

热力学统计物理第 5 次作业

董建宇 2019511017

2021.10

1

由克拉伯龙方程可知:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$$

其中 α 表示液相, β 表示气相, 将水蒸气看作理想气体, 则有 $V_m^\beta \gg V_m^\alpha$, 即可在近似条件下忽略 V_m^α 。同时有 $pV_m^\beta = RT$, 则克拉伯龙方程可化为:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

可以解得:

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A$$

其中 A 为积分常数。则有:

$$L = \frac{R(\ln p_1 - \ln p_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = 4.13 \times 10^4 J/mol$$

2

由题目 1 可知, 近似有:

$$\ln(p/mmHg) = -\frac{L}{RT} + A$$

近似条件为假设相变潜热不随温度变化, 则在计算某温度的相变潜热时, 尽可能选择在该温度附近的条件进行计算, 则 278K 时的汽化热为:

$$L = \frac{R \ln \left(\frac{p_1}{p_3} \right)}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}}$$

其中 $p_1 = 5.69 mmHg$, $p_3 = 7.71 mmHg$, $T_1 = 276K$, $T_3 = 280K$
计算可得: $L = 4.88 \times 10^4 J/mol$

3

由题目可知, 在 700K 到 739K 范围内, 镁的饱和蒸气压 p 与 T 的关系为:

$$\lg(p/mmHg) = -\frac{7527}{T} + 8.589$$

注意到:

$$\ln(p/mmHg) = \frac{\lg(p/mmHg)}{\lg e} = -\frac{7527}{T \lg e} + \frac{8.589}{\lg e}$$

则有

$$L = \frac{R \times 7527(K)}{\lg e} = 1.441 \times 10^5 J/mol$$

4

设水的相变潜热不随温度变化, 则液态水的蒸汽压方程为:

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A$$

已知 $100^\circ C$ 时水的汽化热为 $L_1 = 4.13 \times 10^4 J/mol$, 可以计算得 $A = 24.81$
则当温度为 $15^\circ C$ 时水的饱和蒸气压为:

$$p' = 1942.2 N/m^2$$

5

5.1

联立固态氨蒸气压方程与液态氨蒸汽压方程得:

$$\begin{cases} \ln(p/mmHg) = 23.3 - \frac{3754}{T} \\ \ln(p/mmHg) = 19.49 - \frac{3063}{T} \end{cases}$$

可以解得:

$$\begin{cases} p = 13.48 mmHg \\ T = 181.4 K \end{cases}$$

即三相点的压强为 $13.48 mmHg$, 温度为 $181.4 K$

5.2

汽化热为:

$$L_1 = R \times 3063(K) = 2.547 \times 10^4 J/mol$$

升华热为:

$$L_2 = R \times 3754(K) = 3.121 \times 10^4 J/mol$$

融化热为:

$$L_3 = L_2 - L_1 = 5.74 \times 10^3 J/mol$$