热力学统计物理第一次作业

董建宇

2021.09.14

1

证明：定压膨胀系数 α，定容压力系数 β，等温压缩系数 κ_T 满足以下关系。
p 为压强

$$\alpha = \kappa_T \beta p$$

证明：对于一个简单系统，有：$f(p, V, T) = 0$
对上式做全微分得：

$$df(p, V, T) = \frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial V} dV + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0$$

则有：

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

由定义可知：

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

则有：

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

即有：

$$\alpha = \kappa_T \beta p$$

2

实际气体的物态方程可以用以下两个公式表达:

$$\left(p+\frac{N^2a}{TV^2}\right)(V-Nb)=NRT$$
$$pe^{Na/VRT}(V-Nb)=NRT$$

其中 a，b 均为常数。
分别针对两个公式，将压强 p 表达成密度 N/V 的函数。

2.1

对于一式:

$$\left(p+\frac{N^2a}{TV^2}\right)(V-Nb)=NRT$$

有:

$$p=\frac{N}{V}\frac{RT}{1-b\frac{N}{V}}-\frac{a}{T}\left(\frac{N}{V}\right)^2$$

当 $\frac{N}{V}$ 趋向于 0 时，由泰勒展开得

$$\frac{RT}{1-b\frac{N}{V}}=RT\sum_{n=0}^{+\infty}\left(\frac{bN}{V}\right)^n$$

则有:

$$p=-\frac{a}{T}\left(\frac{N}{V}\right)^2+RT\sum_{n=0}^{+\infty}b^n\left(\frac{N}{V}\right)^{n+1}$$

2.2

对于二式:

$$pe^{Na/VRT}(V-Nb)=NRT$$

有:

$$p=\frac{N}{V}\frac{RT}{1-b\frac{N}{V}}exp\left(-\frac{Na}{VRT}\right)$$

当 $\frac{N}{V}$ 趋向于 0 时，由泰勒展开得:

$$\frac{RT}{1-b\frac{N}{V}}=RT\sum_{i=0}^{+\infty}\left(\frac{bN}{V}\right)^i$$

$$exp\left(-\frac{a}{RT}\frac{N}{V}\right)=\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{j!}\left(-\frac{a}{RT}\frac{N}{V}\right)^{j}$$

则有:

$$p=RT\sum_{i=0}^{\infty}b^{i}\left(\frac{N}{V}\right)^{i+1}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{j!}\left(-\frac{a}{RT}\frac{N}{V}\right)^{j}$$

3

已知某系统 $\alpha=\frac{1}{T}\left(1+\frac{3a}{VT^2}\right)$，$\kappa_T=\frac{1}{p}\left(1+\frac{a}{VT^2}\right)$，证明该系统物态方程为:

$$pV=bT-\frac{ap}{T^2}$$

其中 b 为常数。

证明: 假设 $V=V(p,T)$，有定义可知:

$$\frac{\partial V}{\partial p}=-V\kappa_T=-\frac{V}{p}-\frac{a}{pT^2}$$

则有:

$$\frac{dV}{V+\frac{a}{T^2}}=-\frac{1}{p}\,dp$$

两侧对 p 积分得:

$$\ln\left(V+\frac{a}{T^2}\right)=-\ln p+\ln C(T)$$

即:

$$V=\frac{C(T)}{p}-\frac{a}{T^2}$$

其中，$C(T)$ 为只关于 T 的函数。
有定义可知:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{C'(T)}{p}+\frac{2a}{T^3}=V\alpha=\frac{V}{T}+\frac{3a}{T^3}$$

整理可得:

$$TC'(T)=C(T)$$

即 $C(T)=bT$，其中，b 为常数。
则有:

$$pV=bT-\frac{ap}{T^2}$$