

# 第二次随堂小测验

Shuo Fang

June 10, 2021

1 已知单位摩尔的实际van der Waals气体的状态方程为 $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ 。试求解：

(1) 在 $p - V$ 图上画出数条显示趋势的VDW等温曲线；  
(2) 如果认为气液相变临界点 $C$ 是温度升高时等温线极大值点和极小值点的重合处，那么 $p - V$ 在 $C$ 点应该有什么关系？然后由此推导出临界点参数 $(T_C, V_C, p_C)$ ；

(3) 证明VDW气体的等容比热 $c_V$ 仅仅是温度 $T$ 的函数。

解：(1) 如张玉民书208面图6.17所示；

(2) 在临界点处，是极值点和拐点的重合处。

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0 \end{cases}$$

对于 $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ ，我们可以求解出：

$$\begin{cases} -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^2} = 0 \\ \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v_c = 3b \\ T_c = \frac{8a}{27Rb} \end{cases} \Rightarrow p_c = \frac{a}{27b^2};$$

(3) 首先，由书上公式 (3.2.6)

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

因此，由于 $C_V = C_V(p, T) = C_V(p(V, T), T) = f(V, T)$ ，但是上式告诉我们，热容和体积无关，所以VDW气体的内能仅仅是温度的函数 $C_V = f(T)$ 。

**2** 在地球内部，压力随着深度的增加而增大。试计算地球表面附近某晶体熔点在2km深处是多少？已知地表处其熔点为900K，该晶体的固液密度比为 $\frac{\rho_s}{\rho_l} = 1.20$ ，其相变潜热为115cal/g。

解：根据流体静力学方程，对于融化的晶体，我们可以得到：

$$\begin{aligned}(p + dp)S &= pS + mg = pS + \rho_l g S dh \\ \Rightarrow \frac{dp}{dh} &= \rho_l g\end{aligned}$$

而根据Clapeyron方程，我们有

$$\frac{dp}{dT_m} = \frac{L}{T_m(v_l - v_s)} = \frac{L}{T_m(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s})}$$

所以我们可以得到：

$$\begin{aligned}\frac{dT_m}{dh} &= \frac{dT_m}{dp} \frac{dp}{dh} = \frac{T(\rho_s - \rho_l)}{L\rho_s\rho_l} \rho_l g = \frac{gT_m}{L} \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_s}\right) \\ &= \frac{9.8T_m(1 - \frac{1}{1.20}) \times 1000}{115 \times 4.186 \times 1000} K/km \\ &= 3.39 \times 10^{-3} T_m K/km \\ \Rightarrow T_m(h = 2km) &= T_m(0) e^{3.39 \times 10^{-3} h(km)} K \\ &= 900 \times e^{3.39 \times 10^{-3} \times 2(km)} K \\ &= 906.13 K\end{aligned}$$