热力学·统计物理期中测验

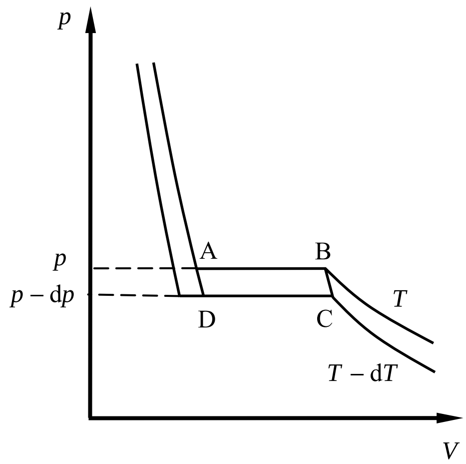
2004．4．14

1．理想气体的物态方程为 $pV = \nu RT$，这里 ν 是摩尔数．

(1) 证明其内能仅是温度 T 的函数．

(2) 一热机工作于物质量相同、温度分别为 T_1 和 T_2 的两个理想气体系统之间，使两系统在恒定外压强下达到共同末温 T．设理想气体系统定容热容量 C_V 为常数，求 T 的范围和热机输出的最大功．

2．右图给出 1 摩尔物质的等温线，水平段上凝聚相与气相共存．



(1) 忽略相变潜热 L 随温度的变化，并将气相看作理想气体，其体积远大于凝聚相，试由克拉珀龙方程 $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{L}{T\Delta V_{\mathrm{m}}}$ 证明两相平衡曲线方程近似为 $\ln p = A - \dfrac{L}{RT}$，这里 L 是相变潜热，ΔV_{m} 是相变后摩尔体积的增量，A 为常数．

(2) 某物质在三相点附近的汽化曲线和升华曲线方程分别为 $\ln p = A_1 - \dfrac{B_1}{T}$ 和 $\ln p = A_2 - \dfrac{B_2}{T}$，其中 A_1、B_1、A_2 和 B_2 为实验测定的已知参数．求三相点的温度和压强及汽化热、升华热和熔解热．

(3) 如图所示，以温度分别为 T、$T - \mathrm{d}T$ 的两近邻等温线 AB、CD 与两无限小绝热线元 BC、DA 组成一微卡诺循环 ABCD．确定该循环的效率 η，并由此导出克拉珀龙方程．

热力学·统计物理期中测验答案与评分标准

1. （共 50 分）

(1) 选T和V作为状态参量，态函数$U=U\left(T,V\right)$，

$$\mathrm{d}U=C_V\mathrm{d}T+\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\mathrm{d}V\text{．（10 分）} \tag{1}$$

从物态方程可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{\nu R}{V}=\frac{p}{T}\text{．（5 分）} \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p=0\text{，（5 分）} \tag{3}$$

即内能与体积无关，仅是温度的函数．

(2) 由C_V为常数知$C_p=C_V+\nu R$亦为常数．等压过程$Q=C_p\Delta T$．热机对外输出正功，由第一定律得

$$W=C_p\left(T_1-T\right)+C_p\left(T_2-T\right)\geq 0\text{．（10 分）} \tag{4}$$

由第二定律（或熵增加原理）得

$$\Delta S=\int_{T_1}^{T}\frac{C_p\mathrm{d}T}{T}+\int_{T_2}^{T}\frac{C_p\mathrm{d}T}{T}=C_p\ln\frac{T^2}{T_1T_2}\geq 0\text{．（10 分）} \tag{5}$$

根据式(4)和(5)知

$$\sqrt{T_1T_2}\leq T\leq\frac{T_1+T_2}{2}\text{．（5 分）} \tag{6}$$

代入(4)式，得到

$$W_{\max}=C_p\left(T_1+T_2-2\sqrt{T_1T_2}\right)\text{．（5 分）} \tag{7}$$

2. （共 50 分）

(1) 由题设知L为常数，$\Delta V_{\mathrm{m}}\approx V_{\mathrm{gm}}=\dfrac{RT}{p}$，代入克拉珀龙方程，得到

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}=\frac{L\mathrm{d}T}{RT^2}\text{．（10 分）} \tag{8}$$

对(8)式积分，有

$$\ln p = A - \frac{L}{RT}\text{．（5 分）} \tag{9}$$

(2) 三相点为汽化线和升华线的交点，故 $A_1 - \frac{B_1}{T} = A_2 - \frac{B_2}{T}$，解得三相点温度

$$T = \frac{B_2 - B_1}{A_2 - A_1}\text{．（4 分）} \tag{10}$$

代入任一两相平衡曲线方程，可得三相点压强

$$p = \mathrm{e}^{\frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{B_2 - B_1}}\text{．（4 分）} \tag{11}$$

根据(9)式可知，汽化热

$$L_1 = RB_1\text{，（2 分）} \tag{12}$$

升华热

$$L_2 = RB_2\text{．（2 分）} \tag{13}$$

由 $L_1 = T\left(S_{\mathrm{gm}} - S_{\mathrm{lm}}\right)$ 和 $L_2 = T\left(S_{\mathrm{gm}} - S_{\mathrm{sm}}\right)$，得熔解热

$$L_3 = T\left(S_{\mathrm{lm}} - S_{\mathrm{sm}}\right) = L_2 - L_1 = R\left(B_2 - B_1\right)\text{．（8 分）} \tag{14}$$

(3) 根据卡诺定理，

$$\eta = 1 - \frac{T - \mathrm{d}T}{T} = \frac{\mathrm{d}T}{T}\text{．（5 分）} \tag{15}$$

等温过程 AB 吸热 $Q_1 = L$，微卡诺循环 ABCD 可看成平行四边形，其面积为所做的功，故 $W = \mathrm{d}p\Delta V_{\mathrm{m}}$．因而，

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\mathrm{d}p\Delta V_{\mathrm{m}}}{L}\text{．（5 分）} \tag{16}$$

由式(15)和(16)可得，

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T\Delta V_{\mathrm{m}}}\text{．（5 分）} \tag{17}$$