℃ 而参与过程的整个系统的熵保持不变，应令水与温度分布在 0℃ 与 100℃ 之间的一系列热源吸热。水的熵变 $\Delta \bar{S}_{\text{水}}$ 仍由式(2)给出。这一系列热源的熵变之和为

$$\Delta \bar{S}_{\text{热源}} = -\int_{273}^{373} \frac{mc_p dT}{T} = -1304.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.\quad (4)$$

参与过程的整个系统的总熵变为

$$\Delta \bar{S}_{\text{总}} = \Delta \bar{S}_{\text{水}} + \Delta \bar{S}_{\text{热源}} = 0.\quad (5)$$

1-23 (原 1.22 题)

10 A 的电流通过一个 25 Ω 的电阻器，历时 1 s。

(a) 若电阻器保持为室温 27℃，试求电阻器的熵增加值。

(b) 若电阻器被一绝热壳包装起来，其初温为 27℃，电阻器的质量为 10 g，比热容 c_p 为 $0.84 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，问电阻器的熵增加值为多少？

解 (a) 以 T, p 为电阻器的状态参量。设想过程是在大气压下去进行的，如果电阻器的温度也保持为室温 27℃ 不变，则电阻器的熵作为状态函数也就保持不变。

(b) 如果电阻器被绝热壳包装起来，电流产生的焦耳热 Q 将全部被电阻器吸收而使其温度由 T_i 升为 T_f ，所以有

$$mc_p (T_f - T_i) = i^2 R t,$$

故

$$\begin{aligned} T_f &= T_i + \frac{i^2 R t}{m c_p} \\ &= \left(300 + \frac{10^2 \times 25 \times 1}{10^{-2} \times 0.84 \times 10^3} \right) \text{K} \\ &\approx 600 \text{K}. \end{aligned}$$

电阻器的熵变可参照 § 1.17 例二的方法求出，为

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{m c_p dT}{T} \\ &= m c_p \ln \frac{T_f}{T_i} \\ &= \left(10^{-2} \times 0.84 \times 10^3 \ln \frac{600}{300} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 5.8 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

1-24 (补充题)

一物质固态的摩尔热容量为 C_s ，液态的摩尔热容量为 C_l 。假设 C_s 和 C_l 都可看作常量。在某一压强下，该物质的熔点为 T_0 ，相变潜热为 Q_0 。求在温度为 T_1 ($T_1 < T_0$) 时，过冷液体与同温度下固体的摩尔熵差。假设过冷液体的摩尔热容量亦为 C_l 。

解 我们用熵函数的表达式进行计算。以 T, p 为状态参量。在讨论固定压强下过冷液体与固体的熵差时不必考虑压强参量的变化。以 a 态表示温度为 T_1 的固态，b 态表示在熔点 T_0 的固态。b, a 两态的摩尔熵差为(略去摩尔熵 S_m 的下标 m 不写)

$$\Delta S_{ba} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C_s dT}{T} = C_s \ln \frac{T_0}{T_1}. \quad (1)$$

以 c 表示在熔点 T_0 的液相，c, b 两态的摩尔熵差为

$$S_{cb} = \frac{Q_0}{T_0}. \quad (2)$$

以 d 态表示温度为 T_1 的过冷液态，d, c 两态的摩尔熵差为

$$\Delta S_{dc} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_1 dT}{T} = C_1 \ln \frac{T_1}{T_0}. \quad (3)$$

熵是态函数，d, a 两态的摩尔熵差 S_{da} 为

$$\begin{aligned} \Delta S_{da} &= \Delta S_{dc} + \Delta S_{cb} + \Delta S_{ba} \\ &= C_1 \ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{Q_0}{T_0} + C_s \ln \frac{T_0}{T_1} \\ &= \frac{Q_0}{T_0} + (C_s - C_1) \ln \frac{T_0}{T_1}. \end{aligned} \quad (4)$$

1-25 (原 1.23 题)

均匀杆的温度一端为 T_1 ，另一端为 T_2 。试计算达到均匀温度 $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ 后的熵增加值。

解 以 L 表示杆的长度。杆的初始状态是 $l=0$ 端温度为 T_2 ， $l=L$ 端温度为 T_1 ，温度梯度为 $\frac{T_1 - T_2}{L}$ (设 $T_1 > T_2$)。这是一个非平衡状态。通过均匀杆中的热传导过程，最终达到具有均匀温度 $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ 的平衡状态。为求这一过程的熵变，我们将杆分为长度为 dl 的许多小段，如图 1-4 所示。位于 l 到 $l+dl$ 的小段，初温为

$$T = T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l. \quad (1)$$

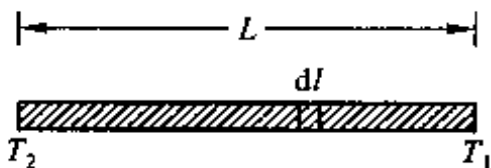


图 1-4

这小段由初温 T 变到终温 $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ 后的熵增加值为

$$\begin{aligned}
 dS_l &= c_p dl \int_T^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{dT}{T} \\
 &= c_p dl \ln \frac{\frac{T_1+T_2}{2}}{T_2 + \frac{T_1-T_2}{L}l}, \quad (2)
 \end{aligned}$$

其中 c_p 是均匀杆单位长度的定压热容量。

根据熵的可加性，整个均匀杆的熵增加值为

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \int dS_l \\
 &= c_p \int_0^L \left[\ln \frac{T_1+T_2}{2} - \ln \left(T_2 + \frac{T_1-T_2}{L}l \right) \right] dl \\
 &= c_p L \ln \frac{T_1+T_2}{2} - \frac{c_p}{T_1-T_2} \left[\left(T_2 + \frac{T_1-T_2}{L}l \right) \ln \left(T_2 + \frac{T_1-T_2}{L}l \right) - \left(T_2 + \frac{T_1-T_2}{L}l \right) \right] \Big|_0^L \\
 &= c_p L \ln \frac{T_1+T_2}{2} - \frac{c_p L}{T_1-T_2} (T_1 \ln T_1 - T_2 \ln T_2 - T_1 + T_2) \\
 &= C_p \left(\ln \frac{T_1+T_2}{2} - \frac{T_1 \ln T_1 - T_2 \ln T_2}{T_1-T_2} + 1 \right), \quad (3)
 \end{aligned}$$

式中 $C_p = c_p L$ 是杆的定压热容量。

1-26 (原 1.24 题)

根据熵增加原理证明热力学第二定律的开尔文表述，从单一热源吸取热量使之完全变成有用的功而不引起其他变化是不可能的。

解 如果热力学第二定律的开尔文表述不成立，就可以令一热机在循环过程中从温度为 T 的单一热源吸取热量 Q ，将之全部转化为机械功而输出。热机与热源合起来构成一个绝热系统。在

循环过程中，热源的熵变为 $-\frac{Q}{T}$ ，而热机的熵不变，这样绝热系统的熵就减少了，这违背了熵增加原理，是不可能的。

1-27 (原 1.25 题)

物体的初温 T_1 高于热源的温度 T_2 。有一热机在此物体与热源之间工作，直到将物体的温度降低到 T_2 为止。若热机从物体吸取的热量为 Q ，试根据熵增加原理证明，此热机所能输出的最大功为

$$W_{\max} = Q - T_2(S_1 - S_2),$$

其中 $S_1 - S_2$ 是物体的熵减少量。

解 以 ΔS_a 、 ΔS_b 和 ΔS_c 分别表示物体、热机和热源在过程前后的熵变。由熵的相加性知，整个系统的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c.$$

由于整个系统与外界是绝热的，熵增加原理要求

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c \geq 0. \quad (1)$$

以 S_1, S_2 分别表示物体在初始和终结状态的熵，则物体的熵变为

$$\Delta S_a = S_2 - S_1. \quad (2)$$

热机经历的是循环过程，经循环过程后热机回到初始状态，熵变为零，即

$$\Delta S_b = 0. \quad (3)$$

以 Q 表示热机从物体吸取的热量， Q' 表示热机在热源放出的热量， W 表示热机对外所做的功。根据热力学第一定律，有

$$Q = Q' + W,$$

所以热源的熵变为

$$\Delta S_c = \frac{Q'}{T_2} = \frac{Q - W}{T_2}. \quad (4)$$

将式(2)~(4)代入式(1)，即有

$$S_2 - S_1 + \frac{Q - W}{T_2} \geq 0. \quad (5)$$

上式取等号时，热机输出的功 W 最大，故

$$W_{\max} = Q - T_2(S_1 - S_2). \quad (6)$$

式(6)相应于所经历的过程是可逆过程。

1-28 (原 1.26 题)

有两个相同的物体，热容量为常量，初始温度同为 T_1 。今令一制冷机在这两个物体间工作，使其中一个物体的温度降低到 T_2 为止。假设物体维持在定压下，并且不发生相变。试根据熵增加原理证明，此过程所需的最小功为

$$W_{\min} = C_p \left(\frac{T_1^2}{T_2} + T_2 - 2T_1 \right)$$

解 制冷机在具有相同的初始温度 T_1 的两个物体之间工作，将热量从物体 2 送到物体 1，使物体 2 的温度降至 T_2 为止。以 T_1 表示物体 1 的终态温度， C_p 表示物体的定压热容量，则物体 1 吸取的热量为

$$Q_1 = C_p (T_1 - T_1). \quad (1)$$

物体 2 放出的热量为

$$Q_2 = C_p (T_1 - T_2). \quad (2)$$

经多次循环后，制冷机接受外界的功为

$$W = Q_1 - Q_2 = C_p (T_1 + T_2 - 2T_1). \quad (3)$$

由此可知，对于给定的 T_1 和 T_2 ， T_1 愈低所需外界的功愈小。

以 ΔS_1 、 ΔS_2 和 ΔS_3 分别表示过程终了后物体 1、物体 2 和制冷机的熵变。由熵的相加性和熵增加原理知，整个系统的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \geq 0. \quad (4)$$

显然

$$\Delta S_1 = C_p \ln \frac{T_1}{T_i},$$

$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_i},$$

$$\Delta S_3 = 0,$$

因此熵增加原理要求

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_1 T_2}{T_i^2} \geq 0, \quad (5)$$

或

$$\frac{T_1 T_2}{T_i^2} \geq 1. \quad (6)$$

对于给定的 T_1 和 T_2 , 最低的 T_i 为

$$T_i = \frac{T_1 T_2}{T_1},$$

代入式(3), 即有

$$W_{\min} = C_p \left(\frac{T_1^2}{T_2} + T_2 - 2T_1 \right). \quad (7)$$

式(7)相应于所经历的整个过程是可逆过程.

1-29 (原 1.27 题)

简单系统有两个独立参量. 如果以 T, S 为独立参量, 可以以纵坐标表示温度 T , 横坐标表示熵 S , 构成 $T-S$ 图. 图中的点与系统的一个平衡态相对应, 一条曲线与一个可逆过程相对应. 试在图中画出可逆卡诺循环过程的曲线, 并利用 $T-S$ 图求可逆卡诺循环的效率.

解 可逆卡诺循环包含两个可逆等温过程和两个可逆绝热过程. 在 $T-S$ 图上, 等温线是平行于 S 轴的直线. 可逆绝热过程是等熵过程, 因此在 $T-S$ 图上绝热线是平行于 T 轴的直线. 图 1-5 在 $T-S$ 图上画出了可逆卡诺循环的四条直线.

(一) 等温膨胀过程

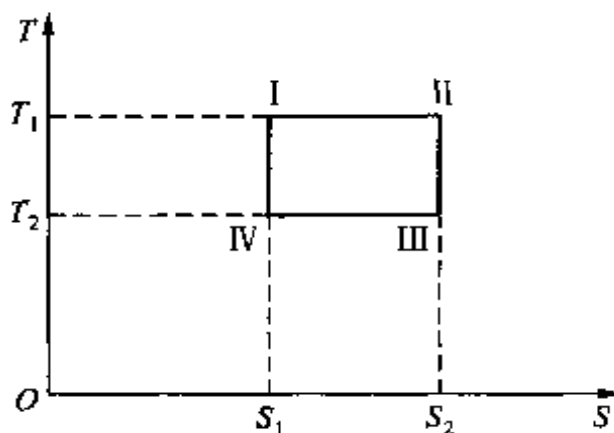


图 1-5

工作物质经等温膨胀过程(温度为 T_1)由状态 I 到达状态 II. 由于工作物质在过程中吸收热量,熵由 S_1 升为 S_2 . 吸收的热量为

$$Q_1 = T_1 (S_2 - S_1), \quad (1)$$

Q_1 等于直线 I II 下方的面积.

(二) 绝热膨胀过程

工作物质由状态 II 经绝热膨胀过程到达状态 III. 过程中工作物质内能减少并对外做功,其温度由 T_1 下降为 T_2 , 熵保持为 S_2 不变.

(三) 等温压缩过程

工作物质由状态 III 经等温压缩过程(温度为 T_2)到达状态 IV. 工作物质在过程中放出热量,熵由 S_2 变为 S_1 . 放出的热量为

$$Q_2 = T_2 (S_2 - S_1), \quad (2)$$

Q_2 等于直线 III IV 下方的面积.

(四) 绝热压缩过程

工作物质由状态 IV 经绝热压缩过程回到状态 I. 温度由 T_2 升为 T_1 , 熵保持为 S_1 不变.

在循环过程中工作物质所做的功为

$$W = Q_1 - Q_2, \quad (3)$$

W 等于矩形 I II III IV 所包的面积.

可逆卡诺热机的效率为

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_1} \\ &= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \\ &= 1 - \frac{T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} \\ &= 1 - \frac{T_2}{T_1}. \end{aligned} \quad (4)$$

上面的讨论显示,应用 $T-S$ 图计算(可逆)卡诺循环的效率是非常方便的. 实际上 $T-S$ 图的应用不限于卡诺循环, 根据式 (1.14.4)

$$dQ = TdS, \quad (5)$$

系统在可逆过程中吸收的热量由积分

$$Q = \int TdS \quad (6)$$

给出. 如果工作物质经历了如图 1-6 中 ABCDA 的(可逆)循环过程, 则在过程 ABC 中工作物质吸收的热量等于面积 ABCEF, 在过程 CDA 中工作物质放出的热量等于面积 ADCEF, 工作物质所做的功等于闭合曲线 ABCDA 所包的面积. 由此可见(可逆)循环过程的热功转换效率可以直接从 $T-S$ 图中的面积读出. 在热工计算中 $T-S$ 图被广泛使用.

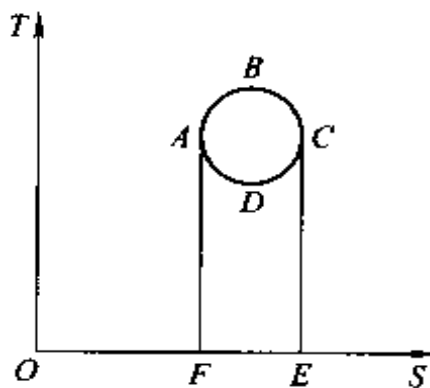


图 1-6

第二章 均匀物质的热力学性质

2-1 (原 2.1 题)

温度维持为 25 °C，压强在 0 至 1 000 p_n 之间，测得水的实验数据如下：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = (4.5 \times 10^{-3} + 1.4 \times 10^{-6} p) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

若在 25 °C 的恒温下将水从 1 p_n 加压至 1 000 p_n ，求水的熵增加值和从外界吸收的热量。

解 将题给的 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 记为

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = a + bp. \quad (1)$$

由吉布斯函数的全微分

$$dG = -SdT + Vdp$$

得麦氏关系

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \quad (2)$$

因此水在过程中的熵增加值为

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \\ &= - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \\ &= - \int_{p_1}^{p_2} (a + bp) dp \\ &= - \left[a(p_2 - p_1) + \frac{b}{2}(p_2^2 - p_1^2) \right]. \quad (3) \end{aligned}$$

将 $p_1 = 1 p_n, p_2 = 1 000 p_n$ 代入，得

$$\Delta S = -0.527 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

根据式(1.14.4)，在等温过程中水从外界吸收的热量 Q 为

$$\begin{aligned} Q &= T \Delta S \\ &= 298 \times (-0.527) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -157 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

2-2 (原 2.2 题)

已知在体积保持不变时，一气体的压强正比于其热力学温度。试证明在温度保持不变时，该气体的熵随体积而增加。

解 根据题设，气体的压强可表为

$$p = f(V)T, \quad (1)$$

式中 $f(V)$ 是体积 V 的函数。由自由能的全微分

$$dF = -SdT - pdV$$

得麦氏关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2)$$

将式(1)代入，有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = f(V) = \frac{p}{T}. \quad (3)$$

由于 $p > 0, T > 0$ ，故有 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T > 0$ 。这意味着，在温度保持不变时，该气体的熵随体积而增加。

2-3 (原 2.3 题)

设一物质的物态方程具有以下形式：

$$p = f(V)T,$$

试证明其内能与体积无关。

解 根据题设，物质的物态方程具有以下形式：

$$p = f(V)T, \quad (1)$$

故有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = f(V). \quad (2)$$

但根据式(2.2.7),有

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

所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = Tf(V) - p = 0. \quad (4)$$

这就是说,如果物质具有形式为(1)的物态方程,则物质的内能与体积无关,只是温度 T 的函数.

2-4 (原 2.4 题)

求证:

$$(a) \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0;$$

$$(b) \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0.$$

解 焓的全微分为

$$dH = TdS + Vdp. \quad (1)$$

令 $dH=0$, 得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0. \quad (2)$$

内能的全微分为

$$dU = TdS - pdV. \quad (3)$$

令 $dU=0$, 得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0. \quad (4)$$

2-5 (原 2.5 题)

已知 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, 求证 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$.

解 对复合函数

$$U(T, p) = U(T, V(T, p)) \quad (1)$$

求偏导数, 有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (2)$$

如果 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, 即有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (3)$$

式(2)也可以用雅可比行列式证明:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T &= \frac{\partial(U, T)}{\partial(p, T)} \\ &= \frac{\partial(U, T)\partial(V, T)}{\partial(V, T)\partial(p, T)} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \end{aligned} \quad (2')$$

2-6 (原 2.6 题)

试证明一个均匀物体在准静态等压过程中熵随体积的增减取决于等压下温度随体积的增减.

解 热力学用偏导数 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$ 描述等压过程中熵随体积的变化率, 用 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ 描述等压下温度随体积的变化率. 为求出这两个偏导数的关系, 对复合函数

$$S = S(p, V) = S(p, T(p, V)) \quad (1)$$

求偏导数, 有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (2)$$

因为 $C_p > 0, T > 0$, 所以 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$ 的正负取决于 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ 的正负.

式(2)也可以用雅可比行列式证明:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} \\ &= \frac{\partial(S, p) \partial(T, p)}{\partial(T, p) \partial(V, p)} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \end{aligned} \quad (2')$$

2-7 (原 2.7 题)

试证明在相同的压强降落下, 气体在准静态绝热膨胀中的温度降落大于在节流过程中的温度降落.

解 气体在准静态绝热膨胀过程和节流过程中的温度降落分别由偏导数 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$ 和 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ 描述. 熵函数 $S(T, p)$ 的全微分为

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp.$$

在可逆绝热过程中 $dS = 0$, 故有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p} \quad (1)$$

最后一步用了麦氏关系式(2.2.4)和式(2.2.8).

焓 $H(T, p)$ 的全微分为

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp.$$

在节流过程中 $dH = 0$, 故有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}. \quad (2)$$

最后一步用了式(2.2.10)和式(1.6.6).

将式(1)和式(2)相减,得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} > 0. \quad (3)$$

所以在相同的压强降落下,气体在绝热膨胀中的温度降落大于节流过程中的温度降落. 这两个过程都被用来冷却和液化气体.

由于绝热膨胀过程中使用的膨胀机有移动的部分,低温下移动部分的润滑技术是十分困难的问题,实际上节流过程更为常用. 但是用节流过程降温,气体的初温必须低于反转温度. 卡皮查(1934年)将绝热膨胀和节流过程结合起来,先用绝热膨胀过程使氮降温到反转温度以下,再用节流过程将氮液化.

2-8 (原2.8题,题目有改动)

实验发现,一气体的压强 p 与体积 V 的乘积以及内能 U 都只是温度的函数,即

$$pV = f(T),$$

$$U = U(T).$$

试根据热力学理论,讨论该气体的物态方程可能具有什么形式.

解 根据题设,气体具有下述特性:

$$pV = f(T), \quad (1)$$

$$U = U(T). \quad (2)$$

由式(2.2.7)和式(2),有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0. \quad (3)$$

而由式(1)可得

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{V} \frac{df}{dT}. \quad (4)$$

将式(4)代入式(3),有

$$T \frac{df}{dT} = f,$$

或

$$\frac{df}{f} = \frac{dT}{T}. \quad (5)$$

积分得

$$\ln f = \ln T + \ln C,$$

或

$$pV = CT, \quad (6)$$

式中 C 是常量. 因此, 如果气体具有式(1), (2)所表达的特性, 由热力学理论知其物态方程必具有式(6)的形式. 确定常量 C 需要进一步的实验结果.

2-9 (原 2.9 题)

证明

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V,$$
$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p,$$

并由此导出

$$C_V = C_V^0 + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV,$$
$$C_p = C_p^0 - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp.$$

根据以上两式证明, 理想气体的定容热容量和定压热容量只是温度 T 的函数.

解 式(2.2.5)给出

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (1)$$

以 T, V 为状态参量, 将上式求对 V 的偏导数, 有

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \right) = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \right) = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V, \quad (2)$$

其中第二步交换了偏导数的求导次序, 第三步应用了麦氏关系(2.2.3). 由理想气体的物态方程

$$pV = nRT$$

知, 在 V 不变时, p 是 T 的线性函数, 即

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = 0.$$

所以

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0.$$

这意味着, 理想气体的定容热容量只是温度 T 的函数. 在恒定温度下将式(2)积分, 得

$$C_V = C_V^0 + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV. \quad (3)$$

式(3)表明, 只要测得系统在体积为 V_0 时的定容热容量, 任意体积下的定容热容量都可根据物态方程计算出来.

同理, 式(2.2.8)给出

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (4)$$

以 T, p 为状态参量, 将上式再求对 p 的偏导数, 有

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} \right) = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} \right) = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p, \quad (5)$$

其中第二步交换了求偏导数的次序, 第三步应用了麦氏关系(2.2.4). 由理想气体的物态方程

$$pV = nRT$$

知, 在 p 不变时 V 是 T 的线性函数, 即

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0.$$

所以
$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0.$$

这意味着理想气体的定压热容量也只是温度 T 的函数。在恒定温度下将式(5)积分，得

$$C_p = C_p^0 + T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp. \quad (6)$$

式(6)表明，只要测得系统在压强为 p_0 时的定压热容量，任意压强下的定压热容量都可根据物态方程计算出来。

2-10 (原 2.10 题)

证明范氏气体的定容热容量只是温度 T 的函数，与比体积无关。

解 根据习题 2-9 式(2)

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \quad (1)$$

范氏方程(式(1.3.12))可以表为

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2}. \quad (2)$$

由于在 V 不变时范氏方程的 p 是 T 的线性函数，所以范氏气体的定容热容量只是 T 的函数，与比体积无关。

不仅如此，根据 2-9 题式(3)

$$C_v(T, V) = C_v(T, V_0) + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V dV, \quad (3)$$

我们知道， $V \rightarrow \infty$ 时范氏气体趋于理想气体。令上式的 $V_0 \rightarrow \infty$ ，式中的 $C_v(T, V_0)$ 就是理想气体的热容量。由此可知，范氏气体和理想气体的定容热容量是相同的。

顺便提及，在压强不变时范氏方程的体积 V 与温度 T 不呈线

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T \neq 0,$$

这意味着范氏气体的定压热容量是 T, p 的函数。

2-11 (原 2.11 题)

证明理想气体的摩尔自由能可以表为

$$\begin{aligned} F_m &= \int C_{V,m} dT + U_{m0} - T \int \frac{C_{V,m}}{T} dT - RT \ln V_m - TS_{m0} \\ &= -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_{V,m} dT + U_{m0} - TS_{m0} - RT \ln V_m. \end{aligned}$$

解 式(2.4.13)和(2.4.14)给出了理想气体的摩尔吉布斯函数作为其自然变量 T, p 的函数的积分表达式。本题要求出理想气体的摩尔自由能作为其自然变量 T, V_m 的函数的积分表达式。根据自由能的定义(式(1.18.3)),摩尔自由能为

$$F_m = U_m - TS_m, \quad (1)$$

其中 U_m 和 S_m 是摩尔内能和摩尔熵。根据式(1.7.4)和(1.15.2), 理想气体的摩尔内能和摩尔熵为

$$U_m = \int C_{V,m} dT + U_{m0}, \quad (2)$$

$$S_m = \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \ln V_m + S_{m0}, \quad (3)$$

所以

$$F_m = \int C_{V,m} dT - T \int \frac{C_{V,m}}{T} dT - RT \ln V_m + U_{m0} - TS_{m0}. \quad (4)$$

利用分部积分公式

$$\int x dy = xy - \int y dx,$$

令

$$x = \frac{1}{T},$$

$$y = \int C_{V,m} dT,$$

$$F_m = -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_{v,m} dT - RT \ln V_m + U_{m0} - TS_{m0}. \quad (5)$$

2-12 (原 2.12 题)

求范氏气体的特性函数 F_m ，并导出其他的热力学函数。

解 考虑 1 mol 的范氏气体，根据自由能全微分的表达式(2.1.3)，摩尔自由能的全微分为

$$dF_m = -S_m dT - p dV_m, \quad (1)$$

故

$$\left(\frac{\partial F_m}{\partial V_m} \right)_T = -p = -\frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2}, \quad (2)$$

积分得

$$F_m(T, V_m) = -RT \ln(V_m - b) - \frac{a}{V_m} + f(T). \quad (3)$$

由于式(2)左方是偏导数，其积分可以含有温度的任意函数 $f(T)$ 。我们利用 $V \rightarrow \infty$ 时范氏气体趋于理想气体的极限条件定出函数 $f(T)$ 。根据习题 2-11 式(4)，理想气体的摩尔自由能为

$$F_m = \int C_{v,m} dT - T \int \frac{C_{v,m}}{T} dT - RT \ln V_m + U_{m0} - TS_{m0}. \quad (4)$$

将式(3)在 $V_m \rightarrow \infty$ 时的极限与式(4)加以比较，知

$$f(T) = \int C_{v,m} dT - T \int \frac{C_{v,m}}{T} dT + U_{m0} - TS_{m0}, \quad (5)$$

所以范氏气体的摩尔自由能为

$$F_m(T, V_m) = \int C_{v,m} dT - T \int \frac{C_{v,m}}{T} dT - RT \ln(V_m - b) - \frac{a}{V_m} + U_{m0} - TS_{m0}. \quad (6)$$

式(6)的 $F_m(T, V_m)$ 是特性函数。

范氏气体的摩尔熵为

$$S_m = -\frac{\partial F_m}{\partial T} = \int \frac{C_{v,m}}{T} dT + R \ln(V_m - b) + S_{m0}. \quad (7)$$

摩尔内能为

$$U_m = F_m + TS_m = \int C_{v,m} dT - \frac{a}{V_m} + U_{m0}. \quad (8)$$

2-13 (原 2.13 题)

试证明范氏气体的摩尔定压热容量与摩尔定容热容量之差为

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \frac{R}{1 - \frac{2a(V_m - b)^2}{V_m^3 RT}}.$$

解 根据式(2.2.11),有

$$C_{p,m} - C_{v,m} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p. \quad (1)$$

由范氏方程

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

易得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} &= \frac{R}{V_m - b}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T &= -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}. \end{aligned} \quad (2)$$

但

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} \left(\frac{\partial T}{\partial V_m} \right)_p \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = -1,$$

所以

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T}$$

$$= \frac{RV_m^3 (V_m - b)}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}, \quad (3)$$

代入式(1),得

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \frac{R}{1 - \frac{2a(V_m - b)^2}{RTV_m^3}}. \quad (4)$$

2-14 (原 2.14 题)

一弹簧在恒温下的恢复力 X 与其伸长 x 成正比, 即 $X = -Ax$, 比例系数 A 是温度的函数. 今忽略弹簧的热膨胀, 试证明弹簧的自由能 F , 熵 S 和内能 U 的表达式分别为

$$F(T, x) = F(T, 0) + \frac{1}{2} Ax^2,$$

$$S(T, x) = S(T, 0) - \frac{x^2}{2} \frac{dA}{dT},$$

$$U(T, x) = U(T, 0) + \frac{1}{2} \left(A - T \frac{dA}{dT} \right) x^2.$$

解 在准静态过程中, 对弹簧施加的外力与弹簧的恢复力大小相等, 方向相反. 当弹簧的长度有 dx 的改变时, 外力所做的功为

$$dW = -Xdx. \quad (1)$$

根据式(1.14.7), 弹簧的热力学基本方程为

$$dU = TdS - Xdx. \quad (2)$$

弹簧的自由能定义为

$$F = U - TS,$$

其全微分为

$$dF = -SdT - Xdx.$$

将胡克定律 $X = -Ax$ 代入, 有

$$dF = -SdT + Ax dx, \quad (3)$$

因此

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = Ax.$$

在固定温度下将上式积分，得

$$\begin{aligned} F(T, x) &= F(T, 0) + \int_0^x Ax dx \\ &= F(T, 0) + \frac{1}{2}Ax^2, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $F(T, 0)$ 是温度为 T ，伸长为零时弹簧的自由能。

弹簧的熵为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S(T, 0) - \frac{1}{2}x^2 \frac{dA}{dT}. \quad (5)$$

弹簧的内能为

$$U = F + TS = U(T, 0) + \frac{1}{2}\left(A - T \frac{dA}{dT}\right)x^2. \quad (6)$$

在力学中通常将弹簧的势能记为

$$U_{\text{势}} = \frac{1}{2}Ax^2,$$

没有考虑 A 是温度的函数。根据热力学， $U_{\text{势}}$ 是在等温过程中外界所做的功，是自由能。

2-15 (原 2.15 题)

承前 1-6 和 1-9 题，试求将理想弹性体等温可逆地由 L_0 拉长至 $2L_0$ 时所吸收的热量和内能的变化。

解 式(2.4.4)给出，以 T, V 为自变量的简单系统，熵的全微分为

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (1)$$

对于本题的情形，作代换

$$V \rightarrow L, \quad p \rightarrow -\bar{f}, \quad (2)$$

即有

$$T dS = C_L dT - T \left(\frac{\partial \bar{J}}{\partial T} \right)_L dL. \quad (3)$$

将理想弹性体等温可逆地由 L_0 拉长至 $2L_0$ 时所吸收的热量 Q 为

$$Q = \int T dS = - T \int_{L_0}^{2L_0} \left(\frac{\partial \bar{J}}{\partial T} \right)_L dL. \quad (4)$$

由

$$\bar{J} = bT \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L^2}{L^2} \right)$$

可得

$$\left(\frac{\partial \bar{J}}{\partial T} \right)_L = b \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L^2}{L^2} \right) - bT \left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L^2}{L^2} \right) \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT}, \quad (5)$$

代入式(4)可得

$$\begin{aligned} Q &= -bT \int_{L_0}^{2L_0} \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L^2}{L^2} \right) dL + bT^2 \alpha_0 \int_{L_0}^{2L_0} \left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L^2}{L^2} \right) dL \\ &= -bTL_0 \left(1 - \frac{5}{2} \alpha_0 T \right), \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $\alpha_0 = \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT}$.

过程中外界所做的功为

$$W = \int_{L_0}^{2L_0} \bar{J} dL = bT \int_{L_0}^{2L_0} \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L^2}{L^2} \right) dL = bTL_0, \quad (7)$$

故弹性体内能的改变为

$$\Delta U = W + Q = \frac{5}{2} \alpha_0 bT^2 L_0. \quad (8)$$

2-16 (原 2.16 题)

承 2-15 题，试求该弹性体在可逆绝热过程中温度随长度的变化率。

解 2-15 题式(3)已给出

$$T dS = C_L dT - T \left(\frac{\partial \bar{J}}{\partial T} \right)_L dL. \quad (1)$$

在可逆绝热过程中 $dS=0$ ，故有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_s = \frac{T}{C_L} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_L \quad (2)$$

将习题 2-15 式(5)求得的 $\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_L$ 代入，可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_s = \frac{bT}{C_L} \left[\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right) - \alpha_0 T \left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2}\right) \right] \quad (3)$$

2-17 (原 2.17 题)

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 $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P$ 是负的。

解 (a) 熵是系统无序程度的量度。橡皮带经等温拉伸过程后由无定形结构转变为晶形结构，说明过程后其无序度减少，即熵减少了，所以有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T < 0. \quad (1)$$

(b) 由橡皮带自由能的全微分

$$dF = -SdT + \mathcal{F}dL$$

可得麦氏关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_L \quad (2)$$

综合式(1)和式(2)，知

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_L > 0. \quad (3)$$

由橡皮带的物态方程 $F(\mathcal{F}, L, T) = 0$ 知偏导数间存在链式

关系

$$\left(\frac{\partial \bar{J}}{\partial T}\right)_L \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right), \left(\frac{\partial L}{\partial \bar{J}}\right)_T = -1,$$

即

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right), = - \left(\frac{\partial \bar{J}}{\partial T}\right)_L \left(\frac{\partial L}{\partial \bar{J}}\right)_T. \quad (4)$$

在温度不变时橡皮带随张力而伸长说明

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \bar{J}}\right)_T > 0. \quad (5)$$

综合式(3)一(5)知

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right), < 0,$$

所以橡皮带的膨胀系数是负的,即

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right), < 0. \quad (6)$$

2-18 (原 2.18 题)

假设太阳是黑体,根据下列数据求太阳表面的温度:单位时间内投射到地球大气层外单位面积上的太阳辐射能量为 $1.35 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (该值称为太阳常量),太阳的半径为 $6.955 \times 10^8 \text{ m}$,太阳与地球的平均距离为 $1.495 \times 10^{11} \text{ m}$.

解 以 R_s 表示太阳的半径. 顶点在球心的立体角 $d\Omega$ 在太阳表面所张的面积为 $R_s^2 d\Omega$. 假设太阳是黑体,根据斯特藩-玻耳兹曼定律(式(2.6.8)),单位时间内在立体角 $d\Omega$ 内辐射的太阳辐射能量为

$$\sigma T^4 R_s^2 d\Omega. \quad (1)$$

单位时间内,在以太阳为中心,太阳与地球的平均距离 R_{∞} 为半径的球面上接受到的在立体角 $d\Omega$ 内辐射的太阳辐射能量为

$$1.35 \times 10^3 R_{\infty}^2 d\Omega. \quad (2)$$

令两式相等，即得

$$T = \left(\frac{1.35 \times 10^3 \times R_{\infty}^2}{\sigma R_{\infty}^2} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (3)$$

将 σ 、 R_{∞} 和 R_{∞} 的数值代入，得

$$T \approx 5\,760 \text{ K}.$$

2-19 (原 2.19 题)

计算热辐射在等温过程中体积由 V_1 变到 V_2 时所吸收的热量。

解 根据式(1.14.3)，在可逆等温过程中系统吸收的热量为

$$Q = T\Delta S. \quad (1)$$

式(2.6.4)给出了热辐射的熵函数表达式

$$S = \frac{4}{3} a T^3 V. \quad (2)$$

所以热辐射在可逆等温过程中体积由 V_1 变到 V_2 时所吸收的热量为

$$Q = \frac{4}{3} a T^3 (V_2 - V_1). \quad (3)$$

2-20 (原 2.20 题)

试讨论以平衡辐射为工作物质的卡诺循环，计算其效率。

解 根据式(2.6.1)和(2.6.3)，平衡辐射的压强可表为

$$p = \frac{1}{3} a T^4, \quad (1)$$

因此，对于平衡辐射等温过程也是等压过程。式(2.6.5)给出了平衡辐射在可逆绝热过程(等熵过程)中温度 T 与体积 V 的关系

$$T^3 V = C \text{ (常量)}. \quad (2)$$

将式(1)与式(2)联立，消去温度 T ，可得平衡辐射在可逆绝热过程中压强 p 与体积 V 的关系

$$pV^{\frac{4}{3}} = C' \text{ (常量)}. \quad (3)$$

图 2-1 是平衡辐射可逆卡诺循环的 $p - V$ 图,其中等温线和绝热线的方程分别为式(1)和式(3).

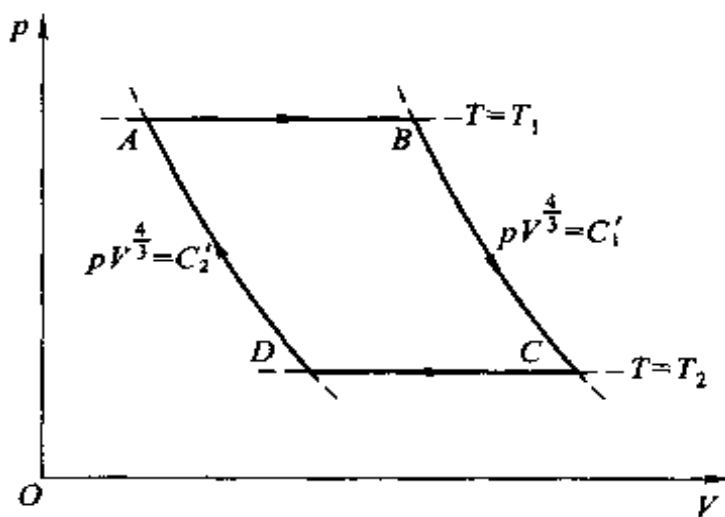


图 2-1

图 2-2 是相应的 $T - S$ 图. 计算效率时应用 $T - S$ 图更为方便.

在由状态 A 等温(温度为 T_1)膨胀至状态 B 的过程中,平衡辐射吸收的热量为

$$Q_1 = T_1 (S_2 - S_1). \quad (4)$$

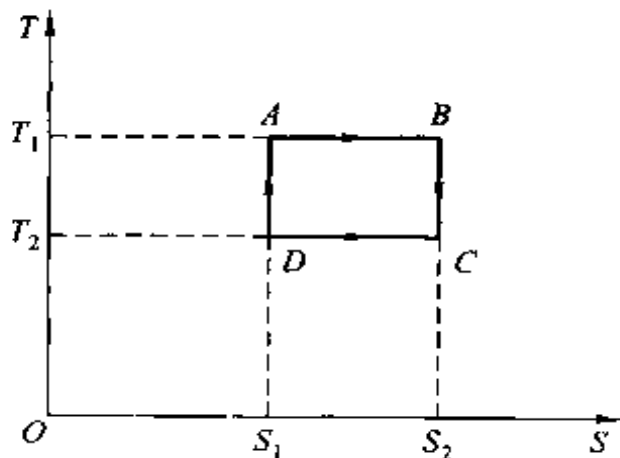


图 2-2

在由状态 C 等温(温度为 T_2)压缩为状态 D 的过程中,平衡辐射放出的热量为

$$Q_2 = T_2(S_2 - S_1). \quad (5)$$

循环过程的效率为

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \\ &= 1 - \frac{T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} \\ &= 1 - \frac{T_2}{T_1}. \end{aligned} \quad (6)$$

2-21 (原 2.21 题)

如图 2-3 所示,电介质的介电常量 $\epsilon(T) = \frac{Q}{\ell}$ 与温度有关. 试求电路为闭路时电介质的热容量与充电后再令电路断开后的热容量之差.

解 根据式(1.4.5),当介质的电位移有 dQ 的改变时,外界所做的功是

$$dW = V\ell dQ, \quad (1)$$

式中 ℓ 是电场强度, V 是介质的体积. 本题不考虑介质体积的改变, V 可看作常量. 与简单系统 $dW = -pdV$ 比较,在变换

$$p \rightarrow -\ell, \quad V \rightarrow VQ \quad (2)$$

下,简单系统的热力学关系同样适用于电介质.

式(2.2.11)给出

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3)$$

在代换(2)下,有

$$C_v - C_s = -VT \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_Q \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_\ell, \quad (4)$$

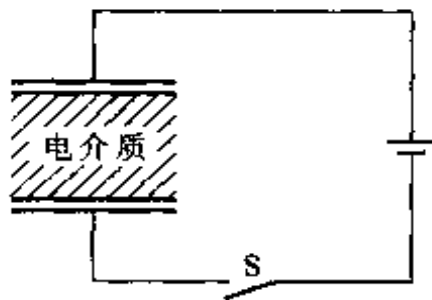


图 2-3

式中 C 是电场强度不变时介质的热容量， C_1 是电位移不变时介质的热容量。电路为闭路时，电容器两极的电位差恒定，因而介质中的电场恒定，所以 C_1 也就是电路为闭路时介质的热容量。充电后再令电路断开，电容器两极有恒定的电荷，因而介质中的电位移恒定，所以 C 也就是充电后再令电路断开时介质的热容量。

电介质的介电常量 $\epsilon(T) = \frac{\psi}{\mathcal{E}}$ 与温度有关，所以

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right) &= \mathcal{E} \frac{d\epsilon}{dT}, \\ \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right) &= -\frac{\psi}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT}, \end{aligned} \quad (5)$$

代入式(4)，有

$$\begin{aligned} C_1 - C &= -VT \left(-\frac{\psi}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT} \right) \left(\epsilon \frac{d\epsilon}{dT} \right) \\ &= VT \frac{\psi^2}{\epsilon^3} \left(\frac{d\epsilon}{dT} \right)^2. \end{aligned} \quad (6)$$

2-22 (原 2.22 题)

已知顺磁物质的磁化强度 \mathcal{H} 为

$$\mathcal{H} = \frac{C}{T} \mathcal{H} \quad (\text{居里定律}).$$

若维持物质的温度不变，使磁场由 0 增至 \mathcal{H} ，求磁化热。

解 式(1.14.3)给出，系统在可逆等温过程中吸收的热量 Q 与其在过程中的熵增加值 ΔS 满足

$$Q = T\Delta S. \quad (1)$$

在可逆等温过程中磁介质的熵随磁场的变化率为(式(2.7.7))

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_\mathcal{H}. \quad (2)$$

如果磁介质遵从居里定律

$$m = \frac{CV}{T} \mathcal{H} \quad (C \text{ 是常量}), \quad (3)$$

易知

$$\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_x = -\frac{CV}{T^2}\mathcal{H}, \quad (4)$$

所以

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = -\frac{CV\mu_0\mathcal{H}}{T^2}. \quad (5)$$

在可逆等温过程中磁场由 0 增至 \mathcal{H} 时，磁介质的熵变为

$$\Delta S = \int_0^{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T d\mathcal{H} = -\frac{CV\mu_0\mathcal{H}^2}{2T^2}. \quad (6)$$

吸收的热量为

$$Q = T\Delta S = -\frac{CV\mu_0\mathcal{H}^2}{2T}. \quad (7)$$

2-23 (原 2.23 题)

已知超导体的磁感强度 $\mathcal{B} = \mu_0(\mathcal{H} + \mathcal{H}) = 0$ ，求证：

(a) C_v 与 \mathcal{H} 无关，只是 T 的函数，其中 C_v 是磁化强度 \mathcal{H} 保持不变时的热容量。

(b) $U = \int C_v dT - \frac{\mu_0\mathcal{H}^2}{2} + U_0.$

(c) $S = \int \frac{C_v}{T} dT + S_0.$

解 我们先对超导体的基本电磁学性质作一粗浅的介绍。

1911 年昂尼斯(Onnes)发现水银的电阻在 4.2 K 左右突然降低为零，如图 2-4 所示。这种在低温下发生的零电阻现象称为超导电性。具有超导电性质的材料称为超导体。电阻突然消失的温度称为超导体的临界温度。开始人们将超导体单纯地理解为具有无穷电导率的导体。在导体中电流密度 \mathbf{J}_c 与电场强度 \mathcal{E} 满足欧姆定律

$$\mathcal{E} = \frac{\mathbf{J}_c}{\sigma}. \quad (1)$$

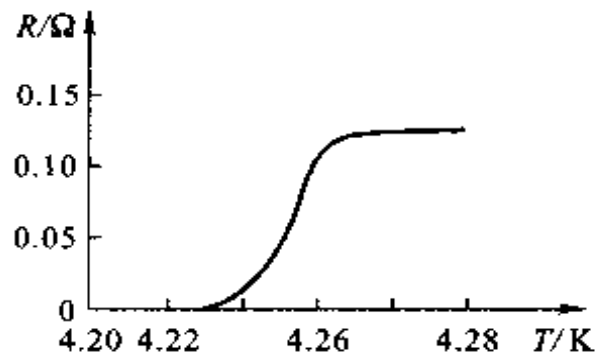


图 2-4

如果电导率 $\sigma \rightarrow \infty$ ，导体内的电场强度将为零。根据法拉第定律，有

$$\nabla \times \mathcal{E} = -\frac{\partial \mathcal{B}}{\partial t}, \quad (2)$$

因此对于具有无穷电导率的导体，恒有

$$\frac{\partial \mathcal{B}}{\partial t} = 0. \quad (3)$$

图 2-5(a)显示具有无穷电导率的导体的特性。如果先将样品降

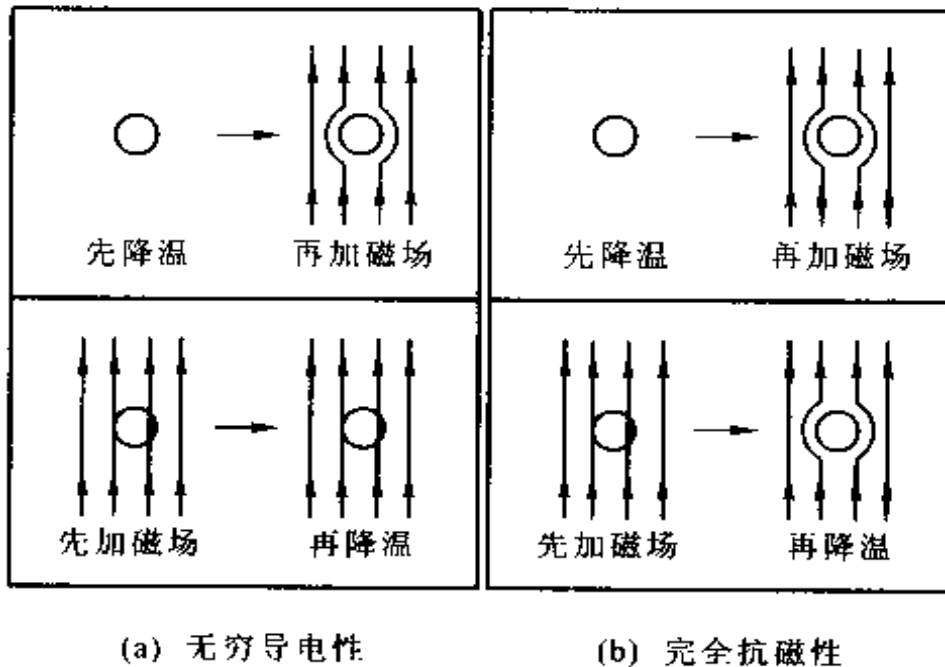


图 2-5

温到临界温度以下，使之转变为具有无穷电导率的导体，然后加上磁场，根据式(3)样品内的 \mathcal{B} 不发生变化，即仍有

$$\mathcal{B} = 0.$$

但如果先加上磁场，然后再降温到临界温度以下，根据式(3)样品内的 \mathcal{B} 也不应发生变化，即

$$\mathcal{B} \neq 0.$$

这样一来，样品的状态就与其经历的历史有关，不是热力学平衡状态了。但是应用热力学理论对超导体进行分析，其结果与实验是符合的。这种情况促使人们进行进一步的实验研究。

1933年迈斯纳(Meissner)将一圆柱形样品放置在垂直于其轴线的磁场中，降低到临界温度以下，使样品转变为超导体，发现磁通量完全被排斥于样品之外，即超导体中的 \mathcal{B} 恒为零：

$$\mathcal{B} = \mu_0 (\mathcal{H} + \mathcal{M}) = 0. \quad (4)$$

这一性质称为完全抗磁性。图2-5(b)画出了具有完全抗磁性的样品在先冷却后加上磁场和先加上磁场后冷却的状态变化，显示具有完全抗磁性的超导体，其状态与历史无关。

1935年弗·伦敦(F. London)和赫·伦敦(H. London)兄弟二人提出了一个唯象理论，从统一的观点概括了零电阻和迈斯纳效应，相当成功地预言了超导体的一些电磁学性质。

他们认为，与一般导体遵从欧姆定律不同，由于零电阻效应，超导体中电场对电荷的作用将使超导电子加速。根据牛顿定律，有

$$m \dot{\boldsymbol{v}} = q \boldsymbol{\mathcal{E}}, \quad (5)$$

式中 m 和 q 分别是超导电子的质量和电荷， $\dot{\boldsymbol{v}}$ 是其加速度。以 n_s 表示超导电子的密度，超导电流密度 \boldsymbol{J}_s 为

$$\boldsymbol{J}_s = n_s q \boldsymbol{v}. \quad (6)$$

综合式(5)和式(6)，有

$$\frac{\partial \boldsymbol{J}_s}{\partial t} = \frac{1}{\Lambda} \boldsymbol{\mathcal{E}}, \quad (7)$$

其中

$$\Lambda = \frac{m}{n_s q^2}. \quad (8)$$

将式(7)代入法拉第定律(2),有

$$\nabla \times \left[\Lambda \frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial t} \right] = -\frac{\partial \mathcal{B}}{\partial t},$$

或

$$\frac{\partial}{\partial t} [\nabla \times (\Lambda \mathbf{J}_s) + \mathcal{B}] = 0. \quad (9)$$

式(9)意味着 $\nabla \times (\Lambda \mathbf{J}_s) + \mathcal{B}$ 不随时间变化,如果在某一时刻,有

$$\nabla \times (\Lambda \mathbf{J}_s) = -\mathcal{B}, \quad (10)$$

则在任何时刻式(10)都将成立.伦敦假设超导体满足式(10).

下面证明,在恒定电磁场的情形下,根据电磁学的基本规律和式(10)可以得到迈斯纳效应.在恒定电磁场情形下,超导体内的电场强度 \mathcal{E} 显然等于零,否则 \mathbf{J}_s 将无限增长,因此安培定律给出

$$\nabla \times \mathcal{B} = \mu_0 \mathbf{J}_s. \quad (11)$$

对上式取旋度,有

$$\nabla \times (\nabla \times \mathcal{B}) = \mu_0 \nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{\mu_0}{\Lambda} \mathcal{B}, \quad (12)$$

其中最后一步用了式(10).由于

$$\nabla \times (\nabla \times \mathcal{B}) = \nabla (\nabla \cdot \mathcal{B}) - \nabla^2 \mathcal{B},$$

而 $\nabla \cdot \mathcal{B} = 0$,因此式(12)给出

$$\nabla^2 \mathcal{B} = \frac{\mu_0}{\Lambda} \mathcal{B}. \quad (13)$$

式(13)要求超导体中 \mathcal{B} 从表面随深度很快地减少.为简单起见,我们讨论一维情形.式(13)的一维解是

$$\mathcal{B} \sim e^{-\sqrt{\frac{\mu_0}{\Lambda}} x}, \quad (14)$$

式(14)表明超导体中 \mathcal{B} 随深度 x 按指数衰减.如果 $n_s \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$,可以得到

$$\sqrt{\frac{\Lambda}{\mu_0}} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ cm.}$$

这样伦敦理论不仅说明了迈斯纳效应，而且预言磁屏蔽需要一个有限的厚度，磁场的穿透深度是 10^{-6} cm 的量级。实验证实了这一预言。

综上所述，伦敦理论用式(7)和式(10)

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta \mathbf{J}_s = \mathcal{B}, \quad (15)$$

$$\nabla \times (\Delta \mathbf{J}_s) = -\mathcal{B}$$

来概括零电阻和迈斯纳效应，以式(15)作为决定超导体电磁性质的基本方程。迈斯纳效应的实质是，磁场中的超导体会在表面产生适当的超导电流分布，使超导体内部 $\mathcal{B} = 0$ 。由于零电阻，这超导电流是永久电流，不会衰减。在外磁场改变时，表面超导电流才会相应地改变。

伦敦理论是一个唯象理论。1957年巴丁、库柏和徐瑞佛 (Bardeen, Cooper, Schriffer) 发展了超导的微观理论，阐明了低温超导的微观机制，并对超导体的宏观特性给予统计的解释。有兴趣的读者请参看有关著作¹⁾。

下面回到本题的求解。由式(3)知，在超导体内部恒有

$$\mathcal{H} = -\mathcal{H}, \quad (16)$$

这是超导体独特的磁物态方程。通常的磁物态方程 $f(\mathcal{H}, \mathcal{H}, T) = 0$ 对超导体约化为式(16)。根据式(16)，有

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_\mu = 0, \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_\mathcal{H} = 0.$$

(a) 考虑单位体积的超导体。式(2.7.2)给出准静态过程中的微功为

$$dW = \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{H}. \quad (18)$$

① E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii, Statistical Physics, Part 2, Chapter 5

与简单系统的微功 $dW = -p dV$ 比较知在代换

$$p \rightarrow -\mu_0 \mathcal{H}, \quad V \rightarrow \mathcal{H}$$

下,简单系统得到的热力学关系同样适用于超导体. 2-9 题式(2)给出

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V.$$

超导体相应的热力学关系为

$$\left(\frac{\partial C_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = -\mu_0 T \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial T^2}\right)_{\mathcal{H}} = 0, \quad (19)$$

最后一步用了式(17). 由式(19)可知, $C_{\mathcal{H}}$ 与 \mathcal{H} 无关, 只是 T 的函数.

(b) 相应于简单系统的(2.2.7)式

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

超导体有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = -\mu_0 T \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} + \mu_0 \mathcal{H} = -\mu_0 \mathcal{H}, \quad (20)$$

其中第二步用了式(17).

以 T, \mathcal{H} 为自变量, 内能的全微分为

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{H}}\right)_T d\mathcal{H} \\ &= C_{\mathcal{H}} dT - \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{H}. \end{aligned}$$

积分得超导体内能的积分表达式为

$$U = \int C_{\mathcal{H}} dT - \frac{\mu_0 \mathcal{H}^2}{2} + U_0. \quad (21)$$

第一项是不存在磁场时超导体的内能, 第二项代表外磁场使超导体表面感生超导电流的能量. 第二项是负的, 这是式(16)的结果, 因此处在外磁场中超导体的内能低于无磁场时的内能.

(c) 相应于简单系统的(2.4.5)式

$$S = \int \left[\frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \right] + S_0,$$

超导体有

$$\begin{aligned} S &= \int \frac{C_v}{T} dT - \mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_\mathcal{H} d.\mathcal{H} + S_0 \\ &= \int \frac{C_v}{T} dT + S_0, \end{aligned} \quad (22)$$

第二步用了式(17)。这意味着，处在外磁场中超导体表面的感生超导电流对熵(无序度)没有贡献。

2-24 (原 2.24 题)

实验测得顺磁介质的磁化率 $\chi(T)$ 。如果忽略其体积变化，试求特性函数 $f(\mathcal{H}, T)$ ，并导出内能和熵。

解 在磁介质的体积变化可以忽略时，单位体积磁介质的磁化功为(式(2.7.2))

$$dW = \mu_0 \mathcal{H} d.\mathcal{H}. \quad (1)$$

其自由能的全微分为

$$df = -SdT + \mu_0 \mathcal{H} d.\mathcal{H}.$$

将 $.\mathcal{H} = \chi(T)\mathcal{H}$ 代入，可将上式表为

$$df = -SdT + \mu_0 \frac{.\mathcal{H}^2}{\chi} d.\mathcal{H}. \quad (2)$$

在固定温度下将上式对 $.\mathcal{H}$ 积分，得

$$f(T, \mathcal{H}) = \frac{\mu_0}{2} \frac{.\mathcal{H}^2}{\chi(T)} + f(T, 0). \quad (3)$$

$f(T, \mathcal{H})$ 是特性函数。单位体积磁介质的熵为

$$\begin{aligned} S &= - \left[\frac{\partial}{\partial T} f(T, \mathcal{H}) \right]_\mathcal{H} \\ &= \frac{\mu_0}{2} \cdot \mathcal{H}^2 \frac{1}{\chi^2} \frac{d\chi}{dT} + S(T, 0). \end{aligned} \quad (4)$$

单位体积的内能为

$$U = f + TS = \frac{\mu_0}{2\chi} \cdot \mathcal{H}^2 + \frac{\mu_0}{2\chi^2} \cdot \mathcal{H}^2 T \frac{d\chi}{dT} + U_0. \quad (5)$$

第三章 单元系的相变

3-1 (原 3.1 题)

证明下列平衡判据(假设 $S > 0$):

- (a) 在 S, V 不变的情形下, 稳定平衡态的 U 最小.
- (b) 在 S, p 不变的情形下, 稳定平衡态的 H 最小.
- (c) 在 H, p 不变的情形下, 稳定平衡态的 S 最大.
- (d) 在 F, V 不变的情形下, 稳定平衡态的 T 最小.
- (e) 在 G, p 不变的情形下, 稳定平衡态的 T 最小.
- (f) 在 U, S 不变的情形下, 稳定平衡态的 V 最小.
- (g) 在 F, T 不变的情形下, 稳定平衡态的 V 最小.

解 为了判定在给定的外加约束条件下系统的某状态是否为稳定的平衡状态, 设想系统围绕该状态发生各种可能的自发虚变动. 由于不存在自发的可逆变动, 根据热力学第二定律的数学表述(式(1.16.4)), 在虚变动中必有

$$\delta U < T\delta S + dW, \quad (1)$$

式中 δU 和 δS 是虚变动前后系统内能和熵的改变, dW 是虚变动中外界所做的功, T 是虚变动中与系统交换热量的热源温度. 由于虚变动只涉及无穷小的变化, T 也等于系统的温度. 下面根据式(1)就各种外加约束条件导出相应的平衡判据.

(a) 在 S, V 不变的情形下, 有

$$\begin{aligned} \delta S &= 0, \\ dW &= 0. \end{aligned}$$

根据式(1), 在虚变动中必有

$$\delta U < 0. \quad (2)$$

如果系统达到了 U 为极小的状态, 它的内能不可能再减少, 系统

就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 S, V 不变的情形下，稳定平衡态的 U 最小。

(b) 在 S, p 不变的情形下，有

$$\begin{aligned}\delta S &= 0, \\ dW &= -p dV,\end{aligned}$$

根据式(1)，在虚变动中必有

$$\delta U + p\delta V < 0,$$

或

$$\delta H < 0. \quad (3)$$

如果系统达到了 H 为极小的状态，它的焓不可能再减少，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 S, p 不变的情形下，稳定平衡态的 H 最小。

(c) 根据焓的定义 $H = U + pV$ 和式(1)知在虚变动中必有

$$\delta H < T\delta S + V\delta p + p\delta V + dW.$$

在 H 和 p 不变的情形下，有

$$\begin{aligned}\delta H &= 0, \\ \delta p &= 0, \\ dW &= -p\delta V,\end{aligned}$$

在虚变动中必有

$$T\delta S > 0. \quad (4)$$

如果系统达到了 S 为极大的状态，它的熵不可能再增加，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 H, p 不变的情形下，稳定平衡态的 S 最大。

(d) 由自由能的定义 $F = U - TS$ 和式(1)知在虚变动中必有

$$\delta F < -S\delta T + dW.$$

在 F 和 V 不变的情形下，有

$$\begin{aligned}\delta F &= 0, \\ dW &= 0,\end{aligned}$$

故在虚变动中必有

$$S\delta T < 0. \quad (5)$$

由于 $S > 0$ ，如果系统达到了 T 为极小的状态，它的温度不可能再降低，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 F, V 不变的情形下，稳定平衡态的 T 最小。

(e) 根据吉布斯函数的定义 $G = U - TS + pV$ 和式(1)知在虚变动中必有

$$\delta G < -S\delta T + p\delta V + V\delta p - dW.$$

在 G, p 不变的情形下，有

$$\begin{aligned} \delta G &= 0, \\ \delta p &= 0, \\ dW &= -p\delta V, \end{aligned}$$

故在虚变动中必有

$$S\delta T < 0. \quad (6)$$

由于 $S > 0$ ，如果系统达到了 T 为极小的状态，它的温度不可能再降低，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 G, p 不变的情形下，稳定的平衡态的 T 最小。

(f) 在 U, S 不变的情形下，根据式(1)知在虚变动中必有

$$dW > 0. \quad (7)$$

上式表明，在 U, S 不变的情形下系统发生任何的宏观变化时，外界必做功，即系统的体积必缩小。如果系统已经达到了 V 为最小的状态，体积不可能再缩小，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 U, S 不变的情形下，稳定平衡态的 V 最小。

(g) 根据自由能的定义 $F = U - TS$ 和式(1)知在虚变动中必有

$$\delta F < -S\delta T + dW.$$

在 F, T 不变的情形下，有

$$\begin{aligned} \delta F &= 0, \\ \delta T &= 0, \end{aligned}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net
必有

$$\delta W > 0. \quad (8)$$

上式表明，在 F, T 不变的情形下，系统发生任何宏观的变化时，外界必做功，即系统的体积必缩小。如果系统已经达到了 V 为最小的状态，体积不可能再缩小，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 F, T 不变的情形下，稳定平衡态的 V 最小。

3-2 (原 3.2 题)

试由式(3.1.12)导出式(3.1.13)。

解 式(3.1.12)为

$$\delta^2 S = \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta U \delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 \right] < 0. \quad (1)$$

将 $\delta^2 S$ 改写为

$$\delta^2 S = \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \delta V \right] \delta U + \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta V \right] \delta V. \quad (2)$$

但由热力学基本方程

$$T dS = dU + p dV$$

可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}, \quad (3)$$

代入式(2)，可将式(1)表达为

$$\begin{aligned} \delta^2 S &= \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \right) \delta V \right] \delta U + \\ &\quad \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{p}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T} \right) \delta V \right] \delta V \\ &= \left[\delta \left(\frac{1}{T} \right) \delta U + \delta \left(\frac{p}{T} \right) \delta V \right] < 0. \end{aligned} \quad (4)$$

以 T, V 为自变量，有

$$\begin{aligned}\delta U &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \delta V \\ &= C_V \delta T + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \delta V,\end{aligned}\quad (5)$$

$$\begin{aligned}\delta\left(\frac{1}{T}\right) &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_T \delta V \\ &= -\frac{1}{T^2} \delta T,\end{aligned}\quad (6)$$

$$\begin{aligned}\delta\left(\frac{p}{T}\right) &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T}\right)_T \delta V \\ &= \frac{1}{T^2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \delta T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V.\end{aligned}\quad (7)$$

将式(5)–(7)代入式(4)，即得

$$\delta^2 S = -\frac{C_V}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 < 0,\quad (8)$$

这就是式(3.1.13)。

3-3 (原 3.3 题)

试由 $C_V > 0$ 及 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ 证明 $C_p > 0$ 及 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0$ 。

解 式(2.2.12)给出

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}.\quad (1)$$

稳定性条件(3.1.14)给出

$$C_V > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0,\quad (2)$$

其中第二个不等式也可表为

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0,\quad (3)$$

故式(1)右方不可能取负值。由此可知

$$C_p \geq C_v > 0, \quad (4)$$

第二步用了式(2)的第一式.

根据式(2.2.14),有

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{C_v}{C_p}. \quad (5)$$

因为 $\frac{C_v}{C_p}$ 恒正, 且 $\frac{C_v}{C_p} \leq 1$, 故

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \leq \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0, \quad (6)$$

第二步用了式(2)的第二式.

3-4 (补充题)

试由内能判据导出平衡稳定性条件

$$C_p > 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S < 0.$$

解 习题 3-3 根据平衡稳定性条件

$$C_v > 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0 \quad (1)$$

证明了

$$C_p > 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S < 0. \quad (2)$$

式(2)也是一个平衡稳定性条件, 本题从内能判据直接证明(2)式.

内能判据为, 在 S, V 不变的情形下, 稳定平衡态的 U 最小. 将内能判据用于由子系统和媒质构成的系统, 在系统的熵 \tilde{S} 和体积 \tilde{V} 保持不变的条件下, 它的稳定平衡状态满足

$$\begin{aligned} \delta \tilde{U} &= 0, \\ \delta^2 \tilde{U} &> 0. \end{aligned}$$

内能、熵和体积具有相加性, 故

$$\begin{aligned}\tilde{U} &= U + U_0, \\ \tilde{S} &= S + S_0, \\ \tilde{V} &= V + V_0.\end{aligned}\quad (3)$$

我们用不带下标的量表示子系统的热力学量，用带有下标“0”的量表示媒质的热力学量。在 \tilde{S}, \tilde{V} 不变的条件下发生虚变动时必有

$$\begin{aligned}\delta S + \delta S_0 &= 0, \\ \delta V + \delta V_0 &= 0.\end{aligned}\quad (4)$$

根据热力学基本方程，有

$$\begin{aligned}\delta U &= T\delta S - p\delta V, \\ \delta U_0 &= T_0\delta S_0 - p_0\delta V_0.\end{aligned}\quad (5)$$

内能为极值要求系统的内能在虚变动中的改变满足

$$\begin{aligned}\delta\tilde{U} &= \delta U + \delta U_0 \\ &= (T - T_0)\delta S - (p - p_0)\delta V \\ &= 0.\end{aligned}\quad (6)$$

由于在虚变动中 δS 和 δV 可以独立地改变， $\delta\tilde{U} = 0$ 要求

$$T = T_0, \quad p = p_0.\quad (7)$$

上式意味着，子系统与媒质具有相同的压强和温度。

内能 \tilde{U} 为极小要求

$$\delta^2\tilde{U} = \delta^2 U + \delta^2 U_0 > 0.\quad (8)$$

由于媒质比子系统大得多 ($C_{V_0} \gg C_V, V_0 \gg V$)，当发生虚变动使子系统的熵和体积有 δS 和 δV 的改变时，有

$$|\delta^2 U_0| \ll |\delta^2 U|.$$

因此可以忽略 $\delta^2 U_0$ ，而将式(8)近似为

$$\delta^2\tilde{U} \approx \delta^2 U > 0.\quad (9)$$

由泰勒展开公式可以得到

$$\begin{aligned}\delta^2 U &= \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \delta S + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \delta V \right] \delta S +\end{aligned}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \delta S + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \delta V \right] \delta V. \quad (10)$$

但由热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV,$$

有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V &= T, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S &= -p, \end{aligned}$$

代入式(10),内能为极小要求

$$\begin{aligned} \delta^2 U &= \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \delta V \right] \delta S - \left[\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \delta S + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \delta V \right] \delta V \\ &= \delta T \delta S - \delta p \delta V \\ &> 0. \end{aligned} \quad (11)$$

如果以 S, p 为自变量,利用

$$\begin{aligned} \delta T &= \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \delta p \\ &= \frac{T}{C_p} \delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \delta p, \\ \delta V &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \delta p \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \delta p, \end{aligned}$$

代入式(11)可得

$$\delta^2 U = \frac{T}{C_p} (\delta S)^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\delta p)^2 > 0. \quad (12)$$

$\delta S, \delta p$ 是独立变量,式(12)要求

$$C_p > 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S < 0. \quad (13)$$

式(13)是平衡的稳定性条件.

3-5 (补充题)

试由习题 3-4 式(11)

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V > 0$$

导出平衡稳定性条件

$$\frac{C_p}{T} (\delta T)^2 - 2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \delta T \delta p - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T (\delta p)^2 > 0.$$

解 习题 3-4 式(11)已给出

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V > 0. \quad (1)$$

以 T, p 为自变量, 有

$$\begin{aligned} \delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \delta p \\ &= \frac{C_p}{T} \delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \delta p, \end{aligned}$$

$$\delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \delta p,$$

代入式(1), 即有

$$\frac{C_p}{T} (\delta T)^2 - 2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \delta T \delta p - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T (\delta p)^2 > 0. \quad (2)$$

3-6 (原 3.4 题)

求证:

$$(a) \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V, n} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T, V};$$

$$(b) \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T, n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, p}.$$

解 (a) 由自由能的全微分(式(3.2.9))

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn \quad (1)$$

及偏导数求导次序的可交换性, 易得

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V, n} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T, V}. \quad (2)$$

这是开系的一个麦氏关系。

(b) 类似地，由吉布斯函数的全微分(式(3.2.2))

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (3)$$

可得

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} \quad (4)$$

这也是开系的一个麦氏关系。

3-7 (原 3.5 题)

求证：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - \mu = -T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}$$

解 自由能 $F = U - TS$ 是以 T, V, n 为自变量的特性函数，求 F 对 n 的偏导数(T, V 不变)，有

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} \quad (1)$$

但由自由能的全微分

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn$$

可得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \mu, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n},$$

代入式(1)，即有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - \mu = -T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n} \quad (3)$$

3-8 (原 3.6 题)

两相共存时，两相系统的定压热容量 $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ ，体胀系

数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 和等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 均趋于无穷，试加以说明。

解 我们知道，两相平衡共存时，两相的温度、压强和化学势必须相等。如果在平衡压强下，令两相系统准静态地从外界吸取热量，物质将从比熵较低的相准静态地转移到比熵较高的相，过程中温度保持为平衡温度不变。两相系统吸取热量而温度不变表明它的(定压)热容量 C_p 趋于无穷。在上述过程中两相系统的体积也将发生变化而温度保持不变，说明两相系统的体胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 也趋于无穷。如果在平衡温度下，以略高(相差无穷小)于平衡压强的压强准静态地施加于两相系统，物质将准静态地从比容较高的相转移到比容较低的相，使两相系统的体积发生改变。无穷小的压强导致有限的体积变化说明，两相系统的等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 也趋于无穷。

3-9 (原 3.7 题)

试证明在相变中物质摩尔内能的变化为

$$\Delta U_m = L \left(1 - \frac{p}{T} \frac{dT}{dp} \right).$$

如果一相是气相，可看作理想气体，另一相是凝聚相，试将公式化简。

解 发生相变物质由一相转变到另一相时，其摩尔内能 U_m ，摩尔焓 H_m 和摩尔体积 V_m 的改变满足

$$\Delta U_m = \Delta H_m - p \Delta V_m. \quad (1)$$

平衡相变是在确定的温度和压强下发生的，相变中摩尔焓的变化等于物质在相变过程中吸收的热量，即相变潜热 L ：

$$\Delta H_m = L. \quad (2)$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net
克拉珀龙方程(式(3.4.6))给出

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V_m}, \quad (3)$$

即

$$\Delta V_m = \frac{L}{T} \frac{dT}{dp}. \quad (4)$$

将式(2)和式(4)代入式(1),即有

$$\Delta U_m = L \left(1 - \frac{p}{T} \frac{dT}{dp} \right). \quad (5)$$

如果一相是气体,可以看作理想气体,另一相是凝聚相,其摩尔体积远小于气相的摩尔体积,则克拉珀龙方程简化为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2}. \quad (6)$$

式(5)简化为

$$\Delta U_m = L \left(1 - \frac{RT}{L} \right). \quad (7)$$

3-10 (原3.8题)

在三相点附近,固态氨的蒸气压(单位为 Pa)方程为

$$\ln p = 27.92 - \frac{3754}{T}.$$

液态氨的蒸气压方程为

$$\ln p = 24.38 - \frac{3063}{T}.$$

试求氨三相点的温度和压强,氨的汽化热、升华热及在三相点的溶解热.

解 固态氨的蒸气压方程是固相与气相的两相平衡曲线,液态氨的蒸气压方程是液相与气相的两相平衡曲线.三相点的温度 T_1 可由两条相平衡曲线的交点确定:

$$27.92 - \frac{3754}{T_1} = 24.38 - \frac{3063}{T_1}, \quad (1)$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net
由此解出

$$T_1 = 195.2 \text{ K}.$$

将 T_1 代入所给蒸气压方程，可得

$$p_1 = 5\,934 \text{ Pa}.$$

将所给蒸气压方程与式(3.4.8)

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A \quad (2)$$

比较，可以求得

$$L_{\text{升}} = 3.120 \times 10^4 \text{ J},$$

$$L_{\text{汽}} = 2.547 \times 10^4 \text{ J}.$$

氨在三相点的熔解热 $L_{\text{熔}}$ 等于

$$L_{\text{熔}} = L_{\text{升}} - L_{\text{汽}} = 0.573 \times 10^4 \text{ J}.$$

3-11 (原 3.9 题)

以 C_{α}^{β} 表示在维持 β 相与 α 相两相平衡的条件下 1 mol β 相物质升高 1 K 所吸收的热量，称为 β 相的两相平衡摩尔热容量，试证明：

$$C_{\alpha}^{\beta} = C_{\beta}^{\beta} - \frac{L}{V_{\text{m}}^{\beta} - V_{\text{m}}^{\alpha}} \left(\frac{\partial V_{\text{m}}^{\beta}}{\partial T} \right)_{p}.$$

如果 β 相是蒸气，可看作理想气体， α 相是凝聚相，上式可简化为

$$C_{\alpha}^{\beta} = C_{\beta}^{\beta} - \frac{L}{T},$$

并说明为什么饱和蒸气的热容量有可能是负的。

解 根据式(1.14.4)，在维持 β 相与 α 相两相平衡的条件下，使 1 mol β 相物质升高 1 K 所吸收的热量 C_{α}^{β} 为

$$C_{\alpha}^{\beta} = T \left(\frac{dS_{\text{m}}^{\beta}}{dT} \right) = T \left(\frac{\partial S_{\text{m}}^{\beta}}{\partial T} \right)_{p} + T \left(\frac{\partial S_{\text{m}}^{\beta}}{\partial p} \right)_{T} \frac{dp}{dT}. \quad (1)$$

式(2.2.8)和(2.2.4)给出

$$T \left(\frac{\partial S_m^\beta}{\partial T} \right)_p = C_p^\beta, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial S_m^\beta}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p.$$

代入式(1)可得

$$C_p^\beta = C_p^\alpha - T \left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT}. \quad (3)$$

将克拉珀龙方程代入,可将式(3)表为

$$C_p^\beta = C_p^\alpha - \frac{L}{V_m^\beta - V_m^\alpha} \left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p. \quad (4)$$

如果 β 相是气相,可看作理想气体, α 相是凝聚相, $V_m^\alpha \ll V_m^\beta$, 在式(4)中略去 V_m^α ,且令 $pV_m^\beta = RT$,式(4)可简化为

$$C_p^\beta = C_p^\alpha - \frac{L}{T}. \quad (5)$$

C_p^β 是饱和蒸气的热容量. 由式(5)可知,当 $C_p^\alpha < \frac{L}{T}$ 时, C_p^β 是负的.

3-12 (原 3.10 题)

试证明,相变潜热随温度的变化率为

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha + \frac{L}{T} - \left[\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T} \right)_p \right] \frac{L}{V_m^\beta - V_m^\alpha}.$$

如果 β 相是气相, α 相是凝聚相,试证明上式可简化为

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha.$$

解 物质在平衡相变中由 α 相转变为 β 相时,相变潜热 L 等于两相摩尔焓之差:

$$L = H_m^\beta - H_m^\alpha. \quad (1)$$

相变潜热随温度的变化率为

$$\frac{dL}{dT} = \left(\frac{\partial H_m^\beta}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial H_m^\beta}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial H_m^\alpha}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H_m^\alpha}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (2)$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net
式(2.2.8)和(2.2.10)给出

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

所以

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha + (V_m^\beta - V_m^\alpha) \frac{dp}{dT} - T \left[\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dp}{dT}.$$

将式中的 $\frac{dp}{dT}$ 用克拉珀龙方程(3.4.6)代入, 可得

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha + \frac{L}{T} - \left[\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T} \right)_p \right] \frac{L}{V_m^\beta - V_m^\alpha}, \quad (4)$$

这是相变潜热随温度变化的公式.

如果 β 相是气相, α 相是凝聚相, 略去 V_m^α 和 $\left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T} \right)_p$, 并利用 $pV_m^\beta = RT$, 可将式(4)简化为

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha. \quad (5)$$

3-13 (原 3.11 题)

根据式(3.4.7), 利用上题的结果计及潜热 L 是温度的函数, 但假设温度的变化范围不大, 定压热容量可以看作常量, 试证明蒸气压方程可以表为

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C \ln T.$$

解 式(3.4.7)给出了蒸气与凝聚相两相平衡曲线斜率的近似表达式

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2}. \quad (1)$$

一般来说，式中的相变潜热 L 是温度的函数。习题 3-12 式(5) 给出

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha. \quad (2)$$

在定压热容量看作常量的近似下，将式(2)积分可得

$$L = L_0 + (C_p^\beta - C_p^\alpha)T, \quad (3)$$

代入式(1)，得

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L_0}{RT^2} + \frac{C_p^\beta - C_p^\alpha}{RT}, \quad (4)$$

积分，即有

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C \ln T, \quad (5)$$

其中 $B = \frac{L_0}{R}$, $C = \frac{C_p^\beta - C_p^\alpha}{R}$, A 是积分常数。

3-14 (原 3.12 题)

蒸气与液相达到平衡。以 $\frac{dV_m}{dT}$ 表示在维持两相平衡的条件下，蒸气体积随温度的变化率。试证明蒸气的两相平衡膨胀系数为

$$\frac{1}{V_m} \frac{dV_m}{dT} = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{L}{RT} \right).$$

解 蒸气的两相平衡膨胀系数为

$$\frac{1}{V_m} \frac{dV_m}{dT} = \frac{1}{V_m} \left[\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} \right]. \quad (1)$$

将蒸气看作理想气体， $pV_m = RT$ ，则有

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p &= \frac{1}{T}, \\ \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T &= -\frac{1}{p}. \end{aligned} \quad (2)$$

在克拉珀龙方程中略去液相的摩尔体积，因而有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{TV_m} = \frac{Lp}{RT^2}. \quad (3)$$

将式(2)和式(3)代入式(1)，即有

$$\frac{1}{V_m} \frac{dV_m}{dT} = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{L}{RT} \right). \quad (4)$$

3-15 (原 3.13 题)

将范氏气体在不同温度下的等温线的极大点 N 与极小点 J 联起来，可以得到一条曲线 $N(J)$ ，如图 3-1 所示。试证明这条曲线的方程为

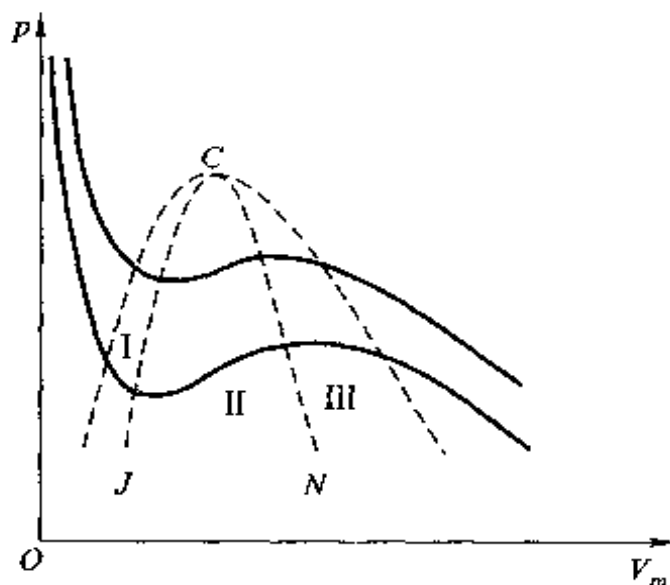


图 3-1

$$pV_m^3 = a(V_m - 2b),$$

并说明这条曲线划分出来的三个区域 I, II, III 的含义。

解 范氏方程为

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (1)$$

求偏导数得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \quad (2)$$

等温线的极大点 N 与极小点 J 满足

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0,$$

即

$$\frac{RT}{(V_m - b)^2} = \frac{2a}{V_m^3},$$

或

$$\frac{RT}{(V_m - b)} = \frac{2a}{V_m^3} (V_m - b). \quad (3)$$

将式(3)与式(1)联立, 即有

$$p = \frac{2a}{V_m^3} (V_m - b) - \frac{a}{V_m^2},$$

或

$$\begin{aligned} pV_m^3 &= 2a(V_m - b) - aV_m \\ &= a(V_m - 2b). \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)就是曲线 NCJ 的方程.

图中区域 I 中的状态相应于过热液体; 区域 III 中的状态相应于过饱和蒸气; 区域 II 中的状态是不能实现的, 因为这些状态的

$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T > 0$, 不满足平衡稳定性的要求.

3-16 (原 3.14 题)

证明半径为 r 的肥皂泡的内压与外压之差为 $\frac{4\sigma}{r}$.

解 以 p^g 表示肥皂泡外气体的压强, p^l 表示泡内气体的压强, p^s 表示肥皂液的压强, 根据曲面分界的力学平衡条件(式(3.6.6)), 有

$$p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r}, \quad (1)$$

$$p^\gamma = p^\alpha + \frac{2\sigma}{r}, \quad (2)$$

式中 σ 是肥皂液的表面张力系数， r 是肥皂泡的半径。肥皂液很薄，可以认为泡内外表面的半径都是 r 。从两式中消去 p^α ，即有

$$p^\gamma - p^\beta = \frac{4\sigma}{r}. \quad (3)$$

3-17 (原 3.15 题)

证明在曲面分界面的情形下，相变潜热仍可表为

$$L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha) = H_m^\beta - H_m^\alpha.$$

解 以指标 α 和 β 表示两相。在曲面分界的情形下，热平衡条件仍为两相的温度相等，即

$$T^\alpha = T^\beta = T, \quad (1)$$

当物质在平衡温度下从 α 相转变到 β 相时，根据式(1.14.4)，相变潜热为

$$L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha). \quad (2)$$

相平衡条件是两相的化学势相等，即

$$\mu^\alpha(T, p^\alpha) = \mu^\beta(T, p^\beta). \quad (3)$$

根据化学势的定义

$$\mu = U_m - TS_m + pV_m,$$

式(3)可表为

$$U_m^\alpha - TS_m^\alpha + p^\alpha V_m^\alpha = U_m^\beta - TS_m^\beta + p^\beta V_m^\beta,$$

因此

$$\begin{aligned} L &= T(S_m^\beta - S_m^\alpha) \\ &= U_m^\beta + p^\beta V_m^\beta - (U_m^\alpha + p^\alpha V_m^\alpha) \\ &= H_m^\beta - H_m^\alpha. \end{aligned} \quad (4)$$

3-18 (原 3.16 题)

证明爱伦费斯特公式：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa^{(2)} - \kappa^{(1)}},$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_p^{(2)} - C_p^{(1)}}{TV(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})}.$$

解 根据爱氏对相变的分类,二级相变在相变点的化学势和化学势的一级偏导数连续,但化学势的二级偏导数存在突变.因此,二级相变没有相变潜热和体积突变,在相变点两相的比熵和比体积相等.在邻近的两个相变点 (T, p) 和 $(T + dT, p + dp)$,两相的比熵和比体积的变化也相等,即

$$dv^{(1)} = dv^{(2)}, \quad (1)$$

$$ds^{(1)} = ds^{(2)}. \quad (2)$$

但

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp$$

$$= \alpha v dT - \kappa v dp.$$

由于在相变点 $v^{(1)} = v^{(2)}$, 所以式(1)给出

$$\alpha^{(1)} dT - \kappa^{(1)} dp = \alpha^{(2)} dT - \kappa^{(2)} dp,$$

即

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa^{(2)} - \kappa^{(1)}}. \quad (3)$$

同理,有

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp$$

$$= \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

$$= \frac{C_p}{T} dT - \alpha v dp.$$

所以式(2)给出

$$\frac{C_p^{(1)}}{T} dT - v^{(1)} \alpha^{(1)} dp = \frac{C_p^{(2)}}{T} dT - v^{(2)} \alpha^{(2)} dp,$$

即

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_p^{(2)} - C_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})}, \quad (4)$$

式中 $v = v^{(2)} = v^{(1)}$ 。式(3)和式(4)给出二级相变点压强随温度变化的斜率，称为爱伦费斯特方程。

3-19 (原 3.17 题)

试验证临界指数 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 的实验值满足下面的标度律：

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (\text{劳氏标度律});$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (\text{韦氏标度律}).$$

解 表 3-1 列出临界指数的一些实验值，请读者自行验证。

3-20 (原 3.18 题)

试验证，朗道理论得到的 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 满足劳氏和韦氏标度律。

解 表 3-1 也列出临界指数的一些平均场理论(朗道理论)的结果。请读者自行验证。表取自 R. K. Pathria, Statistical Mechanics, 2nd edition, 1996, 336。关于标度律，请参看《量子统计物理学》(北京大学物理系) § 7.4。

表 3-1 临界指数的实验值

临界指数	磁性系统	液气系统	二元流体	二元合金	铁电系统	He ⁴ 超流体	平均场结果
α, α'	0.0-0.2	0.1-0.2	0.05-0.15	---	---	-0.026	0
β	0.30	0.32-0.35	0.30-0.34	0.305 ± 0.005	0.33-0.34	---	1/2
γ	1.2-1.4	1.2-1.3	1.2-1.4	1.24 ± 0.015	1.0+0.2	inaccessible	1
γ	1.0-1.2	1.1-1.2	---	1.23 ± 0.025	1.23+0.02	inaccessible	1
δ	4.2-4.8	4.6-5.0	4.0-5.0	---	---	inaccessible	3
ν	0.62-0.68	---	---	0.65 ± 0.02	0.5-0.8	0.675	1/2
η	0.03-0.15	---	---	0.03-0.06	---	-	0

第四章 多元系的复相平衡和 化学平衡

4-1 (原 4.1 题)

若将 U 看作独立变量 T, V, n_1, \dots, n_k 的函数, 试证明:

$$(a) U = \sum_i n_i \frac{\partial U}{\partial n_i} + V \frac{\partial U}{\partial V};$$

$$(b) u_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} + v_i \frac{\partial U}{\partial V}.$$

解 (a) 多元系的内能 $U = U(T, V, n_1, \dots, n_k)$ 是变量 V, n_1, \dots, n_k 的一次齐函数. 根据欧勒定理(式(4.1.4)), 有

$$U = \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} + V \frac{\partial U}{\partial V}, \quad (1)$$

式中偏导数的下标 n_i 指全部 k 个组元; n_j 指除 i 组元外的其他全部组元.

(b) 式(4.1.7)已给出

$$\begin{aligned} V &= \sum_i n_i v_i, \\ U &= \sum_i n_i u_i, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$, $u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$ 是偏摩尔体积和偏摩尔内

能. 将式(2)代入式(1), 有

$$\sum_i n_i u_i = \sum_i n_i v_i \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_j} + \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}. \quad (3)$$

上式对 n_i 的任意取值都成立, 故有

$$u_i = v_i \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_j} + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (4)$$

4-2 (原 4.2 题)

证明 $\mu_i(T, p, n_1, \dots, n_k)$ 是 n_1, \dots, n_k 的零次齐函数

$$\sum_j n_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right) = 0.$$

解 根据式(4.1.9), 化学势 μ_i 是 i 组元的偏摩尔吉布斯函数

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (1)$$

G 是广延量, 是 n_1, \dots, n_k 的一次齐函数, 即

$$G(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda G(T, p, n_1, \dots, n_k). \quad (2)$$

将上式对 λ 求导, 有

$$\begin{aligned} \text{左方} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} G(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) \\ &= \sum_i \frac{\partial}{\partial (\lambda n_i)} G(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) \frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda n_i) \\ &= \sum_i n_i \frac{\partial}{\partial (\lambda n_i)} G(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) \\ &= \sum_i n_i \mu_i(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{右方} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} [\lambda G(T, p, n_1, \dots, n_k)] \\ &= G(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ &\quad + \sum_i n_i \mu_i(T, p, n_1, \dots, n_k). \end{aligned} \quad (4)$$

令式(3)与式(4)相等, 比较可知

$$\mu_i(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \mu_i(T, p, n_1, \dots, n_k). \quad (5)$$

上式说明 μ_i 是 n_1, \dots, n_k 的零次齐函数. 根据欧勒定理(式(4.1.4)), 有

$$\sum_j n_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_j} \right) = 0. \quad (6)$$

4-3 (原 4.3 题)

二元理想溶液具有下列形式的化学势：

$$\mu_1 = g_1(T, p) + RT \ln x_1,$$

$$\mu_2 = g_2(T, p) + RT \ln x_2.$$

其中 $g_i(T, p)$ 为纯 i 组元的化学势， x_i 是溶液中 i 组元的摩尔分数。当物质的量分别为 n_1, n_2 的两种纯液体在等温等压下合成理想溶液时，试证明混合前后

(a) 吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).$$

(b) 体积不变，即 $\Delta V = 0$ 。

(c) 熵变 $\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$ 。

(d) 焓变 $\Delta H = 0$ ，因而没有混合热。

(e) 内能变化为多少？

解 (a) 吉布斯函数是广延量，具有相加性。混合前两纯液体的吉布斯函数为

$$G_0(T, p) = n_1 g_1(T, p) + n_2 g_2(T, p). \quad (1)$$

根据式(4.1.8)，混合后理想溶液的吉布斯函数为

$$\begin{aligned} G(T, p) &= n_1 \mu_1(T, p) + n_2 \mu_2(T, p) \\ &= n_1 g_1(T, p) + n_1 RT \ln x_1 + \\ &\quad n_2 g_2(T, p) + n_2 RT \ln x_2. \end{aligned} \quad (2)$$

混合前后吉布斯函数的变化为

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(T, p) - G_0(T, p) \\ &= RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ ， $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ ，分别是溶液中组元 1, 2 的摩尔

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net
分数。

(b) 根据式(4.1.10),混合前后体积的变化为

$$\Delta V = \left(\frac{\partial}{\partial p} \Delta G \right)_{T, n_1, n_2} = 0. \quad (4)$$

(c) 根据式(4.1.10),混合前后熵的变化为

$$\begin{aligned} \Delta S &= - \left(\frac{\partial}{\partial T} \Delta G \right)_{p, n_1, n_2} \\ &\approx -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \end{aligned} \quad (5)$$

注意 x_1 和 x_2 都小于 1,故 $\Delta S > 0$,混合后熵增加了。

(d) 根据焓的定义 $H = G + TS$,将式(3)和式(5)代入,知混合前后焓的变化为

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 0. \quad (6)$$

混合是在恒温恒压下进行的,在等压过程中系统吸收的热量等于焓的增加值,式(6)表明混合过程没有混合热。

(e) 内能 $U = H - pV$. 将式(6)和式(4)代入,知混合前后内能的变化为

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 0. \quad (7)$$

4-4 (原 4.4 题)

理想溶液中各组元的化学势为

$$\mu_i = g_i(T, p) + RT \ln x_i.$$

(a) 假设溶质是非挥发性的,试证明,当溶液与溶剂的蒸气达到平衡时,相平衡条件为

$$g'_i = g_i + RT \ln(1 - x),$$

其中 g'_i 是蒸气的摩尔吉布斯函数, g_i 是纯溶剂的摩尔吉布斯函数, x 是溶质在溶液中的摩尔分数。

(b) 求证:在一定温度下,溶剂的饱和蒸气压随溶质浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{p}{1-x}$$

(c) 将上式积分,得

$$p_i = p_0(1-x),$$

其中 p_0 是该温度下纯溶剂的饱和蒸气压, p_i 是溶质浓度为 x 时的饱和蒸气压. 上式表明, 溶剂饱和蒸气压的降低与溶质的摩尔分数成正比. 该公式称为拉乌定律.

解 (a) 溶液只含一种溶质. 以 x 表示溶质在液相的摩尔分数, 则溶剂在液相的摩尔分数为 $1-x$. 根据式(4.6.17), 溶剂在液相的化学势 μ_1 为

$$\mu_1(T, p, x) = g_1(T, p) + RT \ln(1-x). \quad (1)$$

在溶质是非挥发性的情形下, 气相只含溶剂的蒸气, 其化学势为

$$\mu'_1(T, p) = g'_1(T, p). \quad (2)$$

平衡时溶剂在气液两相的化学势应相等, 即

$$\mu_1(T, p, x) = \mu'_1(T, p). \quad (3)$$

将式(1)和式(2)代入, 得

$$g_1(T, p) + RT \ln(1-x) = g'_1(T, p), \quad (4)$$

式中已根据热学平衡和力学平衡条件令两相具有相同的温度 T 和压强 p . 式(4)表明, 在 T, p, x 三个变量中只有两个独立变量, 这是符合吉布斯相律的.

(b) 令 T 保持不变, 对式(4)求微分, 得

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T dp - \frac{RT}{1-x} dx = \left(\frac{\partial g'_1}{\partial p}\right)_T dp. \quad (5)$$

根据式(3.2.1), $\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = V_m$, 所以式(5)可以表示为

$$(V'_m - V_m) dp = -\frac{RT}{1-x} dx, \quad (6)$$

其中 V'_m 和 V_m 分别是溶剂气相和液相的摩尔体积. 由于 $V'_m \gg V_m$, 略去 V_m , 并假设溶剂蒸气是理想气体,

$$pV'_m = RT,$$

可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{RT}{(1-x)V'_m} = -\frac{p}{1-x}. \quad (7)$$

(c) 将上式改写为

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dx}{1-x}. \quad (8)$$

在固定温度下对上式积分, 可得

$$p_x = p_0(1-x), \quad (9)$$

式中 p_0 是该温度下纯溶剂的饱和蒸气压, p_x 是溶质浓度为 x 时溶剂的饱和蒸气压. 式(9)表明, 溶剂饱和蒸气压的降低与溶质浓度成正比.

4-5 (原 4.5 题)

承 4-4 题.

(a) 试证明, 在一定压强下溶剂沸点随溶质浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT^2}{L(1-x)},$$

其中 L 为纯溶剂的汽化热.

(b) 假设 $x \ll 1$. 试证明, 溶液沸点升高与溶质在溶液中的浓度成正比, 即

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L}x.$$

解 (a) 习题 4-4 式(4)给出溶液与溶剂蒸气达到平衡的平衡条件

$$g_1(T, p) + RT \ln(1-x) = g'_1(T, p), \quad (1)$$

式中 g_1 和 g'_1 是纯溶剂液相和气相的摩尔吉布斯函数, x 是溶质在溶液中的摩尔分数. 令压强保持不变, 对式(1)求微分, 有

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p dT + R \ln(1-x) dT - \frac{RT}{1-x} dx = \left(\frac{\partial g'_1}{\partial T}\right)_p dT. \quad (2)$$

根据(3.2.1),有

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -S_m,$$

所以式(2)可以改写为

$$\frac{RT}{1-x}dx = [S'_m - S_m + R\ln(1-x)]dT. \quad (3)$$

利用式(1)更可将上式表为

$$\begin{aligned} \frac{RT}{1-x}dx &= \left[\frac{g'_1 + TS'_m - (g_1 + TS_m)}{T} \right]dT \\ &= \frac{H'_m - H_m}{T}dT, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $H_m = g + TS_m$ 是摩尔焓. 由式(4)可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT^2}{1-x} \cdot \frac{1}{H'_m - H_m} = \frac{RT^2}{1-x} \cdot \frac{1}{L}, \quad (5)$$

式中 $L = H'_m - H_m$ 是纯溶剂的汽化热.

(b) 将式(5) 改写为

$$-\frac{dT}{T^2} = \frac{R}{L} \frac{d(1-x)}{1-x}. \quad (6)$$

在固定压强下对上式积分, 可得

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} = \frac{R}{L} \ln(1-x), \quad (7)$$

式中 T 是溶质浓度为 x 时溶液的沸点, T_0 是纯溶剂的沸点. 在稀溶液 $x \ll 1$ 的情形下, 有

$$\begin{aligned} \ln(1-x) &\approx -x, \\ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} &= -\frac{x}{T_0 T} \approx -\frac{\Delta T}{T^2}, \end{aligned}$$

式(7)可近似为

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L}x. \quad (8)$$

上式意味着, 在固定压强下溶液的沸点高于纯溶剂的沸点, 二者之

4-6 (原 4.6 题)

如图 4-1 所示,开口玻璃管底端有半透膜将管中糖的水溶液与容器内的水隔开.半透膜只让水透过,不让糖透过.实验发现,糖水溶液的液面比容器内的水面上升一个高度 h ,表明在同样温度下糖水溶液的压强 p 与水的压强 p_0 之差为

$$p - p_0 = \rho gh.$$

这一压强差称为渗透压.从理想溶液化学势的表达式可知,如果糖的水溶液与纯水具有相同的压强和温度,糖水溶液的化学势将低于纯水的化学势.因此水将从容器流入玻璃管,直到糖水的压强增为 p ,两相的化学势相等而达到平衡.平衡时有

$$g_1(T, p) + RT \ln(1 - x) = g_1(T, p_0),$$

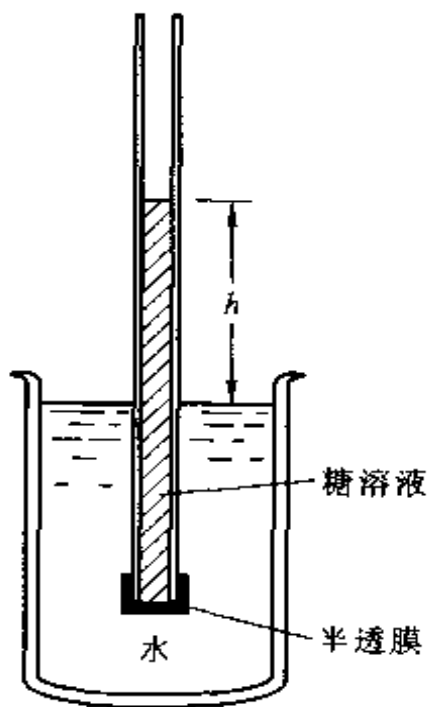


图 4-1

其中 g_1 是纯水的摩尔吉布斯函数， x 是糖水中糖的摩尔分数， $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \ll 1$ (n_1, n_2 分别是糖水中水和糖的物质的量)。试据此证明

$$p - p_0 = \frac{n_2 RT}{V},$$

V 是糖水溶液的体积。

解 这是一个膜平衡问题。管中的糖水和容器内的水形成两相。平衡时两相的温度必须相等。由于水可以通过半透膜，水在两相中的化学势也必须相等。半透膜可以承受两边的压强差，两相的压强不必相等。以 p 表示管内糖水的压强， p_0 表示容器内纯水的压强。根据式(4.6.17)，管内糖水中水的化学势为

$$\mu_1(T, p) = g_1(T, p) + RT \ln(1 - x). \quad (1)$$

容器内纯水的化学势为 $g_1(T, p_0)$ 。相平衡条件要求

$$g_1(T, p) + RT \ln(1 - x) = g_1(T, p_0). \quad (2)$$

由于 p 和 p_0 相差很小，可令

$$\begin{aligned} g_1(T, p) - g_1(T, p_0) &= \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T (p - p_0) \\ &= V_{1m} (p - p_0), \end{aligned} \quad (3)$$

其中用了(3.2.1)式， $V_{1m} = \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T$ 是纯水的摩尔体积。代入式(2)，得

$$p - p_0 = - \frac{RT}{V_{1m}} \ln(1 - x). \quad (4)$$

在 $x \ll 1$ 的情形下，可以作近似

$$\ln(1 - x) \approx -x,$$

且糖水溶液的体积 $V \approx n_1 V_{1m}$ ，因此式(4)可近似为

$$p - p_0 = \frac{RT}{V_{1m}} x$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{RT n_2}{V_{1m} n_1} \\
 &= \frac{n_2 RT}{V}. \quad (5)
 \end{aligned}$$

4-7 (原 4.7 题)

实验测得碳燃烧为二氧化碳和一氧化碳燃烧为二氧化碳的燃烧热 $Q = -\Delta H$ ，其数值分别如下：

$$\text{CO}_2 - \text{C} - \text{O}_2 = 0, \quad \Delta H = -3.9518 \times 10^5 \text{ J};$$

$$\text{CO}_2 - \text{CO} - \frac{1}{2}\text{O}_2 = 0, \quad \Delta H = -2.8288 \times 10^5 \text{ J}.$$

试根据赫斯定律计算碳燃烧为一氧化碳的燃烧热。

解 本题给出了两个实验数据，在 291 K 和 1 p_n 下，有

$$\text{CO}_2 - \text{C} - \text{O}_2 = 0, \quad \Delta H_1 = -3.9518 \times 10^5 \text{ J}; \quad (1)$$

$$\text{CO}_2 - \text{CO} - \frac{1}{2}\text{O}_2 = 0, \quad \Delta H_2 = -2.8288 \times 10^5 \text{ J}. \quad (2)$$

式(1)的含义是，1 mol 的 C 与 1 mol 的 O_2 燃烧为 1 mol 的 CO_2 ，放出燃烧热 $Q_1 = 3.9518 \times 10^5 \text{ J}$ 。由于等压过程中系统吸收的热量等于焓的增量，所以燃烧热为

$$Q_1 = -\Delta H_1.$$

式(2)的含义是，1 mol 的 CO 与 $\frac{1}{2}$ mol 的 O_2 燃烧为 1 mol 的 CO_2 ，放出燃烧热

$$Q_2 = 2.8288 \times 10^5 \text{ J},$$

$$Q_2 = -\Delta H_2.$$

焓是态函数，在初态和终态给定后，焓的变化 ΔH 就有确定值，与中间经历的过程无关。将式(1)减去式(2)，得

$$\text{CO} - \text{C} - \frac{1}{2}\text{O}_2 = 0, \quad \Delta H_3 = -1.1230 \times 10^5 \text{ J}. \quad (3)$$

式中 $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ 。式(3)意味着，1 mol 的 C 与 $\frac{1}{2}$ mol 的 O_2

燃烧为 1 mol 的 CO 将放出燃烧热 1.1230×10^5 J. C 燃烧为 CO 的燃烧热是不能直接测量的. 上面的计算表明, 它可由 C 燃烧为 CO_2 和 CO 燃烧为 CO_2 的燃烧热计算出来. 这是应用赫斯定律的一个例子.

4-8 (原 4.8 题)

绝热容器中有隔板隔开, 两边分别装有物质的量为 n_1 和 n_2 的理想气体, 温度同为 T , 压强分别为 p_1 和 p_2 . 今将隔板抽去,

- (a) 试求气体混合后的压强.
- (b) 如果两种气体是不同的, 计算混合后的熵增加值.
- (c) 如果两种气体是相同的, 计算混合后的熵增加值.

解 (a) 容器是绝热的, 过程中气体与外界不发生热量交换. 抽去隔板后气体体积没有变化, 与外界也就没有功的交换. 由热力学第一定律知, 过程前后气体的内能没有变化. 理想气体的内能只是温度的函数, 故气体的温度也不变, 仍为 T .

初态时两边气体分别满足

$$\begin{aligned} p_1 V_1 &= n_1 RT, \\ p_2 V_2 &= n_2 RT. \end{aligned} \quad (1)$$

式(1)确定两边气体初态的体积 V_1 和 V_2 . 终态气体的压强 p 由物态方程确定:

$$p(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2)RT,$$

即

$$p = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} RT. \quad (2)$$

上述结果与两气体是否为同类气体无关.

(b) 如果两气体是不同的. 根据式(1.15.8), 混合前两气体的熵分别为

$$\begin{aligned} S_1 &= n_1 C_{1p,m} \ln T - n_1 R \ln p_1 + n_1 S_{1m0}, \\ S_2 &= n_2 C_{2p,m} \ln T - n_2 R \ln p_2 + n_2 S_{2m0}. \end{aligned} \quad (3)$$

由熵的相加性知混合前气体的总熵为

$$S = S_1 + S_2. \quad (4)$$

根据式(4.6.11),混合后气体的熵为

$$S' = n_1 C_{1p,m} \ln T - n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} p + n_1 S_{1m0} + \\ n_2 C_{2p,m} \ln T - n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} p + n_2 S_{2m0}. \quad (5)$$

两式相减得抽去隔板后熵的变化 $\Delta S_{(b)}$ 为

$$\Delta S_{(b)} = -n_1 R \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot \frac{p}{p_1} \right) - n_2 R \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{p}{p_2} \right) \\ = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}, \quad (6)$$

第二步利用了式(1)和式(2).式(6)与式(1.17.4)相当.这表明,如果两气体是不同的,抽去隔板后两理想气体分别由体积 V_1 和 V_2 扩散到 $V_1 + V_2$,式(6)是扩散过程的熵增加值.

(c) 如果两气体是全同的,根据式(1.15.4)和(1.15.5),初态两气体的熵分别为

$$S_1 = n_1 C_{V,m} \ln T + n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} + n_1 S_{m0}, \quad (7) \\ S_2 = n_2 C_{V,m} \ln T + n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2} + n_2 S_{m0}.$$

气体初态的总熵为

$$S = S_1 + S_2. \quad (8)$$

在两气体是全同的情形下,抽去隔板气体的“混合”不构成扩散过程.根据熵的广延性,抽去隔板后气体的熵仍应根据式(1.15.4)和(1.15.5)计算,即

$$S' = (n_1 + n_2) C_{V,m} \ln T + (n_1 + n_2) R \ln \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} + \\ (n_1 + n_2) S_{m0}. \quad (9)$$

两式相减得抽去隔板后气体的熵变 $\Delta S_{(c)}$ 为

$$\Delta S_{(c)} = (n_1 + n_2)R \ln \frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} - n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} - n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2}. \quad (10)$$

值得注意，将式(6)减去式(10)，得

$$\Delta S_{(b)} - \Delta S_{(c)} = -n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} - n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (11)$$

式(11)正好是式(4.6.15)给出的混合熵。

4-9 (补充题)

隔板将容器分为两半，各装有 1 mol 的理想气体 A 和 B。它们的构成原子是相同的，不同仅在于 A 气体的原子核处在基态，而 B 气体的原子核处在激发态。已知核激发态的寿命远大于抽去隔板后气体在容器内的扩散时间。令容器与热源接触，保持恒定的温度。

(a) 如果使 B 气体的原子核激发后，马上抽去隔板，求扩散完成后气体的熵增加值。

(b) 如果使 B 气体的原子核激发后，经过远大于激发态寿命的时间再抽去隔板，求气体的熵增加值。

解 (a) 核激发后两气体中的原子核状态不同，它们是不同的气体。如果马上抽去隔板，将发生不同气体的扩散过程。由 4-8 题式(6)知，熵增加值为

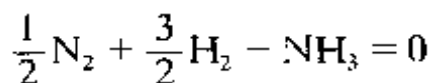
$$\Delta S = 2R \ln 2. \quad (1)$$

(b) 核激发后经过远大于激发态寿命的时间之后，B 气体中的原子核已衰变到基态，两气体就形成同种气体，由 4-8 题式(10)可知，抽去隔板后熵变为

$$\Delta S = 0. \quad (2)$$

4-10 (原 4.9 题)

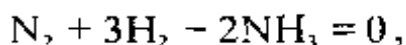
试证明，在 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 的反应



中，平衡常量可表为

$$K_p = \frac{\sqrt{27}}{4} \times \frac{\epsilon^2}{1 - \epsilon^2} p,$$

其中 ϵ 是分解度。如果将反应方程写作



平衡常量为何？

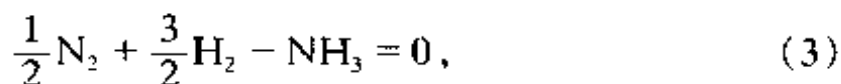
解 已知化学反应

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (1)$$

的平衡常量 K_p 为

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i} = p^{\nu} \prod_i x_i^{\nu_i} \quad (\nu = \sum_i \nu_i). \quad (2)$$

对于 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 的反应



有
$$\nu_1 = \frac{1}{2}, \nu_2 = \frac{3}{2}, \nu_3 = -1, \nu = 1,$$

故平衡常量为

$$K_p = \frac{x_1^{\frac{1}{2}} \cdot x_2^{\frac{3}{2}}}{x_3} p. \quad (4)$$

假设原有物质的量为 n_0 的 NH_3 ，达到平衡后分解度为 ϵ ，则平衡

混合物中有 $\frac{1}{2}n_0\epsilon$ 的 N_2 ， $\frac{3}{2}n_0\epsilon$ 的 H_2 ， $n_0(1-\epsilon)$ 的 NH_3 ，混合物

物质的量为 $n_0(1+\epsilon)$ ，因此

$$\begin{aligned}x_1 &= \frac{\epsilon}{2(1+\epsilon)}, \\x_2 &= \frac{3\epsilon}{2(1+\epsilon)}, \\x_3 &= \frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}.\end{aligned}\quad (5)$$

代入式(4),即得

$$K_p = \frac{\sqrt{27}}{4} \frac{\epsilon^2}{1-\epsilon} p. \quad (6)$$

如果将方程写作

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 - 2\text{NH}_3 = 0, \quad (7)$$

与式(1)比较,知

$$\nu_1 = 1, \nu_2 = 3, \nu_3 = -2, \nu = 2,$$

则根据式(2),平衡常量为

$$\widetilde{K}_p = \frac{x_1 x_2^3}{x_3^2} p^2. \quad (8)$$

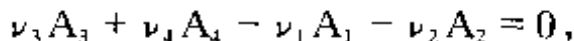
将式(5)代入式(8),将有

$$\widetilde{K}_p = \frac{27}{16} \frac{\epsilon^4}{(1-\epsilon^2)^2} p^2. \quad (9)$$

比较式(4)与式(8),式(6)与式(9)可知,化学反应方程的不同表达不影响平衡后反应度或各组元摩尔分数的确定.

4-11 (原 4.10 题)

物质的量为 $n_0 \nu_1$ 的气体 A_1 和物质的量为 $n_0 \nu_2$ 的气体 A_2 的混合物在温度 T 和压强 p 下体积为 V_0 , 当发生化学变化



并在同样的温度和压强下达到平衡时,其体积为 V_c . 证明反应度 ϵ 为

$$\epsilon = \frac{V_c - V_0}{V_0} \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}.$$

解 根据式(4.6.3),初始状态下混合理想气体的物态方程为

$$pV_0 = n_0(\nu_1 + \nu_2)RT. \quad (1)$$

以 ϵ 表示发生化学变化达到平衡后的反应度,则达到平衡后各组元物质的量依次为

$$n_0\nu_1(1-\epsilon), n_0\nu_2(1-\epsilon), n_0\nu_3\epsilon, n_0\nu_4\epsilon.$$

总的物质的量为

$$n_0[\nu_1 + \nu_2 + \epsilon(\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2)],$$

其物态方程为

$$pV_c = n_0[\nu_1 + \nu_2 + \epsilon(\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2)]RT. \quad (2)$$

两式联立,有

$$\epsilon = \frac{V_c - V_0}{V_0} \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}. \quad (3)$$

因此,测量混合气体反应前后的体积即可测得气体反应的反应度.

4-12 (原 4.11 题)

试根据热力学第三定律证明,在 $T \rightarrow 0$ 时,表面张力系数与温度无关,即 $\frac{d\sigma}{dT} \rightarrow 0$.

解 根据式(1.14.7),如果在可逆过程中外界对系统所做的功为

$$dW = Ydy,$$

则系统的热力学基本方程为

$$dU = TdS + Ydy. \quad (1)$$

相应地,自由能 $F = U - TS$ 的全微分为

$$dF = -SdT + Ydy. \quad (2)$$

由式(2)可得麦氏关系

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_y = -\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T. \quad (3)$$

根据热力学第三定律,当温度趋于绝对零度时,物质的熵趋于

一个与状态参量无关的绝对常量，即

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_T = 0.$$

由式(3)知

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_y = 0. \quad (4)$$

对于表面系统，有

$$dW = \sigma dA,$$

即 $\sigma \sim Y, A \sim y$ ，所以

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A = 0. \quad (5)$$

考虑到 σ 只是温度 T 的函数，与面积 A 无关(见 § 2.5)，上式可表为

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{dT} = 0. \quad (6)$$

4-13 (原 4.12 题)

试根据热力学第三定律证明，在 $T \rightarrow 0$ 时，一级相变两相平衡曲线的斜率 $\frac{dp}{dT}$ 为零。

解 式(3.4.4)给出一级相变两相平衡曲线的斜率为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}. \quad (1)$$

根据热力学第三定律，当温度趋于绝对零度时，物质的熵趋于一个绝对常量。这意味着在 $T \rightarrow 0$ 时， β 相与 α 相的摩尔熵相等，即

$$S_m^\beta = S_m^\alpha.$$

对于一级相变，有

$$V_m^\beta \neq V_m^\alpha.$$

所以由式(1)知

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\rho}{dT} = 0. \quad (2)$$

这一结论得到实验的证实. 例如, He^4 和 He^3 的熔解曲线在 $T \rightarrow 0$ 时斜率为零, 如《热力学·统计物理(第三版)》教材图 9.7 和 9.14 所示.

4-14 (原 4.13 题)

热力学第三定律要求遵从居里 - 外斯定律

$$\mathcal{H} = \frac{C}{T \pm \theta} \mathcal{H}$$

的顺磁性固体, 在足够低的某一温度发生相变, 试加以证明.

解 根据式(2.7.3), 磁性介质的热力学基本方程(单位体积)为

$$du = Tds + \mu_0 \mathcal{H} dm. \quad (1)$$

吉布斯函数 $G = u - Ts - \mu_0 \mathcal{H} m$ 的全微分为

$$dG = -s dT - \mu_0 m d\mathcal{H}. \quad (2)$$

由此可得麦氏关系

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_\mathcal{H}. \quad (3)$$

热力学第三定律要求

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial s}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = 0,$$

因而

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_\mathcal{H} = 0. \quad (4)$$

遵从居里 - 外斯定律的顺磁性固体, 有

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_\mathcal{H} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{-C}{(T \pm \theta)^2} \mathcal{H} \neq 0, \quad (5)$$

不满足热力学第三定律的要求. 这表明, 居里 - 外斯定律仅在一定的温度范围适用. 在足够低的某一温度, 物质将由顺磁相转变为居