1-2 （原 1.2 题）

试证明任何一种具有两个独立参量 T,p 的物质，其物态方程可由实验测得的体胀系数 α 及等温压缩系数 κ_T，根据下述积分求得：

$$\ln V=\int(\alpha \mathrm{d}T-\kappa_T \mathrm{d}p).$$

如果 $\alpha=\dfrac{1}{T},\kappa_T=\dfrac{1}{p}$，试求物态方程.

解 以 T,p 为自变量，物质的物态方程为

$$V=V(T,p),$$

其全微分为

$$\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p. \tag{1}$$

全式除以 V，有

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T+\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p.$$

根据体胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 的定义，可将上式改写为

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=\alpha \mathrm{d}T-\kappa_T \mathrm{d}p. \tag{2}$$

上式是以 T,p 为自变量的完整微分，沿一任意的积分路线积分，有

$$\ln V=\int(\alpha \mathrm{d}T-\kappa_T \mathrm{d}p). \tag{3}$$

如果实验测得 α 和 κ_T 作为 T、p 的函数，由上式可得物质的物态方程。

若 $\alpha=\dfrac{1}{T},\kappa_T=\dfrac{1}{p}$，式(3)可表示为

$$\ln V=\int\left(\frac{1}{T}\mathrm{d}T-\frac{1}{p}\mathrm{d}p\right). \tag{4}$$

选择图 1-1 所示的积分路线，从(T_0,p_0)积分到(T,p_0)，再积分到(T,p)，相应地，体积由 V_0 最终变到 V，有

$$\ln\frac{V}{V_0}=\ln\frac{T}{T_0}-\ln\frac{p}{p_0},$$

即

$$\frac{pV}{T}=\frac{p_0V_0}{T_0}=C\text{（常量）},$$

或

$$pV=CT. \tag{5}$$

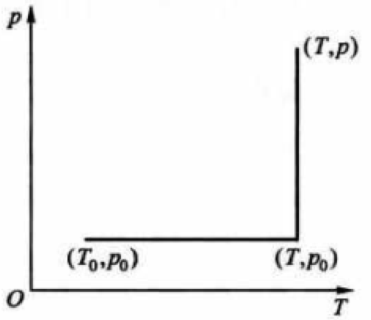

图 1-1

式(5)就是由所给 $\alpha=\dfrac{1}{T},\kappa_T=\dfrac{1}{p}$ 求得的物态方程.

确定常量 C 需要进一步的实验数据.

1-5 （原 1.5 题）

描述金属丝的几何参量是长度 L，力学参量是张力 $\mathscr{T}$，物态方程是

$$f(\mathscr{T}, L, T) = 0.$$

实验通常在 1 atm 下进行，其体积变化可以忽略.

线胀系数定义为

$$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathscr{T}}.$$

等温弹性模量定义为

$$E = \frac{L}{A}\left(\frac{\partial \mathscr{T}}{\partial L}\right)_{T},$$

其中 A 是金属丝的截面积. 一般来说，α 和 E 是 T 的函数，对 $\mathscr{T}$ 仅有微弱的依赖关系，如果温度变化范围不大，可以看作常量. 假设金属丝两端固定，试证明，当温度由 T_1 降至 T_2 时，其张力将增加

$$\Delta \mathscr{T} = -EA\alpha(T_2 - T_1).$$

解 由物态方程

$$f(\mathscr{T}, L, T) = 0 \tag{1}$$

知偏导数间存在以下关系：

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathscr{T}}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{T}}\right)_{L}\left(\frac{\partial \mathscr{T}}{\partial L}\right)_{T} = -1. \tag{2}$$

所以，有

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mathscr{T}}{\partial T}\right)_{L} &= -\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathscr{T}}\left(\frac{\partial \mathscr{T}}{\partial L}\right)_{T} \\ &= -L\alpha \cdot \frac{A}{L}E \\ &= -\alpha AE. \end{aligned}\tag{3}$$

积分得

$$\Delta \mathscr{T} = -EA\alpha(T_2 - T_1). \tag{4}$$

在 $T_2 < T_1$ 的情形下 $\Delta \mathscr{T}$ 是正的. 与 1-4 题类似，上述结果不限于保持金属丝长度不变的准静态冷却过程，只要金属丝的初态和终态是平衡态，两态的张力差

$$\Delta \mathscr{T} = \mathscr{T}(L, T_2) - \mathscr{T}(L, T_1)$$

就满足式(4)，与经历的过程无关.

1-10 （原 1.9 题）

试证明，理想气体在某一过程中的热容 C_n 如果是常量，该过程一定是多方过程. 多方指数 $n=\dfrac{C_n-C_p}{C_n-C_V}$. 假设气体的定压热容和定容热容是常量.

解 根据热力学第一定律，有

$$\mathrm{d}U=đQ+đW. \tag{1}$$

对于准静态过程有

$$đW=-p\mathrm{d}V,$$

对理想气体有

$$\mathrm{d}U=C_V\mathrm{d}T,$$

气体在过程中吸收的热量为

$$đQ=C_n\mathrm{d}T,$$

因此式(1)可表示为

$$(C_n-C_V)\,\mathrm{d}T=p\mathrm{d}V. \tag{2}$$

用理想气体的物态方程 $pV=\nu RT$ 除上式，并注意 $C_p-C_V=\nu R$，可得

$$(C_n-C_V)\frac{\mathrm{d}T}{T}=(C_p-C_V)\frac{\mathrm{d}V}{V}. \tag{3}$$

将理想气体的物态方程全式求微分，有

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}+\frac{\mathrm{d}V}{V}=\frac{\mathrm{d}T}{T}. \tag{4}$$

式(3)与式(4)联立，消去 $\dfrac{\mathrm{d}T}{T}$，有

$$(C_n-C_V)\frac{\mathrm{d}p}{p}+(C_n-C_p)\frac{\mathrm{d}V}{V}=0. \tag{5}$$

令 $n=\dfrac{C_n-C_p}{C_n-C_V}$，可将式(5)表示为

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}+n\frac{\mathrm{d}V}{V}=0. \tag{6}$$

如果 C_p，C_V 和 C_n 都是常量，将上式积分即得

$$pV^n=C\ (\text{常量}). \tag{7}$$

式(7)表明，过程是多方过程.

1-12 （原 1.11 题）

大气温度随高度降低的主要原因是在对流层中不同高度之间的空气不断发生对流．由于气压随高度而降低，空气上升时膨胀，下降时收缩．空气的导热系数很小，膨胀和收缩的过程可以认为是绝热过程．试计算大气温度随高度的变化率$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}$，并给出数值结果．

解 取 z 轴沿竖直方向（向上）．以 $p(z)$ 和 $p(z+\mathrm{d}z)$ 分别表示在竖直高度为 z 和 $z+\mathrm{d}z$ 处的大气压强．二者之差等于两个高度之间由大气重量产生的压强，即

$$p(z)=p(z+\mathrm{d}z)+\rho(z)g\mathrm{d}z, \tag{1}$$

式中 $\rho(z)$ 是高度为 z 处的大气密度，g 是重力加速度．将$p(z+\mathrm{d}z)$ 展开，有

$$p(z+\mathrm{d}z)=p(z)+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}p(z)\mathrm{d}z,$$

代入式(1)，得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}p(z)=-\rho(z)g. \tag{2}$$

式(2)给出由于重力的存在导致的大气压强随高度的变化率．

以 M 表示大气的平均摩尔质量．在高度为 z 处，大气的摩尔体积为$\frac{M}{\rho(z)}$，则物态方程为

$$p(z)\frac{M}{\rho(z)}=RT(z), \tag{3}$$

$T(z)$是竖直高度为 z 处的温度．代入式(2)，消去 $\rho(z)$ 得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}p(z)=-\frac{Mg}{RT(z)}p(z). \tag{4}$$

由式(1.8.6)易得气体在绝热过程中温度随压强的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{T}{p}. \tag{5}$$

温度随高度降低是气压随高度降低导致空气上升绝热膨胀的结果，所以

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}T(z)=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}p(z).$$

将式(4)和式(5)代入，得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}T(z)=-\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{Mg}{R}. \tag{6}$$

大气的 $\gamma=1.41$（大气的主要成分是氮和氧，都是双原子分子），平均摩尔质量为 $M=29\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$，$g=9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}$，代入式(6)得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}T(z)=-10\ \mathrm{K\cdot km^{-1}}. \tag{7}$$

式(7)表明，每升高 1 km，大气温度降低 10 K．这结果是粗略的．由于各种没有考虑的因素（主要是空气上升膨胀时水蒸气凝结放热的影响），实际每升高 1 km，大气温度降低 6 K 左右．

1-15　(原 1.14 题)

试根据热力学第二定律证明两条绝热线不能相交.

解　假设在 $p-V$ 图中两条绝热线交于 C 点,如图 1-2 所示. 设想一等温线与两条绝热线分别交于 A 点和 B 点(因为等温线的斜率小于绝热线的斜率,这样的等温线总是存在的),则在循环过程 $ABCA$ 中,系统在等温过程 AB 中从外界吸取热量 Q,而在循环过程中对外做功 W,其数值等于三条线所围面积(正值). 循环过程完成后,系统回到原来的状态. 根据热力学第一定律,有

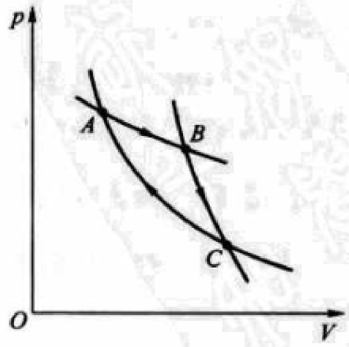

图 1-2

$$W=Q.$$

这样一来,系统在上述循环过程中就从单一热源吸热并将之完全转化为功了,这违背了热力学第二定律的开尔文说法,是不可能的. 因此两条绝热线不可能相交.

1-18　(原 1.16 题)

理想气体分别经等压过程和等体过程,温度由 T_1 升至 T_2. 假设 γ 是常数,试证明前者的熵增加值为后者的 γ 倍.

解　根据式(1.15.8),理想气体的熵函数可表达为

$$S=C_p\ln T-nR\ln p+S_0. \tag{1}$$

在等压过程中温度由 T_1 升到 T_2 时,熵增加值 ΔS_p 为

$$\Delta S_p=C_p\ln\frac{T_2}{T_1}. \tag{2}$$

根据式(1.15.4),理想气体的熵函数也可表达为

$$S=C_V\ln T+nR\ln V+S_0. \tag{3}$$

在等容过程中温度由 T_1 升到 T_2 时,熵增加值 ΔS_V 为

$$\Delta S_V=C_V\ln\frac{T_2}{T_1}. \tag{4}$$

所以

$$\frac{\Delta S_p}{\Delta S_V}=\frac{C_p}{C_V}=\gamma. \tag{5}$$

1-19 （原 1.17 题）

温度为 0 ℃ 的 1 kg 水与温度为 100 ℃ 的恒温热源接触后，水温达到 100 ℃. 试分别求水和热源的熵变以及整个系统的总熵变. 欲使参与过程的整个系统的熵保持不变，应如何使水温从0 ℃升至 100 ℃？已知水的比热容为 4. 18 $\mathrm{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$.

解 0 ℃的水与温度为 100 ℃的恒温热源接触后水温升为 100 ℃，这一过程是一个不可逆过程. 为求水、热源和整个系统的熵变，可以设想一个可逆过程，它使水和热源分别产生原来不可逆过程中的同样变化，通过设想的可逆过程来求不可逆过程前后的熵变.

为求水的熵变，设想有一系列彼此温差为无穷小的热源，其温度分布在 0 ℃与 100 ℃之间. 令水依次从这些热源吸热，使水温由 0 ℃升至 100 ℃. 在这可逆过程中，水的熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S_{水} &= \int_{273}^{373} \frac{mc_p \mathrm{d}T}{T} \\ &= mc_p \ln \frac{373}{273} \\ &= 10^3 \times 4.18 \times \ln \frac{373}{273}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \\ &= 1\ 304.6\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}.\end{aligned} \tag{1}$$

水从 0 ℃升温至 100 ℃所吸收的总热量 Q 为

$$\begin{aligned}Q &= mc_p \Delta T \\ &= 10^3 \times 4.18 \times 100\ \mathrm{J} \\ &= 4.18 \times 10^5\ \mathrm{J}.\end{aligned}$$

由于水的状态变化相同，式(1)所给出的熵变也就是原来不可逆过程中水的熵变.

为求热源的熵变，可令热源向温度为 100 ℃的另一热源放出热量 Q. 在这可逆过程中，热源的熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S_{热源} &= -\frac{4.18 \times 10^5}{373}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \\ &= -1\ 120.6\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}.\end{aligned} \tag{2}$$

由于热源的状态变化相同，式(2)给出的熵变也就是原来的不可逆过程中热源的熵变. 则整个系统的总熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S_{总} &= \Delta S_{水} + \Delta S_{热源} \\ &= 184\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}.\end{aligned} \tag{3}$$

为使水温从 0 ℃升至 100 ℃而参与过程的整个系统的熵保持不变，应令水与温度分布在 0 ℃与 100 ℃之间的一系列热源吸热. 水的熵变 $\Delta \tilde{S}_{水}$ 仍由式(1)给出. 这一系列热源的熵变之和为

$$\Delta \tilde{S}_{热源} = -\int_{273}^{373} \frac{mc_p \mathrm{d}T}{T} = -1\ 304.6\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}. \tag{4}$$

参与过程的整个系统的总熵变为

$$\Delta \tilde{S}_{总} = \Delta \tilde{S}_{水} + \Delta \tilde{S}_{热源} = 0. \tag{5}$$

1-21 （原 1.19 题）

均匀杆的温度一端为 T_1，另一端为 T_2. 试计算达到均匀温度 $\frac{1}{2}(T_1+T_2)$ 后的熵增加值.

解 以 L 表示杆的长度. 杆的初始状态是 $l=0$ 端温度为 T_2，$l=L$ 端温度为 T_1，温度梯度为 $\frac{T_1-T_2}{L}$（设 $T_1>T_2$）. 这是一个非平衡状态. 通过均匀杆中的热传导过程，最终达到具有均匀温度 $\frac{1}{2}(T_1+T_2)$ 的平衡状态. 为求这一过程的熵变，我们将杆分为长度为 $\mathrm{d}l$ 的许多小段，如图 1-3 所示. 位于 l 到 $l+\mathrm{d}l$ 的小段，初温为

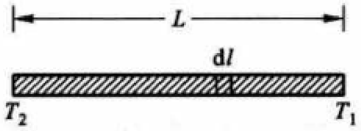

图 1-3

$$T=T_2+\frac{T_1-T_2}{L}l. \tag{1}$$

这小段由初温 T 变到终温 $\frac{1}{2}(T_1+T_2)$ 后的熵增加值为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}S_l&=c_p\mathrm{d}l\int_T^{\frac{T_1+T_2}{2}}\frac{\mathrm{d}T}{T}\\&=c_p\mathrm{d}l\ln\frac{\frac{T_1+T_2}{2}}{T_2+\frac{T_1-T_2}{L}l},\end{aligned} \tag{2}$$

其中 c_p 是均匀杆单位长度的定压热容.

根据熵的可加性，整个均匀杆的熵增加值为

$$\begin{aligned}\Delta S&=\int\mathrm{d}S_l\\&=c_p\int_0^L\left[\ln\frac{T_1+T_2}{2}-\ln\left(T_2+\frac{T_1-T_2}{L}l\right)\right]\mathrm{d}l\\&=c_pL\ln\frac{T_1+T_2}{2}-\frac{c_p}{\frac{T_1-T_2}{L}}\left[\left(T_2+\frac{T_1-T_2}{L}l\right)\ln\left(T_2+\frac{T_1-T_2}{L}l\right)-\left(T_2+\frac{T_1-T_2}{L}l\right)\right]\Bigg|_0^L\\&=c_pL\ln\frac{T_1+T_2}{2}-\frac{c_pL}{T_1-T_2}(T_1\ln T_1-T_2\ln T_2-T_1+T_2)\\&=C_p\left(\ln\frac{T_1+T_2}{2}-\frac{T_1\ln T_1-T_2\ln T_2}{T_1-T_2}+1\right),\end{aligned} \tag{3}$$

式中 $C_p=c_pL$ 是杆的定压热容.