

热学 第四次作业

1.

1. 用橡皮筋悬挂一小物体,再用热吹风机吹橡皮筋,则会发现橡皮筋缩短.由此推断将橡皮筋快速拉伸后的温度变化.

解:

橡皮筋的热力学方程为:

$$dU = TdS + Fdl$$

F 为施加在弹簧圈上的张力, l 为弹簧圈的长度。

根据题意:

$$0 = dF = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T dl + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l dT$$

温度升高时长度减小, 说明 $\left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T$ 与 $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l$ 同号, 显然长度增加时拉力增大, 故 $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l > 0$ 。

考虑内能 $U = U(l, T)$, 则:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_l dT + \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T dl$$

注意到:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_l = c_l$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T = -T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l + F$$

代入绝热过程:

$$0 = TdS = dU - Fdl = c_l dT - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l dl$$

得到:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S = \frac{T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l}{c_l}$$

显然温度升高时内能变大 ($c_l > 0$), 故知绝热情形下长度增加, 温度升高。

2.

2. 假设范氏气体的等容热容是常数, 推导范氏气体的绝热过程方程, 并以范氏气体作为工作物质, 计算卡诺热机的效率.

绝热过程:

$$dU + pdV = 0$$

内能：

$$dU = nc_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

又有：

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

联立得到：

$$T(V - nb)^{\gamma-1} = c$$

其中

$$\gamma = \frac{c_V + R}{c_V}$$

构造工作于高温热源 T_h 与低温热源 T_l 的卡诺热机。计算等温过程的吸放热情况。

$$dQ = dU + pdV = \frac{n^2 a^2}{V^2} dV + pdV = \frac{nRT}{V - nb} dV$$

吸热

$$Q_1 = nRT_h \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}$$

放热

$$Q_2 = nRT_l \ln \frac{V_3 - nb}{V_4 - nb}$$

由绝热过程方程：

$$T_h(V_2 - nb)^{\gamma-1} = T_l(V_3 - nb)^{\gamma-1}$$

$$T_h(V_1 - nb)^{\gamma-1} = T_l(V_4 - nb)^{\gamma-1}$$

两式相除得到：

$$\ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} = \ln \frac{V_3 - nb}{V_4 - nb}$$

故

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_l}{T_h}$$

3.

1. 1mol 气体等温压缩, 刚开始有小液滴出现时体积为 v_g , 恰好都变为液体时体积为 v_l , 则发生气液相变时, 若体积为 v , 则气体和液体的摩尔数分别是多少? 你能将该结果总结为一个规律吗?

温度确定时, 1mol 气体 (液体) 的体积为固定值, 故可设体积为 v 时气体的摩尔数为 α mol, 则液体的摩尔数为 $(1 - \alpha)$ mol。

$$\alpha v_g + (1 - \alpha)v_l = v$$

解得：

$$\nu_g = \alpha = \frac{v - v_l}{v_g - v_l}$$

$$\nu_l = 1 - \alpha = \frac{v_g - v}{v_g - v_l}$$

即：

$$\nu_g(v_g - v) = \nu_l(v_l - v)$$

这一规律是两相平衡的杠杆法则，即对应相的摩尔数与体积差的乘积相等。

4.

2. 固态氨的蒸气压方程和液态氨的蒸气压方程分别为, $\ln p = 23.3 - 3754/T$ 和 $\ln p = 19.49 - 3063/T$, 其中 p 是以 mmHg 表示的蒸气压. 由此求出三相点的压强, 温度, 汽化热, 熔化热, 升华热.

解：

$$\ln p = 23.3 - 3754/T = 19.49 - 3063/T$$

解得

$$T = 181.36K, p = 2.60\text{mmHg}$$

汽化热

$$L_{\text{汽化}} = 2.58 \times 10^9 \text{J/mol}$$

升华热

$$L_{\text{升华}} = 3.16 \times 10^9 \text{J/mol}$$

熔化热

$$L_{\text{熔化}} = L_{\text{升华}} - L_{\text{汽化}} = 5.82 \times 10^8 \text{J/mol}$$