

简单热力学 (40 分)

本题探究热力学方程得出热力学参量。

补充:Maxwell 关系

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= +\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= +\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

(1) 对于气体系统

(1.1) 试证:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

(1.2) 试证: 对于任意系统, 均有

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

(1.3) 给出 1 mol 气体的 Van der Waals 方程

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

试证明其定容摩尔热容仅是温度的函数, 并在温度变化不大时, 求出其内能与商的表达式, 可含积分常数。

(1.4) Redlich-Kwory 方程考虑了温度及密度对分子间作用力的影响.

1mol 的 R-K 方程为

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^5 V(V + b)}$$

给出 $V \rightarrow 0$ 时, 其定容摩尔热容 $C_{V_0}(T)$. 试求任意状态时其 C_V 的值.

(2) 对于表面系统, 给定表面的张力系数 $\sigma(T)$. 液体表面积用 A 表示

(2.1) 已知自由能 $F = U - TS$ 是求表面系统的内能与自由能的微分表达式.

提示: 需要考虑温度的影响

(2.2) 在等温条件下, 对 F 进行积分. 求出 F 的表达式.(积分常量由自己定需符合实际)

(2.3) 前两问进行对比得出表面系统商和内能的表达式.