

热统第四章作业

汪志诚著 《热力学统计物理》（第五版）高等教育出版社
P133-136

习题 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.8, 4.11, 4.12

作业要求：提交纸质版作业（作业本或是A4纸装订，在醒目位置写好姓名+学号），在本章讲完后的下一周周三收作业，同时下发前一次作业

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

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

4.3 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 $\Delta V = 0$

(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) 内能变化为何？

4.4 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

$$g'_1 = g_1 + RT \ln(1-x)$$

其中 g'_1 是蒸气的摩尔吉布斯函数， g_1 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

$$p_x = p_0(1-x)$$

其中 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 时的饱和蒸气压。上式表明，溶液中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(Raoult)定律。

4.5 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的关系为

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} x$$

4.6 如图 4.6 所示,开口玻璃管底端有半透膜将管中糖水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水的液面上升一个高度 h ,表明糖水溶液的压强 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. 试证明,糖水与水达到平衡时有

$$g_1(T, p) + RT \ln(1-x) = g_1(T, p_0)$$

其中 g_1 为纯水的摩尔吉布斯函数, x 是糖水中糖的摩尔分数, $x =$

$$\frac{n_2}{n_1+n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \ll 1. \text{ 试据此证明}$$

$$p-p_0 = \frac{n_2 RT}{V}$$

其中 V 是糖水溶液的体积.

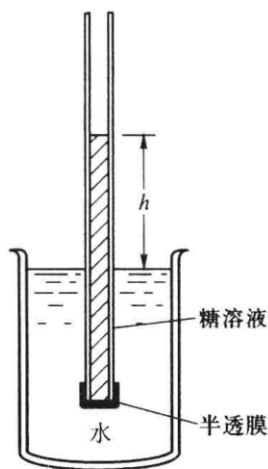


图 4.6

4.8 绝热容器中有隔板隔开,两边分别装有 n_1 mol 和 n_2 mol 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;
- (c) 如果两种气体是相同的,计算混合后的熵增.

$$\left[\text{答: (a) } p = \frac{n_1+n_2}{V_1+V_2} RT \right.$$

$$\text{(b) } \Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_2}$$

$$\left. \text{(c) } \Delta S = (n_1+n_2) R \ln \frac{V_1+V_2}{n_1+n_2} - n_1 R \ln \frac{V_1}{n_1} - n_2 R \ln \frac{V_2}{n_2} \right]$$

[提示:应用式(1.15.4)和式(1.15.5)计算(c)的熵增]

4.11 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 $\frac{d\sigma}{dT} \rightarrow 0$. 这一结论在液⁴He 和液³He 中得到实验的证实.

4.12 设在压强 p 下物质的熔点为 T_0 ,相变潜热为 L ,固相的定压热容为 C_p ,液相的定压热容为 C'_p ,试求液相的绝对熵的表达式.

$$\left[\text{答: } S = \int_0^{T_0} \frac{C_p}{T} dT + \frac{L}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C'_p}{T} dT \right]$$