热学 第二次作业

1.

一抽气机转速为 ω, 每分钟能抽出气体 ΔV. 一容器体积为 V, 其中有压强为 p_0 的气体, 使用抽气机从容器中抽气. 试假设合理的抽气过程, 推导经过多长时间后容器中的压强变为 p.

解：

假设抽气过程为，气体等温膨胀至体积$V+\Delta V$，之后将体积ΔV的气体抽出。

设第i次抽气之前气体压强为p_i，有等温过程的变化关系：

$$p_{i+1}=\frac{V}{V+\Delta V}p_i$$

进而求出抽气的分钟数：

$$t=\frac{\ln\frac{p}{p_0}}{\ln\frac{V}{V+\Delta V}}\mathrm{min}$$

如果认为一次抽气抽出体积为ΔV，则

$$t=\frac{2\pi}{\omega}\frac{\ln\frac{p}{p_0}}{\ln\frac{V}{V+\Delta V}}$$

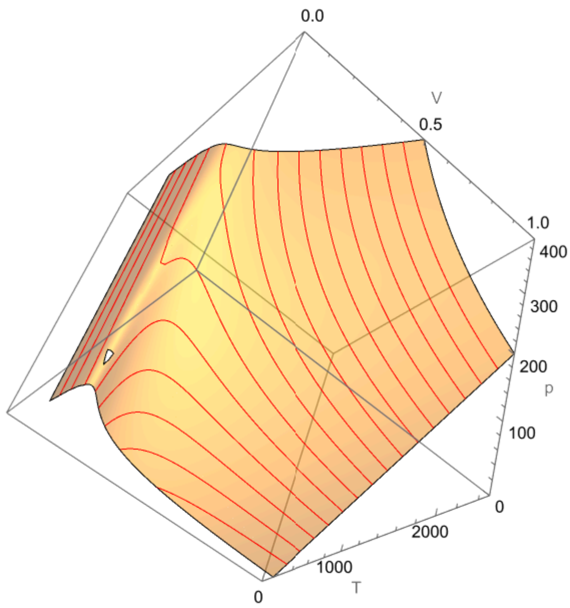
2.

已知二氧化碳的范德瓦尔斯常量为 $a=3.592\mathrm{atm}\cdot\mathrm{L}^2\cdot\mathrm{mol}^{-2}$,$b=0.04267\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$, 试用 $p-V-T$ 三维图画出范氏气体模型与理想气体模型的状态方程, 计算二氧化碳的临界点温度、压强、摩尔体积, 并于网络查阅得到的实验数值进行比较, 尝试自己提出一个物理量来检验模型描述实际气体性质的好坏程度.

1. 对于1mol范氏气体的三维图如下：

   实现代码：

```
ContourPlot3D[(p + 3.592^2/V^2) (V - 0.04267)/8.31*1.01325*10^2 ==
  T, {V, 0.05, 1}, {p, 0, 400}, {T, 0, 2500}, Contours -> 10,
 ContourStyle -> Opacity[0.5], AxesLabel -> {"V", "p", "T"},
 MeshFunctions -> {#3 &}, MeshStyle -> Red, BoxRatios -> {1, 1, 1},
 PlotRange -> {{0, 1}, {0, 400}, {0, 2500}}]
```

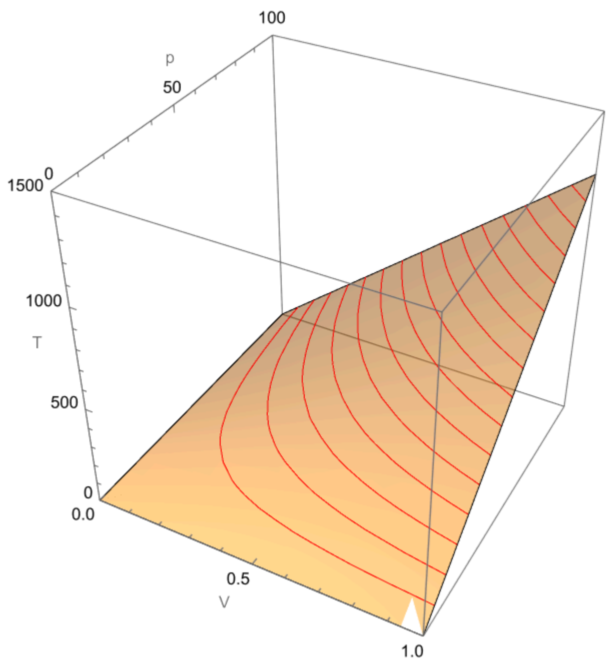


> 红色的线对应于等温线。各个物理量的单位为:p(atm), V(L), T(K)。

2. 对于1mol理想气体的三维图如下：

   实现代码：

```
ContourPlot3D[
 T == (p)*(V)/8.31*1.01325*10^2, {V, 0, 1}, {p, 0, 100}, {T, 0, 1500},
  Contours -> 10, ContourStyle -> Opacity[0.5],
 AxesLabel -> {"V", "p", "T"}, MeshFunctions -> {#3 &},
 MeshStyle -> Red, BoxRatios -> {1, 1, 1},
 PlotRange -> {{0, 1}, {0, 100}, {0, 1500}}]
```



> 红色的线对应于等温线。各个物理量的单位为:p(atm), V(L), T(K)。

从图中可以看出，在p与V较大时两个图像非常接近，但是p与V取较小值时，对于理想气体，温度T趋于零，而对于范氏气体，温度还有明显的变化，这也对应着相变的部分。

3. 计算二氧化碳的临界点温度，压强与体积：

$$V_c = 3b = 0.12801\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2} = 73.068\text{atm}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} = 304.127\text{K}$$

4. 根据查阅到的数据，得到：

$T_c = 304.128(15)\text{K}$

$p_c = 7.3773(30)\text{MPa}\ (72.808(30)\text{atm})$

由此可以看出，范氏气体模型计算还是非常符合的。

5. 构造检验物理量：

- 如果需要检验这一理论模型对不同种类的气体是否适用，根据公式中的各个量之间的关联，可以检验 $p_c V_c / T_c$ 的值是否为常量，验证是否与理论相符；
- 如果需要检验这一理论模型是否对某一种特定的气体适用，则可以根据测得的临界点处的值确定参量a, b，对于不同的p, V组合可以给出温度T的值，检验理论值与实验值是否符合。

3.

理想气体的绝热指数 γ 为常数，某一过程中，理想气体的热容保持为常量 C，推导该过程的过程方程，用 p, V 表示.

解：

热力学第一定律：

$$\mathrm{d}Q = C\mathrm{d}T = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$$

理想气体的内能与温度无关：

$$\mathrm{d}U = nC_V\mathrm{d}T$$

理想气体状态方程：

$$nR\mathrm{d}T = p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

得到：

$$(1 + \frac{nC_V - C}{nR})p\mathrm{d}V + \frac{nC_V - C}{nR}V\mathrm{d}p = 0$$

积分得到：

$$pV^{\frac{nC_V - C + nR}{nC_V - C}} = \text{Const.}$$

等容摩尔热容与绝热指数之间的关系：

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

得到：

$$pV^{\frac{\gamma + (\gamma-1)\frac{C}{nR}}{1 - (\gamma-1)\frac{C}{nR}}} = \text{Const.}$$

4.

如果 1mol 固体的物态方程可写作,

$$V_m = V_{m0} + aT + bp$$

内能可表示为,

$$U_m = aT - apT$$

其中 a, b, c, V_{m0} 都认为是常量. 试求摩尔焓, 摩尔等压热容 C_{pm}, 摩尔等容热容 C_{Vm}.

解:

$$H_m = U_m + pV_m = cT - apT + p(V_{m0} + aT + bp) = cT + pV_{m0} + bp^2$$

$$C_{pm} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p = c$$

$$U_m = cT - aT(V_m - V_{m0} - aT)/b$$

$$C_{Vm} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_{V_m} = c - \frac{a(V_m - V_{m0})}{b} + \frac{2a^2T}{b}$$

> 考虑:
>
> $$\mathrm{d}V = a\mathrm{d}T - b\mathrm{d}p$$
>
> 得到内能的表达式（差于温度有关的函数）