

一、气体中的声速  $C^2 = 1/(\rho\kappa_s)$ , 其中  $\rho = M/V$  是气体质量密度,  $\kappa_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$  是绝热压缩系数。在低压下, 一摩尔某气体的状态方程可以用如下方程近似:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V}$$

其中  $p, V$  分别是压强和体积,  $R$  是理想气体常数, 维理系数  $B$  是温度  $T$  的函数, 由分子间的相互作用决定。已知压强为零时, 该气体的等压热容  $C_p^0$  为和温度无关的常数。

1. 求温度为  $T$ , 压强为  $p$  时该气体的摩尔等压热容  $C_p(T, p)$ , 准确到  $B$  及其导数的一次方。
2. 求  $B = 0$  时的声速  $C_0$  与温度及压强的关系。
3.  $B \neq 0$  时,  $C^2 = C_0^2[1 + f(T)p]$ 。求  $f(T)$  的表达式, 准确到  $B$  及其导数的一次方。



二、常温常压下的固体体积  $V$  随温度  $T$  和压强  $p$  的变化很小, 可以用如下线性关系近似:  $V(T, P) = V_0(1 + \alpha_0 T - \kappa_0 p)$ , 其中  $V_0$ ,  $\alpha_0$  和  $\kappa_0$  分别是  $T = 0$  和  $p = 0$  下的体积, 等压膨胀系数和等温压力系数。等容热容  $C_v$  为  $3NR$ , 其中  $N$  是摩尔数,  $R$  是理想气体常数。

1. 求温度和压强分别为  $T$  和  $p$  时, 该固体的内压  $\pi_T = (\partial U / \partial V)_T$ , 其中  $U$  是内能。

2. 求温度为  $T$ , 体积为  $V$  时的内能  $U$  和熵  $S$ 。

3. 求特性函数  $U = U(S, V)$ 。

三、实验发现，温度为  $T$  时，黑体辐射的辐射通量  $J = c u(T)/4 = \sigma T^4$ ，其中  $c$  和  $\sigma$  分别是光速和 Stefan-Boltzmann 常数， $u(T)$  是单位体积的内能密度。

1. 求黑体辐射的压强。
2. 求黑体辐射的化学势。
3. 把黑体辐射当成工作物质构造一个 Carnot 热机，工作于温度为  $T_1$  和  $T_2$  的两个热源。求每个过程对外做功和吸收/放出的热量，以及热机的效率。

2.  $N_1$  物质 1 和  $N_2$  摩尔物质 2 混合后系统的 Gibbs 自由能变为

$$G(T, p, N_1, N_2) = N[x_1g_1 + x_2g_2 + x_1x_2(a + b/T)],$$

其中  $g_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i$ ,  $\mu_i^0(T, p)$  是纯净的第  $i$  种物质的化学势,  $x_i = N_i/N$  是混合物中第  $i$  种物质的摩尔含量,  $N = N_1 + N_2$  是总摩尔数,  $a$  和  $b$  是常数。

1. 保持温度  $T$  和压强  $p$  不变, 把一摩尔 1 和一摩尔 2 两物质混合, 求混合前后熵的改变。
2. 同上题, 求混合前后体积的改变量。
3. 纯净的第  $i$  物质的摩尔等压比热  $c_i$  为常数, 保持压强  $p$  不变, 求把上述混合物的温度从  $T_1$  提高到  $T_2$  需要吸收的热量。

五、某超导材料处于正常态时磁矩  $M$  很小，可以当成零。在低温、小磁场时，体系处于超导态，由于 Meissner 效应，磁感应强度  $B = \mu_0(H+M)$  为零，其中  $H$  是外加磁场。当磁场变大超过临界磁场  $H_c$  后，超导态被破坏，系统回到正常态。【提示：磁系统对外做功的元功表达式为  $-\mu_0 H dM$ 。】

1. 外磁场从零变成  $H$ ，求正常态和超导态的 Gibbs 自由能  $G_N(T, H)$  和  $G_S(T, H)$  的变化量。
2. 利用热力学第三定律，求  $T = 0$  附近的临界磁场随温度的变化关系。
3. 外磁场为零时，超导相变为二阶相变。利用朗道理论，在超导转变温度附近两态的 Gibbs 自由能差为  $G_N(T, 0) - G_S(T, 0) = a(T_c - T)^2$ ，其中  $a > 0$  为常数， $T_c$  是  $H = 0$  时的相变温度。求  $T_c$  附近临界磁场强度  $H_c$  随温度的关系。