

《热学》部分课后习题解答

郭文锦

2022 年 11 月 7 日

目录

1 导论	1
2 分子动理论的平衡态理论	6
3 热力学第一定律	13
4 热力学第二定律与熵	23

1 导论

题目 1.3.2

定体气体温度计的测温泡浸在水的三相点槽内时，其中气体的压强为 $6.7 \times 10^3 \text{ Pa}$.

(1) 用温度计测量 300 K 的温度时，气体的压强是多少？

(2) 当气体的压强为 $9.1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时，待测温度是多少？

解答 (1) 温度计在初始状态下的内部压强为 p_1 ，温度为 $T_1 = 273.15\text{K}$ ，根据物态方程 $pV = \nu RT$ 有

$$p_1 = \frac{\nu RT_1}{V} = 6.7 \times 10^3 \text{ Pa}$$

当温度计在测量 $T_2 = 300 \text{ K}$ 时，内部压强变为

$$p_2 = \frac{\nu RT_2}{V} = \frac{p_1}{T_1} T_2 \approx 7.4 \times 10^3 \text{ Pa}$$

(2) 温度计在初始状态下的内部压强为 p_1 ，温度为 $T_1 = 273.15\text{K}$ ，根据物态方程 $pV = \nu RT$ 有

$$T_1 = \frac{p_1 V}{\nu R}$$

当气压为 $p_3 = 9.1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时，待测温度为

$$T_3 = \frac{p_3 V}{\nu R} = \frac{T_1}{p_1} p_3 \approx 371\text{K}$$

题目 1.3.5

国际实用温标(1990年)规定:用于 13.803 K (平衡氢三相点)到 961.78°C (银在 0.101 MPa 下的凝固点)的标准测量仪器是铂电阻温度计. 设铂电阻在 0°C 及 t 时电阻的值分别为 R_0 及 $R(t)$, 定义 $W(t) = \frac{R(t)}{R_0}$, 且在不同测温区内 $W(t)$ 对 t 的函数关系是不同的, 在上述测温范围内大致有:

$$W(t) = 1 + At + Bt^2$$

若在 0.101 MPa 下, 对于冰的熔点、水的沸点、硫的沸点(温度为 444.67°C), 电阻的阻值分别为 11.000Ω, 15.247Ω 和 28.887Ω, 试确定上式中的常量 A 和 B .

解答 对于冰的熔点 $t = 0^\circ\text{C}$, 有

$$W(t) = \frac{R(t=0)}{R_0} = \frac{R_0}{R_0} = 1$$

对于水的沸点 $t = 100^\circ\text{C}$, 有

$$W(t) = \frac{R(t=100)}{R_0} = 1 + (100)A + (100)^2B = \frac{15.247}{11.000}$$

对于硫的沸点 $t = 444.67^\circ\text{C}$, 有

$$W(t) = \frac{R(t=444.67)}{R_0} = 1 + (444.67)A + (444.67)^2B = \frac{28.887}{11.000}$$

联立后两个方程, 解得: $A = 3.920 \times 10^{-3} (^\circ\text{C})^{-1}$; $B = -5.920 \times 10^{-7} (^\circ\text{C})^{-2}$.

题目 1.4.4

一个带塞的烧瓶, 体积为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 内盛 0.1 MPa、300K 的氧气. 系统加热到 400K 时塞子被顶开, 立即塞好塞子并停止加热, 烧瓶又逐渐降温到 300K. 设外界气压始终为 0.1 MPa. 试问:

- (1) 瓶中所剩氧气压强是多少?
- (2) 瓶中所剩氧气质量是多少?

解答 (1) 初始状态下氧气的各项参量为: $p_1 = 0.1 \text{ MPa}$, $V = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $T_1 = 300 \text{ K}$. 根据物态方程 $pV = \nu RT$, 瓶内的氧气 ν_1

$$\nu_1 = \frac{p_1 V}{RT_1} = 8.02 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

系统加热到 $T_2 = 400 \text{ K}$ 时塞子被顶开, 氧气外逸使烧瓶内气压迅速降低至 $p_2 = 0.1 \text{ MPa}$, 那么瓶内剩余的氧气 ν_2

$$\nu_2 = \frac{p_2 V}{RT_2} = \frac{p_2}{T_2} \cdot \frac{V}{R} = \frac{p_2}{T_2} \cdot \frac{\nu_1 T_1}{p_1} = \frac{3}{4} \nu_1$$

当烧瓶逐渐降温到 $T_1 = 300 \text{ K}$ 后, 瓶内气压 p_3

$$p_3 = \frac{\nu_2 RT_1}{V} = \frac{\frac{3}{4} \nu_1 RT_1}{V} = 7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(2) 此时, 瓶中所剩氧气质量为

$$m = \nu_2 M = \frac{3}{4} \nu_1 M = \frac{3}{4} \frac{p_1 V}{RT_1} M \approx 1.92 \text{ g}$$

题目 1.4.6

一抽气机转速 $\omega = 400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (即转/分), 抽气机每分钟能够抽出气体 20 L. 设容器的容积 $V = 2.0 \text{ L}$, 问经过多少时间后才能使容器的压强由 0.101 MPa 降为 133 Pa, 设抽气过程中气体温度始终不变.

解答 因为抽气机转速为 $\omega = 400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 抽气速度为 $V = 20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 所以抽气机每转抽出的气体体积为

$$\Delta V = \frac{20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}}{400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}} = 0.05 \text{ L} \cdot \text{r}^{-1}$$

方法一 根据玻意耳定律:

抽气次数	压强递推关系	压强表达式
1	$p_0 V = p_1 (V + \Delta V)$	$p_1 = \frac{V}{V + \Delta V} p_0$
2	$p_1 V = p_2 (V + \Delta V)$	$p_2 = \frac{V}{V + \Delta V} p_1 = \left(\frac{V}{V + \Delta V} \right)^2 p_0$
\vdots	\vdots	\vdots
n	$p_{n-1} V = p_n (V + \Delta V)$	$p_n = \left(\frac{V}{V + \Delta V} \right) p_{n-1} = \left(\frac{V}{V + \Delta V} \right)^n p_0$

最终压强降低为 $p_n = 133 \text{ Pa}$ 时, 解出抽气次数 n

$$n = \frac{\ln \left(\frac{p_n}{p_0} \right)}{\ln \left(\frac{V}{V + \Delta V} \right)} = 268.6 \text{ r}$$

耗时

$$t = \left(\frac{268.6 \text{ r}}{400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}} \right) \times 60 \text{ s} = 40 \text{ s}$$

方法二 设抽气机每转抽出的气体占总量的比例为 $a\%$

$$a\% = \frac{\Delta V}{V} = \frac{0.05 \text{ L} \cdot \text{r}^{-1}}{2.0 \text{ L}} \times 100\% = 2.5\% \text{ r}^{-1}$$

而根据物态方程 $pV = \nu RT$ 可知: 在 T 和 V 保持不变时, 气体总量和压强呈等比例变化, 所以我们不妨设抽气机工作 n 转后, 容器内气压降为 $p_n = 133 \text{ Pa}$

$$p_1 (1 - a\%)^n = p_n$$

解得抽气的转数 n

$$n = \frac{\ln \left(\frac{p_n}{p_1} \right)}{\ln(1 - a\%)} = 262.97 \text{ r}$$

也即耗时

$$t = \left(\frac{262.97 \text{ r}}{400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}} \right) \times 60 \text{ s} = 39.29 \text{ s}$$

题目 1.6.4

一容器内储有氧气，其压强为 $p = 0.101 \text{ MPa}$ ，温度为 $t = 27^\circ\text{C}$ ，试求：

- (1) 单位体积内的分子数；
- (2) 氧气的密度；
- (3) 分子间的平均距离；
- (4) 分子的平均平动动能。

解答 (1) 本题会提供两种解法：

方法一 根据物态方程 $pV = \nu RT$ ，可以得到单位体积内气体的分子数

$$n_0 = \frac{\nu}{V} N_A = \frac{p}{RT} N_A = 2.44 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

方法二 利用理想气体的压强公式 $p = nkT$ ，得到单位体积内气体的分子数为

$$n_0 = \frac{p}{kT} = 2.44 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

(2) 本题会提供两种解法：

方法一 设氧气的总质量为 m ，物质的量为 ν ，总体积为 V ，摩尔质量为 M ，根据物态方程 $pV = \nu RT$ ，得到氧气的密度

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\nu M}{V} = \frac{p}{RT} M = 1.30 \text{ kg/m}^3$$

方法二 设每个氧气分子的质量为 m ，氧气的摩尔质量为 $M = 0.032 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，根据

$$M = mN_A$$

解得单个氧气分子的质量为 $m = 5.31 \times 10^{-26} \text{ kg}$ ，最终求得氧气的密度

$$\rho = n_0 M = 1.30 \text{ kg/m}^3$$

(3) 把每个氧气分子所占的空间简化为边长为 L 的立方体，氧气分子位于立方体的中央，于是可以解得分子间的平均距离

$$\bar{L} = \sqrt[3]{\frac{1}{n_0}} = 3.44 \times 10^{-9} \text{ m}$$

(4) 分子的平均平动动能

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT = 6.22 \times 10^{-21} \text{ J}$$

题目 1.7.1

把氧气当作范德瓦尔斯气体，它的 $a = 1.36 \times 10^{-1} \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 32 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求密度为 $100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，压强为 10.1 MPa 时氧的温度，并把结果与氧当作理想气体时的结果作比较。

解答 如果把氧气当作范德瓦尔斯气体, 则满足范德瓦尔斯方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

其中 $V_m = \frac{M}{\rho} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, 带入上述方程, 解出

$$T = \frac{\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b)}{R} = 395.85 \text{ K}$$

如果把氧气作为理想气体, 则满足方程

$$pV = nRT$$

解得:

$$T = \frac{pV_m}{R} = 388.72 \text{ K}$$

题目 1.7.2

把标准状况下 22.4 L 的氮气不断压缩, 它的体积将趋近于多大? 计算氮分子直径. 此时分子产生的内压强约为多大? 已知氮气的范德瓦尔斯方程中的常量 $a = 1.390 \times 10^{-1} \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 39.31 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

解答 (1) 考虑到 1 mol 气体的范德瓦尔斯方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

当气体被不断压缩时, 压强 p 趋于无穷大

$$V_m = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{RT}{\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)} + b = b$$

因此, 把标况下 22.4 L 的氮气不断压缩, 其体积将趋于

$$V = 1 \text{ mol} \cdot b = 39.31 \times 10^{-6} \text{ L}$$

(2) 理论和大量实验指出, b 等于 1 mol 分子固有体积的 4 倍, 我们不妨设氮分子的直径为 d

$$V_m = 4N_A \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3$$

解得

$$d = \sqrt[3]{\frac{3V_m}{2\pi N_A}} = \sqrt[3]{\frac{3b}{2\pi N_A}} = 3.16 \times 10^{-10} \text{ m}$$

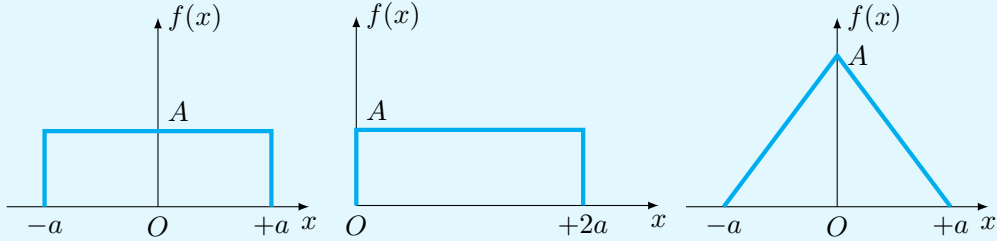
(3) 对于 1 mol 气体, 分子内压强 Δp_i 可以表示为

$$\Delta p_i = \frac{a}{V_m^2} = \frac{a}{b^2} = 9.0 \times 10^7 \text{ Pa}$$

2 分子动理论的平衡态理论

题目 2.2.1

在下图中列出某量 x 的值的三种不同概率分布函数的图线，试对于每一种图线求出常量 A 的值，使在此值下该函数成为归一化函数。然后计算 x 和 x^2 的平均值，在第一种情形下还应该求出 $|x|$ 平均值。



解答 连续型随机变量的概率密度有如下性质：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1 \quad (1)$$

$$\overline{g(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(x) dx \quad (2)$$

对于 (a) 图 按照归一化条件，概率密度分布曲线下的面积为 1，则

$$A = \frac{1}{2a}.$$

x 的概率密度为

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{2a}, & -a \leq x \leq a, \\ 0, & \text{其他.} \end{cases}$$

由此计算 \bar{x} ， $\overline{x^2}$ 和 $\overline{|x|}$

$$\bar{x} = \int_{-a}^{+a} x f(x) dx = \frac{1}{2a} \int_{-a}^{+a} x dx = \frac{1}{2a} \left. \frac{x^2}{2} \right|_{-a}^{+a} = 0$$

$$\overline{x^2} = \int_{-a}^{+a} x^2 f(x) dx = \frac{1}{2a} \int_{-a}^{+a} x^2 dx = \frac{1}{2a} \left. \frac{1}{3} x^3 \right|_{-a}^{+a} = \frac{a^2}{3}$$

$$\overline{|x|} = \int_{-a}^0 -x f(x) dx + \int_0^a x f(x) dx = \int_{-a}^0 -\frac{1}{2a} x dx + \int_0^a \frac{1}{2a} x dx = \frac{a}{2}$$

对于 (b) 图 按照归一化条件，概率密度分布曲线下的面积为 1，则

$$A = \frac{1}{2a}$$

x 的概率密度为

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{2a}, & 0 \leq x \leq 2a, \\ 0, & \text{其他.} \end{cases}$$

由此计算 \bar{x} 和 $\overline{x^2}$

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \int_0^{2a} x f(x) dx = \frac{1}{2a} \int_0^{2a} x dx = \frac{1}{2a} \frac{x^2}{2} \Big|_0^{2a} = a \\ \overline{x^2} &= \int_0^{2a} x^2 f(x) dx = \frac{1}{2a} \int_0^{2a} x^2 dx = \frac{1}{2a} \frac{x^3}{3} \Big|_0^{2a} = \frac{4a^2}{3}\end{aligned}$$

对于 (c) 图 按照归一化条件, 概率密度分布曲线下的面积为 1, 则

$$A = \frac{1}{a}.$$

x 的概率密度为

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{a^2}x + \frac{1}{a}, & -a \leq x < 0, \\ -\frac{1}{a^2}x + \frac{1}{a}, & 0 < x \leq a, \\ 0, & \text{其他.} \end{cases}$$

由此计算 \bar{x} 和 $\overline{x^2}$

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \int_{-a}^{+a} x f(x) dx = \int_{-a}^0 \left(\frac{1}{a^2}x^2 + \frac{1}{a}x \right) dx + \int_0^a \left(-\frac{1}{a^2}x^2 + \frac{1}{a}x \right) dx = 0 \\ \overline{x^2} &= \int_{-a}^{+a} x^2 f(x) dx = 2 \int_0^a \left(-\frac{1}{a^2}x^3 + \frac{1}{a}x^2 \right) dx = 2 \left(-\frac{1}{4a^2}x^4 + \frac{1}{3a}x^3 \right) \Big|_0^a = \frac{a^2}{6}\end{aligned}$$

题目 2.3.2

求速率在区间 $v_p \rightarrow 1.01v_p$ 内的气体分子数占总分子数的比率.

解答 麦克斯韦速率分布为

$$\frac{dN}{N} = f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \cdot v^2 dv \quad (3)$$

考虑到题目设定的速率区间与 v_p 有关, 故考虑用 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ 改写上式

$$\frac{dN}{N} = f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{v_p^2} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(-\frac{v^2}{v_p^2} \right) \cdot v^2 dv$$

虽然因式 $\exp \left(-\frac{v^2}{v_p^2} \right)$ 很难直接处理, 但是我们可以考虑用 $u = \frac{v}{v_p}$ 换元, 进一步得到

$$\frac{dN_u}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{v_p^2} \right)^{3/2} \cdot \exp(-u^2) \cdot (uv_p)^2 d(uv_p) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u^2) \cdot u^2 du$$

相应地, 速率区间 $v_p \leq v \leq 1.01v_p$ 也会随着换元而变为 $1 \leq u \leq 1.01$. 注意到这是一个非常非常窄的区间, 所以可以近似认为 $u = 1$, $du = 0.01$

$$\frac{dN_u}{N} \approx \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-1} \cdot 1^2 \cdot 0.01 \approx 0.83\%.$$

题目 2.3.4

根据麦克斯韦速率分布, 求速率倒数的平均值 $\overline{\left(\frac{1}{v}\right)}$

解答

$$\begin{aligned}\overline{\left(\frac{1}{v}\right)} &= \int_0^{+\infty} \frac{1}{v} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^2 dv \\ &= \int_0^{+\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v dv\end{aligned}$$

令 $\alpha = \frac{m}{2kT} > 0$, $v dv = \frac{1}{2} dv^2$ 上式化为

$$\begin{aligned}\overline{\left(\frac{1}{v}\right)} &= \int_0^{+\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} \cdot \exp(-\alpha v^2) \frac{1}{2} dv^2 \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} \int_0^{+\infty} \exp(-\alpha v^2) dv^2 \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} \cdot \left[\left(-\frac{1}{\alpha}\right) \cdot e^{-\alpha v^2} \right]_0^{+\infty} \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha^{1/2} \cdot (e^{-\infty} - e^0) \\ &= \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}}\end{aligned}$$

根据平均速率表达式 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$, 有

$$\overline{\left(\frac{1}{v}\right)} = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{1}{\bar{v}}$$

题目 2.3.6

试将麦克斯韦速率分布化为按平动动能的分布, 并求出最概然动能. 它是否等于 $\frac{mv_p^2}{2}$? 为什么?

解答 根据平动动能表达式

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$$

解出

$$v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$$

将 $f(v) dv$ 改写为 $F(\varepsilon) d\varepsilon$

$$\begin{aligned}F(\varepsilon) d\varepsilon &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m}{2kT} \cdot \frac{2\varepsilon}{m}\right) \cdot \frac{2\varepsilon}{m} d\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\right) \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \cdot \frac{2\varepsilon}{m} \cdot \sqrt{\frac{2}{m}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon \\ &= 2\pi \left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon\end{aligned}$$

再将 $F(\varepsilon)$ 对 ε 求导, 并令导函数为零

$$\left. \frac{dF(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_p} = 0$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \left[-\frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sqrt{\varepsilon} + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} \right] = 0$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \left(-\frac{1}{kT} \sqrt{\varepsilon} + \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} \right) = 0$$

前两个因式绝对不为零, 当且仅当第三个因式为零时, 导函数为零, 即

$$-\frac{1}{kT} \sqrt{\varepsilon} + \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} = 0$$

此时最概然动能 ε_p 为

$$\varepsilon_p = \frac{kT}{2}$$

而最概然速率下的动能 ε_{v_p} 表示为

$$\varepsilon_{v_p} = \frac{1}{2} m v_p^2 = \frac{1}{2} m \left(\frac{2kT}{m} \right) = kT$$

可见, 最概然动能 ε_p 和最概然速率下的动能 ε_{v_p} 不相等.

题目 2.4.2

分子质量为 m 的气体在温度 T 下处于平衡. 若以 v_x 、 v_y 、 v_z 以及 v 分别表示分子速度的 x 、 y 、 z 三个分量及其速率, 试求下述平均值:

- (1) $\overline{v_x}$
- (2) $\overline{v_x^2}$
- (3) $\overline{v_x v^2}$
- (4) $\overline{v_x^2 v_y}$
- (5) $\overline{(v_x + b v_y)^2}$

解答 麦克斯韦速度分布可以表示为

$$f(v_i) dv_i = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{m v_i^2}{2kT}\right) dv_i \quad (i = x, y, z) \quad (4)$$

任意分量的平均值 $\overline{v_i}$ 表示为

$$\begin{aligned} \overline{v_i} &= \int_{-\infty}^{+\infty} v_i f(v_i) dv_i \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m v_i^2}{2kT}\right) v_i dv_i \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{m v_i^2}{2kT}\right) v_i dv_i \end{aligned} \quad (5)$$

考虑到奇函数 $\exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right) v_i$ 在对称区间 $(-\infty, +\infty)$ 上的积分为零, 所以

$$\overline{v_i} = 0 \quad (6)$$

任意分量的平方平均值 $\overline{v_i^2}$ 表示为

$$\begin{aligned} \overline{v_i^2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} v_i^2 f(v_i) dv_i \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right) v_i^2 dv_i \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right) v_i^2 dv_i \end{aligned} \quad (7)$$

考虑到 $\exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right) v_i^2 dv_i$ 是偶函数

$$\overline{v_i^2} = 2 \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right) v_i^2 dv_i \quad (8)$$

根据课本 P95 附录 2.1 中的积分公式, 可知上式属于 $I(2)$ 类型

$$\overline{v_i^2} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot 2 \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{-3/2} = \frac{kT}{m} \quad (9)$$

(1) 根据公式 (6), 当 $i = x$ 时, 有

$$\overline{v_x} = 0$$

(2) 根据公式 (9), 当 $i = x$ 时, 有

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

(3) 由于 v_x 与 v 相互独立, 根据公式 (6)

$$\overline{v_x v^2} = \overline{v_x} \cdot \overline{v^2} = 0 \cdot \frac{3kT}{m} = 0$$

(4) 由于 v_x 与 v 相互独立, 根据公式 (6)

$$\overline{v_x^2 v_y} = \overline{v_x^2} \cdot \overline{v_y} = \frac{kT}{m} \cdot 0 = 0$$

(5) 由于 v_x 与 v_y 相互独立, 根据公式 (9) 和 (6)

$$\begin{aligned} \overline{(v_x + bv_y)^2} &= \overline{v_x^2 + 2bv_x v_y + b^2 v_y^2} \\ &= \overline{v_x^2} + \overline{2bv_x v_y} + \overline{b^2 v_y^2} \\ &= \overline{v_x^2} + 2b \cdot \overline{v_x} \cdot \overline{v_y} + b^2 \cdot \overline{v_y^2} \\ &= \frac{kT}{m} + 0 + b^2 \cdot \frac{kT}{m} \\ &= \frac{kT}{m} (1 + b^2) \end{aligned}$$

题目 2.4.5

求麦克斯韦速度分布中速度分量 $v_x > 2v_p$ 的分子数占总分子数的比率.

解答 根据麦克斯韦速度分布, 有

$$\frac{dN(v_x)}{N} = \int_{2v_p}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x$$

$$\text{令 } u = \frac{v_x}{v_p}$$

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_2^{+\infty} \exp(-u^2) d(u \cdot v_p) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_2^{+\infty} \exp(-u^2) du$$

我们在此处引入误差函数 $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-x^2) dx$, 上式化为

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N} &= \frac{1}{2} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_2^{+\infty} \exp(-u^2) du \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \exp(-u^2) du - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^2 \exp(-u^2) du \right] \\ &= \frac{1}{2} [1 - \operatorname{erf}(2)] \\ &\approx 0.00235 \end{aligned}$$

综上所述, 麦克斯韦速度分布中速度分量 $v_x > 2v_p$ 的分子数占总分子数的比率为 0.235%.

题目 2.5.2

一容器被一隔板分成两部分, 其中气体的压强分别为 p_1 和 p_2 . 两部分气体的温度均为 T , 摩尔质量均为 M . 试证明: 如果隔板上有一面积为 A 的小孔, 则每秒通过小孔的气体质量为

$$\frac{dm}{dt} = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} |p_1 - p_2| A.$$

解答 根据平均速率公式 \bar{v} 和压强公式 p , 可以把气体分子碰撞公式 Γ 变换为

$$\begin{cases} \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \\ p = \frac{1}{3} nm\bar{v}^2 \\ \Gamma = \frac{1}{4} n\bar{v} \end{cases} \Rightarrow \Gamma = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

我们不妨用下标 1 和 2 分别表示隔板左右的各个物理量, 那么单位时间内通过单位面积小孔的分子数应表示为

$$\Delta\Gamma = |p_1 - p_2| \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

由此可知在 dt 时间内通过小孔的气体质量为

$$dm = m \cdot \Delta\Gamma \cdot A \cdot dt$$

每秒通过小孔的气体质量可以表示为

$$\frac{dm}{dt} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot |p_1 - p_2| \cdot A = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} |p_1 - p_2| A.$$

题目 2.5.8

一带有小孔（小孔面积为 A ）的固定隔板把容器分为体积均为 V 的两部分. 开始时, 左方装有温度为 T_0 、压强为 p_0 的单原子分子理想气体, 右方为真空. 由于孔很小, 因而虽然板两边分子数随时间变化, 但仍可假定任一时刻近似是平衡态, 又整个容器被温度为 T_0 的热源包围. 试求:

- (1) 在 $t \rightarrow t + dt$ 时间内从左方穿过小孔到达右方的分子;
- (2) 左方压强的具体表达式（它是时间的函数）;
- (3) 最后达到平衡时气体与热源一共交换了多少热量?

解答 (1) 左方和右方容器都有分子穿过小孔到达对方容器. 设 t 时刻左方和右方容器中的分子数密度分别为 $n_1(t)$, $n_2(t)$, 由于左右两个容器的体积相等, 并且初始时刻右方容器压强为零, 所以

$$n_1(t) + n_2(t) = n_0 \quad \left(\text{其中 } n_0 = \frac{p_0}{kT} \right)$$

按照气体分子的碰撞数公式, 在 $t \rightarrow t + dt$ 时间内从左侧穿越小孔到达右侧的分子数为

$$-dN_1 = \frac{n_1 \bar{v} A dt}{4} - \frac{n_2 \bar{v} A dt}{4}$$

(2) 联立以上两式, 可得

$$dn_1 = -\frac{A\bar{v}}{4V} \cdot (2n_1 - n_0) dt$$

两边同除以 V 得到左右两侧的压强关系, 其中 p_1 是关于时间 t 的函数

$$dp_1 = -\frac{A\bar{v}}{4V} \cdot (2p_1 - p_0) dt$$

分离变量并积分

$$\begin{aligned} dp_1 &= -\frac{A\bar{v}}{4V} \cdot (2p_1 - p_0) dt \\ \frac{dp_1}{2p_1 - p_0} &= -\frac{A\bar{v}}{4V} dt \\ \int_{p_0}^{p_1} \frac{dp_1}{2p_1 - p_0} &= \int_0^t -\frac{A\bar{v}}{4V} dt \\ \frac{1}{2} \ln(2p_1 - p_0) \Big|_{p_0}^{p_1} &= -\frac{A\bar{v}}{4V} t \Big|_0^t \\ \ln(2p_1 - p_0) &= -\frac{A\bar{v}}{2V} t + \ln p_0 \end{aligned}$$

把等式两边同时作为 e 的指数, 并化简得

$$p_1(t) = \frac{p_0}{2} \cdot \left[1 + \exp\left(-\frac{A\bar{v}}{4V} t\right) \right]$$

(3) 由于两边的容器温度始终为 T_0 , 且系统和外面的温度始终相等, 所以最后达到平衡的过程中气体与热源之间没有热量交换.

题目 2.7.1

求常温下质量 $m_1 = 3.00 \text{ g}$ 的水蒸气与 $m_2 = 3.00 \text{ g}$ 的氢气组成的混合理想气体的摩尔定容热容.

解答 考虑到 $m_1 = 3.00 \text{ g}$ 的水蒸气的物质的量为 $\frac{1}{6} \text{ mol}$, 有 6 个自由度; $m_2 = 3.00 \text{ g}$ 的氢气的物质的量为 $\frac{3}{2} \text{ mol}$, 有 5 个自由度, 所以气体的内能可以表示为

$$U = \frac{1}{6} \cdot \frac{6}{2} RT + \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} RT = \frac{17}{4} RT$$

所以 1 mol 此种理想气体所具有的内能 U_m 可以表示为

$$U_m = \frac{U}{\frac{1}{6} + \frac{3}{2}} = \frac{51}{20} RT$$

而此气体的摩尔定容热容可以表示为

$$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} = 21.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

题目 2.7.2

某种气体分子由四个原子组成, 它们分别处在四面体的四个顶点上

- (1) 求这种分子的平动自由度、转动自由度和振动自由度;
- (2) 根据能量均分定理求这种气体的摩尔定容热容

解答

- (1) 这种气体分子有 3 个平动自由度, 3 个转动自由度, 振动自由度数最多可以有 6 个;
- (2) 如果为刚性分子, 其振动自由度全部被冻结, 这时有 3 个平动自由度和 3 个转动自由度。按照能量均分定理, 摩尔定容热容为 $C_{V,m} = 6 \cdot \frac{R}{2} = 3R$.

3 热力学第一定律

题目 4.2.1

1 mol 气体做准静态等温膨胀, 由初体积 $V_{i,m}$ 变成终体积 $V_{f,m}$, 试计算这过程中系统对外界所做的功. 物态方程分别为

- (1) $p(V_m - b) = RT$ (R, b 是常量)
- (2) $pV_m = RT \left(1 - \frac{B}{V_m} \right)$ (R 为常量, $B = f(T)$)

解答 (1) 根据题目所给的物态方程, 得到压强 p 的表达式为

$$p = \frac{RT}{V_m - b}$$

准静态等温膨胀过程中所做的功为

$$W = \int_{V_{i,m}}^{V_{f,m}} p dV_m = \int_{V_{i,m}}^{V_{f,m}} \frac{RT}{V_m - b} dV_m = RT \ln \frac{V_{f,m} - b}{V_{i,m} - b}$$

(2) 根据题目所给的物态方程, 得到压强 p 的表达式为

$$p = RT \left(\frac{1}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} \right)$$

准静态等温膨胀过程中所做的功为

$$W = \int_{V_{i,m}}^{V_{f,m}} p dV_m = RT \int_{V_{i,m}}^{V_{f,m}} \left(\frac{1}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} \right) dV_m = RT \ln \frac{V_{f,m}}{V_{i,m}} + \frac{BRT}{V_{f,m}} - \frac{BRT}{V_{i,m}}$$

题目 4.4.2

已知范德瓦耳斯气体物态方程为

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT,$$

其内能为

$$U_m = cT - \frac{a}{V_m} + d,$$

其中 a, b, c, d 均为常量. 试求:

- (1) 该气体从 V_1 等温膨胀到 V_2 时系统对外界所做的功;
- (2) 该气体在定体下升高 ΔT 温度所吸收的热量.

解答 (1) 改写方程得到 p 的表达式, 并代入做功表达式

$$W' = \int_{V_{1,m}}^{V_{2,m}} p dV_m = \int_{V_{1,m}}^{V_{2,m}} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV_m = RT \ln \frac{V_{2,m} - b}{V_{1,m} - b} + \frac{a}{V_{2,m}} - \frac{a}{V_{1,m}}.$$

(2) 定体情况下气体不向外做功, 所以吸收的热量会全部转化为气体内能

$$\Delta Q = \Delta U = c(T + \Delta T) - \frac{a}{V_m} + d - \left(cT - \frac{a}{V_m} + d \right) = c \cdot \Delta T.$$

题目 4.4.4

实验数据表明, 在 0.1 MPa , $300 - 1200 \text{ K}$ 范围内铜的摩尔定压热容为 $C_{p,m} = a + bT$, 其中 $a = 2.3 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $b = 5.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. 试计算在 0.1 MPa 下, 温度从 300 K 增到 1200 K 时铜的摩尔焓的改变.

解答 由于温度在 300 K 增到 1200 K 的过程中铜的压强不变, 因而它吸收的热量等于焓的改变

$$H_m = \Delta Q_m = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT = 2.47 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

题目 4.4.6

设 1 mol 固体的物态方程可写为

$$V_m = V_{0,m} + aT + bp,$$

摩尔内能可表示为

$$U_m = cT - apT,$$

其中 $a, b, c, V_{0,m}$ 均是常量, 试求:

(1) 摩尔焓的表达式

(2) 摩尔热容 $C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$

解答 (1) 根据焓的定义 $H = U + pV$ 我们有

$$H_m = U_m + pV_m = cT + pV_{0,m} + bp^2.$$

(2) 根据摩尔热容的定义 $C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$ 我们有

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

对于 1 mol 固体, 有

$$V_m = V_{0,m} + aT + bp \implies p = \frac{V_m - V_{0,m} - aT}{b}$$

则内能可以表示为

$$U_m = cT - apT = cT - a \frac{V_m - V_{0,m} - aT}{b} T$$

于是根据摩尔热容的定义 $C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$ 我们有

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = c - \frac{a}{b} V_m + \frac{aV_{0,m}}{b} + \frac{2a^2T}{b}.$$

题目 4.5.1

有一除底部外都是绝热的气筒, 被一位置固定的导热板隔成相等的两部分 A 和 B, 其中各盛有 1 mol 的理想气体氮. 今将 334.4 J 的热量缓慢地由底部供给气体, 设活塞上的压强始终保持为 0.101 MPa, 求 A 部和 B 部温度的改变以及各吸收的热量 (导热板的热容可以忽略). 若将位置固定的导热板换成可以自由滑动的绝热隔板, 重复上述讨论.

解答 (1) A 部经历等体过程

$$\Delta Q_A = \Delta U_m = C_{V,m} \Delta T_A$$

B 部经历等压过程

$$\Delta Q_B = \Delta H_m = C_{p,m} \Delta T_B$$

由于隔板是导热的, 所以稳态时 $T_A = T_B$, 也即 $\Delta T_A = \Delta T_B = \Delta T$, 而体系吸收的总热量为 $\Delta Q = 334.4 \text{ J}$

$$\Delta Q = \Delta Q_A + \Delta Q_B = (C_{V,m} + C_{p,m}) \Delta T = 6R \cdot \Delta T = 334.4 \text{ J}$$

进一步解得 ΔT , ΔQ_A 和 ΔQ_B

$$\Delta T = 6.70 \text{ K}$$

$$\Delta Q_A = C_{V,m} \Delta T = \frac{5}{2} R \Delta T = 139.27 \text{ J}$$

$$\Delta Q_B = C_{p,m} \Delta T = \frac{7}{2} R \Delta T = 194.97 \text{ J}$$

(2) 若隔板是可以自由滑动的而且是绝热的, 则 A 部吸收热量后按照等压过程变化; B 部不吸收热量, 也不做功 (因为它通过活塞和外界相连接, 它的压强始终和外界相等), 按照热力学第一定律, 其内能不变, 状态也不变. A 部吸收的热量全部用于 A 部内能的增加和它对外做的等压功.

$$\Delta Q_A = C_{p,m} \Delta T = \frac{7}{2} R \Delta T = 334.4 \text{ K}$$

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{\frac{7}{2} R} = 11.49 \text{ K}.$$

B 部与活塞连接, 压强恒为 1 atm , 且因为隔板是隔热的, 所以它不吸收热量, 也不对外做功.

题目 4.5.2

分别通过下列过程把标准状态下的 0.14 kg 氮气压缩为原体积的一半:

- (1) 等温过程;
- (2) 绝热过程;
- (3) 等压过程;

试分别求出在这些过程中气体内能的改变, 传递的热量和外界对气体所做的功, 设氮气可看做理想气体, 且 $C_{V,m} = \frac{5}{2} R$.

解答 (1) 等温过程中 $\Delta U = 0$, 外界对气体做的功为

$$W = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 7862 \text{ J}$$

气体对外放热

$$\Delta Q = 7862 \text{ J}$$

(2) 绝热过程中 $\Delta Q = 0$, 根据绝热过程方程, 有

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} T_1$$

外界对气体做的功为

$$W = \Delta U = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = \nu C_{V,m} T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = 9061 \text{ J}$$

(3) 等压过程有 $\frac{T_2}{V_2} = \frac{T_1}{V_1}$, 气体内能的变化为

$$\Delta U = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = \nu C_{V,m} T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right) = -1.41 \times 10^4 \text{ J}$$

气体放热为

$$\Delta Q = \nu C_{p,m} (T_2 - T_1) = -1.97 \times 10^4 \text{ J}$$

外界对气体做功

$$W = \Delta U - \Delta Q = 5.6 \times 10^3 \text{ J}$$

题目 4.5.3

在标准状态下的 0.016 kg 的氧气, 分别经过下列过程从外界吸收了 334.4 J 的热量:

- (1) 若为等温过程, 求终态体积;
- (2) 若为等容过程, 求终态压强;
- (3) 若为等压过程, 求气体内能的变化;

设氧气可看做理想气体, 且 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$

解答 初始状态下氧气的各项参量:

$$\nu = \frac{m}{M} = 0.5 \text{ mol} \quad p_1 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} \quad T_1 = 273.15 \text{ K} \quad V_1 = 11.2 \text{ L}$$

- (1) 气体吸热后等温膨胀, 内能不变, 吸收的热量全部对外做功

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} p_1 dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT_1}{V} dV = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

解得

$$V_2 = V_1 \exp\left(\frac{Q}{\nu RT_1}\right) = 15.04 \text{ L}$$

- (2) 气体吸热后等体升温, 根据物态方程 $pV = \nu RT$, 有

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

同时, 等体过程中气体吸收的热量会全部转化为内能

$$Q = U_m = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{5\nu R}{2} \left(\frac{p_2}{p_1} - 1\right) T_1 = 334.4 \text{ J}$$

解得 p_2

$$p_2 = \left(\frac{2Q}{5\nu RT_1} + 1\right) p_1 = 1.13 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- (3) 气体吸热后等压膨胀, 吸热过程可以表示为

$$Q = \nu C_{p,m}(T_2 - T_1) = 334.4 \text{ J}$$

而内能变化可以表示为

$$U_m = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{Q}{C_{p,m}} C_{V,m} = 238.86 \text{ J}$$

题目 4.5.5

室温下一定量理想气体氧的体积为 2.3 L, 压强为 0.1 MPa, 经过某一多方过程后体积变为 4.1 L, 压强为 0.05 MPa. 设氧气 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$, 试求:

- (1) 多方指数 n ;
- (2) 内能的变化;

(3) 吸收的热量;

(4) 氧膨胀时对外界所做的功;

解答 (1) 多方过程的方程为 $pV^n = C$, 即

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$$

移项整理并取对数, 解得

$$n = \frac{\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)}{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = 1.20$$

(2) 根据物态方程 $pV = \nu RT$ 可以得到

$$p_1 V_1 = \nu R T_1 \quad p_2 V_2 = \nu R T_2$$

而理想气体的内能变化可以表示为

$$\Delta U = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \nu \frac{5R}{2} \left(\frac{p_2 V_2}{\nu R} - \frac{p_1 V_1}{\nu R} \right) = -62.5 \text{ J}$$

(3) 多方过程的热容为

$$C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1}$$

多方过程中吸收的热量为

$$Q = \nu C_{n,m}(T_2 - T_1) = \nu \left(\frac{5R}{2} - \frac{R}{1.20-1} \right) \left(\frac{p_2 V_2}{\nu R} - \frac{p_1 V_1}{\nu R} \right) = 62.5 \text{ J}$$

(4) 根据热力学第一定律, 系统内能变化为

$$\Delta U = Q + W$$

则系统对外做功 W' 可以表示为

$$W' = -W = Q - \Delta U = 62.5 - (-62.5) = 125 \text{ J}$$

题目 4.5.16

有 28 g 氮气经摩尔热容 $C_{1,m} = 2R$ 的平衡过程, 从标准状态开始体积膨胀了 4 倍. 试问:

(1) 该过程满足什么样的方程?

(2) 在该过程中对外做了多少功, 改变了多少内能, 吸 (或放) 了多少热量?

解答 (1) 根据热力学第一定律, 可知此过程中氮气吸收的热量会转化为自身内能和对外做功

$$C_{V,m} dT = C_{1,m} dT - p dV$$

其中 28g 氮气的 $C_{V,m} = \frac{5R}{2}$, $C_{1,m} = 2R$, $\nu = 1 \text{ mol}$

$$\frac{R}{2} dT = -p dV$$

根据物态方程 $pV = \nu RT$ 消去 T , 并分离变量

$$\begin{aligned}\frac{R}{2} \mathrm{d} \left(\frac{pV}{R} \right) &= -p \mathrm{d}V \\ \frac{1}{2} (p \mathrm{d}V + V \mathrm{d}p) &= -p \mathrm{d}V \\ \frac{\mathrm{d}p}{p} &= -3 \frac{\mathrm{d}V}{V}\end{aligned}$$

两边积分并整理

$$\begin{aligned}\int \frac{\mathrm{d}p}{p} &= -3 \int \frac{\mathrm{d}V}{V} \\ \ln p + C_1 &= -3 \ln V + C_2 \\ pV^3 &= C\end{aligned}$$

方法二 根据理想气体多方过程的热容公式, 求出 $C_{n,m}$

$$C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = C_{V,m} \cdot \frac{\gamma-n}{1-n} = 3$$

于是方程为

$$pV^3 = C$$

(2) 28 g 氮气在标准状态下时

$$\nu = 1 \text{ mol}, \quad p_0 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad V_0 = 22.4 \text{ L}, \quad T_0 = 273.15 \text{ K}$$

经历多方过程后, 体积膨胀为初始状态的 4 倍 ($V_2 = 4V_0 = 89.6 \text{ L}$) 压强变为 p_2

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^3 = \frac{12625}{8} \text{ Pa}$$

温度变为

$$T_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} T_1 = \frac{5463}{320} \text{ K}$$

氮气的内能改变量 ΔU 为

$$\Delta U = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = -5324.63 \text{ J}$$

氮气吸收的热量 ΔQ 为

$$\Delta Q = \nu C_{1,m} (T_2 - T_1) = -4259.71 \text{ J}$$

系统对外做功 W' 为

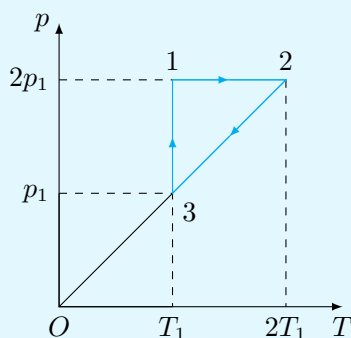
$$W' = -W = \Delta Q - \Delta U = 1064.92 \text{ J}$$

题目 4.6.1

已知某种理想气体在 $p-V$ 图上的等温线与绝热线的斜率之比为 0.714, 现 1 mol 该种理想气体在 $p-T$ 图上经历如图所示的循环, 试问:

- (1) 该气体的 $C_{V,m}$ 是多少?
- (2) 循环中所做的功是多少?

(3) 循环效率是多少?



解答 (1) 对等温过程方程 $pV = \nu RT$ 两边取微分

$$\partial(pV) = \partial(\nu RT)$$

$$V\partial p + p\partial V = 0$$

得到等温 $p-V$ 曲线的斜率

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}$$

对绝热过程方程 $pV^\gamma = C$ 两边取微分

$$\partial(pV^\gamma) = \partial(C)$$

$$\partial p V^\gamma + p\gamma V^{\gamma-1}\partial V = 0$$

得到绝热 $p-V$ 曲线的斜率

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma\frac{p}{V}$$

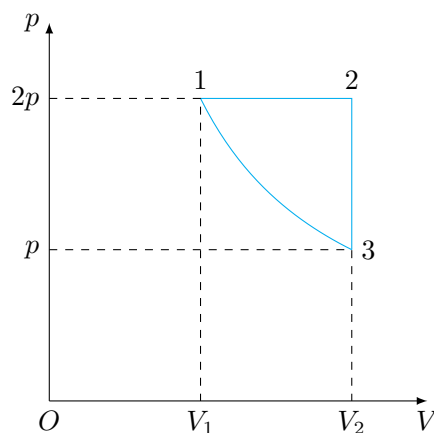
由于等温线与绝热线的斜率之比为 0.714, 所以

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S} = \frac{1}{\gamma} = \frac{C_{V,m}}{C_{p,m}} = \frac{C_{V,m}}{C_{V,m} + R} = 0.714$$

解得

$$C_{V,m} = 2.5R$$

(2) 我们先把循环曲线变换成 $p-V$ 图, 注意到曲线 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 是顺时针的, 所以是一个热机循环.



对于 $1 \rightarrow 2$ 的等压过程, 有

$$W'_{1 \rightarrow 2} = 2p_1(V_2 - V_1) = R(2T_1 - T_1) = RT_1$$

对于 $2 \rightarrow 3$ 的等体过程, 有

$$W'_{2 \rightarrow 3} = 0$$

对于 $3 \rightarrow 1$ 的等温过程, 有

$$W'_{3 \rightarrow 1} = \int_{V_2}^{V_1} p dV = \int_{V_2}^{V_1} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = RT_1 \ln \frac{p}{2p} = -RT_1 \ln 2$$

所以循环对外做的总功 W' 为

$$W' = W'_{1 \rightarrow 2} + W'_{2 \rightarrow 3} + W'_{3 \rightarrow 1} = RT_1(1 - \ln 2)$$

(3) 热机效率定义为 $\eta = \frac{W'}{Q_{\text{吸}}}$

$$\eta = \frac{W'}{Q_{\text{吸}}} = \frac{RT_1(1 - \ln 2)}{C_{p,m}\Delta T} = \frac{RT_1(1 - \ln 2)}{\frac{7R}{2}(2T_1 - T_1)} = \frac{2(1 - \ln 2)}{7}$$

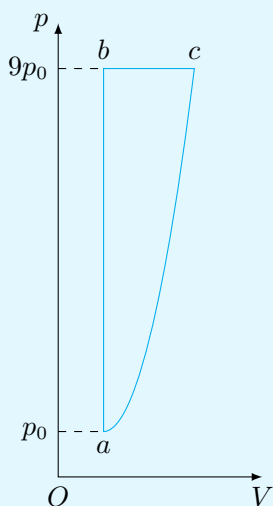
题目 4.6.3

1 mol 单原子理想气体经历如图所示的可逆循环, 其中联结 c, a 两点的曲线方程为

$$p = \frac{V^2}{V_0^2} p_0$$

a 点的温度为 T_0 , 试以 T_0 和 R 表示:

- (1) 在 $a \rightarrow b$, $b \rightarrow c$, $c \rightarrow a$ 过程中传输的热量;
- (2) 此循环的效率.



解答 (1) 对于 $a \rightarrow b$ 的等体过程, 有 $\frac{T_b}{p_b} = \frac{T_a}{p_a}$, 则

$$Q_{ab} = C_{V,m}(T_b - T_a) = \frac{3}{2}R(9T_0 - T_0) = 12RT_0$$

对于 $b \rightarrow c$ 的等压过程, 有 $V_c = 3V_0$, $T_c = \frac{V_c}{V_b}T_b = 27T_0$, 则

$$Q_{bc} = C_{p,m}(T_c - T_b) = \frac{5}{2}R(27T_0 - 9T_0) = 45RT_0$$

对于 $c \rightarrow a$ 的多方过程, 有 $pV^{-2} = C$, 多方指数为 $n = -2$, 而多方过程的热容为

$$C_{n,m} = C_{V,m} \cdot \frac{\gamma - n}{1 - n} = \frac{11}{6}R$$

于是得到

$$Q_{ca} = C_{n,m}(T_a - T_c) = -47.7RT_0$$

(2) 这一循环的效率为

$$\eta = \frac{|Q_{ab} + Q_{bc}| - |Q_{ca}|}{|Q_{ab} + Q_{bc}|} = \frac{12 + 45 - 47.7}{12 + 45} = 16.4\%$$

题目 4.7.1

将热机与热泵组合在一起的暖气设备称为动力暖气设备, 其中带动热泵的动力由热机燃烧燃料对外界做的功来提供. 热泵从天然蓄水池或从地下水取出热量, 向温度较高的暖气系统的水供热同时, 暖气系统的水又作为热机的冷却水. 若燃烧 1 kg 燃料, 锅炉能获得的热量为 H , 锅炉、地下水、暖气系统的水的温度分别为 210°C , 15°C , 60°C . 设热机及热泵均是可逆卡诺机. 试问每燃烧 1 kg 燃料, 暖气系统所获得热量的理想数值 (不计各种实际损) 是多少?

解答 卡诺热机工作在锅炉和暖气系统之间, 它先从锅炉获取热量 H , 再做功 W 驱动热泵, 最后向暖气系统排放废热 $Q_1 = H - W$; 而热泵工作于地下水和暖气系统之间, 它被热机输出的功 W 所驱动, 从低温的地下水取热 Q_2 并向暖气系统供热.

热机工作在锅炉和暖气系统之间, 根据卡诺热机效率 $\eta_{\text{热}}$ 的定义

$$\eta_{\text{热}} = \frac{W}{H} = 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

导出热机用于驱动热泵的功 W

$$W = \left(1 - \frac{T_3}{T_1}\right)H$$

热机做功后会继续向暖气排放废热

$$Q_1 = H - W = H - \left(1 - \frac{T_3}{T_1}\right)H = \frac{T_3}{T_1}H \approx 0.69H$$

热泵由热机所驱动, 且热泵工作在地下水 T_2 和暖气系统 T_3 之间, 那么根据热泵供热系数 ε 的定义

$$\varepsilon = \frac{Q}{W} = \frac{T_3}{T_3 - T_2}$$

可以得到热泵从地下水取热 Q_2

$$Q_2 = \frac{T_3}{T_3 - T_2}W = \left(\frac{T_3}{T_3 - T_2}\right)\left(1 - \frac{T_3}{T_1}\right)H \approx 2.30H$$

最终暖气得到的热量 $Q_{\text{暖气}}$ 为热机排放的废热 Q_1 和热泵从地下水抽取的热量 Q_2 之和

$$Q_{\text{暖气}} = Q_1 + Q_2 = \frac{T_3}{T_1}H + \left(\frac{T_3}{T_3 - T_2}\right)\left(1 - \frac{T_3}{T_1}\right)H \approx 3.00H$$

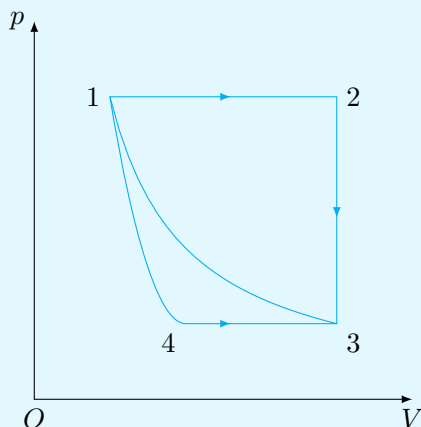
由此可见暖气最终得到的热量 $Q_{\text{暖气}}$ 约为锅炉燃烧产热 H 的 3 倍.

4 热力学第二定律与熵

题目 5.3.1

如图所示, 1 mol 氢气 (理想气体) 在 1 点的状态参量为 $V_1 = 0.02 \text{ m}^3$, $T_1 = 300 \text{ K}$; 在 3 点的状态参量为 $V_3 = 0.04 \text{ m}^3$, $T_3 = 300 \text{ K}$. 图中 $1 \rightarrow 3$ 为等温线, $1 \rightarrow 4$ 为绝热线, $1 \rightarrow 2$ 和 $4 \rightarrow 3$ 均为等压线, $2 \rightarrow 3$ 等体线. 试分别用如下三条路径计算 $S_3 - S_1$:

- (1) 路径 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$
- (2) 路径 $1 \rightarrow 3$
- (3) 路径 $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3$



解答 (1) 路径 $1 \rightarrow 2$ 是等压过程, 所以有 $T_2 = \frac{V_2}{V_1} T_1 = 600 \text{ K}$, 而路径 $2 \rightarrow 3$ 是等体过程, 所以整个过程的熵变可以表示为

$$S_3 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} + \int_{(2)}^{(3)} \frac{dQ}{T} = C_{p,m} \int_{300}^{600} \frac{dT}{T} + C_{V,m} \int_{600}^{300} \frac{dT}{T} = R \ln 2$$

(2) 路径 $1 \rightarrow 3$ 是等温过程, 其熵变为

$$S_3 - S_1 = \int_{(1)}^{(3)} \frac{dQ}{T} = R \ln \frac{V_3}{V_1} = R \ln 2$$

(3) 路径 $1 \rightarrow 4$ 是绝热过程, 满足

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$$

而路径 $4 \rightarrow 3$ 的等压过程满足

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{V_4}{V_3}$$

联立以上两式, 将未知的 V_4 用已知的 V_3 代换

$$T_4 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} = T_1 \left(\frac{V_1 T_3}{V_3 T_4} \right)^{\gamma-1}$$

分离 T_4 后得到

$$T_4^\gamma = T_1 \left(\frac{V_1}{V_3} \right)^{\gamma-1} T_3^{\gamma-1}$$

其中 $T_1 = T_3 = 300 \text{ K}$, $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5}$

$$T_4 = \sqrt[\gamma]{T_1 \left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{\gamma-1}} T_3^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{2}{7}} \times 300 \text{ K}$$

综上, 路径 $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3$ 过程的熵变可以表示为

$$\begin{aligned} S_3 - S_1 &= (S_4 - S_1) + (S_3 - S_4) \\ &= 0 + \int_{T_4}^{T_3} \frac{dQ}{T} \\ &= C_{p,m} \int_{T_4}^{T_3} \frac{dT}{T} \\ &= \frac{7R}{2} \int_{\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{2}{7}} \times 300}^{300} \frac{dT}{T} \\ &= \frac{7R}{2} \cdot \ln \left(\frac{1}{2}\right)^{-\frac{2}{7}} \\ &= R \ln 2 \end{aligned}$$

题目 5.3.3

水的比热容是 $4.18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- (1) 1 kg , 0°C 的水与一个 373 K 的大热源相接触, 当水的温度到达 373 K 时, 水的熵改变多少?
- (2) 如果先将水与一个 323 K 的大热源接触, 然后再让它与一个 373 K 的大热源接触, 求整个系统的熵变.
- (3) 说明怎样才可使水从 273 K 变到 373 K 而整个系统的熵不变.

解答 (1) 设水的初始温度为 T_1 , 水的最终温度为 T_3 , 水的定压比热容为 c_p , 那么水的熵变可以表示为

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_3} \frac{dQ}{T} = mc_p \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} = mc_p \ln \frac{T_3}{T_1} = 1304.61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 系统的总熵变应为两次水的熵变和两次热源的熵变之和, 可以分别表示为

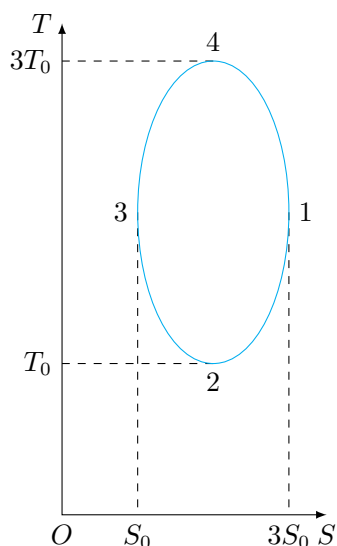
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{水}} &= mc_p \ln \frac{T_2}{T_1} + mc_p \ln \frac{T_3}{T_2} = mc_p \ln \frac{T_2 T_3}{T_1 T_2} = 1.30 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S_{\text{热源}} &= \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = \frac{-mc_p(T_2 - T_1)}{T_2} + \frac{-mc_p(T_3 - T_2)}{T_3} = -1207.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S &= \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{热源}} \approx 97 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 我们注意到, 中间温度热源的加入可以使得升温过程中系统的总熵变减少, 所以只要不断地增加一系列温差无穷小中间热源, 使得水的每一次升温的幅度都趋近于无穷小 (即水的每一次升温都是可逆过程), 最终就可以实现整个系统在升温过程中保持总熵不变.

题目 5.3.5

有一热机循环，它在 $T-S$ 图上可表示为其半长轴和半短轴平行于 T 轴和 S 轴的椭圆，循环中熵的变化范围为从 S_0 到 $3S_0$ ， T 的变化范围为 T_0 到 $3T_0$ ，试求该热机的效率。

解答 依题意画出示意图



在 $T-S$ 图上顺时针循环所围成的面积就是热机对外所做的功 W (椭圆的面积为 $S = \pi ab$)

$$W = \pi T_0 S_0$$

路径 $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ 是熵增加的过程，它所吸收的热量 Q 可以表示为曲线 $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ 所围的面积

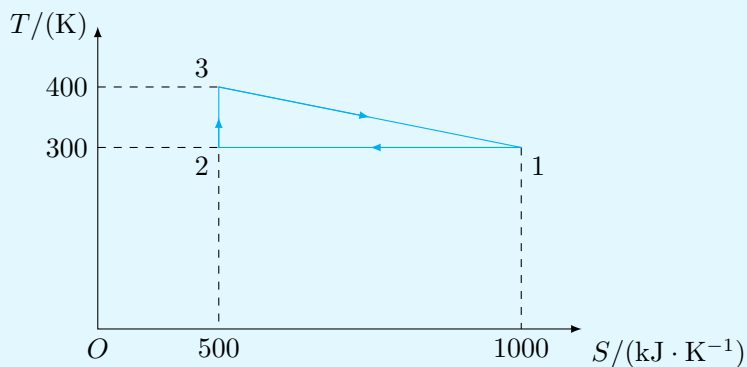
$$Q = \frac{\pi T_0 S_0}{2} + 2T_0 \cdot 2S_0 = \left(\frac{\pi}{2} + 4\right) T_0 S_0$$

所以热机的效率 η 可以表示为

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{\pi T_0 S_0}{\left(\frac{\pi}{2} + 4\right) T_0 S_0} = \frac{2\pi}{\pi + 8}$$

题目 5.3.6

理想气体经历一正向可逆循环，其循环过程在 $T-S$ 图上表示为从 300 K ， $1 \times 10^6\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 的状态等温地变为 300 K ， $5 \times 10^5\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 的状态，然后等熵地变为 400 K ， $5 \times 10^5\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 的状态，最后按一条直线变回到 300 K ， $1 \times 10^6\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 的状态。试求循环效率及它对外所做的功。



解答 路径 $1 \rightarrow 2$ 是等温过程，熵是减小的，释放的热量为

$$Q_{\text{放}} = T_1(S_1 - S_2)$$

路径 $2 \rightarrow 3$ 是等熵过程，是绝热的，所以

$$Q = 0$$

路径 $3 \rightarrow 1$ 过程熵增，它吸收的热量是曲线下的面积

$$Q_{\text{吸}} = \int_{S_1}^{S_2} T dS = 1.75 \times 10^8 \text{ J}$$

而系统在整个循环过程中对外做功为图中三角形所围的面积，即

$$W = 2.5 \times 10^7 \text{ J}$$

所以循环的效率 η 为

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{吸}}} = \frac{2.5 \times 10^7}{1.75 \times 10^8} = \frac{1}{7}$$

题目 5.3.8

在一绝热容器中，质量为 m 、温度为 T_1 的液体和相同质量但温度为 T_2 的同种液体在一定压强下混合后达到新的平衡态，求系统从初态变到终态熵的变化，并说明熵是增加的，设已知液体定压比热容为常量 c_p 。（注意：液体的体膨胀系数是非常小的。）

解答 由于容器绝热，所以混合前后液体的总内能保持不变。我们不妨设混合后的平衡温度为 T ，则

$$mc_p T_1 + mc_p T_2 = 2mc_p T$$

解得

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

混合前后两份液体的熵变分别为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^T \frac{dQ}{T} = mc_p \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} = mc_p \ln \frac{T}{T_1},$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^T \frac{dQ}{T} = mc_p \int_{T_2}^T \frac{dT}{T} = mc_p \ln \frac{T}{T_2},$$

系统总熵变为二者之和

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc_p \ln \frac{T^2}{T_1 T_2} = mc_p \ln \left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right]$$

考虑到对于互不相等的 $T_1 > 0$ 和 $T_2 > 0$ ，有不等式

$$(T_1 + T_2)^2 > 4T_1 T_2 \implies \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 1$$

恒成立，所以 $\Delta S > 0$ 成立，即总熵是增加的。

题目 5.3.9

某热力学系统从状态 1 变化到状态 2。已经知道状态 2 的热力学概率是状态 1 的热力学概率的 2 倍，试确定系统熵的增量。

解答 考虑到玻尔兹曼关系 $S = k \ln W$ ，设 $W_2 = 2W_1$ 所以熵增为

$$\Delta S = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln 2 = 9.57 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$