

第四次小测答案

2020年5月24日

第1题 (5分):

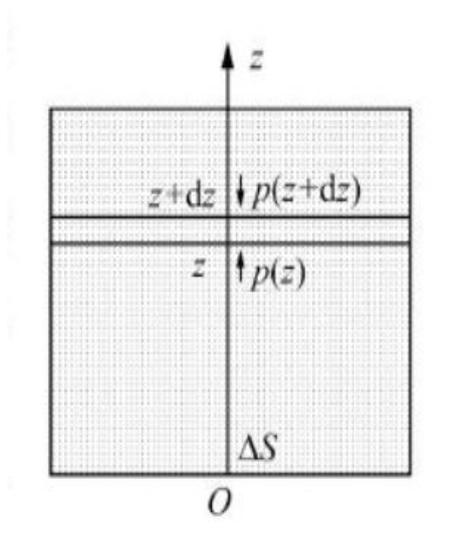


图 1: 第一题图

根据上图, 回想第二次小测或课本139面, 有力学平衡条件:

$$p(z + dz)\Delta S + nm g \Delta S dz = p(z)\Delta S \quad (1)$$

所以有:

$$\begin{aligned} dp(z) &= -nm g dz = -\rho g dz \\ \Rightarrow \frac{dp}{dz} &= -\rho g \end{aligned} \quad (2)$$

这个关系明显只是在气体处于平衡态时成立, 如果在比较高的地方, 大气运动会比较剧烈, 所以平衡条件不会满足。此外, 式中的 ρ, g 都是海平面的数值, 所以再次表明只是海平面附近成立的。这点可以由等温大气模型给出同样的结论, 等温大气模型中右边会有一个 e 指数的乘积, 所以只有在 z 较小时, 以上才是成立的。

Hint: 注意到以上的中立加速度和气体密度都可以是高度 z 的函数, 所以原则上只要静力学平衡关系满足, 就有以上的微分方程, 而不是仅仅在海平面处适用。(It actually decreases exponentially with altitude, dropping by half every 5.6 km (18,000 ft) or by a factor of 1/e every 7.64 km (25,100 ft), the average scale height of the atmosphere below 70 km (43 mi;

230,000 ft). However, the atmosphere is more accurately modeled with a customized equation for each layer that takes gradients of temperature, molecular composition, solar radiation and gravity into account. Cited from wikipedia: Atmosphere of earth)

第2题 (10分):

由于水的沸点总是保持不变, 而由Clapeyron方程知: 气液相变的压强总是由沸点唯一确定的, 所以容器内的总压强仍为1atm. (这题大家只要写了都会满分。)

第3题 (15分):

(1)

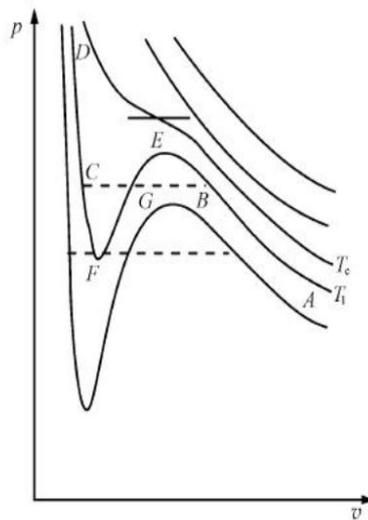


图 2: 第三题图

如课本208图6.17所示。

(2)在临界点, 一方面是极值点的重合点; 另一方面则是所谓拐点 (二阶导数为0)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

对于 $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$, 可以求出

$$\begin{cases} -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^2} = 0 \\ \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v_C = 3b \\ T_C = \frac{8a}{27Rb} \end{cases} \Rightarrow p_C = \frac{a}{27b^2} \quad (4)$$

(3)证明: 首先, 由书上公式(3.2.6)

$$\begin{aligned} dU &= C_V dT + \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right) dV \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial T} \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{V^2}\right)_V = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

由于 $C_V = C_V(p, T) = C_V(p(V, T), T) = f(V, T)$ ，但是上式已经告诉我们热容已经与体积无关了，因此，vdw气体的等容热容只能是温度的函数： $C_V = f(T)$ 。

(6)

第4题（10分）：

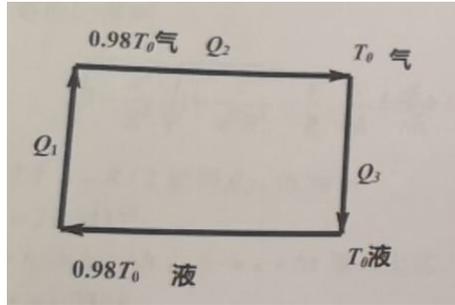


图 3: 第四题图

(1) (4分) 构造如图3的的等压过程， Δm 的水温为 $0.98T_0$ ，等压汽化，再等温升温到 T_0 ，最后等温等压液化，然后降温到 $0.98T_0$ 。由于初末态完全相同，循环做功为0，所以总吸热等于0。

$$\begin{cases} Q_1 = L_{0.98T_0} \Delta m \\ Q_2 = C_p \cdot \Delta m \cdot \Delta T \\ Q_3 = -L_{T_0} \cdot \Delta m \\ Q_4 = -C_{p液} \cdot \Delta m \cdot \Delta T \\ \Delta T = 0.02T_0 \end{cases} \quad (7)$$

$$\Rightarrow L_{0.98T_0} = L_{T_0} + (C_{p液} - C_{p气体})0.02T_0 = 2272.36 \text{ kJ/kg} \quad (8)$$

(2) (6分，结果2分) 假设有 Δn 质量的气体液化，由等压平衡：

$$\begin{aligned} \Delta n \cdot L_{0.98T_0} &= (n - \Delta n) \cdot C_{p气} \Delta T + \Delta n \cdot C_{p液} \cdot \Delta T \\ \Rightarrow \frac{\Delta n}{n} &= \frac{C_{p气} \Delta T}{L_{0.98T_0} + C_{p气} \Delta T - C_{p液} \Delta T} = \frac{C_{p气} \Delta T}{L_{T_0}} = 6.95 \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (9)$$

所以，

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{n - \Delta n}{n} = \frac{T_0}{0.98T_0} = 1.013 \quad (10)$$

所以体积会膨胀1.3%。

第5题（10分）：

(1) (2分)

$$\begin{aligned} G_i &= n_1 g_1 + n_2 g_2 \\ G_f &= n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 \\ \Rightarrow \Delta G &= G_f - G_i = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (11)$$

其中, 由于 $x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$, $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$, 所以可以进一步写成:

$$\Delta G = RT(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1+n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1+n_2}) \quad (12)$$

(2) 当溶液和溶剂的蒸汽达到相平衡时, 假设溶质不会蒸发, 溶液蒸汽就是溶剂蒸汽, 则溶剂蒸汽和溶剂也就达到了相平衡。

$$\begin{aligned} \mu_{\text{溶剂}} &= \mu_{\text{溶剂蒸汽}} \equiv g'_0 = \mu_{\text{溶液}} \\ \mu_{\text{溶剂}} &= g_0 + RT \ln(1-x) \end{aligned} \quad (13)$$

后面一个式子是题目中的溶质化学势公式, 其中, 溶剂的摩尔分数是 $1-x$ 。

所以:

$$g'_0 = g_0 + RT \ln(1-x) \quad (14)$$

(3) 证明:

对于单一溶质的溶液, 溶剂的化学势, 如第二问所示, 为

$$\mu(T, p) = g(T, p) + RT \ln(1-x) \quad (15)$$

所以,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T \quad (16)$$

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T + RT \frac{-1}{1-x} \\ &= V_{\text{溶剂}} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T - \frac{RT}{1-x} \end{aligned} \quad (17)$$

另一方面, 由(16), 有 $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = V_{\text{溶液蒸汽}} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T$ 。因为总是有 $V_{\text{蒸汽}} \gg V_{\text{溶液}}$, 以及单位摩尔的理想气体状态方程 $pV = RT$, 所以:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{p}{1-x} \quad (18)$$

以上使用了公式 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V$, 来自于课本(6.2.10)。

对于恒定压强下的沸点变化率, 仿照对于压强的求法:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p + R \ln(1-x) \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p - \frac{RT}{1-x} \quad (19)$$

所以,

$$\begin{aligned} -s_{\text{溶液蒸汽}} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p &= -s_{\text{溶剂液体}} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p + R \ln(1-x) \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p - \frac{RT}{1-x} \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p &= \frac{RT}{1-x s_{\text{溶液蒸汽}} - s_{\text{溶剂液体}} + R \ln(1-x)} \\ &= \frac{RT^2}{1-x T(s_{\text{溶液蒸汽}} - s_{\text{溶剂液体}}) + RT \ln(1-x)} \\ &= \frac{RT^2}{1-x L + RT \ln(1-x)} \simeq \frac{RT^2}{L(1-x)} \end{aligned} \quad (20)$$

这里, 我们使用了 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$ 以及汽化潜热公式 $L = T(S_{\text{气体}} - S_{\text{液体}})$, 这一题使用的都是摩尔物质的熵和潜热。