高等热力学与统计物理第二次作业

董建宇

1

假设热容量 $C_V$ 为常数，求体积为 $V$，温度为 $T$ 的理想气体的熵（确定到一个任意常数），用所得结果和 Joule 自由膨胀实验论证熵增加原理。

(1) *Proof.* 由熵的定义可知:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

则理想气体的熵为:

$$S(T, V) = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{C_V\, dT}{T} + \int \frac{p}{T}\, dV = C_V \ln T + nR \ln V + S_0.$$

自由膨胀前气体的熵为:

$$S_0(T_0, V_0) = C_V \ln T_0 + nR \ln V_0 + S_0.$$

自由膨胀之后，由热力学第一定律可知，气体温度不变，仍为 $T_0$，体积变为 $V$ $V > V_0$，则膨胀后气体的熵为:

$$S(T_0, V) = C_V \ln T_0 + nR \ln V + S_0$$

熵增为:

$$\Delta S = S(T_0, V) - S_0(T_0, V_0) = nR \ln \frac{V}{V_0} > 0.$$

即在孤立系统中，气体绝热自由膨胀这一不可逆过程导致系统的熵增加。 □

2

某一物质具有下列性质:
在恒定温度 $T_0$ 下从体积 $V_0$ 膨胀到 $V$ 所做的功为:

$$W = RT_0 \ln \frac{V}{V_0}.$$

该物质的熵由下式给出:

$$S = R\frac{V}{V_0}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha}.$$

其中 $T_0$,$V_0$ 和 $\alpha$ 为固定常数。

(1) 计算该物质的 Helmholtz 自由能

*Proof.* 由热力学微分关系有:

$$dF = -S\,dT - p\,dV.$$

即有:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S = -R\frac{V}{V_0}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha}.$$

两侧积分可得:

$$F(T,V) = -\frac{RVT^{\alpha+1}}{(\alpha+1)V_0T_0^{\alpha}} + g(V).$$

其中 $g(V)$ 是只与体积 $V$ 有关的函数。满足:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{dW}{dV} = -\frac{RT_0}{V} = \frac{dg(V)}{dV} - \frac{RT_0}{(\alpha+1)V_0}.$$

可以解得:

$$g(V) = -RT_0\ln V + \frac{RT_0V}{(\alpha+1)V_0} + C$$

其中 $C$ 是一个与 $T,V$ 无关的常数。则自由能为:

$$F(T,V) = -RT_0\ln V + \frac{RT_0V}{(\alpha+1)V_0}\left(1-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha+1}\right) + C.$$

利用初始条件 $F(T_0,V_0)$ 可计算得 $C$，代入上式知:

$$F(T,V) = F(T_0,V_0) - RT_0\ln\frac{V}{V_0} + \frac{RT_0V}{(\alpha+1)V_0}\left(1-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha+1}\right).$$

□

(2) 求该物质的状态方程

*Proof.* 由热力学量微分关系可知状态方程为:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)T = \frac{RT_0}{V} - \frac{RT_0}{(\alpha+1)V_0}\left(1-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha+1}\right)$$

□

(3) 求在任意恒定温度 $T$ 下体积从 $V_0$ 膨胀到 $V$ 所做的功

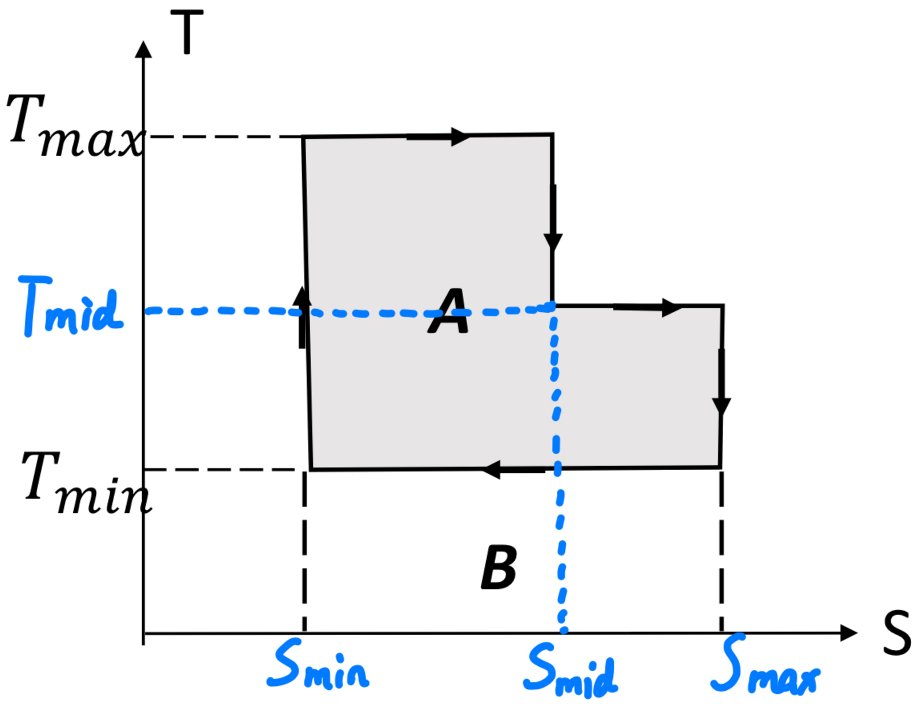
*Proof.*

$$W = \int_{V_0}^{V} p\,dV = RT_0\ln\frac{V}{V_0} - \frac{T_0R}{\alpha+1}\left(\frac{V}{V_0}-1\right)\left(1-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha+1}\right).$$

□

3

一热机循环如下边的 T-S 图所示。其中 A 代表灰色区域的面积，B 代表灰色区域以下至坐标轴的面积。




(1) 证明此热机循环的效率不可能超过可逆循环的效率.

*Proof.* 对于任意一个热力学过程有:

$$\delta Q \leq T\, dS.$$

当且仅当热机循环可逆式等号成立。对于上图热力学循环吸热过程，积分得:

$$\int \delta Q = Q_1 \leq \oint T\, dS = S_A + S_B$$

其中 $Q_1$ 和 $Q_2$ 表示该热力学循环一次的吸热与放热；$Q_A$ 与 $Q_B$ 表示可逆循环的吸热与放热。即此热机循环的净吸热小于或等于可逆循环的净吸热。同时，在温度为 $T_{min}$ 熵从 $S_{max}$ 降低到 $S_{min}$ 热力学过程，有:

$$-Q_2 \leq T_{min}(S_{min} - S_{max}) = -S_B.$$

则此热机循环的效率 $\eta_1 = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ 与可逆循环的效率 $\eta_2 = 1 - \frac{S_B}{S_A+S_B}$ 的关系为:

$$\eta_1 = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq \eta_2 = 1 - \frac{S_B}{S_A + S_B}.$$

当且仅当此热机循环为可逆循环时等号成立。 □

(2) 证明可逆热机的效率不可能超过工作于最高和最低温度，$T_{max}$ 和 $T_{min}$，之间的 Carnot 热机效率。

*Proof.* 对于可逆热机，有：

$$
\begin{aligned}
Q_A &= \int T\,dS = \int_{S_{min}}^{S_{mid}} T_{max}\,dS + \int_{S_{mid}}^{S_{max}} T_{mid}\,dS \\
&= T_{max}(S_{mid} - S_{min}) + T_{mid}(S_{max} - S_{mid}), \\
Q_B &= \int T\,dS = \int_{S_{min}}^{S_{max}} T_{min}\,dS \\
&= T_{min}(S_{max} - S_{min}).
\end{aligned}
$$

则可逆热机循环的效率为：

$$\eta_2 = \frac{Q_A - Q_B}{Q_A} = \frac{T_{max}(S_{mid} - S_{min}) + T_{mid}(S_{max} - S_{mid}) - T_{min}(S_{max} - S_{min})}{T_{max}(S_{mid} - S_{min}) + T_{mid}(S_{max} - S_{mid})} < 1.$$

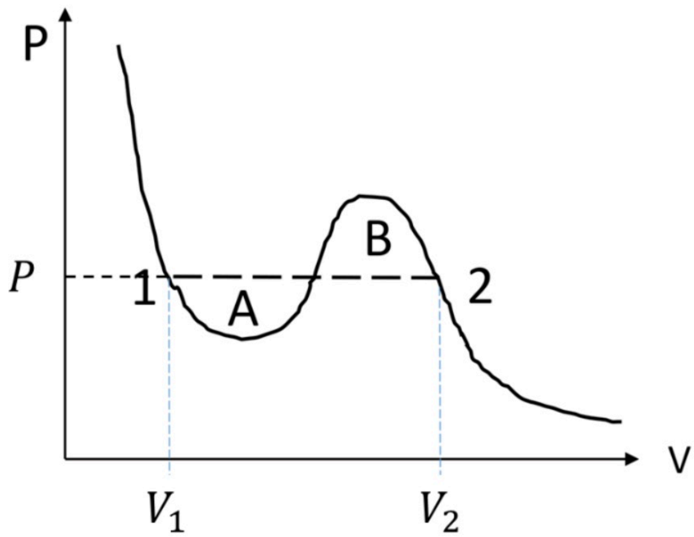
由于 $\eta_2 < 1$，分子分母同时加 $(T_{max}(S_{max} - S_{mid}) - T_{mid}(S_{max} - S_{mid}) = (T_{max} - T_{mid})(S_{max} - S_{mid})) > 0$，分数变大即：

$$\eta_2 \leq \frac{(T_{max} - T_{min})(S_{max} - S_{min})}{T_{max}(S_{max} - S_{min})} = \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}} = \eta_3.$$

其中 $\eta_3$ 为工作于最高和最低温度 $T_{max}$ 和 $T_{min}$ 之间的 Carnot 热机效率。 □

4

从最小 Gibbs 势的原理而不用 Helmholtz 自由能推到气-液相变的 Maxwell 法则。




(1) *Proof.*

假设上图中虚线 1-2 表示实际气体-液体共存状态，此状态下温度、压强不变，由

$$dG = -S\,dT + V\,dp$$

可知，Gibbs 势不变，则有：

$$G_1 = F_1 + pV_1 = G_2 = F_2 + pV_2.$$

则有：

$$F_2 - F_1 = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV = p(V_1 - V_2).$$

即区域 A 的面积等于区域 B 的面积，即证明了 Maxwell 法则。 $\square$