热力学统计物理第三次作业

董建宇

2021.09.28

1

1.1

设水的比热容为常数 $C = 4.18 \times 10^3 J/(kg\ °C)$，则水温度变化 dT 时吸热为:

$$dQ = mC\,dT$$

则水的熵变为:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mC\,dT}{T} = 1303.99 J/°C$$

1.2

将水与热源视作一个整体，由能量守恒得热源放热为:

$$\Delta Q = -mC(T_2 - T_1) = -4.18 \times 10^5 J$$

则热源熵变为:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta Q}{T_2} = -1120.19 J/K$$

则整个系统熵变为:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 183.80 J/K$$

1.3

欲使整个系统熵变为 0, 可以设计无穷个热源温度连续分布在 $0°C$ 到 $100°C$, 使 $0°C$ 的水与温度连续分布的热源接触，则热源此时的熵变为:

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ'}{T} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = -\Delta S_1$$

系统熵变为:

$$\Delta S' = \Delta S_1 + \Delta S_3 = 0$$

2

引入状态三:$-196°C$,压力为 1atm 的 1g 氮气,则有从状态二 ($-196°C$, $1atm$ $1g$) 到状态三的熵变为:

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} = \frac{\mu m}{T_1} = 0.617cal/K$$

从状态三到状态一过程,熵变为:

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_p\,dT}{MT} = 0.334cal/K$$

则两种状态的熵差为:

$$S_1 - S_2 = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.951cal/K$$

3

3.1

单原子理想气体内能为:

$$U = c_V NT$$

由热力学第一定律可知:

$$dQ = dU + pdV = Nc_V\,dT + p\,dV$$

熵变为:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = Nc_V \int \frac{dT}{T} + nR \int \frac{dV}{V} = Nc_V \ln T + nR \ln V + C$$

其中,C 为常数。
则单原子气体的自由能为:

$$F = U - TS = \frac{3}{2}NRT - T\left(S_0 + \frac{3}{2}NR\ln T + nR\ln V + C\right)$$

其中 S_0 为系统初始的熵。

3.2

由理想气体状态方程可知，初始状态满足:

$$p_i^I V_i^I = nRT_i^I,\ p_i^{II} V_i^{II} = nRT_i^{II}$$

活塞经过可逆移动后有:

$$p_f^I V_f^I = nRT_f^I,\ p_f^{II} V_f^{II} = nRT_f^{II}$$

由于容器器壁是导热的，且容器放在了温度为 $0°C$ 的“热池”中，则有:

$$T_f^I = T_f^{II} = T_0 = 0°C$$

由于活塞的移动是可逆的，则这是一个准静态过程，即任意时刻两部分气体压强差都相等，且都等于 $p_f^{II} - p_f^I$。则系统对外做功为:

$$W = \left(p_f^{II} - p_f^I\right)\left(V_i^I - V_f^I\right) = nRT_0 \left(\frac{1}{V_f^{II}} - \frac{1}{V_f^I}\right)\left(V_i^I - V_f^I\right) = 302.81J$$