1.（10 分）考虑 T-S 图上的一个顺时针循环：$\left(\frac{S-S_0}{\Delta S}\right)^2+\left(\frac{T-T_0}{\Delta T}\right)^2=1$，（1）计算这个循环的效率；（2）若（1）循环过程做的等量的功全部由理想气体的准静态等温膨胀过程提供，该过程温度保持为 T_0，在该过程中理想气体的前后熵变是多少？

解：（1）该循环为圆心坐标(T_0,S_0)，半轴长为ΔS和ΔT的椭圆

该过程为顺时针循环，在 T-S 图上熵增为主，因此是热机循环，对外做功。

做功为 T-S 图上的循环包围的面积，即椭圆面积 $W'=\pi\,\Delta S\,\Delta T$。（2 分）

吸热为熵增过程，即椭圆的上半部分与 S 轴包围的面积，

$Q_1=\frac{1}{2}\pi\Delta S\,\Delta T+2T_0\Delta S$ ，（2 分）

$\eta=\frac{W'}{Q_1}=\frac{\pi\Delta S\Delta T}{2T_0\Delta S+\frac{1}{2}\pi\Delta S\Delta T}=\frac{\pi\Delta T}{2T_0+\frac{1}{2}\pi\Delta T}$。（1 分）

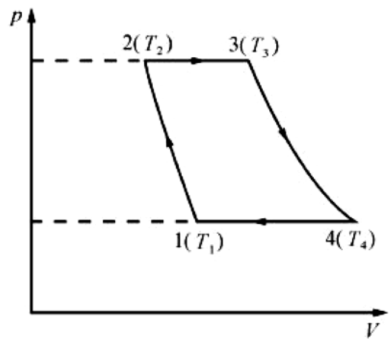
（2）准静态等温膨胀过程中，由焦耳定律，理想气体的内能不变

由热力学基本方程，dU=TdS-pdV

$T_0dS=pdV=dW$

$\Delta S_{理想气体}=\frac{W'}{T_0}=\frac{\pi\,\Delta S\Delta T}{T_0}$ 。（5 分）

2. 由两等压+两绝热过程构成的焦耳循环如下图所示。图中，1-2 为工作介质在压气机中被可逆绝热压缩，由低压 P_1 达到高压 P_2；2-3 为工作介质在热交换器中可逆定压 P_2 加热；3-4 为热工作介质在汽轮机中做可逆绝热膨胀，由高压 P_2 降至低压 P_1；4-1 为工作介质通过可逆等压 P_1 放热，完成一个循环。设其理想气体工作介质的定容比热 C_V、定压比热 C_P 及其比热比 $\gamma=C_P/C_V$ 已知。如热机的高低压比 $a=P_2/P_1$ 恒定。推导以 γ 和 a 表示的热机效率 η=?（12 分）



解：对于焦耳循环过程，

$\eta=\frac{W}{Q_{吸}}=1-\frac{Q_{放}}{Q_{吸}}$,（2 分）

在对外膨胀过程中，23 阶段对外做功，同时温度上升，因此为吸热过程；而 34 阶段为绝热过程，吸热为 0。

在压缩过程中，41 阶段外界对系统做功，同时温度降低，因此为放热过程；而 12 阶段为绝热过程，放热为 0。 （2 分）

所以，$Q_{吸}=Q_{23}=C_p(T_3-T_2)$，$Q_{放}=-Q_{41}=C_p(T_4-T_1)$。 （2 分）

对于 12 和 34 两个绝热过程，有$T_1^{\gamma}P_1^{1-\gamma}=T_2^{\gamma}P_2^{1-\gamma}$以及$T_3^{\gamma}P_3^{1-\gamma}=T_4^{\gamma}P_4^{1-\gamma}$。（2 分）

根据 23 和 41 两个等压过程，有$P_3=P_2$和$P_1=P_4$。

所以$\left(\frac{T_2}{T_3}\right)^{\gamma}=\left(\frac{T_1}{T_4}\right)^{\gamma}$，$\frac{T_4}{T_3}=\left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$， （2 分）

可得$\eta=1-\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2}=1-\frac{T_4\left(1-\frac{T_1}{T_4}\right)}{T_3\left(1-\frac{T_2}{T_3}\right)}=1-\frac{T_4}{T_3}=1-\left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}=1-a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ （2 分）

3. （15 分）一个容积为 V 的容器内有稀薄气体，压强为 p，分子数密度为 n。容器壁上有一小孔，面积为 A，小孔所在的器壁为 yz 平面；孔径远远小于分子平均自由程，气体通过这个小孔泄入真空。分子在容器中 x 方向速度分布函数为 $f(v_x)=(\frac{m}{2\pi kT})^{1/2}e^{-m{v_x}^2/2kT}$。

（1）求气体通过小孔进入真空之后在 x 方向的速度分布；

（2）求进入真空后气体分子的平均动能。

解（1）气体分子的速度在 v_x 和 v_x+dv_x 之间、单位时间通过单位面积小孔进入真空的分子数为：

$$v_x n f(v_x) dv_x \qquad （3 分）$$

进入小孔后，x 方向的分布函数为 $g(v_x)$；

$$v_x n f(v_x) dv_x = g(v_x) dv_x \cdot \int_0^\infty v_x n f(v_x) dv_x$$

$$g(v_x) = \frac{v_x n f(v_x)}{\int_0^\infty v_x n f(v_x) dv_x} = \frac{m}{kT} v_x e^{-m{v_x}^2/2kT} \qquad （3 分）$$

（2）气体分子的平均动能

$$\varepsilon = \overline{\frac{1}{2}mv_x^2} + \overline{\frac{1}{2}mv_y^2} + \overline{\frac{1}{2}mv_z^2} \qquad （2 分）$$

$$\overline{\frac{1}{2}mv_y^2} = \overline{\frac{1}{2}mv_z^2} = \frac{kT}{2} \qquad （2 分）$$

$$\overline{\frac{1}{2}mv_x} = \frac{1}{2}m\int_0^\infty v_x^2 g(v_x) dv_x = kT \qquad （3 分）$$

$$\varepsilon=2kT \qquad （2 分）$$

4、在三相点附近，某实验测得冰、水的饱和蒸汽压方程可分别表示为 $\ln P = 28.8794 - \frac{6136.41}{T}$和$\ln P = 25.9233 - \frac{5328.92}{T}$，式中 P 和 T 的单位分别为帕（Pa）和开尔文（K）。试求水的三相点温度和压强，以及水在三相点的汽化热、升华热和熔解热。（12 分）

解：三相点是汽化曲线、熔解曲线和升华曲线的交点，其中汽化和升华曲线即为液态、固态物质的饱和蒸汽压曲线。

联立两方程$\begin{cases} \ln P = 28.8794 - \frac{6136.41}{T} \\ \ln P = 25.9233 - \frac{5328.92}{T} \end{cases}$，其解即为三相点温度和压强。

计算可得：T_3=273.16K，P_3=610.87Pa。（3 分）

水在三相点的汽化热和升华热可以通过克拉珀龙方程求得，对单位摩尔的水，忽略固态和液态水的体积，克拉珀龙方程化为

$\frac{dP}{dT} = \frac{L_m}{TV_m} = \frac{L_m P}{RT^2}$，其中已考虑了理想气体物态方程$V_m = \frac{RT}{P}$。

因此汽化热可由$L_m = \frac{dP}{dT}\frac{RT^2}{P}$得到，其中$\frac{dP}{dT}$即为固、液态水的饱和蒸汽压曲线斜率。（3 分）

对蒸汽压方程两边微分，可以方便的求出升华曲线和汽化曲线在三相点的斜率为

$\left(\frac{dP}{dT}\right)_s = \frac{6136.41P_3}{T_3^2}$和$\left(\frac{dP}{dT}\right)_v = \frac{5328.92P_3}{T_3^2}$，

由此得出升华热为$L_{s,m} = \frac{RT_3^2}{P_3}\left(\frac{dP}{dT}\right)_s = 6136.41R = 51.0kJ/mol$，（1 分）

汽化热为$L_{v,m} = \frac{RT_3^2}{P_3}\left(\frac{dP}{dT}\right)_v = 5328.92R = 44.3kJ/mol$。（1 分）

考虑在三相点附近做一可逆循环过程，则其系统熵变（或焓变）均为零，因该循环过程无限靠近三相点，温度为 T_3 不变，压强为 P_3 不变，容易推导处$L_{v,m} + L_{m,m} - L_{s,m} = 0$。（2 分）

因此熔解热为升华热和汽化热之差，$L_{s,m} = L_{v,m} + L_{m,m}$，即$L_{m,m} = 6.7kJ/mol$。（2 分）

题目 5：连续型随机变量 $x=(-\infty,+\infty)$，由其概率密度函数 $f(x)$描述。问 (6 分)：

(1) 以下函数是否可为概率密度：$f_1(x)=x$, $f_2(x)=x^2$, $f_3(x)=\exp(-x^2)$，并说明理由。

(2) 放射性不稳定核素的衰变率服从随时间 $t=[0,+\infty)$变化的指数分布。物理图像为：如任意起始时刻 $t=0$，系统内所包含不稳定核素数目计为 $N(0)$，则在 dt 时间间隔内，发生衰变的粒子数 $dN = -a\cdot N(t)\cdot dt$，其中 $a>0$ 为常数。求：推导描述不稳定核素粒子数随其“寿命”时间 t 的概率密度函数 $f(t)=?$

(3) 如不稳定核素衰变末态可重建能量计为 $\varepsilon=[0,+\infty)$，并视为随机变量。在简单玩具模型下，如其与寿命时间存在函数关系 $\varepsilon=h/t$，其中 $h>0$ 为常数。求其能量分布概率密度函数 $g(\varepsilon)=$?其最可几取值 $\varepsilon_{max}=$?

答案：（2）$f(t)=a\cdot\exp(-a\,t)$；（3）$g(\varepsilon)=ah/\varepsilon^2\exp(-ah/\varepsilon)$，$\varepsilon_{max}=ah/2$

可能要用到的常数、热力学关系和数学公式：

$R=8.31J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$；$k=1.38\times10^{-23}J\cdot K^{-1}$；$N_A=6.02\times10^{23}mol^{-1}$；$(\frac{\partial U}{\partial V})_T=T(\frac{\partial P}{\partial T})_V-P$; $T_iV_i^{\gamma-1}=T_fV_f^{\gamma-1}$；$dQ=-\kappa\cdot\frac{dT}{dx}\cdot dA$；$\frac{dp}{dT}=\frac{l}{T(V_2-V_1)}$；$I(n)=\int_0^\infty e^{-\alpha x^2}x^n\mathrm{d}x$, $I(0)=\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\alpha^{-1/2}$，$I(1)=\frac{1}{2}\alpha^{-1}$，$I(2)=\frac{1}{4}\sqrt{\pi}\alpha^{-3/2}$，$I(3)=\frac{1}{2}\alpha^{-2}$，$I(4)=\frac{3}{8}\sqrt{\pi}\alpha^{-5/2}$。