

# 热力学统计物理第 6 次作业

董建宇 2019511017

2021.10

1

aba aba ...

2

在温度和压强保持不变时，吉布斯关系为：

$$S dT - V dp + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

其中  $n_1$ ,  $n_2$  分别是两种组元的物质的量。

已知  $\mu_1 = g_1(T, p) + RT \ln \chi_1$ ，则当温度和压强不变时，对其微分可得：

$$d\mu_1 = \frac{RT}{\chi_1} d\chi_1$$

由于  $\chi_1 + \chi_2 = 1$ ，则有：  $d\chi_1 = -d\chi_2$  进而有：

$$d\mu_2 = \frac{RT}{\chi_2} d\chi_2$$

两侧积分可得：

$$\mu_2 = C(T, p) + RT \ln \chi_2$$

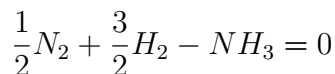
当  $\chi_2 = 1$  也就是第二种组元的单元系时，有  $\mu_2 = g_2(T, p)$ ，其中  $g_2(T, p)$  为第二种组元单元系时的摩尔吉布斯函数。

则第二种组元的化学势必可表示为：

$$\mu_2 = g_2(T, p) + RT \ln \chi_2$$

3

对于反应



令  $p_1, p_2, p_3$  分别表示  $N_2, H_2, NH_3$  的分压, 利用道尔顿分压定律可知:

$$p_1 = \chi_1 p \quad p_2 = \chi_2 p \quad p_3 = \chi_3 p$$

由定义可知, 平衡常数为

$$\begin{aligned} K_p &= \prod_{i=1}^3 p_i^{\nu_i} = p_1^{1/2} \times p_2^{3/2} \times p_3^{-1} \\ &= (\chi_1 p)^{1/2} \times (\chi_2 p)^{3/2} \times (\chi_3 p)^{-1} \\ &= \frac{\sqrt{\chi_1 \chi_2^3}}{\chi_3} p \end{aligned}$$

在初始态有  $n_0 \text{ mol}$  的  $NH_3$ , 到达平衡后已经分解的  $NH_3$  为  $n_0 \epsilon \text{ mol}$ , 此时总物质的量为  $n_0(1 + \epsilon) \text{ mol}$ . 则有:

$$\chi_1 = \frac{\epsilon}{2(1 + \epsilon)}, \quad \chi_2 = \frac{3\epsilon}{2(1 + \epsilon)}, \quad \chi_3 = \frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon}$$

则平衡常数为:

$$K_p = \frac{\sqrt{27}}{4} \frac{\epsilon^2}{1 - \epsilon^2} p$$

如果将反应方程式写成

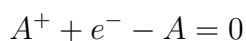


则由定义可知, 新的平衡常数为:

$$K'_p = p_1 \times p_2^3 \times p_3^{-2} = K_p^2 = \frac{27}{16} \times \frac{\epsilon^4}{(1 - \epsilon^2)^2} p^2$$

4

设  $A$  表示气体原子,  $A^+$  表示气体离子,  $e^-$  表示电子, 则根据题意店里方程可以写做:



用  $\zeta$  表示电离度, 设初始时 A 原子的物质的量为  $n_0 \text{ mol}$ , 则到达平衡后 A 原子物质的量为  $n_0(1 - \zeta) \text{ mol}$ ,  $A^+$  物质的量为  $n_0\zeta \text{ mol}$ , 电子  $e^-$  物质的量为  $n_0\zeta \text{ mol}$ 。则三者的摩尔分数分别为:

$$\chi_A = \frac{1 - \zeta}{1 + \zeta}, \chi_{A^+} = \frac{\zeta}{1 + \zeta}, \chi_{e^-} = \frac{\zeta}{1 + \zeta}$$

则平衡常数为:

$$K_p = (\chi_{A^+} p) \times (\chi_{e^-} p) \times (\chi_A p)^{-1} = \frac{\zeta^2}{1 - \zeta^2} p$$

由于三种气体均可视作单原子理想气体, 则气体的等压摩尔热容为  $C_p = \frac{5}{2} R$ 。则有:

$$\ln K_p = -\frac{W}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + C_0$$

其中  $C_0$  为常数。则电离度与温度及总压强的关系为:

$$\ln \left( \frac{\zeta^2}{1 - \zeta^2} p \right) = -\frac{W}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + C_0$$

5

在没有磁场施加于此系统条件下, 经过足够长的时间 (远大于系统弛豫时间) 后, 系统达到热力学平衡状态, 温度降为绝对零度时各原子角动量子数均为 0, 原子核状态的简并数为  $2l + 1 = 1$  也就意味着由 N 个无自旋原子组成的完美晶体的总角动量  $l_0 = 0$ , 则此时系统的熵为

$$S = Nk_B \ln(1) = 0$$

即与热力学第三定律不矛盾。

6

由于玻璃态黏度很高, 因而其弛豫时间很长, 也就是说对玻璃迅速降温, 一段较长时间内系统处于非热力学平衡状态, 而在非热力学平衡状态下, 有

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 \neq 0$$

但经过足够长的时间 (远大于系统弛豫时间) 后, 系统达到热力学平衡状态, 则此时根据热力学第三定律有:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$$

综上所述, 在绝对零度下, 经过足够长的时间 (远大于系统弛豫时间) 后, 玻璃的熵为 0; 若系统还未达到热力学平衡状态, 则玻璃的熵大于 0。也就是说处于热力学不平衡态的玻璃无法到达绝对零度 (0K)。并不违反热力学第三定律。