

2-3 (原 2.2 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 2.3 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

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

2-7 (原 2.6 题)

水的体胀系数 α 在 $0\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为负值. 试证明在这温度范围内, 水在绝热压缩时变冷. (其他液体和所有气体在绝热压缩时都升温).

解 热力学基本方程为

$$dU = TdS - pdV \quad (1)$$

根据式(2.2.5)和式(2.2.6), 以 T, V 为自变量时, dU 的全微分为

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (2)$$

代入式(1)得

$$TdS = C_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (3)$$

链式关系给出

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

由此可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (4)$$

代入式(3)即有

$$TdS = C_V dT + T \frac{\alpha}{\kappa_T} dV$$

在绝热过程中 $dS=0$, 所以

$$dT = - \frac{T}{C_V} \frac{\alpha}{\kappa_T} dV$$

因为 $C_V > 0, \kappa_T > 0$, (这是平衡稳定性的要求, 见 § 3.1). 在 $0\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, 水的 $\alpha < 0$. 在绝热压缩过程中 $dV < 0$ 知 $dT < 0$.

2-8 (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

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

最后一步用了麦克斯韦关系式(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氦降温到反转温度以下, 再用节流过程将氦液化.

2-10 (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和定压热容只是温度 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,第三步应用了麦克斯韦关系(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,任意体积下的定容热容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,第三步应用了麦克斯韦关系(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,任意压强下的定压热容都可根据物态方程计算出来.

2-14 (原 2.13 题)

一弹簧在恒温下的恢复力 F_x 与其伸长 x 成正比, 即 $F_x = -Ax$, 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

$$\begin{aligned} F(T, x) &= F(T, 0) + \frac{1}{2}Ax^2, \\ S(T, x) &= S(T, 0) - \frac{x^2}{2} \frac{dA}{dT}, \\ U(T, x) &= U(T, 0) + \frac{1}{2} \left(A - T \frac{dA}{dT} \right) x^2. \end{aligned}$$

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

$$dW = -F_x dx. \quad (1)$$

根据式 (1.14.7), 弹簧的热力学基本方程为

$$dU = TdS - F_x dx. \quad (2)$$

弹簧的自由能定义为

$$F = U - TS,$$

其全微分为

$$dF = -SdT - F_x dx.$$

将胡克定律 $F_x = -Ax$ 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

$$U_{\text{力学}} = \frac{1}{2}Ax^2,$$

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

2-15 (原 2.14 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 $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_f$ 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

$$dF = -SdT + f dL$$

可得麦克斯韦关系

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

综合式(1)和式(2),知

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

由橡皮带的物态方程 $F(f, L, T) = 0$ 知偏导数间存在链式关系

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

即

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_f = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_L \left(\frac{\partial L}{\partial f} \right)_T. \quad (4)$$

在温度不变时橡皮带随张力而伸长说明

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

综合式(3)一式(5)知

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

所以橡皮带的膨胀系数是负的,即

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

2-19 (原 2.18 题)

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

解 根据式(1.4.5),当介质的电位移有 $d\mathcal{D}$ 的改变时,外界所做的功是

$$dW = V\mathcal{E}d\mathcal{D}, \quad (1)$$

式中 \mathcal{E} 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

$$p \rightarrow -\mathcal{E}, \quad V \rightarrow V\mathcal{D} \quad (2)$$

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

$$C_{\mathcal{E}} - C_{\mathcal{D}} = -VT \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{\mathcal{D}} \left(\frac{\partial \mathcal{D}}{\partial T} \right)_{\mathcal{E}}, \quad (4)$$

式中 $C_{\mathcal{E}}$ 是电场强度不变时介质的热容, $C_{\mathcal{D}}$ 是电位移不变时介质的热容. 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 $C_{\mathcal{E}}$ 也就是电路为闭路时介质的热容. 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 $C_{\mathcal{D}}$ 也就是充电后再令电路断开时介质的热容.

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

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

代入式(4),有

$$\begin{aligned} C_{\mathcal{E}} - C_{\mathcal{D}} &= -VT \left(-\frac{\mathcal{D}}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dT} \right) \left(\mathcal{E} \frac{d\varepsilon}{dT} \right) \\ &= VT \frac{\mathcal{D}^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right)^2. \end{aligned} \quad (6)$$

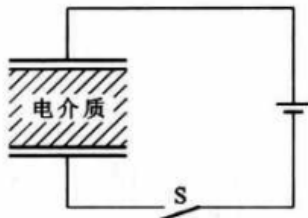


图 2-3

2-21 (原 2.20 题)

已知顺磁物质遵从居里定律

$$\mathcal{M} = \frac{C}{T} \mathcal{H}.$$

若维持物质的温度不变,使磁场由 0 增至 \mathcal{H} ,求磁化过程释出的热量.

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

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

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

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