

# 热学

## 第14讲 热学知识回顾第二篇：一般 $pVT$ 系统

黄志琦

教材：《热学》第二版，赵凯华，罗蔚茵，高等教育出版社  
课件下载 [https://github.com/zqhuang/SYSU\\_TD](https://github.com/zqhuang/SYSU_TD)

# 上讲内容回顾

- ▶ 理想气体过程
- ▶ 其他一堆看不懂的东西

## 理想气体准静态过程的核心方程

$$\Delta U = Q + A,$$

$$pV = \nu RT.$$

$$dU = C_V dT$$

以及绝热方程

$$pV^\gamma = C$$

# 思考题



对一个给定摩尔数，给定  $C_V$ （允许是  $T$  的函数）且给定守恒量的理想气体准静态过程，初态  $p_1, V_1, T_1$ ，末态  $p_2, V_2, T_2$ ，吸热量  $Q$ ，对外做功  $A'$ ，这些变量里有多少个是独立的？

注：给定守恒量的例子：等温过程  $T$  是守恒量（或者说  $pV$  是守恒量）；等压过程  $p$  是守恒量；等体过程  $V$  是守恒量；绝热过程  $pV^\gamma$  是守恒量（当  $\gamma$  可以近似为常数时）；多方过程  $pV^n$  是守恒量。

# 套路1: 初态两个独立量 + 末态一个独立量

(理想气体  $\Delta U = 0$  和  $\Delta H = 0$  (节流) 都等价于  $T_2 = T_1$ 。)



- ▶ 初态两个独立量+状态方程  $\Rightarrow$  初态的  $p_1, V_1, T_1$ ;
- ▶ 末态一个独立量+守恒量+状态方程  $\Rightarrow$  末态的  $p_2, V_2, T_2$ ;
- ▶ 守恒量  $\Rightarrow p(V)$  的函数关系  $\Rightarrow A' = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ ;
- ▶  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$ ;
- ▶ 热一律  $\Rightarrow Q = A' + \Delta U$ .

## 套路2: 初态两个独立量 + $Q$ 或者 $A'$

(绝热等价于 $Q = 0$ ; 自由等价于 $A' = 0$ ;) )



- ▶ 初态两个独立量+状态方程 $\Rightarrow$  初态的 $p_1, V_1, T_1$ ;
- ▶ 守恒量 $\Rightarrow p(V)$ 的函数关系 $\Rightarrow A' = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ , 把 $V_2$ 当作待定量保留在计算结果中;
- ▶  $C_V \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$ , 把 $T_2$ 当作待定量保留在计算结果中;
- ▶ 热一律  $\Rightarrow Q = A' + \Delta U$ , 结果包含了待定量 $V_2$ 和 $T_2$ ;
- ▶ 根据已知 $Q$ 或者 $A'$ 得到 $V_2, T_2$ 的一个方程 + 守恒量条件 + 状态方程  $\Rightarrow$  末态的 $p_2, V_2, T_2$ 。

# 阴沟里翻船的常见原因

考试第二定律:

不会做  $\Rightarrow$  做不对

会做  $\nRightarrow$  做对

翻船事件	翻船原因
弄错分子式或分子量 🤦	化学是数学老师教的
积分永远积不对 😊	数学是化学老师教的
加撇不加撇, 傻傻分不清	语文是物理老师教的
看到题后内心没有丝毫波动, 甚至想写诗	物理是语文老师教的

# 本讲内容摘要

- ▶ 总纲
- ▶ 相变，饱和蒸汽和克拉珀龙方程
- ▶ 从一般物态方程推导态函数的性质



# 总纲

- ▶ 一般的 $pVT$ 系统有两个独立自由函数。通常以固定某个态函数的办法使得本来意义不明确的微商变为普通的一元函数微商。
- ▶ 当固定量不变时，任何一元函数微商的技巧都可以放心使用。
- ▶ 当固定量改变时，需要掌握一点额外的数学技巧来简化推导。

## 链式法则

对仅有两个独立变量的态函数们，有普通链式法则

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_S \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_S = \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_S$$

三变量新链式法则

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X = - \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y$$

和四变量新链式法则

$$\left(\frac{\partial W}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = \left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_Y - \left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_Z$$

# 全微分成立条件

$fdX + gdY$  为全微分的充要条件为

$$\left(\frac{\partial f}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial g}{\partial X}\right)_Y$$

再回顾下  $pVT$  系统四大实用公式(我就是这么唠叨 😊)

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

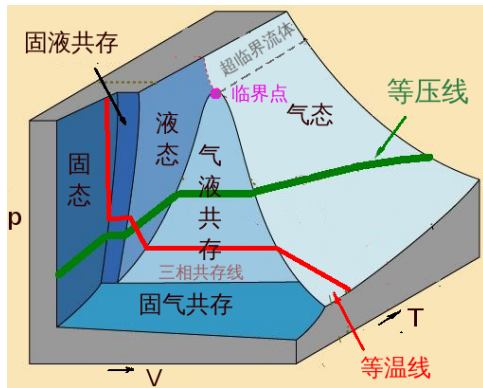
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - \left(\frac{\partial V}{\partial \ln T}\right)_p$$

$$dQ = C_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial \ln T}\right)_V dV$$

$$dQ = C_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial \ln T}\right)_p dp$$

# 第一部分：相变，饱和蒸汽 和克拉珀龙方程

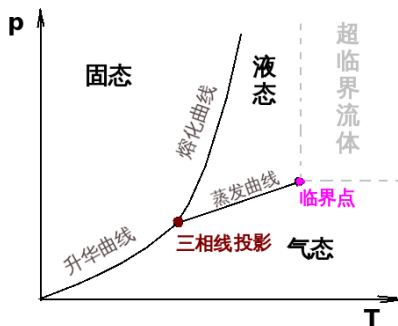
# 克拉珀龙方程



克拉珀龙方程是 $dQ$ 第一种表达式在相变时 $dT = 0$ 的特殊情形。

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\Lambda^{\text{mol}}}{T (V_{\beta}^{\text{mol}} - V_{\alpha}^{\text{mol}})}$$

# 克拉珀龙方程



把 $pVT$ 图的 $V$ 自由度投影掉之后，相变曲面成为相变曲线。这时可以省略固定 $V$ 的下标。写成

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Lambda^{\text{mol}}}{T \left( V_{\beta}^{\text{mol}} - V_{\alpha}^{\text{mol}} \right)}$$

## 克拉珀龙方程的近似

在升华或者汽化过程中，固液态的摩尔体积可以忽略。气态的摩尔体积按理想气体近似为  $RT/p$ 。故

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Lambda^{\text{mol}}}{RT^2}$$

或者写成

$$\Lambda^{\text{mol}} = -R \frac{d \ln p}{d \left( \frac{1}{T} \right)}$$

从实用角度讲，这个近似方程的重要性更大。记住它的口诀是：对数  $p$ ，倒数  $T$ ，乘上负  $R$  才有戏。



# 蒸气压方程

- ▶ 若温度范围较小，可以假设摩尔汽化热为常数，得到

$$\ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = -\frac{\Lambda^{\text{mol}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

- ▶ 若温度范围较大，可以对摩尔汽化热 $\Lambda^{\text{mol}}$ 作 $T$ 的线性近似，可积分得到

$$\ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = A \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + B \ln \left( \frac{T}{T_0} \right)$$

这些方程称为蒸气压方程。

## 补充知识：大气垂直温差的修正

对水蒸气饱和的空气，做功等于内能改变量加上汽化热：

$$-pdV = C_V dT + \Lambda d(c\nu)$$

其中 $\nu$ 为空气摩尔数， $c$ 为空气中水蒸气的摩尔百分比， $\Lambda$ 为摩尔汽化热。又

$$pdV + Vdp = \nu R dT$$

两式相加得到

$$Vdp = C_p dT + \nu \Lambda dc$$

再由力学平衡 $dp = -\rho g dz$ ，即有

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\rho g V + \nu \Lambda \frac{dc}{dz}}{C_p} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \left( \frac{M^{\text{mol}} g}{R} + \frac{\Lambda}{R} \frac{dc}{dz} \right)$$

因为饱和蒸气压随着温度降低而降低（请回忆三相图），在有饱和蒸汽的空气里，气团继续上升会造成水蒸气凝结， $\frac{dc}{dz} < 0$ ，垂直温度梯度就会小于 $-10 \text{ K/km}$ 。

## Problem 2.1(★★)

为什么在远低于 $100^{\circ}\text{C}$ 的室温下，空气中仍含有水蒸气？空气中含有的水蒸气比例有上限吗？平时所说的湿度70%是什么意思？

这种常识题很多研究生都会挂掉😄

## Problem 2.1解答

100°C是一个大气压下的水的沸点。按照克拉珀龙方程，低压下沸点也低。空气中水蒸气的分压很小，远低于一个大气压。故沸点可以低于室温。

如果持续增大空气湿度（即增大水蒸气分压），使得沸点超过室温，那么水滴会自动从空气中凝结出来（降雨，露珠等自然现象）。这个临界的水蒸气分压，称为饱和蒸气压(水的蒸发曲线上对应于室温的压强值)。稳定情况下，空气中的水蒸气比例不能超过饱和蒸气压所限定的水蒸气分压上限。

平时所说的湿度70%，是指水蒸气分压是饱和蒸气压的70%。当湿度达到100%，就会出现水滴自动凝结的现象。

## Problem 2.2(★★)

教材习题4-11:

在三相点处水的汽化热为 $10.9 \text{ kcal/mol}$ ，气相的摩尔体积为 $11.2 \text{ m}^3/\text{mol}$ 。液态和固态的摩尔体积都可以忽略不计。求三相点处汽化曲线和升华曲线的斜率。二者之中哪个大？

## Problem 2.2解答

根据克拉珀龙方程，当忽略固态和液态摩尔体积时，汽化曲线和升华曲线的斜率均为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Lambda^{\text{mol}}}{T\Delta V} = \frac{10.9 \times 10^3 \times 4.185 \text{ J}}{273.16 \text{ K} \times 11.2 \text{ m}^3/\text{mol}} = 14.9 \text{ Pa/K}$$

## Problem 2.3(★★)

教材习题4-14:

已知 $100^{\circ}\text{C}$ 时水的饱和蒸气压为 $9.81 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，求 $15^{\circ}\text{C}$ 时水的饱和蒸气压。

## Problem 2.3解答

题目少给了汽化热的信息所以无法计算。

若设水的汽化热  $4.06 \times 10^4 \text{ J/mol}$  已知。则可以用最粗略的蒸气压力方程估算

$$\begin{aligned}\ln \frac{p}{p_0} &= -\frac{\Lambda^{\text{mol}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \\ &= -\frac{4.06 \times 10^4}{8.314} \times \left( \frac{1}{288.15} - \frac{1}{300} \right) \text{ Pa} \\ &= -3.86\end{aligned}$$

即

$$p = e^{-3.86} \times 9.81 \times 10^4 \text{ Pa} = 2.07 \times 10^3 \text{ Pa}$$



## Problem 2.4(★)

教材226页习题4-10:

在700 K到739 K范围内, 镁的饱和蒸气压 $p$ 与 $T$ 的关系为

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

将镁的饱和蒸汽看作理想气体, 求镁的升华热。

## Problem 2.4解答

注意常用对数和自然对数的差别,

$$\ln(p/\text{mmHg}) = \ln 10 \times \lg(p/\text{mmHg})$$

所以

$$\Lambda^{\text{mol}} = -R \frac{d \ln p}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = 8.314 \times \ln 10 \times 7527 \text{ J/mol} = 1.44 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

## Problem 2.5(★)

教材225页习题4-8:

水从温度 $99^{\circ}\text{C}$ 升高到 $101^{\circ}\text{C}$ 时, 饱和蒸气压从 $733.7\text{ mmHg}$ 增大到 $788.0\text{ mmHg}$ 。假定这时水蒸气可看作理想气体, 求 $100^{\circ}\text{C}$ 时水的汽化热。

## Problem 2.5解答

饱和蒸气压即给定温度下气液共存态时的压强。  
按照克拉珀龙方程的近似，

$$\Lambda^{\text{mol}} = -R \frac{\Delta \ln p}{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)} = -8.314 \times \frac{\ln \frac{788}{733.7}}{\frac{1}{374.15} - \frac{1}{372.15}} \text{ J/mol} = 4.13 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

又1 mol水为0.018 kg，故按习惯把汽化热写成

$$\Lambda = \frac{4.13 \times 10^4}{0.018} \text{ J/kg} = 2.29 \times 10^6 \text{ J/kg}$$

## Problem 2.6(★★)

教材226页习题4-15:

固态氨的蒸气压方程和液态氨的蒸气压方程分别为

$$\text{固态} \ln(p/\text{mmHg}) = 23.3 - \frac{3754\text{ K}}{T}$$

$$\text{液态} \ln(p/\text{mmHg}) = 19.49 - \frac{3063\text{ K}}{T}$$

求:

- (1)三相点的压强和温度。
- (2)三相点的汽化热，熔化热和升华热。

## Problem 2.6解答

三相点既满足固态蒸气压方程，又满足液态蒸气压方程。

$$\ln \left( \frac{p_{\text{③}}}{\text{mmHg}} \right) = 23.3 - \frac{3754 \text{ K}}{T_{\text{③}}} = 19.49 - \frac{3063 \text{ K}}{T_{\text{③}}}$$

解出

$$T_{\text{③}} = 181.36 \text{ K}; p_{\text{③}} = 13.48 \text{ mmHg}$$

升华热和汽化热分别为

$$\Lambda_{\text{sublimate}}^{\text{mol}} = -R \frac{d \ln p}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = 8.314 \times 3754 \text{ J/mol} = 3.121 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Lambda_{\text{evaporate}}^{\text{mol}} = -R \frac{d \ln p}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = 8.314 \times 3063 \text{ J/mol} = 2.547 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

在三相点有固定压强，各种潜热即是各种物态的焓差，所以熔化热为

$$\Lambda_{\text{melt}}^{\text{mol}} = \Lambda_{\text{sublimate}}^{\text{mol}} - \Lambda_{\text{evaporate}}^{\text{mol}} = 5.74 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

## Problem 2.7(★★)

教材226页习题4-13:

证明相变时内能的变化为:

$$U_2^{\text{mol}} - U_1^{\text{mol}} = \Lambda^{\text{mol}} \left( 1 - \frac{d \ln T}{d \ln p} \right).$$

## Problem 2.7解答

考虑1 mol物质，根据热一律

$$\Delta U = Q + A = \Lambda^{\text{mol}} - p\Delta V$$

又温度不变时，吸热量等于热压强做功

$$\Lambda^{\text{mol}} = \left( \frac{\partial p}{\partial \ln T} \right)_V \Delta V = p\Delta V \left( \frac{\partial \ln p}{\partial \ln T} \right)_V$$

结合上面两式即得证。



# 第二部分：从一般物态方程 推导态函数

## Problem 2.8(★)

对一个  $pVT$  系统, 膨胀系数定义为

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

压强系数定义为

$$\beta \equiv \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

压缩系数定义为

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

试证明:

$$\alpha = \kappa \beta p$$

## Problem 2.8解答

证明:

$$\begin{aligned}\kappa\beta p &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V p \\ &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= \alpha\end{aligned}$$

其中在倒数第二步我们用了三变量的新链式法则。

## Problem 2.9(★★)

对 $pVT$ 系统证明下述Maxwell关系:

- ▶  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
- ▶  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
- ▶  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
- ▶  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

## Problem 2.9解答

- ▶ 由  $dU = TdS - pdV$  为全微分以及全微分成立条件得到  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ 。
- ▶ 由  $dH = TdS + Vdp$  为全微分以及全微分成立条件得到  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ 。
- ▶ 由  $dF = -SdT - pdV$  为全微分以及全微分成立条件得到  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 。
- ▶ 由  $dG = -SdT + Vdp$  为全微分以及全微分成立条件得到  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 。

## Problem 2.10(\*\*\*)

某气体的物态方程为

$$p(V - \nu b) = \nu RT$$

其中 $b$ 为常量。

证明该气体的定压热容和定体热容之差为

$$C_p - C_V = \nu R$$

## Problem 2.10解法1

由  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ ,  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$  得到

$$\frac{C_p - C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

最后一步我们用了四变量的偏微分链式法则。然后根据  $dF = -SdT - pdV$  为全微分得到  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ , 代入上式

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \frac{\nu R}{V - \nu b} \frac{\nu R}{p} = \nu R$$

## Problem 2.10解法2

$dQ$ 的两种表达式:

$$dQ = C_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

$$dQ = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

两式相减得到

$$(C_p - C_V) dT = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = (V - \nu b) dp + p dV$$

又根据状态方程有  $\nu R dT = (V - \nu b) dp + p dV$ , 与上式比较即得证  $C_p - C_V = \nu R$ 。



## Problem 2.11(\*\*\*)

对 $pVT$ 系统，证明

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

由此推出：当且仅当状态方程中 $p$ 对 $T$ 的依赖关系为线性关系时， $C_V$ 只是温度的函数。

## Problem 2.11解答

证明：固定取  $T, V$  为自变量，按照假数学书的语言，即有

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_V}{\partial V} &= \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \\ &= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \\ &= \frac{\partial \left( T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right)}{\partial T} \\ &= T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\end{aligned}$$

至于数学老师说二阶偏导数未必可交换偏导次序？再见 😊

## Problem 2.12(\*\*\*)

教材习题3-20:

1 mol 氩气从初始温度 300 K 和初始体积  $10^{-3} \text{ m}^3$  分别经过下列三过程膨胀到  $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  的体积, 计算温度的降低。

- (1) 自由膨胀
- (2) 可逆绝热膨胀
- (3) 绝热节流膨胀

设  $C_V^{\text{mol}} = 12.6 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,  $C_p^{\text{mol}} = 20.9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , 在(3)中设氩气满足范德瓦尔斯方程, 其中  $a = 0.136 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa}/\text{mol}^2$ ,  $b = 3.22 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 。

## Problem 2.12解答

- (1) 因未指明自由膨胀中是否绝热，无法计算温度变化。  
 (2) 可逆绝热膨胀用理想气体近似

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 190 \text{ K}$$

即温度降低了 110 K。

- (3) 我们曾提到范德瓦尔斯气体的内能由独立的分子平均能量和分子之间势能构成，前者由能均分定理得到，后者由克服内压强做功得到。

$$U = \nu C_V^{\text{mol}} T - \int p_U dV = U_0 + \nu C_V^{\text{mol}} T - \frac{\nu^2 a}{V}$$

故焓  $H = U + pV$  可以化简得到为

$$H = U_0 + \left( C_V^{\text{mol}} + \frac{V}{V - \nu b} R \right) \nu T - \frac{2a\nu^2}{V}$$

## Problem 2.12解答(续)

不妨取  $U_0 = 0$ ,

$$H = \left( C_V^{\text{mol}} + \frac{V}{V - \nu b} R \right) \nu T - \frac{2a\nu^2}{V}$$

由初始状态算出  $H = 6085.2 \text{ J}$ 。绝热节流是等焓过程，对末状态就有

$$T = \frac{H + \frac{2a\nu^2}{V}}{\nu \left( C_V^{\text{mol}} + \frac{V}{V - \nu b} R \right)} = 295.54 \text{ K}$$

故温度改变量为  $\Delta T = -4.46 \text{ K}$

注意：按照范德瓦尔斯模型。 $C_V$ 可以为常量，但 $C_p - C_V$ 必然依赖于体积和温度（请参考习题4-7）。题目给的 $C_p - C_V$ 为常量，和范德瓦尔斯模型不自洽。所以题目本身有点小问题。这里的解法为了自洽，则直接忽略 $C_p$ 这个条件。

## Problem 2.12解答(第 (3) 小问的第二种解法)

(3)的第二种解法: 利用焦耳汤姆孙系数计算  
对范德瓦尔斯气体, 由状态方程

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

以及焓和状态方程的关系, 得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V \left( \delta_V - \frac{2\delta_p}{1 + 2\delta_p} \right) \frac{1 + 2\delta_p}{1 - 2\delta_p(1 - \delta_V)}$$

其中  $\delta_p \equiv \frac{\frac{\nu^2 a}{V^2}}{p + \frac{\nu^2 a}{V^2}}$  为压强修正的大小,  $\delta_V \equiv \frac{\nu b}{V}$  为体积修正的大小。

由于压强修正和体积修正不大, 我们用线性近似,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \approx V \left( \frac{\nu b}{V} - 2 \frac{a\nu^2}{pV^2} \right) \approx \nu b - 2 \frac{a\nu}{RT}$$

## Problem 2.12解答(第 (3) 小问的第二种解法 续)

由三变量的新链式法则易得焦耳-汤姆孙系数

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{C_p} \approx \frac{2\frac{a}{RT} - b}{C_p^{\text{mol}}} = 3.68 \times 10^{-6} \text{ K/Pa}$$

由状态方程得到

$$\Delta p = \nu RT \left( \frac{1}{V_2 - \nu b} - \frac{1}{V_1 - \nu b} \right) - a\nu^2 \left( \frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2} \right) = -1.21 \times 10^6 \text{ Pa}$$

故

$$\Delta T \approx \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \Delta p = -4.45 \text{ K}$$

## Problem 2.13(\*\*\*)

对 $pVT$ 系统证明

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



## Problem 2.13解答

证明:固定熵时

$$dQ = C_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = 0$$

即

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \frac{C_V}{T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} = - \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}{T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} = - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V$$

两边乘以 $-T$ 即得证。

## Problem 2.14(\*\*\*)

$pVT$ 系统中，证明

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = 1$$

## Problem 2.14解答

等式左边是 $(T, S) \rightarrow (p, V)$ 的Jaccobi行列式，代表 $(T, S)$ 和 $(p, V)$ 图上的面积元之比。在研究准静态循环时，我们根据热力学第一定律已经知道了 $(T, S)$ 和 $(p, V)$ 图上的对应的任何闭合曲线包围的面积相等（这包括面积的符号，即闭合曲线的绕行方向）。面积元只是很小的闭合曲线围绕的面积而已，所以得证。

补充 $T$ - $S$ 图和 $p$ - $V$ 图上闭合曲线包围面积相等的证明：

$$\oint TdS - \oint pdV = \oint dU = 0$$

## Problem 2.15(★ ★ ★★)

某气体的焦耳-汤姆孙系数

$$\alpha = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{a}{T^2}$$

$a > 0$ 为常量。

当  $p \rightarrow 0$  时，该气体的定压比热容趋向于常量

$$\lim_{p \rightarrow 0} C_p = c$$

当温度趋向于零时，该气体的熵趋向于零。

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

在标准状态下的该气体，经过准静态绝热压缩，压强增强为8 atm。求末态气体温度。

## Problem 2.15解答

先计算 $H(T, p)$ 在固定 $p = 0$ 时的函数形式

$$H(T, p = 0) = H(0, 0) + \int_0^T c dT = H_0 + cT$$

由于能量的基点可以任意选取，不妨取 $H_0 = 0$ 。

在 $p$ - $T$ 图上考察焓固定为 $H$ 的等焓线，对 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H = -\frac{T^2}{a}$ 积分得到

$$p = -\frac{T^3}{3a} + C$$

其中积分常数 $C$ 只和 $H$ 有关，取 $p = 0$ 可以获得积分常数

$$p = \frac{-T^3 + \frac{H^3}{c^3}}{3a}$$

即

$$H = c(T^3 + 3ap)^{\frac{1}{3}}$$

## Problem 2.15解答(续)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}{T} = \frac{cT}{(T^3 + 3ap)^{\frac{2}{3}}}$$

再把上式从0到 $T$ 积分

$$S(T, p) = c \int_0^T \frac{x}{(x^3 + 3ap)^{\frac{2}{3}}} dx$$

令 $x = (3ap)^{1/3}t$ 还可以把上式化简

$$S(T, p) = c \int_0^{\frac{T}{(3ap)^{1/3}}} \frac{tdt}{(t^3 + 1)^{2/3}}$$

可见熵只依赖于 $Tp^{-1/3}$ ，绝热方程为 $T \propto p^{1/3}$ 。即末态温度为 $8^{1/3} \times 273.15 \text{ K} = 546.3 \text{ K}$ 。

## 第14周作业(序号接第13周)

36 教材习题4-9

37 教材习题4-12

38 对 $pVT$ 系统证明

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$$