《热学》部分课后习题解答

郭文锑

2022 年 11 月 7 日

目录

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 $6.7 \times 10^3\,\mathrm{Pa}$.

(1) 用温度计测量 $300\,\mathrm{K}$ 的温度时，气体的压强是多少？

(2) 当气体的压强为 $9.1 \times 10^3\,\mathrm{Pa}$ 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 $T_1 = 273.15\mathrm{K}$，根据物态方程 $pV = \nu RT$ 有

$$p_1 = \frac{\nu R T_1}{V} = 6.7 \times 10^3\,\mathrm{Pa}$$

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

$$p_2 = \frac{\nu R T_2}{V} = \frac{p_1}{T_1} T_2 \approx 7.4 \times 10^3\,\mathrm{Pa}$$

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

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

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

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

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 $W(t)=\dfrac{R(t)}{R_0}$ ，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 $t=0°C$ ，有

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

对于水的沸点 $t=100°C$ ，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 $t=444.67°C$ ，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：$A=3.920\times10^{-3}\,(°\mathrm{C})^{-1}$; $B=-5.920\times10^{-7}\,(°\mathrm{C})^{-2}$.

题目 1.4.4

一个带塞的烧瓶，体积为 $2.0\times10^{-3}\,\mathrm{m}^3$ ，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：$p_1=0.1\,\mathrm{MPa}$，$V=2.0\times10^{-3}\,\mathrm{m}^3$，$T_1=300\,\mathrm{K}$. 根据物态方程 $pV=\nu RT$，瓶内的氧气 ν_1

$$\nu_1=\frac{p_1V}{RT_1}=8.02\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

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

$$\nu_2=\frac{p_2V}{RT_2}=\frac{p_2}{T_2}\cdot\frac{V}{R}=\frac{p_2}{T_2}\cdot\frac{\nu_1T_1}{p_1}=\frac{3}{4}\nu_1$$

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

$$p_3=\frac{\nu_2RT_1}{V}=\frac{\frac{3}{4}\nu_1RT_1}{V}=7.5\times10^4\,\mathrm{Pa}$$

(2) 此时，瓶中所剩氧气质量为

$$m=\nu_2M=\frac{3}{4}\nu_1M=\frac{3}{4}\frac{p_1V}{RT_1}M\approx1.92\,\mathrm{g}$$

题目 1.4.6

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

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

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

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	$p_0V = p_1(V+\Delta V)$	$p_1 = \dfrac{V}{V+\Delta V}p_0$
2	$p_1V = p_2(V+\Delta V)$	$p_2 = \dfrac{V}{V+\Delta V}p_1 = \left(\dfrac{V}{V+\Delta V}\right)^2 p_0$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
n	$p_{n-1}V = p_n(V+\Delta V)$	$p_n = \left(\dfrac{V}{V+\Delta V}\right)p_{n-1} = \left(\dfrac{V}{V+\Delta V}\right)^n p_0$

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

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

耗时

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

方法二 设抽气机每转抽出的气体占总量的比例为 $a\%$

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

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 $p_n = 133\,\mathrm{Pa}$

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

解得抽气的转数 n

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

也即耗时

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

题目 1.6.4

一容器内储有氧气，其压强为 $p = 0.101\,\mathrm{MPa}$，温度为 $t = 27°C$，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

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

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

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

(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

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

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

$$M = mN_A$$

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

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

(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

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

(4) 分子的平均平动动能

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT = 6.22 \times 10^{-21}\,\mathrm{J}$$

题目 1.7.1

把氧气当作范德瓦尔斯气体，它的 $a = 1.36 \times 10^{-1}\,\mathrm{m^6{\cdot}Pa\cdot mol^{-2}}$，$b = 32 \times 10^{-6}\,\mathrm{m^3{\cdot}mol^{-1}}$. 求密度为 $100\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，压强为 $10.1\,\mathrm{MPa}$ 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

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

其中 $V_{\mathrm{m}}=\dfrac{M}{\rho}=3.2\times10^{-4}\,\mathrm{m}^3$，带入上述方程，解出

$$T=\frac{\left(p+\frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}\right)(V_{\mathrm{m}}-b)}{R}=395.85\,\mathrm{K}$$

如果把氧气作为理想气体，则满足方程

$$pV=nRT$$

解得：

$$T=\frac{pV_{\mathrm{m}}}{R}=388.72\,\mathrm{K}$$

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 $a=1.390\times10^{-1}\,\mathrm{m}^6\cdot\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{mol}^{-2}$，$b=39.31\times10^{-6}\,\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}$.

解答 (1) 考虑到 1 mol 气体的范德瓦尔斯方程

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

当气体被不断压缩时，压强 p 趋于无穷大

$$V_{\mathrm{m}}=\lim_{p\to\infty}\frac{RT}{\left(p+\frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}\right)}+b=b$$

因此，把标况下 22.4 L 的氮气不断压缩，其体积将趋于

$$V=1\,\mathrm{mol}\cdot b=39.31\times10^{-6}\,\mathrm{L}$$

(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

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

解得

$$d=\sqrt[3]{\frac{3V_{\mathrm{m}}}{2\pi N_A}}=\sqrt[3]{\frac{3b}{2\pi N_A}}=3.16\times10^{-10}\,\mathrm{m}$$

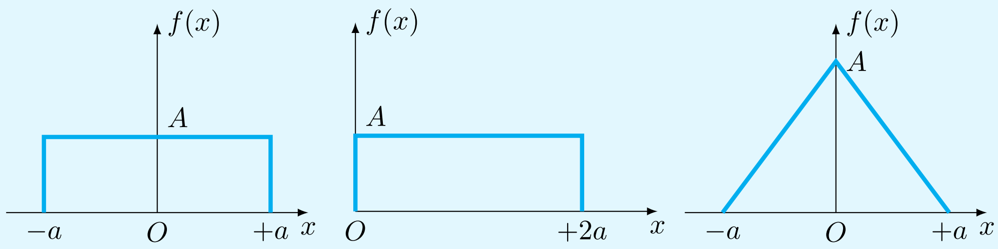
(3) 对于 1 mol 气体，分子内压强 Δp_{i} 可以表示为

$$\Delta p_{\mathrm{i}}=\frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}=\frac{a}{b^2}=9.0\times10^7\,\mathrm{Pa}$$

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：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,\mathrm{d}x = 1 \tag{1}$$

$$\overline{g(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(x)\,\mathrm{d}x \tag{2}$$

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

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

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

$$\overline{x} = \int_{-a}^{+a} xf(x)\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2a}\int_{-a}^{+a} x\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2a}\left.\frac{x^2}{2}\right|_{-a}^{+a} = 0$$

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

$$\overline{|x|} = \int_{-a}^{0} -xf(x)\,\mathrm{d}x + \int_{0}^{a} xf(x)\,\mathrm{d}x = \int_{-a}^{0} -\frac{1}{2a}x\,\mathrm{d}x + \int_{0}^{a} \frac{1}{2a}x\,\mathrm{d}x = \frac{a}{2}$$

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

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

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

$$\overline{x}=\int_0^{2a}xf(x)\,\mathrm{d}x=\frac{1}{2a}\int_0^{2a}x\,\mathrm{d}x=\frac{1}{2a}\frac{x^2}{2}\bigg|_0^{2a}=a$$

$$\overline{x^2}=\int_0^{2a}x^2f(x)\,\mathrm{d}x=\frac{1}{2a}\int_0^{2a}x^2\mathrm{d}x=\frac{1}{2a}\frac{x^3}{3}\bigg|_0^{2a}=\frac{4a^2}{3}$$

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

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

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

$$\overline{x}=\int_{-a}^{+a}xf(x)\,\mathrm{d}x=\int_{-a}^{0}\left(\frac{1}{a^2}x^2+\frac{1}{a}x\right)\mathrm{d}x+\int_0^a\left(-\frac{1}{a^2}x^2+\frac{1}{a}x\right)\mathrm{d}x=0$$

$$\overline{x^2}=\int_{-a}^{+a}x^2f(x)\,\mathrm{d}x=2\int_0^a\left(-\frac{1}{a^2}x^3+\frac{1}{a}x^2\right)\mathrm{d}x=2\left(-\frac{1}{4a^2}x^4+\frac{1}{3a}x^3\right)\bigg|_0^a=\frac{a^2}{6}$$

题目 2.3.2

求速率在区间 $v_p\to 1.01v_p$ 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

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=f(v)\,\mathrm{d}v=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\cdot\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\cdot v^2\,\mathrm{d}v \tag{3}$$

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

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

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

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

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

$$\frac{\mathrm{d}N_u}{N}\approx\frac{4}{\sqrt{\pi}}\cdot\mathrm{e}^{-1}\cdot1^2\cdot0.01\approx0.83\%.$$

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

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

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

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

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 $f(v)\,\mathrm{d}v$ 改写为 $F(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$

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

再将 $F(\varepsilon)$ 对 ε 求导，并令导函数为零

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

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

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

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 v_p 为

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

而最概然速率下的动能 ε_{v_p} 表示为

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

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) $\overline{v_xv^2}$

(4) $\overline{v_x^2v_y}$

(5) $\overline{(v_x+bv_y)^2}$

解答　麦克斯韦速度分布可以表示为

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

任意分量的平均值 $\overline{v_i}$ 表示为

$$\begin{aligned}\overline{v_i}&=\int_{-\infty}^{+\infty}v_if(v_i)\,\mathrm{d}v_i\\&=\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right)v_i\,\mathrm{d}v_i\\&=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right)v_i\,\mathrm{d}v_i\end{aligned}\tag{5}$$

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

$$\overline{v_i}=0 \tag{6}$$

任意分量的平方平均值 $\overline{v_i^2}$ 表示为

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

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

$$\overline{v_i^2}=2\int_0^{+\infty}\exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right)v_i^2\,\mathrm{d}v_i \tag{8}$$

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

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

(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)

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

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

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

令 $u=\dfrac{v_x}{v_p}$

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

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

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

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

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}|p_1-p_2|A.$$

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

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

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 $\mathrm{d}t$ 时间内通过小孔的气体质量为

$$\mathrm{d}m=m\cdot\Delta\Gamma\cdot A\cdot\mathrm{d}t$$

每秒通过小孔的气体质量可以表示为

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

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 $t \to t+\mathrm{d}t$ 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

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

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

$$-\mathrm{d}N_1=\frac{n_1\bar{v}A\mathrm{d}t}{4}-\frac{n_2\bar{v}A\mathrm{d}t}{4}$$

(2) 联立以上两式，可得

$$\mathrm{d}n_1=-\frac{A\bar{v}}{4V}\cdot(2n_1-n_0)\,\mathrm{d}t$$

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

$$\mathrm{d}p_1=-\frac{A\bar{v}}{4V}\cdot(2p_1-p_0)\mathrm{d}t$$

分离变量并积分

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

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 $m_1=3.00\,\mathrm{g}$ 的水蒸气与 $m_2=3.00\,\mathrm{g}$ 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

$$U_\text{m} = \frac{U}{\frac{1}{6}+\frac{3}{2}} = \frac{51}{20}RT$$

而此气体的摩尔定容热容可以表示为

$$C_{V,\text{m}} = \frac{\mathrm{d}U_\text{m}}{\mathrm{d}T} = 21.2\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

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数、转动自由度数和振动自由度数；

(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 $C_{V,\text{m}} = 6\cdot\frac{R}{2} = 3R$.

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 $V_{\text{i,m}}$ 变成终体积 $V_{\text{f,m}}$，试计算这过程中系统对外界所做的功. 物态方程分别为

(1) $p(V_\text{m} - b) = RT$ （R，b 是常量）

(2) $pV_\text{m} = RT\left(1 - \dfrac{B}{V_\text{m}}\right)$ （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

$$p = \frac{RT}{V_\text{m} - b}$$

准静态等温膨胀过程中所做的功为

$$W = \int_{V_{\text{i,m}}}^{V_{\text{f,m}}} p\,\mathrm{d}V_\text{m} = \int_{V_{\text{i,m}}}^{V_{\text{f,m}}} \frac{RT}{V_\text{m} - b}\,\mathrm{d}V_\text{m} = RT\ln\frac{V_{\text{f,m}} - b}{V_{\text{i,m}} - b}$$

(2) 根据题目所给的物态方程，得到压强 p 的表达式为

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

准静态等温膨胀过程中所做的功为

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

题目 4.4.2

已知范德瓦耳斯气体物态方程为

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

其内能为

$$U_{\mathrm{m}} = cT - \frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2} + d,$$

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

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

(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

$$\Delta Q = \Delta U = c(T + \Delta T) - \frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2} + d - \left(cT - \frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2} + d\right) = c\cdot\Delta T.$$

题目 4.4.4

实验数据表明，在 0.1 MPa，300 – 1200 K 范围内铜的摩尔定压热容为 $C_{p,\mathrm{m}} = a + bT$，其中 $a = 2.3\times10^4\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，$b = 5.92\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K}$. 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

$$H_{\mathrm{m}} = \Delta Q_{\mathrm{m}} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T = \int_{T_1}^{T_2}(a + bT)\,\mathrm{d}T = 2.47\times10^7\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

题目 4.4.6

设 1 mol 固体的物态方程可写为

$$V_{\mathrm{m}} = V_{0,\mathrm{m}} + aT + bp,$$

摩尔内能可表示为

$$U_{\mathrm{m}} = cT - apT,$$

其中 $a, b, c, V_{0,\mathrm{m}}$ 均是常量，试求：

(1) 摩尔焓的表达式

(2) 摩尔热容 $C_{p,\mathrm{m}}$ 和 $C_{V,\mathrm{m}}$

解答 (1) 根据焓的定义 $H = U + pV$ 我们有

$$H_\mathrm{m} = U_\mathrm{m} + pV_\mathrm{m} = cT + pV_{0,\mathrm{m}} + bp^2.$$

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

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

对于 1 mol 固体，有

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

则内能可以表示为

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

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

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

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

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

B 部经历等压过程

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

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 $\Delta Q = 334.4\,\mathrm{J}$

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

进一步解得 ΔT，ΔQ_A 和 ΔQ_B

$$\Delta T = 6.70\,\mathrm{K}$$

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

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

(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.

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

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

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 $C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$.

解答 (1) 等温过程中 $\Delta U = 0$，外界对气体做的功为

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

气体对外放热

$$\Delta Q = 7862\,\mathrm{J}$$

(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

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

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

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

气体放热为

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

外界对气体做功

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

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 $C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$

解答 初始状态下氧气的各项参量：

$$\nu = \frac{m}{M} = 0.5\,\mathrm{mol} \qquad p_1 = 1.01\times10^5\,\mathrm{Pa} \qquad T_1 = 273.15\,\mathrm{K} \qquad V_1 = 11.2\,\mathrm{L}$$

(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

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} p_1\,\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R T_1}{V}\,\mathrm{d}V = \nu R T_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$$

解得

$$V_2 = V_1 \exp\left(\frac{Q}{\nu R T_1}\right) = 15.04\,\mathrm{L}$$

(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

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

解得 p_2

$$p_2 = \left(\frac{2Q}{5\nu R T_1} + 1\right)p_1 = 1.13\times10^5\,\mathrm{Pa}$$

(3) 气体吸热后等压膨胀，吸热过程可以表示为

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

而内能变化可以表示为

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

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 $C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$，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

$$p_1V_1^n = p_2V_2^n$$

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

$$p_1V_1 = \nu RT_1 \qquad p_2V_2 = \nu RT_2$$

而理想气体的内能变化可以表示为

$$\Delta U = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = \nu\frac{5R}{2}\left(\frac{p_2V_2}{\nu R} - \frac{p_1V_1}{\nu R}\right) = -62.5\,\mathrm{J}$$

(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

$$Q = \nu C_{n,m}(T_2 - T_1) = \nu\left(\frac{5R}{2} - \frac{R}{1.20-1}\right)\left(\frac{p_2V_2}{\nu R} - \frac{p_1V_1}{\nu R}\right) = 62.5\,\mathrm{J}$$

(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

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

题目 4.5.16

有 28 g 氮气经摩尔热容 $C_{1,\mathrm{m}} = 2R$ 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

$$C_{V,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T = C_{1,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V$$

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

$$\frac{R}{2}\,\mathrm{d}T = -p\,\mathrm{d}V$$

根据物态方程 $pV = \nu RT$ 消去 T，并分离变量

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

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 $C_{n,\mathrm{m}}$

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

于是方程为

$$pV^3 = C$$

(2) 28 g 氮气在标准状态下时

$$\nu = 1\,\mathrm{mol},\qquad p_0 = 1.01\times10^5\,\mathrm{Pa},\qquad V_0 = 22.4\,\mathrm{L},\qquad T_0 = 273.15\,\mathrm{K}$$

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

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

温度变为

$$T_2 = \frac{p_1V_1}{p_2V_2}T_1 = \frac{5463}{320}\,\mathrm{K}$$

氮气的内能改变量 ΔU 为

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

氮气吸收的热量 ΔQ 为

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

系统对外做功 W' 为

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

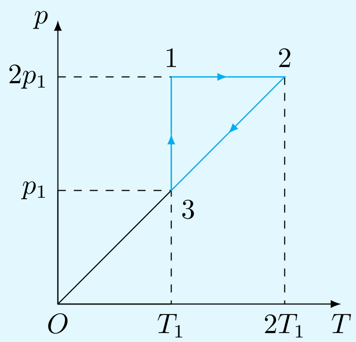
题目 4.6.1

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 $C_{V,\mathrm{m}}$ 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

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

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

得到绝热 $p - V$ 曲线的斜率

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

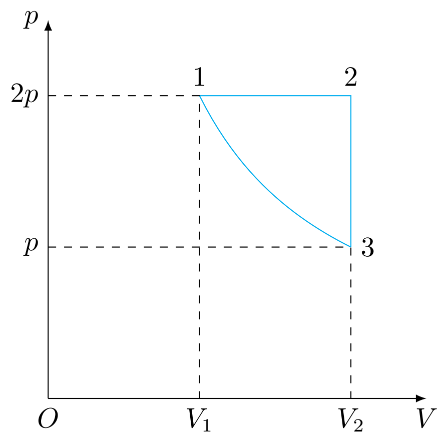
由于等温线与绝热线的斜率之比为 0.714，所以

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

解得

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

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



对于 $1 \to 2$ 的等压过程，有

$$W'_{1\to2} = 2p_1(V_2 - V_1) = R(2T_1 - T_1) = RT_1$$

对于 $2 \to 3$ 的等体过程，有

$$W'_{2\to3} = 0$$

对于 $3 \to 1$ 的等温过程，有

$$W'_{3\to1} = \int_{V_2}^{V_1} p\,\mathrm{d}V = \int_{V_2}^{V_1} \frac{RT_1}{V}\,\mathrm{d}V = RT_1 \ln\frac{V_1}{V_2} = RT_1 \ln\frac{p}{2p} = -RT_1 \ln 2$$

所以循环对外做的总功 W' 为

$$W' = W'_{1\to2} + W'_{2\to3} + W'_{3\to1} = RT_1(1 - \ln 2)$$

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

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

题目 4.6.3

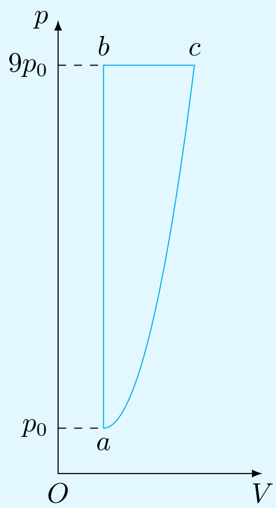
1 mol 单原子理想气体经历如图所示的可逆循环，其中联结 c，a 两点的曲线方程为

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

a 点的温度为 T_0，试以 T_0 和 R 表示：

(1) 在 $a \to b$，$b \to c$，$c \to a$ 过程中传输的热量；

(2) 此循环的效率.



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

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

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

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

对于 $c\to a$ 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

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

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 $\eta_{热}$ 的定义

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

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 $Q_{暖气}$ 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

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

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

4 热力学第二定律与熵

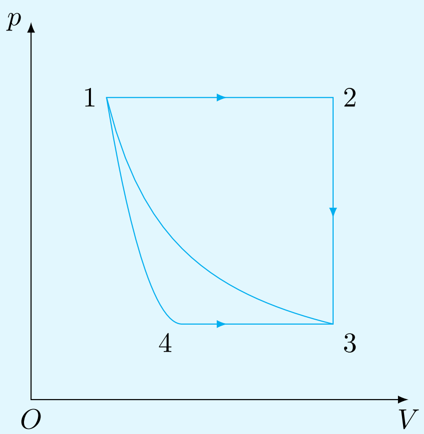
题目 5.3.1

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

(1) 路径 $1 \to 2 \to 3$

(2) 路径 $1 \to 3$

(3) 路径 $1 \to 4 \to 3$



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

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

(2) 路径 $1 \to 3$ 是等温过程，其熵变为

$$S_3 - S_1 = \int_{(1)}^{(3)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = R\ln\frac{V_3}{V_2} = R\ln 2$$

(3) 路径 $1 \to 4$ 是绝热过程，满足

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

而路径 $4 \to 3$ 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 $T_1 = T_3 = 300\,\mathrm{K}$，$\gamma = \dfrac{C_p}{C_V} = \dfrac{7}{5}$

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

综上，路径 $1 \to 4 \to 3$ 过程的熵变可以表示为

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

题目 5.3.3

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

(1) $1\,\mathrm{kg}$，$0°C$ 的水与一个 $373\,\mathrm{K}$ 的大热源相接触，当水的温度到达 $373\,\mathrm{K}$ 时，水的熵改变多少?

(2) 如果先将水与一个 $323\,\mathrm{K}$ 的大热源接触，然后再让它与一个 $373\,\mathrm{K}$ 的大热源接触，求整个系统的熵变.

(3) 说明怎样才可使水从 $273\,\mathrm{K}$ 变到 $373\,\mathrm{K}$ 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

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_3} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = mc_p \int_{T_1}^{T_3} \frac{\mathrm{d}T}{T} = mc_p \ln\frac{T_3}{T_1} = 1304.61\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

(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

$$\Delta S_{\text{水}} = mc_p \ln\frac{T_2}{T_1} + mc_p \ln\frac{T_3}{T_2} = mc_p \ln\frac{T_2 T_3}{T_1 T_2} = 1.30 \times 10^3\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{热源}} = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = \frac{-mc_p(T_2 - T_1)}{T_2} + \frac{-mc_p(T_3 - T_2)}{T_3} = -1207.38\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

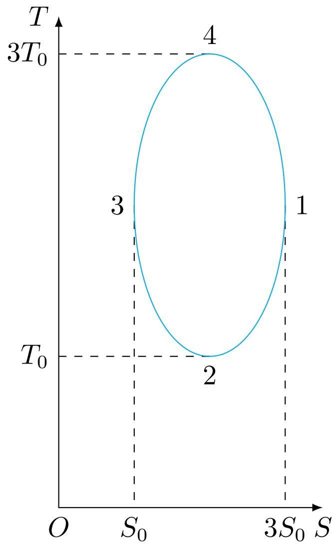
$$\Delta S = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{热源}} \approx 97\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

(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 $S=\pi ab$）

$$W=\pi T_0S_0$$

路径 $3\to4\to1$ 是熵增加的过程，它所吸收的热量 Q 可以表示为曲线 $3\to4\to1$ 所围的面积

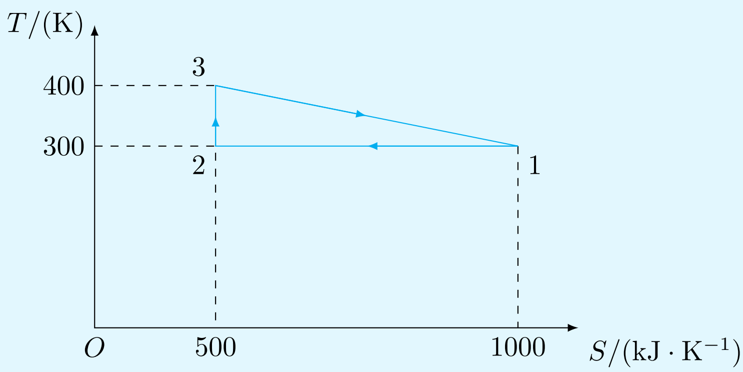
$$Q=\frac{\pi T_0S_0}{2}+2T_0\cdot2S_0=\left(\frac{\pi}{2}+4\right)T_0S_0$$

所以热机的效率 η 可以表示为

$$\eta=\frac{W}{Q}=\frac{\pi T_0S_0}{\left(\frac{\pi}{2}+4\right)T_0S_0}=\frac{2\pi}{\pi+8}$$

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 $300\,\mathrm{K}$，$1\times10^6\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ 的状态等温地变为 $300\,\mathrm{K}$，$5\times10^5\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ 的状态，然后等熵地变为 $400\,\mathrm{K}$，$5\times10^5\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ 的状态，最后按一条直线变回到 $300\,\mathrm{K}$，$1\times10^6\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ 的状态. 试求循环效率及它对外所做的功.



解答 路径 $1 \to 2$ 是等温过程，熵是减小的，释放的热量为

$$Q_{放} = T_1(S_1 - S_2)$$

路径 $2 \to 3$ 是等熵过程，是绝热的，所以

$$Q = 0$$

路径 $3 \to 1$ 过程熵增，它吸收的热量是曲线下的面积

$$Q_{吸} = \int_{S_1}^{S_2} T\,\mathrm{d}S = 1.75 \times 10^8\,\mathrm{J}$$

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

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

所以循环的效率 η 为

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

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

$$mc_pT_1 + mc_pT_2 = 2mc_pT$$

解得

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

混合前后两份液体的熵变分别为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = mc_p \int_{T_1}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T} = mc_p \ln\frac{T}{T_1},$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = mc_p \int_{T_2}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T} = mc_p \ln\frac{T}{T_2},$$

系统总熵变为二者之和

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=mc_p\ln\frac{T^2}{T_1T_2}=mc_p\ln\left[\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_4}\right]$$

考虑到对于互不相等的 $T_1>0$ 和 $T_2>0$ ，有不等式

$$(T_1+T_2)^2>4T_1T_2 \implies \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}>1$$

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

$$\Delta S=k\ln W_2-k\ln W_1=k\ln 2=9.57\times10^{-24}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$