《热学 (第二版)》习题解答

中国科学技术大学　朱睿　解　　答

中国科学技术大学　朱映　部分修正

2018 版 · 说明

祝同学们期末考出好成绩。

中国科学技术大学 朱睿

2018 年 6 月初

2024 版 · 说明

1. 该习题解答对应教材为由 张玉民 编著, 由 科学出版社 出版的《热学 (第二版)》;

2. 感谢 朱睿 与 朱映 两位学长的辛苦撰写, 为了方便同学们的阅读体验, 以及便于本资料的后续保存、补充与完善, 2024 年 7 至 8 月采用 LaTeX 对教材课后题目以及两位学长的解答手稿进行编译排版, 对部分印刷错误、笔误进行更正, 对部分题目进行了补充.

3. 排版过程难免存在疏漏、不足, 欢迎各位指正, 如果您对某些部分排版有更好的建议, 欢迎联系 mars72@mail.ustc.edu.cn.

中国科学技术大学 2023 级 人工智能与数据科学学院 马文宇

2024 年 8 月

更新日志

v1.0　2024.8.10　完成 LaTeX 排版

第 1 章　热学基础知识与温度

1.1　在压强为 1 atm 、温度为 0°C 条件下, 把空气视为分子量为 29 的相同分子组成的气体, 分子的有效直径 $d = 3.7 \times 10^{-10}$ m . 请你估算:

(a) 一个一般房间的空气分子数目;

(b) 单位时间内碰撞单位墙壁面的空气分子数;

(c) 空气分子的平均速率;

(d) 空气分子的碰撞频率;

(e) 空气分子的平均自由程.

解　(a) 设房间体积 $V = 5 \times 8 \times 2 = 80\ \mathrm{m}^3$, 则

$$n = \frac{pVN_A}{RT} = 2.15 \times 10^{27}\ (\text{个})$$

(b)

$$\begin{aligned} n_{\text{碰}} &= \frac{N_A}{6}\left(\frac{3p}{\mu V_0}\right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{6.02 \times 10^{23}}{6} \times \left(\frac{3 \times 1.013 \times 10^5}{29 \times 10^{-3} \times 22.41 \times 10^{-3}}\right)^{\frac{1}{2}} \\ &= 2.170 \times 10^{27}\ \mathrm{m^{-2} \cdot s^{-1}} \end{aligned}$$

(c)

$$\begin{aligned} \overline{v} &= \left(\frac{3V_0 p}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left(\frac{3 \times 22.41 \times 10^{-3} \times 1.013 \times 10^5}{29 \times 10^{-3}}\right)^{\frac{1}{2}} \\ &= 4.846 \times 10^2\ \mathrm{m \cdot s^{-1}} \end{aligned}$$

(d)

$$Z = \sqrt{2}\pi d^2 N_A \left(\frac{3p}{\mu V_0}\right)^{\frac{1}{2}} = 7.918 \times 10^9\ \mathrm{s^{-1}}$$

(e)

$$\overline{\lambda} = \frac{\overline{v}}{Z} = 6.12 \times 10^{-8}\ \mathrm{m}$$

1.2　若气体分子的平均自由程为 $\overline{\lambda}$, N_0 个气体分子中, 自由程大于 x 的分子数为 N , 试证明

$$N = N_0 e^{-x/\overline{\lambda}}$$

解　设走过的路程为 x , 未再次发生碰撞的分子数 $N(x)$. 根据平均自由程的定义, 在统计概念下, 单独路程上发生碰撞的概率为 $\dfrac{1}{\overline{\lambda}}$, 在以后的 $\mathrm{d}x$ 路程中, 继续发生碰撞

$$\mathrm{d}N = N(x+\mathrm{d}x) - N(x) = \frac{\mathrm{d}x \cdot N(x)}{\overline{\lambda}}$$

得

$$\mathrm{d}x = \overline{\lambda}\frac{\mathrm{d}N_0}{N}$$

故

$$N = N_0 e^{-x/\overline{\lambda}}$$

1.3　历史上最早建立的经验温标是华氏温标和摄氏温标, 都是以水银作为测温物质, 水银的体积作为测温参量, 纯水的冰点和沸点作为固定点. 但两种温标对固定点的赋值不同, 华氏温标取冰点为 32°F , 水沸点为 212°F ; 摄氏温标取冰点为 0°C , 水沸点为 100°C . 试推导华氏温标与摄氏温标的换算关系, 计算在什么温度华氏温标和开尔文温标给出相同的温度读数.

解　(1) 换算保持线性关系:

$$t_C = \frac{100-0}{212-32}(t_F - 32) = \frac{5}{9}(t_F - 32)$$

(2)

$$t_F = \frac{9}{5}t_C + 32 = \frac{9}{5}(t_K - 273.15) + 32$$

又因为 $t_F = t_K$, 得 $t = 574.588$ K .

1.4　铂电阻温度计从 0 ~ 630°C , 采用下面定标方程: $R = R_0(1 + at + bt^2)$, 式中 R_0 为温度计在冰点的电阻值. 选取如下三个固定点:

冰点 (0°C)	11.00 Ω
水沸点 (100°C)	13.85 Ω
硫点 (445°C)	25.26 Ω

试确定定标方程中的常数 a , b .

解　由题意得

$$R_1 = R_0(1 + at_1 + bt_1^2)$$

$$R_2 = R_0(1 + at_2 + bt_2^2)$$

$$R_3 = R_0(1 + at_3 + bt_3^2)$$

故

$$\frac{R_2}{R_1} = 1.26 = \frac{1 + 373a + 139129b}{1 + 273a + 75629b}$$
$$\frac{R_3}{R_1} = 2.30 = \frac{1 + 718a + 515524b}{1 + 273a + 75629b}$$

计算得

$$a = 2.501 \times 10^{-3}\ \mathrm{K}^{-1}$$

$$b = 0.9324 \times 10^{-6}\ \mathrm{K}^{-1}$$

1.5　在容积为 V 的容器中, 盛有待测的气体, 其压强为 p_1 , 称得重量为 G_1 . 然后放掉一部分气体, 气体的压强降至 p_2 , 再称得重量为 G_2 . 若放气前后气体的温度为 T 不变, 求该气体的摩尔质量. 若气体的压强为 p , 气体的密度为多大?

解　(1) 根据

$$pV = nRT = \frac{m_{\text{气}}}{m_{\mathrm{mol}}}RT$$
$$m_{\text{前}} = m_{\text{后}} = \frac{G_1 - G_2}{g} = M_{\mathrm{mol}} \cdot \frac{(p_1 - p_2)V}{RT}$$

得

$$M_{\mathrm{mol}} = \frac{(G_1 - G_2)RT}{gV(p_1 - p_2)}$$

(2)

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p(G_1 - G_2)}{gV(p_1 - p_2)}$$

1.6　容积为 $2500\ \mathrm{cm}^3$ 的烧瓶内有 1.0×10^{15} 个氧分子, 有 4.0×10^{15} 个氮分子和 3.3×10^{-7} g 的氩气. 设混合气体的温度为 $150°\mathrm{C}$, 求混合气体的压强.

解　(注意: 本题教材后答案错误)

$$\begin{aligned} p &= \frac{(N_{\mathrm{N_2}} + N_{\mathrm{O_2}} + N_{\mathrm{Ar}})RT}{V \cdot N_A} \\ &= \frac{(10^{15} + 4 \times 10^{15} + 3.3 \times 10^{-7}/39.9 \times 6.02 \times 10^{23}) \times 8.31 \times 423}{2500 \times 10^{-6} \times 6.02 \times 10^{23}} \\ &= 2.33 \times 10^{-2}\ \mathrm{Pa} \end{aligned}$$

1.7　一容积为 11.2 L 的真空系统, 已抽到 1.0×10^{-5} mmHg 的真空度, 为了提高真空度, 把该系统放在 300°C 的烘箱内烘烤, 使器壁释放出被吸附的气体. 设烘烤后真空度变为 1.0×10^{-2} mmHg , 求器壁原来吸附的分子数.

解　由题意得

$$\begin{aligned}\Delta N &= \frac{\Delta p \cdot V}{RT} \\ &= \frac{(10^{-2} - 10^{-5}) \times 1.013 \times 10^5/760 \times 11.2 \times 10^{-3}}{1.28 \times 10^{-23}(300 + 273.15)} \\ &= 1.88 \times 10^{18}\ (\text{个})\end{aligned}$$

1.8　按体积来说, 空气是约由 78% 的氮、21% 的氧、1% 的氩组成的. 已知氧气的分子量为 32.0 , 氮气的分子量为 28.0 , 氩气的分子量为 39.9 . 求在标准状态下空气的密度是多少?

解　取 1 mol 空气, 内含 78% N_2 , 21% O_2 和 1% Ar , 则

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{m}{V} \\ &= \frac{(0.78 \times 28 + 0.21 \times 32 + 0.01 \times 39.9) \times 10^{-3}}{22.4 \times 10^{-3}} \\ &= 1.29\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}\end{aligned}$$

1.9　容器 A 的容积为 $V_A = 250\ \text{cm}^3$, 里面贮有空气, 压强为 $p_A = 400$ mmHg , 温度为 $t_A = 100$°C . 容器 B 的容积为 $V_B = 400\ \text{cm}^3$, 里面空气的压强为 $p_B = 150$ mmHg , 温度为 $t_B = -20$°C . A , B 之间由带活塞的细管相连. 问当连通 A , B 之间的活塞打开后, 两容器中的稳定压强 p 为多大?

解　设温度为 T (平衡) , 因为系统不对外做功, 故两部分气体传递能量

$$n_A(t_A - T) = n_B(T - t_B)$$

得

$$T = \frac{n_A t_A + n_B t_B}{n_A + n_B}$$

又对理想气体有

$$p_A V_A = n_A R t_A$$

$$p_B V_B = n_B R t_B$$

$$p(V_A+V_B)=(n_A+n_B)RT$$

得

$$p=\frac{p_AV_A+p_BV_B}{V_A+V_B}=246.154\ \mathrm{mmHg}$$

1.10　一定质量的理想气体, 压强为 p_1 , 温度为 T_1 , 与同体积的压强为 p_2 , 温度为 T_2 的同种理想气体相混合, 已知混合后气体的体积为原来体积之和, 在混合过程中, 与外界未发生能量交换, 气体的比热可视为常数, 求混合后气体的温度与压强.

解　对理想气体有

$$p\cdot 2V=(n_1+n_2)RT$$

$$p_1V=n_1RT$$

$$p_2V=n_2RT$$

系统能量守恒且比热容一样，即

$$n_1C_Vt_1+n_2C_Vt_2=(n_1+n_2)C_VT$$

得

$$p=\frac{1}{2}(p_1+p_2)$$

$$T=(p_1+p_2)\frac{T_1T_2}{p_1T_2+p_2T_1}$$

1.11　假设某物质的体膨胀系数和压缩系数分别为

$$\alpha=\frac{3aT^2}{V}\quad 和\quad \beta=\frac{b}{V}$$

这里 a , b 为常数, 求该物质的状态方程.

解　取小量 ΔT , ΔV , 则有

$$V=V_0+\Delta V$$

$$T=T_0+\Delta T$$

$$V=V_0(\alpha(T-T_0)-\beta(p-p_0))+V_0$$

故

$$\begin{aligned} V - V_0 &= \frac{3a(T_0+\Delta T)^3}{V_0-\Delta V} V_0 \Delta T - b\frac{V_0}{V}(p-p_0) \\ &\approx 3a(T_0+\Delta T)^3 \Delta T - b(p-p_0) \quad (1) \\ &\approx \frac{3}{4}a[(T_0+\Delta T)^4 - T_0^4] - b(p-p_0) \\ &= \frac{3}{4}a(T^4 - T_0^4) - b(p-p_0) \end{aligned}$$

(注意: (1) 式处以 T 为自变量的话, ΔV 和 ΔT 的阶数是不一样的, 故不可作同阶小量处理)

1.12　将某液体从 0°C 加温到 100°C , 压强增加 2 atm , 体积不变, 若该液体的等温压缩系数是 $4.5\times 10^{-5}\ \mathrm{atm}^{-1}$, 求体膨胀系数. 假设压缩系数和体膨胀系数都是常数.

解　由题意得

$$\Delta V = 0 = V_0(\alpha \cdot 100\ \mathrm{K} - \beta \cdot 2 \times 1.013 \times 10^5\ \mathrm{Pa})$$

得

$$\alpha = 9.0 \times 10^{-7}\ \mathrm{K}^{-1}$$

1.13　在 278 K , 2.0 atm 下, 水银的密度为 $13.60\ \mathrm{g/cm}^3$, 体膨胀系数为 $1.8\times 10^{-4}\ \mathrm{K}^{-1}$, 等温压缩系数为 $3.87\times 10^{-6}\ \mathrm{atm}^{-1}$. 将水银加压并冷却到 270 K , 使密度变为 $13.65\ \mathrm{g/cm}^3$. 问这时的压强为多大?

解　由题意得

$$\mathrm{d}V = \alpha V \mathrm{d}T - \beta V \mathrm{d}p$$

即

$$\frac{\mathrm{d}V}{V} = \alpha \mathrm{d}T - \beta \mathrm{d}p$$

积分得

$$\ln\frac{V_2}{V_1} = \alpha(T_2 - T_1) - \beta(p_2 - p_1)$$

又因为

$$p_2 V_2 = p_1 V_1$$

得

$$p_2 = p_1 + \frac{\alpha(T_2-T_1) + \ln(p_2/p_1)}{\beta} = 578\ \mathrm{atm}$$

(注意: 以上解答有误! 请按书上公式计算! $\dfrac{\mathrm{d}V}{V} = \alpha\mathrm{d}T - \beta\mathrm{d}p$)

第 2 章　热力学第一定律及其应用

2.1　理想气体初态压强 $p_i = 1.010^5$ Pa , 温度 $T_i = 300$ K , 体积 $V_i = 1.0$ m^3 , 求下列过程所做的功:

(a) 等压膨胀到体积 $V_f = 2.0$ m^3 ;

(b) 等温膨胀到体积 $V_f = 2.0$ m^3 ;

(c) 等容加压到 $p_f = 3.0\times10^5$ Pa.

解　(a)

$$W = p_i(V_f - V_i) = 10^5 \text{ J}$$

(b)

$$W = p_i V_i \ln\frac{V_f}{V_i} = 6.93\times10^4 \text{ J}$$

(c)

$$W = 0 \text{ J}$$

2.2　0.25 mol 的理想气体, 初态体积 $V_i = 5.0$ L , 维持在恒定温度 $T = 20$℃ , 如果外界对气体做功 4500 J , 求终态体积 V_f .

解

$$\begin{aligned} V_f &= V_i e^{-\frac{\Delta W}{nRT}} \\ &= 5.0\times\exp\left(-\frac{4500}{0.25\times293.15\times8.31}\right) \\ &= 3.090\times10^{-3} \text{ L} \end{aligned}$$

2.3　某种气体遵守如下状态方程: $p(V-b) = RT$, 式中 R 为气体普适常数, 而且对于所有的 V , 都有 $0<b<V$. 对于 1 mol 该种气体, 试推导出由初态体积 V_i 准静态等温膨胀到终态体积 V_f 时外界对系统所做功的表达式, 与理想气体相比, 外界对系统做的功是多了还是少了?

解　外界对系统做功

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -p\mathrm{d}V = -\int_{V_i}^{V_f}\frac{RT}{V-b}\mathrm{d}V = RT\ln\frac{V_i-b}{V_f-b}$$

对理想气体

$$W_{理} = RT\ln\frac{V_i}{V_f}$$

因为

$$V_f > V_i \gg b$$

故

$$\frac{V_i}{V_f} > \frac{V_i - b}{V_f - b}$$

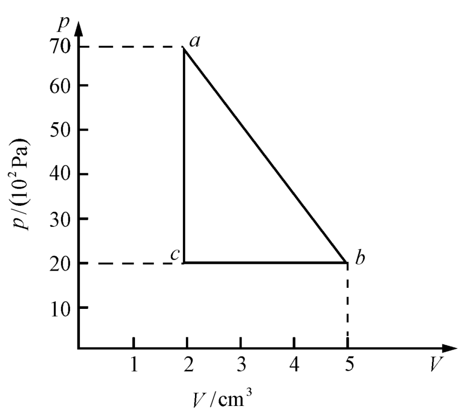
所以做功多了.

2.4　试计算 1 mol 范德瓦耳斯气体从体积 V_i 等温膨胀到 V_f 外界对系统所做的功.

解　外界对系统做功

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_i}^{V_f} (-p)\mathrm{d}V \\ &= -\int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)\mathrm{d}V \\ &= RT\ln\frac{V_i - b}{V_f - b} + a\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right) \end{aligned}$$

2.5　$p-V$ 系统在一准静态过程中其 $p-V$ 的关系如下图所示. 试计算在 ab, bc, ca 过程中以及循环过程 $abca$ 中外界对系统所做的功.



解　已知 $W = \int -p\mathrm{d}V$, 由图 , 用面积法

$$\begin{aligned} W &= -S_{abc} \\ &= -\frac{1}{2} \times 50 \times 10^2 \times 3 \times 10^{-6} \\ &= -7.5 \times 10^{-3}\ \mathrm{J} \end{aligned}$$

2.6　气体在准静态绝热过程中, 任意时刻的压强由方程 $pV^\gamma = C$ 给出, 式中 γ 和 C 均为常数, 试证明由状态 (p_i, V_i) 绝热膨胀到 (p_f, V_f) 外界做功为

$$W = -\frac{1}{\gamma-1}(p_iV_i - p_fV_f)$$

解

$$\begin{aligned}
W &= \int_{V_i}^{V_f}(-p)\mathrm{d}V \\
&= -p_iV_i^\gamma\int_{V_i}^{V_f}\frac{\mathrm{d}V}{V^\gamma} \\
&= -p_iV_i^\gamma\frac{V_i^{-(\gamma-1)} - V_f^{-(\gamma-1)}}{\gamma-1} \\
&= \frac{p_iV_i^\gamma V_f^{-(\gamma-1)} - p_iV_i}{\gamma-1} \\
&= \frac{p_fV_f - p_iV_i}{\gamma-1}
\end{aligned}$$

2.7　使 0.1 kg 金属上的压强准静态等温地从 0 Pa 增加到 10^7 Pa , 假设密度和等温压缩系数均为常数, 分别是 10^4 kg/m^3 和 6.75×10^{-12} Pa^{-1} , 试计算对金属做的功.

解　已知

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

即

$$\mathrm{d}V = -\beta V\mathrm{d}p$$

又 $m = \rho V$, 故

$$\begin{aligned}
W &= -\int_0^{V_{p_f}} p\mathrm{d}V \\
&= \frac{\beta m}{\rho}\int_0^{p_f} p\mathrm{d}p \\
&= \frac{\beta m p_f^2}{2\rho} \\
&= \frac{6.75\times10^{-12}\times0.1\times(10^7)^2}{2\times10^4} \\
&= 3.375\times10^{-3}\ \mathrm{J}
\end{aligned}$$

2.8　在 0°C 和 1 atm 下, 空气的密度为 1.29 kg/m^3 , $c_p = 9.96310^2$ J/(kg·K), $\gamma = \dfrac{c_p}{c_V} = 1.41$, 今有 27 m^3 的空气, 分别进行下述过程, 试求所需的热量.

(a) 若空气体积不变, 将它由 0°C 加热至 20°C ;

(b) 若空气的压强不变, 将它由 0°C 加热至 20°C ;

(c) 若容器有裂缝, 外界压强为 1 atm, 使空气由 0°C 缓慢加热至 20°C .

解　由题意得 $m_{气} = \rho_{气} V = 1.29 \times 27 = 34.83$ kg .

(a)

$$\begin{aligned} Q &= m_{气} c_V \Delta T \\ &= m_{气} \frac{c_p}{\gamma} \Delta T \\ &= 34.83 \times 9.963 \times 10^2 / 1.41 \times 20 \\ &= 4.92 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

(b)

$$\begin{aligned} \Delta Q &= m_{气} c_p \Delta T \\ &= 34.83 \times 9.963 \times 10^2 \times 20 \\ &= 6.94 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

(c) 设容器中气体质量为 m , 温度为 T , 由

$$mT = \frac{pV\mu_{气}}{R} = m_0 T_0$$

$$đQ = c_p m_{(T)} \mathrm{d}T = c_p \frac{m_0 T_0}{T} \mathrm{d}T$$

得

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \int đQ \\ &= \int_{T_i}^{T_f} c_p \frac{m_0 T_0}{T} \mathrm{d}T \\ &= 9.963 \times 10^2 \times 34.83 \times 273.15 \times \ln \frac{293.15}{273.15} \\ &= 6.968 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

2.9　固体的低温比热容由德拜 (Debye) 定律给出:

$$c = A\left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

式中 A 为常数, T_D 是德拜温度. 如果某固体的 $A = 1.94$ kJ/(mol·K) , $T_D = 300$ K , 计算 500 mol 该固体在等容条件下从 1 K 加热到 5 K , 需要吸收多少热量?

解　由题意得

$$đQ = nc\mathrm{d}T = \frac{nA}{T_D^3}T^3\mathrm{d}T$$

故

$$\begin{aligned} Q &= \int_{T_1}^{T_2} đQ \\ &= \frac{nA}{4T_D^3}(T_2^4 - T_1^4) \\ &= \frac{500\times 1.94\times 10^3}{4\times 300^2}(5^4 - 1^4) \\ &= 5.604\ \mathrm{J} \end{aligned}$$

2.10　将质量为 1 kg 的铜加热到 100°C 后放入初始温度为 20°C 的 5 kg 水中, 达到热平衡时水的终温为 22.3°C , 求铜的比热容.

解　由题意

$$m_{铜}c_{铜}\Delta T_{铜} = m_{水}c_{水}\Delta T_{水}$$

得

$$c_{铜} = \frac{4.184\times 10^3\times 5\times 2.3}{1\times 17.7} = 619.254\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$$

2.11　一个装有阀门的真空小盒置于大气中, 打开阀门时, 气体便冲入盒内. 由于过程进行得很快, 可看作是绝热过程. 当盒内气体刚达到大气压强 p_0 时, 盒内气体的内能为 u , 设这些气体在大气中的体积为 V_0 , 内能为 u_0 , 试证明: $u - u_0 = p_0V_0$.

(提示: 这是个开放系统问题, 要考虑气体冲入盒内的过程中大气对进入盒内的气体所做的功.)

解　在绝热的假设下, 外界大气压将这些气体压入盒中, 本身有一个绝热压缩的过程. 将这些气体作为一个整体, 原来占有盒体积为 V_0 , 全部压缩进去后只剩盒体积, 这里因为是开放系统, 外界对其做功, 则由热力学第一定律

$$u - u_0 = W_{外} = p_0V_0$$

(注意: 这里刚好达到大气压强时, 并不是热力学平衡态, 因为盒内外温度 (内能) 与浓度不同, 还会有对流. 只是因为大气压非常大, 而内外浓度差也非常大, 所以压入的过程极快, 可以做绝热处理.)

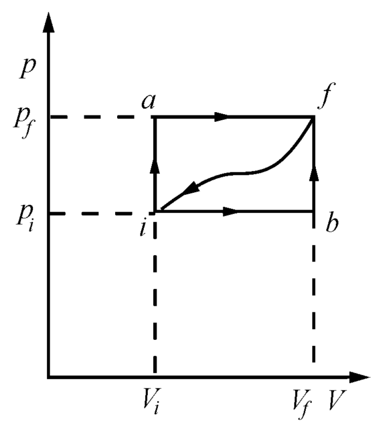
2.12　当系统沿图中 iaf 路径从状态 i 变到状态 f , 系统吸热 50 J , 对外做功 20 J .

(a) 如果系统沿 ibf 路径从 i 态到 f 态, 对外做功 5 J , 系统吸收多少热量?

(b) 如果系统沿图中曲线从 f 态回到 i 态, 对系统做功 10 J , 系统是吸热还是放热? 其量值为多少?

(c) $U_i = 5$ J , $U_b = 20$ J , 求在过程 ib 中吸收的热量.

(注意: 教材上题目印刷错误, (c) 中 $U_f = 20$ J 改为 $U_b = 20$ J)



解　(a)

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W = (50 - 20) + 5 = 35 \text{ J}$$

(b)

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W = (20 - 50) - 10 = -40 \text{ J}$$

故放热, 放出 40 J 热量.

(c) ibf 中, 对外做功 5 J (由 (a) 知) , 这 5 J 都在 ib 过程中输出, 对 ib 则

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W = (20 - 5) + 5 = 20 \text{ J}$$

2.13　固体物态方程为 $V = V_0 - Ap + BT$, 内能为 $U = CT - BpT + \frac{1}{2}Ap^2$, 其中 A , B , C 及 V_0 都是常数, 试求其定压热容量 C_p , 定容热容量 C_V 及 $(C_p - C_V)$.

解　(1)

$$
\begin{aligned}
U &= U(V,T) \\
&= CT - BT\frac{V_0 - V + BT}{A} + \frac{A}{2}\left(\frac{V_0 - V + BT}{A}\right)^2 \\
&= -\frac{B^2T^2}{2A} + CT + \frac{(V_0 - V)^2}{2A}
\end{aligned}
$$

得

$$
C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C - \frac{B^2T}{A}
$$

(2)

$$
\begin{aligned}
H &= H(p,T) \\
&= U + pV \\
&= CT - BpT + \frac{A}{2}p^2 + p(V_0 - Ap + BT) \\
&= CT + pV_0 - \frac{A}{2}p^2
\end{aligned}
$$

得

$$
C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C
$$

(3)

$$
C_p - C_V = \frac{B^2T}{A}
$$

2.14　把 $p-V$ 系统的内能 U 看作是 T 和 p 的函数, 导出下列方程:

(a) $đQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\mathrm{d}p$

(b) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - pV\alpha$

(c) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = pV\beta - (C_p - C_V)\frac{\beta}{\alpha}$

解　(a)

$$
\begin{aligned}
đQ &= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \\
&= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T\right] + p\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T\right] \\
&= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\mathrm{d}p
\end{aligned}
$$

(b)

$$
\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p
$$

$$
C_p = \left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p
$$

得

$$
\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - pV\alpha
$$

(c) 方法 1：

$$
\begin{aligned}
đQ &= đU + p\mathrm{d}V \\
&= đH - V\mathrm{d}p \\
&= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p - V\mathrm{d}p \\
&= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + V\mathrm{d}p - V\mathrm{d}p \\
&= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\mathrm{d}p \\
&= C_p\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\mathrm{d}p
\end{aligned}
$$

同时除以 $\mathrm{d}p$，得

$$
\frac{đQ}{\mathrm{d}p} = C_p\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]
$$

固定 V，取偏导

$$
\left(\frac{đQ}{\mathrm{d}p}\right)_V = C_p\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]
$$

又

$$
\left(\frac{đQ}{\mathrm{d}p}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V
$$

得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T &= (C_V - C_p)\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\ &= (C_V - C_p)\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + pV\beta\end{aligned}$$

又

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{\beta}{\alpha}$$

(注意: $\frac{\partial a}{\partial b}\cdot\frac{\partial b}{\partial c}\cdot\frac{\partial c}{\partial a} = -1 \ \Rightarrow\ \frac{\partial T}{\partial p} = -1\times\frac{\partial V}{\partial p}\cdot\frac{\partial T}{\partial V}$)
得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = pV\beta - (C_p - C_V)\frac{\beta}{\alpha}$$

方法 2 : 这题用 3.2 的 (3.2.5) (3.2.7) 结论做最方便, 根据

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

有

$$\begin{aligned}\mathrm{d}Q &= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + p\mathrm{d}V \\ &= C_V\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V\end{aligned}$$

在等压过程中利用上式, 得

$$\begin{aligned}\mathrm{d}Q &= C_p\mathrm{d}T \\ &= C_V\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \\ &= C_V\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p\right]\end{aligned}$$

其中 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p = 0$, 故同时除以 $\mathrm{d}T$, 有

$$C_p = C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

又由

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

可得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\ &= [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p](-V\beta) \\ &= pV\beta - V\beta T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ &= pV\beta - V\beta\frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \\ &= pV\beta - V\beta\frac{C_p - C_V}{\alpha V} \\ &= pV\beta - (C_p - C_V)\frac{\beta}{\alpha}\end{aligned}$$

2.15　把 $p-V$ 系统的内能 U 看作是 p 和 V 的函数, 试导出下列方程:

(a) $đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right]\mathrm{d}V$

(b) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V\beta}{\alpha}$

(c) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \frac{C_p}{V\alpha} - p$

(注意: 教材上题目印刷错误, (a) 中 $\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_p$ 应改为 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p$)

解　(a)

$$\begin{aligned}đQ &= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + p\mathrm{d}V \\ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right]\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p\end{aligned}$$

(b)

$$\begin{aligned}
C_V &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \\
&= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\
&= \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\
&= -\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\
&= \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \\
&= \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \frac{\alpha}{\beta}
\end{aligned}$$

即

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V \beta}{\alpha}$$

(c)

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p &= \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \\
&= \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} - p \\
&= \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} - p \\
&= \frac{C_p}{V\alpha} - p
\end{aligned}$$

2.16　设有 1 mol 气体遵守状态方程

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

式中 v 为摩尔体积, 气体的摩尔内能由 $u = cT - \dfrac{a}{v}$ 给出, 式中 a , b , c , R 都是常数, 试求摩尔热容量 $C_{V,m}$ 和 $C_{p,m}$.

解

$$C_{V,\mathrm{mol}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C$$

$$
\begin{aligned}
C_{p,\mathrm{mol}} &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \\
&= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\
&= C + \frac{a}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\
&= C + \frac{p+\frac{a}{V^2}}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} \\
&= C + \frac{R\left(p+\frac{a}{V^2}\right)}{p-\frac{a}{V^2}+\frac{2ab}{V^3}} \\
&= C + \frac{R\left(p+\frac{a}{V^2}\right)}{\left(p+\frac{a}{V^2}\right)-\frac{2a(V-b)}{V^3}} \\
&= C + \frac{R^2T}{RT-\frac{2a(V-b)}{V^3}}
\end{aligned}
$$

2.17　已知冰在 0°C 及 1 atm 时的熔解热为 $3.338{\times}10^5$ J/kg , 水在 100°C 及 1 atm 时的汽化热为 $2.257{\times}10^6$ J/kg , 此时水和水蒸气的比容分别为 $1.043{\times}10^{-3}$ m^3/kg 和 1.673 m^3/kg . 水在 0～100°C 之间的平均比热容为 $4.184{\times}10^3$ J/(kg·K) . 忽略 0°C 时冰与水的比容差. 今在 1 atm 下将 1 mol 0°C 的冰变为 100°C 的水蒸气, 试计算其 ΔU 和 ΔH .

解　由题意, 不考虑熔解时的体积变化, 即做功内能变化对应熔解、加热、汽化所吸收的热量, 减去体积膨胀做功, 注意, 汽化热是在等压条件下测量的, 而非等容.

1 mol 水重

$$m = 6.02\times10^{23}\times18\times1.66\times10^{-27} = 17.988\times10^{-3}\ \mathrm{kg}$$

$$
\begin{aligned}
\Delta H &= m(L_{熔}+c\Delta T+L_{汽}) \\
&= 17.988\times10^{-3}\times(3.338\times10^5+100\times4.184\times10^3+2.257\times10^6) \\
&= 54.129\ \mathrm{kJ}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta U &= \Delta H - p\Delta V \\
&= \Delta H - pm(c_2-c_1) \\
&= 54.129\times10^3 - 101325\times17.988\times10^{-3}\times(1.673-1.043\times10^{-3}) \\
&= 51.078\ \mathrm{kJ}
\end{aligned}
$$

2.18　1 mol 单原子分子理想气体, $C_{V,m}=\frac{3}{2}R$, 计算在下列条件下, 从初始温度 T_i , 体积 V_i 膨胀到 $2V_i$ 的过程中, 对外做的功及吸收的热量.

(a) 在等温条件下;

(b) 在等压条件下.

解　(a)

$$W=nRT_i\ln\frac{2V_i}{V_i}=RT_i\ln 2$$
$$\Delta Q=W=RT_i\ln 2$$

(b)

$$W=p(2V_i-V_i)=\frac{nRT_i}{V_i}(2V_i-V_i)=RT_i$$
$$Q=C_pn\Delta T=\frac{5}{2}R\cdot 1\cdot(\frac{2V_i}{V_i}T_i-T_i)=\frac{5}{2}RT_i$$

2.19　1 mol 室温下的双原子分子理想气体 (其 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$) , 在等压膨胀及等温膨胀情况下, 分别计算出系统对外所做的功与从外界吸收的热量之比.

解　等压膨胀

$$\left(\frac{\Delta W}{\Delta Q}\right)_p=1-\left(\frac{\Delta U}{\Delta Q}\right)_p=1-\frac{C_V\Delta T}{C_p\Delta T}=1-\frac{C_V}{C_p}=\frac{2}{7}$$

等温膨胀, 内能不变, 则做功与吸热相当

$$\left(\frac{\Delta W}{\Delta Q}\right)_T=1$$

2.20　已知氮的定容摩尔热容 $C_{V,m}=5\ \mathrm{cal/(mol\cdot K)}$, $R=2\ \mathrm{cal/(mol\cdot K)}$, 将 1 kg 氮在等压下从 $-20°\mathrm{C}$ 加温至 $100°\mathrm{C}$, 求

(a) 需要吸收多少热量?

(b) 氮的内能增加了多少?

(c) 对外做多少功?

(d) 如果是等容加温, 则需要多少热量?

解　(a)

$$C_{p,m}=C_{V,m}+R=7\ \mathrm{cal\cdot mol\cdot K^{-1}}$$
$$Q=\frac{m}{\mu}C_{p,m}\Delta T=\frac{1\times 10^3}{28}\times 7\times 120=3\times 10^4\ \mathrm{cal}$$

(b)

$$\Delta U = \nu C_V \Delta T = \frac{1000}{28} \times 5 \times 120 = 2.14 \times 10^4 \text{ cal}$$

(c)

$$W = Q - \Delta U = 8.6 \times 10^3 \text{ cal}$$

(d)

$$Q = \nu C_V \Delta T = 2.14 \times 10^4 \text{ cal}$$

2.21　已知理想气体的体积 V 和压强 p 按 $V = a/\sqrt{p}$ 的规律变化, a 为常数, 试证明在此过程中其比热容为 $(C_V - R)/\mu$.

解　由题意得

$$pV^2 = a^2$$

则该过程为一个 $n = 2$ 的多方过程, 则根据

$$C_n = \frac{nC_V - C_p}{n - 1}$$

有

$$C_2 = 2C_V - C_p = C_V - R$$

故比热容为

$$C' = \frac{C_n}{\mu} = \frac{C_V - R}{\mu}$$

2.22　设有 1 mol 的范德瓦耳斯气体, 证明其准静态绝热过程方程为 $T(V-b)^{R/C_{V,m}} =$ 常数 . 设气体的定容摩尔热容量 $C_{V,m}$ 为常数.

解

$$\begin{aligned}
đQ &= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \\
&= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \mathrm{d}V \\
&= C_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \mathrm{d}V \\
&= C_V \mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V
\end{aligned}$$

根据

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

得对范氏气体有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

而绝热过程有

$$đQ = 0$$

即

$$C_V \mathrm{d}T + RT\frac{\mathrm{d}V}{V-b} = 0$$

即

$$C_V\frac{\mathrm{d}T}{T} + R\frac{\mathrm{d}V}{V-b} = 0$$

积分得

$$T^{C_V}(V-b)^R = 常数$$

即

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_V}} = 常数$$

2.23　某气体服从状态方程 $p(V-b) = RT$ ，内能 $U = C_V T + u_0$ ，C_V 和 u_0 为常数. 求出准静态绝热过程中所满足的过程方程.

解

$$\begin{aligned}
&đQ = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = 0 = C_V\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V = C_V\frac{p\mathrm{d}V + (V-b)\mathrm{d}p}{R} + p\mathrm{d}V\\
&\Rightarrow \left(\frac{C_V}{R}+1\right)\frac{\mathrm{d}V}{V-b} + \frac{C_V}{R}\cdot\frac{\mathrm{d}p}{p} = 0\\
&\Rightarrow \left(1+\frac{R}{C_V}\right)\frac{\mathrm{d}V}{V-b} + \frac{\mathrm{d}p}{p} = 0\\
&\Rightarrow p(V-b)^{\left(1+\frac{R}{C_V}\right)} = 常数
\end{aligned}$$

2.24　在定压热容 C_p 和定容热容 C_V 是常数的条件下, 若理想气体在某一准静态过程中的热容 C 也是常数, 那么这个过程的过程方程是: $pV^{(C_p-C)/(C_V-C)} = pV^n$ = 常数, 其中 $n = \dfrac{C_p - C}{C_V - C}$.
(注意: 教材上题目印刷错误, C_γ 应改为 C_V)

解　根据

$$C = \frac{đQ}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = \frac{C_V\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = C_V + \frac{p\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}$$

$$\mathrm{d}T = \frac{\mathrm{d}(pV)}{nR} = \frac{p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p}{C_p - C_V}$$

得

$$(C - C_V)\mathrm{d}T = \frac{C - C_V}{C_p - C_V}(p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p) = p\mathrm{d}V$$

即

$$\frac{C - C_p}{C - C_V} \cdot \frac{\mathrm{d}V}{V} + \frac{\mathrm{d}p}{p} = 0$$

即

$$\frac{C - C_p}{C - C_V} \cdot \frac{\mathrm{d}V}{V} + \frac{\mathrm{d}p}{p} = 0$$

即

$$pV^{\frac{C_p - C}{C_V - C}} = 常数$$

2.25　一卧式绝热汽缸有一无摩擦、不导热的活塞, 活塞两侧各有 54 L 处于 1 atm 和 273 K 的惰性单原子理想气体, 在左端对气体缓慢加热, 直到活塞把右侧气体压缩到 7.59 atm , 求

(a) 对右侧气体做的功是多少?

(b) 右侧气体的终态温度是多少?

(c) 左侧气体的终态温度是多少?

(d) 传给左侧气体的热量是多少?

解　(a) 绝热下

$$p_0V_0^\gamma = p_1V_1^\gamma$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{R + \frac{3}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

$$\begin{aligned} W &= \frac{p_0V_0}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1)\right] \\ &= \frac{1.013 \times 10^5 \times 54 \times 10^{-3}}{\frac{2}{3}} \times (7.59^{\frac{2}{5}} - 1) \\ &= 10.257\ \mathrm{kJ} \end{aligned}$$

(b)

$$\begin{aligned}
T_{终} &= T_0 \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \\
&= 7.59^{\frac{2}{5}} \times 273.15 \\
&= 614\ \mathrm{K}
\end{aligned}$$

(c)

$$\begin{aligned}
T_{终} &= T_0 \frac{p_{终} V_{终}}{p_0 V_0} \\
&= T_0 \frac{p_{终}}{p_0 V_0} [2V_0 - \left(\frac{p_0}{p_{终}}\right)^{\frac{1}{\gamma}} V_0] \\
&= 273.15 \times 759 \times (2 - 7.59^{-\frac{3}{5}}) \\
&= 3.532 \times 10^3\ \mathrm{K}
\end{aligned}$$

(d)

$$\begin{aligned}
Q_{传} &= \Delta U_{总} \\
&= \frac{3}{2} R \Delta T_1 n + \frac{3}{2} R \Delta T_2 n \\
&= \frac{3 p_0 V_0}{2 R T_0} (T_{终1} + T_{终2} - 2T_0) \\
&= \frac{3 \times 1.013 \times 10^5 \times 54 \times 10^{-3}}{2 \times 273.15} (614.1 + 3530 - 273.15 \times 2) \\
&= 108.144\ \mathrm{kJ}
\end{aligned}$$

2.26　把质量为 10 g 的钢球放在一横截面积为 1 cm^2 的管中, 该管与容积为 5 L 的空气瓶相连, 空气的压强是 760 mmHg .

(a) 问球将以什么周期振动?

(b) 若起初把球固定在使气体压强正好为大气压强的位置, 然后将球下落, 问球在开始上升前, 将下落多远?

解　(注意: 本题教材后答案有误)

(a)

$$
\begin{aligned}
T &= 2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma p A^2}} \\
&= 2\pi\sqrt{\frac{0.01\times 5\times 10^{-3}}{1.41\times 101325\times (10^{-4})^2}} \\
&= 1.175\ \mathrm{s}
\end{aligned}
$$

(b) 设距离平衡点 y ,

$$
\begin{gathered}
\frac{\mathrm{d}p}{p}+\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V}=0 \\
\mathrm{d}V=Ay \\
-mg=-\gamma pA\frac{\mathrm{d}V}{V}=-\gamma A^2\frac{p}{V}y
\end{gathered}
$$

得

$$
\begin{aligned}
y &= \frac{mgV}{\gamma A^2 p} \\
&= \frac{0.01\times 9.8\times 5\times 10^{-3}}{1.41\times (10^{-4})^2+101325} \\
&= 0.342973\ \mathrm{m}
\end{aligned}
$$

故

$$
d=2y=0.686\ \mathrm{m}
$$

2.27　二氧化碳装在一体积为 5270 cm^2 的容器内, 一质量为 16.65 g 的球在横截面积为 2.01 cm^2 的管子内以 0.834 s 的周期振动. 若气压计读数为 724 mmHg , 问 γ 是多少?

解

$$
\begin{gathered}
\frac{\mathrm{d}p}{p}+\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V}=0 \\
\mathrm{d}V=Ay \\
F=A\mathrm{d}p=-\frac{\gamma p_0 A^2}{V_0}y
\end{gathered}
$$

得

$$
T_0=2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}=2\pi\sqrt{\frac{mV_0}{\gamma p_0 A^2}}
$$

故

$$\gamma = \frac{(2\pi)^2 m V_0}{T_0^2 A^2 p_0} = 1.281$$

***2.28**　对于遵循范德瓦耳斯方程的气体, 试证反转压强的最大值由下式给出:

$$p_{i\max} = \frac{a}{3b^2}$$

解

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$
$$T = \frac{2a(V-b)^2}{RbV^2}$$

反转曲线方程, 即满足 $a_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$ 时

$$p = a\left[\frac{2(V-b)}{bV^2} - \frac{1}{V^2}\right]$$

令 $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$ 得, 当 $V = 3b$ 时有极大值

$$p_{i\max} = \frac{a}{3b^2}$$

***2.29**　假设氦转换曲线方程为 $p = -21.0 + 5.44T - 0.132T^2$, 式中 p 的单位为 atm , 试问:

(a) 最大反转温度是多少?

(b) 反转曲线上哪一点具有极大的压强?

解　(a)

$$p = -0.132T^2 + 5.44T - 21.0 = 0$$

得

$$\begin{aligned} T_{\max} &= \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \\ &= \frac{-5.44 - \sqrt{5.44^2 - 4 \times 0.132 \times 21.0}}{-0.132 \times 2} \\ &= 36.901 \text{ K} \end{aligned}$$

(b)

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = 5.44 - 0.264T = 0$$

得

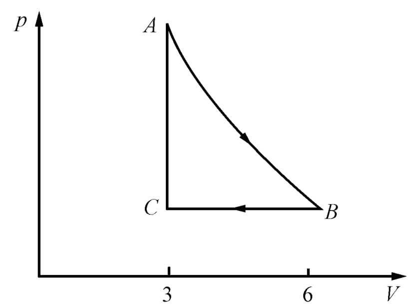
$$T = 20.606\ \mathrm{K}$$

***2.30**　已知氧的范德瓦耳斯常数 $a = 1.35\times10^{-6}\ \mathrm{atm{\cdot}m^6/mol^2}$, $b = 3.1\times10^{-5}\ \mathrm{m^3/mol}$, 求氧的最大反转温度.

解

$$\begin{aligned} T_{i\max} &= \frac{2a}{Rb} \\ &= \frac{2\times1.35\times10^{-6}\times101325}{3.1\times10^{-5}\times8.31} \\ &= 1.062\times10^3\ \mathrm{K} \end{aligned}$$

2.31　1 mol 单原子理想气体所经历的循环过程如图所示, 其中 AB 为等温线, 已知 $V_C = 3\ \mathrm{L}$, $V_B = 6\ \mathrm{L}$, 设气体的 $C_{V,m} = \dfrac{3}{2}R$, 求该循环的效率.



解

$A \to B$ 吸热 $(T_A = T_B)$

$$\begin{aligned} \Delta Q_1 &= RT\ln\frac{V_B}{V_A} \\ &= RT\ln 2 \\ &= p_AV_A\ln 2 \end{aligned}$$

$B \to C$ 放热

$C \to A$ 吸热

$$\begin{aligned}\Delta Q_2 &= C_V \Delta T \\ &= C_V (T_A - T_C) \\ &= C_V \left(T_A - T_B \cdot \frac{V_C}{V_B} \right) \\ &= \frac{1}{2} C_V T_A \\ &= \frac{3}{4} p_A V_A\end{aligned}$$

$A \to B$ 做功

$$\Delta W_1 = \Delta Q_1$$

$B \to C$ 做功

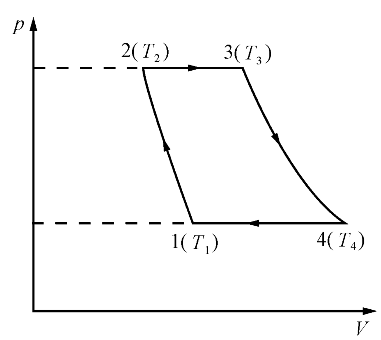
$$\begin{aligned}\Delta W_2 &= -p_B (V_B - V_C) \\ &= -\frac{p_A}{2} (V_B - V_C) \\ &= -\frac{1}{2} p_A V_A\end{aligned}$$

$$\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 = (\ln 2 - 0.5) p_A V_A$$

故

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1 + \Delta Q_2} = \frac{\ln 2 - 0.5}{\ln 2 + 0.75} = 13.384\ \%$$

2.32　理想气体所经历的循环过程如图所示, 其中 $1 \to 2, 3 \to 4$ 为绝热过程, $2 \to 3, 4 \to 1$ 为等压过程. 设 C_p 为常数. 试证明该循环的效率 η 为 $1 - \dfrac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$.



解

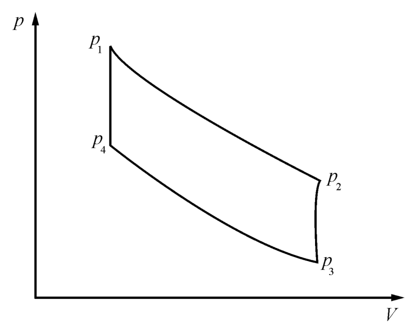
$$Q_{吸} = Q_{2\to3} = C_p(T_3 - T_2)$$

$$Q_{放} = Q_{4\to1} = C_p(T_4 - T_1)$$

故

$$\eta = 1 - \frac{Q_{放}}{Q_{吸}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

2.33　如图为理想气体经历的循环过程, 该循环由两个等容过程和两个等温过程组成. 设 p_1 , p_2 , p_3 , p_4 为已知, 试证明: $p_1p_3 = p_2p_4$.



解　对等温条件下的理想气体

$$p_1V_1 = p_2V_2\ ,\ p_3V_3 = p_4V_4$$

又因为

$$V_1 = V_4\ ,\ V_3 = V_4$$

故

$$p_1p_3 = p_2p_4$$

2.34　一卡诺循环, 热源温度为 $100°\mathrm{C}$, 冷却器温度为 $0°\mathrm{C}$. 如维持冷却器温度不变, 提高热源温度, 使一循环的净功率增加为原来的两倍. 设此二循环工作于相同的两绝热线之间, 工作物质为理想气体. 试求:

(a) 此热源的温度增为多少度?

(b) 这时效率为多大?

解

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (T_2 > T_1)$$

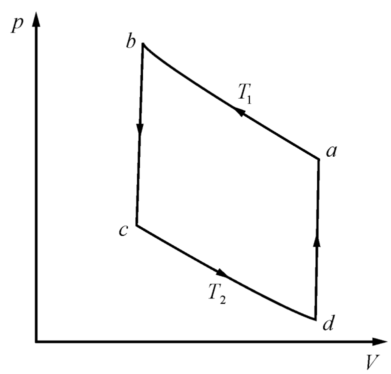
Q_2 为不变量时, 由题意

$$\begin{aligned}
Q_1' &= 2Q_1 - Q_2 \\
&= (2\frac{Q_1}{Q_2} - 1)Q_2 \\
&= \left(\frac{2}{1-y} - 1\right)Q_2 \\
&= \frac{1+y}{1-y}Q_2
\end{aligned}$$

$$y' = 1 - \frac{Q_2}{Q_1'} = \frac{2y}{1+y} = 0.423$$

$$T_1' = \frac{T_0}{1-y'} = 473.397\ \mathrm{K} = 200.247\ ^\circ\mathrm{C}$$

2.35　一定质量理想气体, 由温度为 T_1 的状态 a 等温压缩到状态 b , 然后等容降温到温度为 T_2 的状态 c , 接着又经等温膨胀到状态 d , 最后经等容过程回到状态 a (如下图) . 试求上述准静态循环过程 (逆向斯特林循环) 的制冷系数.



解　循环对外做功, 外界对气体做功

$$\begin{aligned}
\Delta W &= \Delta W_{a\to b} + \Delta W_{c\to d} \\
&= RT_1 \ln\frac{V_a}{V_b} + RT_2 \ln\frac{V_c}{V_d} \\
&= R(T_1 - T_2)\ln\frac{V_a}{V_b}
\end{aligned}$$

对吸热, 其实际工作效率取决于在低温处吸收了多少热量, 与其他吸热无关. 即过程 $c \to d$ 中吸热

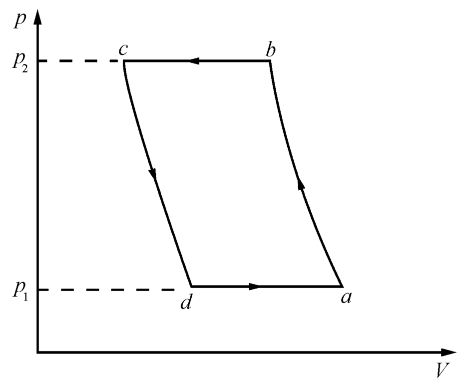
$$\Delta Q_{\text{吸}} = -\Delta W_{c\to d} = RT_2 \ln\frac{V_a}{V_b}$$

则

$$\eta = \frac{\Delta Q_{\text{吸}}}{\Delta W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

(注意: $a \to b$, $b \to c$, $d \to a$ 都发生在高温区, 对于 $b \to c$, 其放热不向低温区中放, 而是在气体之外引入其他机制使它放热)

2.36　一制冷工作物质进行如图所示的循环过程, 其中 ab , cd 分别是温度为 T_2 和 T_1 的等温过程, bc , da 为等压过程, 设工作物质为理想气体, 证明该循环的制冷系数为 $\varepsilon = \dfrac{T_1}{T_2 - T_1}$.



解　外界做功在 $a \to b$, $c \to d$, 气体对低温处的吸热在 $c \to d$

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W_{a \to b} + \Delta W_{c \to d} \\ &= RT_2 \ln \frac{V_a}{V_b} + RT_1 \ln \frac{V_c}{V_d} \end{aligned}$$

$c \to d$ 处吸热

$$\Delta Q_{\text{吸}} = -RT_1 \ln \frac{V_c}{V_d}$$

又因为

$$V_a = V_d\ ,\ V_b = V_c$$

得

$$\eta = \frac{\Delta Q_{\text{吸}}}{\Delta W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

第 3 章　热力学第二定律与熵

3.1　有一建筑物, 其内温度为 T , 现在用理想泵浦从温度为 T_0 ($T_0<T$) 的河水中吸取热量给建筑物供暖, 如果泵的功率为 W , 建筑物的散热速率为 $a(T-T_0)$, a 为常数.

(1) 证明建筑物的平衡温度为

$$T_e=T_0+\frac{W}{2a}\left[1+\left(1+\frac{4aT_0}{W}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

(2) 如果把泵浦换为一个功率为 W 的加热器直接对建筑物加热, 说明为什么不如用泵浦合算. (提示: 参考例 3.1 .)

解　(1) 机器放热到房间中

$$Q_{放}=Q_{吸}+W$$

机器作为卡诺热机, 理想条件下, 效率最大

$$\varepsilon=\frac{T_1-T_2}{T_1}=\frac{W}{Q_{放}}=\frac{đW}{đQ_{放}}$$

室温不变

$$\frac{đQ_{放}}{\mathrm{d}t}=\alpha(T_1-T_2)=\frac{đQ_{吸}}{\mathrm{d}t}+\frac{đW}{\mathrm{d}t}$$

解得

$$\alpha(T_1-T_2)=\frac{đW}{\mathrm{d}t}\left(1+\frac{T_2}{T_1-T_2}\right)$$

即

$$T_1=T_2+\frac{1}{2\alpha}\left(\frac{đW}{\mathrm{d}t}+\sqrt{\left(\frac{đW}{\mathrm{d}t}\right)^2+4\alpha T_2\frac{đW}{\mathrm{d}t}}\right)$$

(2) 比较效率及做功, 热泵下

$$\frac{đW}{\mathrm{d}t}=\frac{T_1-T_2}{T_1}\cdot\frac{đQ_{放}}{\mathrm{d}t}$$

加热器下

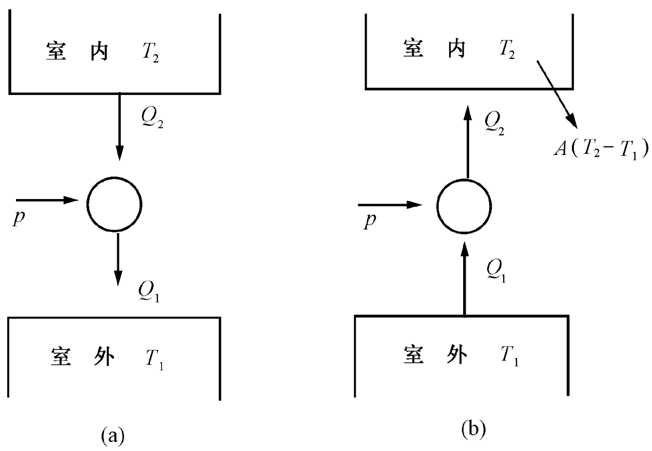
$$\frac{đW'}{\mathrm{d}t}=\frac{đQ_{放}}{\mathrm{d}t}$$

且

$$\frac{T_1-T_2}{T_1}<1$$

则热泵功率更小.

3.2　一个空调装置可以降低室内温度, 它实质上是一个制冷机, 通过外界做功把热量从室内 (温度低) 抽取出来释放到室外 (温度高) . 如图所示, 设室内温度为 T_2 , 室外温度为 T_1 ($T_1>T_2$) , 空调设备按可逆卡诺循环运转, 其连续工作时所消耗的功率为 P (J/s) .



(1) 每秒钟空调设备从室内抽取 Q_2 (J) 的热量并向室外放出 Q_1 (J) 的热量. 试用 T_1 和 T_2 来表达空调设备的效率 Q_2/P .

(2) 热量由室外通过热传导传入室内满足牛顿定律 $Q=A(T_1-T_2)$. 假设室外温度恒定, 室内温度均匀, 对于连续工作的空调设备, 试用 T_1 , P 和 A 来表达 T_2 .

(3) 如果空调设备只工作 30% 的时间就可以在室外温度为 30°C 时使室内温度保持在 20°C , 试问用此设备使室内温度保持在 20°C , 室外温度最高可达多少? (绝对零度取为 −273°C) .

(4) 冬天空调设备的运转可以反向进行, 求保持室内温度为 20°C 时, 室外最冷可达多少?

解　(1) 由卡诺定理, 卡诺冷循环, 冷机效率

$$\frac{Q_2}{P}=\frac{T_2}{T_1-T_2}$$

(2)

$$Q=A(T_1-T_2)=Q_2=\frac{T_2}{T_1-T_2}P$$

得

$$T_2=T_1+\frac{P}{2A}-\frac{P}{2A}\sqrt{1+\frac{4AT_1}{P}}$$

(3)

$$0.3P\cdot\frac{T_2}{T_1-T_2}=A(T_1-T_2)$$

$$P\cdot\frac{T_2}{T_{\max}-T_2}=A(T_{\max}-T_2)$$

得

$$T_{\max}=T_2+\frac{\sqrt{10}}{3}(T_1-T_2)=38.26^\circ\mathrm{C}$$

(4)

$$P\cdot\frac{T_2}{T_1-T_2}=A(T_1-T_2)$$

$$P\cdot\frac{T_{\min}}{T_2-T_{\min}}=A(T_2-T_{\min})$$

得

$$T_{\min}=274.73\ \mathrm{K}$$

***3.3**　利用关系式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$ 证明焦—汤系数为

$$\alpha_T=-\frac{1}{C_p}\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

解　利用隐函数存在定理

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=-1$$

$$\begin{aligned}
\alpha_T &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \\
&= -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \\
&= -\frac{1}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}\left[\frac{\partial(U+pV)}{\partial p}\right]_T \\
&= -\frac{1}{C_p}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + V + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] \\
&= -\frac{1}{C_p}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] \\
&= -\frac{1}{C_p}\left\{V + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \cdot \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\right\} \\
&= -\frac{1}{C_p}\left[V + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \cdot T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] \\
&= -\frac{1}{C_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]
\end{aligned}$$

其中利用了

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

3.4　1 mol 范德瓦耳斯气体, 体积从 v_1 等温膨胀到 v_2 , 求其内能 u 的改变量 Δu .

解

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\
&= T\frac{R}{V-b} - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) \\
&= \frac{a}{V^2}
\end{aligned}$$

积分得

$$\Delta u = a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

3.5　考虑一理想气体, 其熵为

$$S = \frac{\nu}{2}\left(\sigma + 5R\ln\frac{U}{\nu} + 2R\ln\frac{V}{\nu}\right)$$

其中 ν 为摩尔数, R 为气体常数, U 为内能, V 为体积, σ 为常数.

(1) 计算其定容和定压热容 C_V 和 C_p .

(2) 有一间漏风的屋子, 起初屋子的温度与室外平衡为 0°C , 生炉子之后三小时达到 21°C . 假设屋内空气满足上述方程, 比较内能密度在这两个温度下的大小.

(注意: 教材上题目中 ν 错打成 V , 导致其量纲错误)

解　(1)

$$\begin{aligned}\mathrm{d}U &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \\ &= T\cdot\frac{\nu}{2}\left(5R\frac{\mathrm{d}U}{U}+2R\frac{\mathrm{d}V}{V}\right)-p\mathrm{d}V \\ &= \frac{5}{2}\nu RT\frac{\mathrm{d}U}{U}\end{aligned}$$

得

$$U=\frac{5}{2}\nu RT$$

即

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{5}{2}\nu R$$

$$C_p=C_V+\nu R=\frac{7}{2}\nu R$$

(2)

$$\frac{U}{V}=\frac{5}{2}\nu R\frac{T}{V}=\frac{5}{2}p$$

故相等.

3.6　以理想气体为例, 证明在下列各种情形下熵的变化为零:

(1) 由两等容线和两绝热线所组成的准静态循环过程 (见下图 (a)) ;

(2) 由一等温线, 一等压线和一等容线所组成的循环过程 (见下图 (b)) .

解　(1) 绝热过程中 $TV^{\gamma-1}\equiv$常量 ,

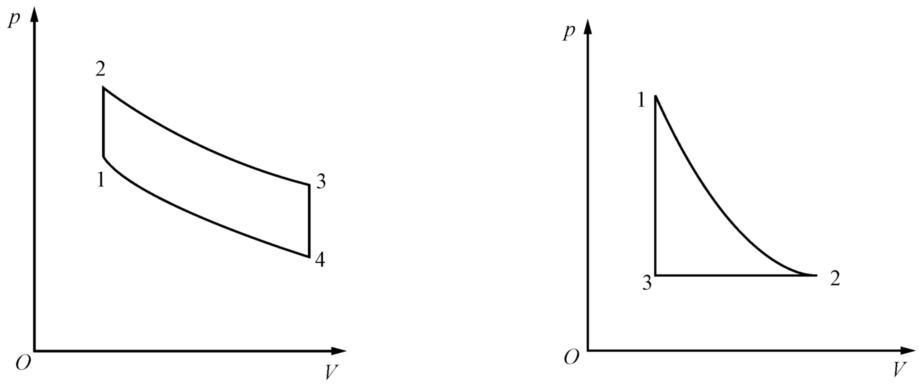
$$\frac{T_2}{T_3}=\frac{T_1}{T_4}$$

$1\to 2$

$$\frac{\mathrm{d}Q}{T}=\frac{V\mathrm{d}p}{T}=\nu R\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$3\to 4$ 同理

$$\frac{\mathrm{d}Q}{T}=\nu R\frac{\mathrm{d}T}{T}$$



(a)　　(b)

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{1\to 2}\frac{\mathrm{d}Q}{T}+\int_{3\to 4}\frac{\mathrm{d}Q}{T}\\ &=\nu R\left(\int_{T_1}^{T_2}\frac{\mathrm{d}T}{T}+\int_{T_3}^{T_4}\frac{\mathrm{d}T}{T}\right)\\ &=\nu R\ln\frac{T_2T_4}{T_1T_3}\\ &=0\end{aligned}$$

(2) 等温

$$p_1V_1=p_2V_2$$

$1\to 2$

$$\int\frac{\mathrm{d}Q}{T}=\int\frac{p\mathrm{d}V}{p_1V_1}=\nu R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$2\to 3$

$$\int\frac{\mathrm{d}Q}{T}=C_p\int\frac{\mathrm{d}T}{T}=C_p\int\frac{\mathrm{d}V}{V}=C_p\ln\frac{V_3}{V_2}$$

$3\to 1$

$$\int\frac{\mathrm{d}Q}{T}=C_V\int\frac{\mathrm{d}T}{T}=C_V\ln\frac{p_1}{p_3}=C_V\ln\frac{V_2}{V_1}$$

利用

$$C_p-C_V=\nu R$$

得

$$\Delta S=\left(\int_{1\to 2}+\int_{2\to 3}+\int_{3\to 1}\right)\frac{\mathrm{d}Q}{T}=0$$

3.7　水的比热是 4.18 J/g·°C .

(1) 1 kg 温度为 0°C 的水与一个 100°C 的大热源相接触, 当水到达 100°C 时, 水的熵改变多少? 热源的熵改变多少?

(2) 如果先将水与一个 50°C 的大热源接触, 然后再让它与一个 100°C 的大热源接触, 整个系统的熵变化是怎样的?

(3) 怎样的过程可使水从 0°C 到 100°C 而整个系统的熵不变.

解　(1)

$$\begin{aligned}\Delta S_{水} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_m \mathrm{d}T}{T} \\ &= C_m \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 1303.93\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{热源} &= \frac{\Delta Q}{T} \\ &= \frac{C_m \Delta T}{T} \\ &= -1120.23\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

(2)

$$\Delta S_{热源} = -\frac{C_m(50°\mathrm{C} - 0°\mathrm{C})}{323.15\mathrm{K}} - \frac{C_m(100°\mathrm{C} - 50°\mathrm{C})}{373.15\mathrm{K}} = -1206.83\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{总} = \Delta S_{热源} + \Delta S_{水} = 97.1\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

(3)

$$\begin{aligned}\Delta S_{热源} &= -C_m \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{T} \\ &= C_m \ln \frac{T_1}{T_2} \\ &= 1303.93\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{总} = \Delta S_{热源} + \Delta S_{水} = 0$$

3.8　1 mol 单原子理想气体由两种不同的过程从起始态 (p, V) 变到终态 $(2p, 2V)$. (a) 等温膨胀直到体积两倍,然后在恒定体积下使压力增加到终态. (b) 等温压缩使压力加倍, 然后在恒定压力下体积增加到终态. 画出这两种过程的 $p-V$ 图, 从而求过程中:

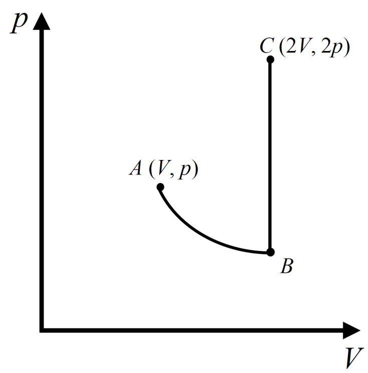
(1) 每一步气体所吸收的热量;

(2) 每一步气体所做的功;

(3) 气体内能的变化 $\Delta U = U_f - U_i$;

(4) 气体的熵的变化 $\Delta S = S_f - S_i$.

解　(a) 如图所示



$A \to B$

$$Q_{AB} = pV \ln 2$$

$$W_{AB} = pV \ln 2$$

$B \to C$

$$Q_{BC} = C_V(4T - T) = \frac{9}{2}RT = \frac{9}{2}pV$$

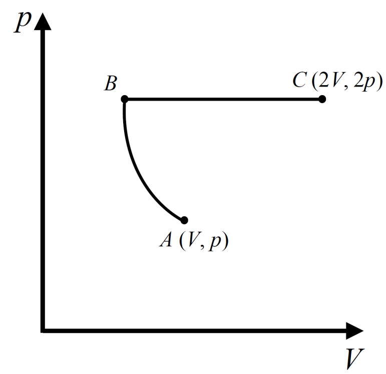
$$W_{BC} = 0$$

故

$$\Delta U = Q - W = \frac{9}{2}pV$$

$$
\begin{aligned}
\Delta S &= \frac{Q_{AB}}{T} + \int_T^{4T} \frac{C_V \mathrm{d}T}{T} \\
&= R\ln 2 + \frac{3}{2}R\ln 4 \\
&= 4\ln 2 \cdot R
\end{aligned}
$$

(b) 如图所示



$A \to B$

$$Q_{AB} = -pV\ln 2$$

$$W_{AB} = -pV\ln 2$$

$B \to C$

$$Q_{BC} = C_V(4T - T) = \frac{9}{2}pV$$

$$W_{BC} = p\left(2V - \frac{V}{2}\right) = \frac{3}{2}pV$$

故

$$\Delta U = \frac{3}{2}R\Delta T = \frac{9}{2}RT$$

$$
\begin{aligned}
\Delta S &= \frac{Q_{AB}}{T} + \int_T^{4T} \frac{C_p \mathrm{d}T}{T} \\
&= -\frac{RT\ln 2}{T} + \frac{5}{2}R\ln 4 \\
&= 4\ln 2 \cdot R
\end{aligned}
$$

3.9　4 mol 理想气体发生膨胀, 体积从 V_1 变到 V_2 , $V_2 = 2V_1$.

(1) 假如膨胀是在 $T = 400$ K 下等温进行的, 求气体膨胀所做的功;

(2) 求熵的变化;

(3) 假如用可逆绝热膨胀使气体从 V_1 到 V_2 , 熵的变化量是多少?

解　(1)

$$W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 9220.5 \text{ J}$$

(2)

$$\Delta S = \int \frac{\text{đ}Q}{T} = \frac{W}{T} = 23.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3)

$$\text{đ}Q = 0 \ , \ \ \Delta S = 0$$

3.10　质量有限的一个物体, 起始温度为 T_2 , 这温度高于热源的温度 T_1 . 有一热机在这物体与热源之间进行无限小的循环操作, 直到它把物体的温度从 T_2 降到 T_1 . 试证明这热机做的功最多是

$$W_{\max} = Q - T_1(S_2 - S_1)$$

其中 $S_1 - S_2$ 是物体的熵的变化, Q 是热机从物体上吸取的热量.

解

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_{\text{物}}} = \frac{\text{đ}W}{\text{đ}Q_{\text{吸}}}$$

$$\text{d}S = \frac{\text{đ}Q_{\text{吸}}}{T_{\text{物}}} = \frac{\text{đ}W}{T_{\text{物}} - T_1}$$

得

$$\text{đ}W = (T_{\text{物}} - T_1)\text{d}S = \text{đ}Q - T_1 \text{d}S$$

求积分得

$$W_{\max} = Q - T(S_2 - S_1)$$

3.11　考虑一工作于两热源之间的热机, 两热源的热容与温度无关且均为 C , 其初始温度分别是 T_1 和 T_2 , 热机工作到两热源有相同的温度 T_f 为止.

(1) 论证 $T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$;

(2) 这热机的最大输出功是多少?

解　(1)

$$\frac{\text{đ}Q_1}{T_1} + \frac{\text{đ}Q_2}{T_2} = 0 = C\left(\frac{\text{đ}T_1}{T_1} + \frac{\text{đ}T_2}{T_2}\right)$$

得

$$\ln(T_1T_2) = 2\ln T_f$$

即

$$T_f = \sqrt{T_1T_2}$$

(在可逆条件下达到最大值)

(2)

$$W_{\max} = CT_1 + CT_2 - 2CT_f = C(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2$$

3.12　1 mol 理想气体经历了体积从 V 到 $2V$ 的可逆等温膨胀过程, 问

(1) 气体的熵变化是多少?

(2) 整个体系 (气体加热源) 的总熵变化是多少? 如假定同样的膨胀为自由膨胀, 上述结果又如何?

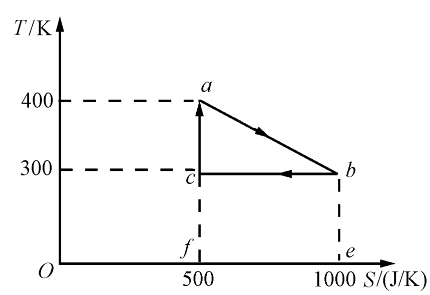
解　(1)

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{\Delta Q}{T} \\ &= \frac{C_V\Delta T}{T} + \int_V^{2V} p\mathrm{d}V \\ &= 0 + \int_V^{2V} \frac{RT}{T}\cdot\frac{\mathrm{d}V}{V} \\ &= \ln 2\cdot R\end{aligned}$$

(2) 可逆过程, $\Delta S_{总} = 0$.

自由膨胀下 $\Delta S_{总} = \Delta S_{气} = \ln 2\cdot R$.

3.13　求如图 $T-S$ 图所示循环过程的效率.



解　面积法

$$đQ = TđS$$

$$\begin{aligned}Q_{放} &= \int_{a\to b} đQ \\ &= S_{abefa} \\ &= 500 \times \left(300 + \frac{100}{2}\right) \\ &= 1.75 \times 10^5\ \mathrm{J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q_{吸} &= \int_{b\to c} đQ \\ &= S_{befc} \\ &= 500 \times 300 \\ &= 1.5 \times 10^5\ \mathrm{J}\end{aligned}$$

$$\eta = \frac{Q_{放} - Q_{吸}}{Q_{放}} = \frac{1}{7}$$

3.14　一热容 C_p 为常数、温度为 T_i 的物体, 与温度为 T_f 的热源在定压下热接触而达到平衡. 求总熵的变化, 并证明无论 $(T_f - T_i)/T_f$ 的符号怎样, 总熵变化总是正的. 可假设 $|T_f - T_i|/T_f<1$.

解

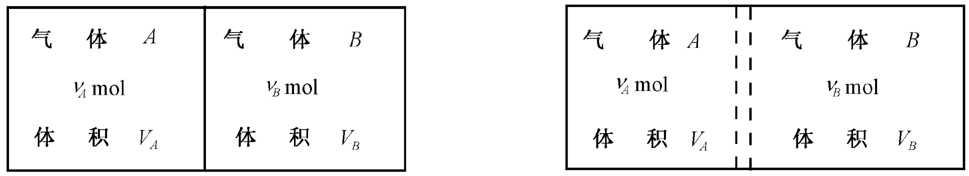
$$\Delta S = \Delta S_{气} + \Delta S_{热源} = C_p \ln\frac{T_f}{T_i} - C_p\left(1 - \frac{T_i}{T_f}\right)$$

取 $x = \dfrac{T_i}{T_f}$ 求导可证, $x = 1$ 处有极小值, $\Delta S = 0$; $x \neq 1$ 时, $\Delta S>0$.

3.15　考虑两种把不同的两理想气体混合的方法. 第一种方法: 把一个孤立绝热的容器分成两部分, 分别装入理想气体 A 和 B (见下图 (a)) , 然后打开隔板使之混合. 第二种方法: 如下图 (b) 所示, 隔板是两个紧靠的半透膜, 把 A , B 两种气体隔开, 与气体 A 相接的半透膜只能通气体 A 的分子, 另一个半透膜只能透过气体 B 的分子, 现在把两个半透膜向两边拉开使两气体混合, 整个过程保持温度为 T (与热源接触) .

(1) 求第二种情况下熵的改变.

(2) 求第一种情况下熵的改变.



(a)　(b)

(3) 求第二种情况下热源熵的改变.

解　求气体熵的方法与前面相同, 这里不多赘述, 对理想气体, 熵可以作为一个态函数.

(1)

$$\Delta S_{气} = \nu_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + \nu_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

两种气体都做等温膨胀, 且相互之间没有热交换.

(2) 熵作为态函数

$$\Delta S_{气} = \nu_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + \nu_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

(3) 把热源与气体作为一个孤立系统, 可以构造一个可逆的过程

$$\Delta S_{总} = \Delta S_{气} + \Delta S_{热源} = 0$$

得

$$\Delta S_{热源} = -\nu_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} - \nu_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

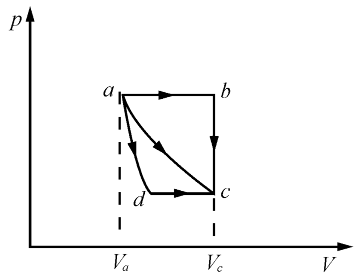
(注意: 题目不严谨, 半透膜的存在引入了新的热力学过程, 但不是很清楚具体怎么考虑, 只能理想化处理.)

3.16　如图所示, 1 mol 理想气体氢 (比热比 $\gamma = 1.4$) , 在状态 a 的参量 $v_a = 2\times10^{-2}$ m^3 , $T_a = 300$ K ; 在状态 c 的参量 $v_c = 4\times10^{-2}$ m^3 , $T_c = 300$ K . 图中 ac 为等温线, ab , dc 为等压线, bc 为等容线, ad 为绝热线, 试分别计算下述三条路径的熵差 $(S_c - S_a)$:

(1) $a \to b \to c$;

(2) $a \to c$;

(3) $a \to d$.



解　(1)

$$\begin{aligned}\Delta S_{abc} &= \Delta S_{ca} \\ &= C_V \ln \frac{T_c}{T_a} + \nu R \ln \frac{V_c}{V_a} \\ &= \frac{5}{2} R \cdot 0 + R \ln 2 \\ &= R \ln 2 \\ &= 5.76\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

(2) 同上

$$\Delta S_{ac} = 5.76\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

(3)

$$đQ = 0$$

得

$$\Delta S_{ad} = 0$$

3.17　N 个单原子分子组成的理想气体贮存在具有绝热壁的圆柱筒容器中, 其中一端由活塞封口. 初始状态处于体积 V_1 、温度 T_1 . 如果拉活塞使气体体积由 V_1 瞬间增到 V_2 , 求末态的温度、压强及熵的变化.

解

$$T_2 = T_1$$

$$p_2 = \frac{N}{N_A} \cdot \frac{RT_1}{V_2}$$

$$S = C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0$$

得

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3.18　现有 900 K (H) 及 300 K (C) 的两个大热源.

(1) 100 cal 热量从 H 转移到 C , 整个系统熵的变化为多少?

(2) 一可逆热机工作于 H 和 C 之间, 若从 H 中吸取 100 cal 热量, 问对外做多少功?

(3) 在过程 (2) 中, 整个系统的熵变化是多少?

解　(1)

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_C} - \frac{\Delta Q}{T_H} = \frac{2}{9}\ \mathrm{cal}\cdot\mathrm{K}^{-1} = 0.929\ \mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

(2)

$$W = Q_{\text{吸}}\left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) = \frac{200}{3}\ \mathrm{cal} = 279\ \mathrm{J}$$

(3)

$$\frac{đQ_1}{T_1} + \frac{đQ_2}{T_2} = 0$$

可逆热机

$$\Delta S_{\text{总}} = 0$$

第 4 章　麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

4.1　一容器内贮有氧气,其压强为 $p = 1.0\ \mathrm{atm}$, 温度 $t = 27°\mathrm{C}$, 求:

(1) 单位体积内的分子数;

(2) 分子间的平均距离;

(3) 分子的平均平动动能.

解　(1)

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

(2)

$$l = \left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1}{3}} = 3.45 \times 10^{-9}\ \mathrm{m}$$

(3)

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}kT = 6.211 \times 10^{-20}\ \mathrm{J}$$

4.2　两瓶不同种类的气体, 它们的温度和压强相同, 问:

(1) 单位体积内的分子数是否相同?

(2) 单位体积内的气体质量是否相同?

(3) 单位体积内气体分子的总平动动能是否相同?

解　(1) 相同 (视作理想气体) .

(2) 不一定相同.

(3) 相同, 只与温度有关.

4.3　一密闭容器中贮有水和饱和蒸汽, 水汽的温度为 $100°\mathrm{C}$, 压强为 $1.0\ \mathrm{atm}$, 已知在这种状态下每克水汽所占的体积为 $1670\ \mathrm{cm}^3$, 水的汽化热为 $2250\ \mathrm{J/g}$.

(1) 每立方厘米水汽中含有多少水分子?

(2) 每秒有多少个水汽分子碰到单位面积水面上?

(3) 设所有碰到水面上的水汽分子都凝聚为水, 则每秒有多少分子从单位面积水面逸出?

(4) 试将水汽分子的平均平动动能与每个水分子逸出所需的能量相比较.

解　(1)

$$\begin{aligned} N &= \frac{N_A}{\mu V_{\text{mol}}} \\ &= \frac{6.02 \times 10^{23}}{1.67 \times 10^{-3} \times 18} \times 10^{-6} \\ &= 2 \times 10^{-19}\ \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

(2)

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{n}{4}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \\ &= \frac{2 \times 10^{19}}{4}\sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 373}{3.14 \times 0.018}} \\ &= 3.3 \times 10^{27}\ \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(3)

$$n_{\text{聚}} = 1 \cdot \Gamma = 3.3 \times 10^{27}\ \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

(4)

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}kT = 7.72 \times 10^{-21}\ \text{J}$$

$$Q = \frac{\mu L}{N_A} = \frac{0.018 \times 2.250 \times 10^6}{6.02 \times 10^{23}} = 6.72 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

4.4　试解释以下各表达式的物理意义:

(1) $f(\boldsymbol{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = \left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/kT}$;

(2) $f(v) = 4\pi\left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}v^2$;

(3) $f(\boldsymbol{r}) = f(x, y, z) = \dfrac{1}{\iiint_V e^{-\varepsilon_p(x,y,z)/kT}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z} e^{-\varepsilon_p(x,y,z)/kT}$;

(4) $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}) = \dfrac{1}{\iiint_V e^{-\varepsilon_p/kT}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z}\left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v})/kT}$;

(5) $\mathrm{d}N = n_0\left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon(x,y,z,v_x,v_y,v_z)/kT}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$.

解　(1) $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ 的分子的分布概率密度;

(2) 速率 v 的分子分布概率密度;

(3) 位置 $\vec{r} = (x, y, z)$ 的分子分布概率密度;

(4) $\vec{r}$, $\vec{v}$ 下的分子分布概率密度;

(5) $\vec{r} \sim \vec{r} + \mathrm{d}\vec{r}$, $\vec{v} \sim \vec{v} + \mathrm{d}\vec{v}$ 之间的分子分布概率 (易错) .

4.5　设有一群粒子速率分布如下:
试求: (1) 平均速率 $\overline{v}$; (2) 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$; (3) 最概然速率 v_p .

粒子数	2	4	6	8	2
速率 v (m/s)	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

解　(1)

$$\overline{v} = \frac{\sum n_i v_i}{\sum n_i} = 3.18 \text{ m/s}$$

(2)

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{\sum n_i v_i^2}{\sum n_i}} = 3.37 \text{ m/s}$$

(3) 由定义

$$v_p = 4 \text{ m/s}$$

4.6　设氢气的温度为 300 K , 求速率在 3000 m/s 到 3010 m/s 之间的分子数 N_1 与速率在 1500 m/s 到 1510 m/s 之间的分子数 N_2 之比.

解

$$v_1 = 3000 \text{ m/s}$$

$$v_2 = 1500 \text{ m/s}$$

$$\begin{aligned}\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} &= \frac{v_1^2}{v_2^2}\exp\left[\frac{m}{2kT}(v_2^2 - v_1^2)\right]\\ &= 4\cdot\exp\left[\frac{166\times 10^{-27}\times 2}{2\times 1.38\times 10^{-23}\times 300}(1500^2 - 3000^2)\right]\\ &= 0.267\end{aligned}$$

4.7　把空腔内的热辐射场当作光子气体系统来处理, 并利用光压 $p = \dfrac{1}{3}u(T)$ 和热力学第一定律 $đQ = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$ 证明绝热过程中热辐射场系统满足

$$pV^\gamma = C$$

且常数 $\gamma = \dfrac{4}{3}$. 这里 U 为辐射场系统能量, u 为辐射场能量密度.

解

$$U = uV$$

$$\mathrm{d}U = u\mathrm{d}V + V\mathrm{d}u = 3p\mathrm{d}V + 3V\mathrm{d}p$$

$$đQ = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V = 0$$

得

$$4p\mathrm{d}V + 3V\mathrm{d}p = 0$$

即

$$4\frac{\mathrm{d}V}{V} + 3\frac{\mathrm{d}p}{p} = 0$$

积分得

$$4\ln V + 3\ln p = \mathrm{const}$$

即

$$pV^{\frac{4}{3}} = \mathrm{const}$$

4.8　试从麦克斯韦速率分布律出发推出如下分布律:

(1) 以最概然速率 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ 作为分子速率单位的分子速率 $x = \frac{u}{v_p}$ 的分布律;

(2) 分子动能 $\varepsilon_k = \frac{1}{2}mv^2$ 的分布律.

解　(1)

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$v' = \frac{v}{v_p}$$

$$f(v')\mathrm{d}v' = f(v)\mathrm{d}v \text{ (易错)}$$

得

$$\begin{aligned}
f(v') &= f(v)\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}v'} \\
&= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \cdot v_p \\
&= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-v'^2} \left(\frac{v}{v_p}\right)^2 v_p^3 \\
&= \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-v'^2} v'^2
\end{aligned}$$

(2) 由

$$\varepsilon_k = \frac{mv^2}{2}$$

得

$$\mathrm{d}\varepsilon_k = mv\mathrm{d}v = \sqrt{2m\varepsilon_k}\mathrm{d}v$$

又

$$f(\varepsilon_k)\mathrm{d}\varepsilon_k = f(v)\mathrm{d}v$$

故

$$\begin{aligned} f(\varepsilon_k) &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}\frac{2}{m}\cdot\varepsilon_k\cdot\frac{1}{\sqrt{2m\varepsilon_k}} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}\sqrt{\varepsilon_k} \end{aligned}$$

4.9　设气体分子的总数为 N , 求速率在 v_p 与 $2v_p$ 之间的分子数.

解　由 4.8 (1) 的结论

$$\begin{aligned} \Delta N &= N\int_{v_p}^{2v_p} f(v)\mathrm{d}v \\ &= N\int_1^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}}e^{-x^2}x^2\mathrm{d}x \\ &= \frac{4N}{\sqrt{\pi}}\left[\left(-\frac{e^{-x^2}x}{2}\right)\Bigg|_1^2 + \frac{1}{2}\int_1^2 e^{-x^2}\mathrm{d}x\right] \\ &= \frac{2N}{\sqrt{\pi}}(e^{-1} - 2e^{-4} + \int_1^2 e^{-x^2}\mathrm{d}x) \\ &= \frac{2N}{\sqrt{\pi}}(e^{-1} - 2e^{-4} + 0.1352572)\ (\text{MATLAB 计算}) \\ &= 0.526N \end{aligned}$$

4.10　在等温大气模型中, 设气温 $t = 5°\mathrm{C}$. 若测得海平面的气压和山顶的气压分别为 760 mmHg 和 590 mmHg , 问山顶海拔多少? (设大气摩尔质量为 29 g/mol .)

解

$$\begin{aligned}Z&=-H\ln\frac{p}{p_0}\\&=-\frac{RT}{\mu g}\ln\frac{p}{p_0}\\&=-\frac{8.31\times 278.15}{2.9\times 10^{-3}\times 9.8}\ln\frac{760}{590}\\&=2.06\times 10^3\ \mathrm{m}\end{aligned}$$

4.11　如果地球大气的热平衡温度 $T=300$ K , 试求大气密度为海平面处密度一半处的高度. 设大气分子的摩尔质量 $\mu=29$ g/mol .

解

$$p=nkT$$

$$\frac{p}{p_0}=\frac{n}{n_0}=\frac{1}{2}$$

$$\begin{aligned}Z&=-\frac{RT}{\mu g}\ln\frac{p}{p_0}\\&=\frac{8.31\times 300\times\ln 2}{2.9\times 10^{-3}\times 9.8}\\&=6.07\times 10^3\ \mathrm{m}\end{aligned}$$

4.12　有一圆柱形容器, 高为 L , 其内充满处于平衡态的经典理想气体, 分子质量为 m , 在重力场作用下, 若气体温度为 T , 求分子的平均势能和平均平动动能.

解

$$\overline{\varepsilon_k}=\frac{3}{2}kT$$

$$n=n_0e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

利用

$$\int xe^{-x}=-(x+1)e^{-x}+C$$

有

$$\int_0^L e^{-\frac{mgz}{kT}}\mathrm{d}z=\frac{kT}{mg}(1-e^{-\frac{mgL}{kT}})$$

$$
\begin{aligned}
\int_0^L mgze^{-\frac{mgz}{kT}}\mathrm{d}z &= \frac{(kT)^2}{mg}\int_0^{\frac{mgL}{kT}} xe^{-x}\mathrm{d}x \\
&= \frac{(kT)^2}{mg}\left[1-\left(\frac{mgL}{kT}+1\right)e^{-\frac{mgL}{kT}}\right]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\overline{\varepsilon_p} &= \frac{\sum n_i mgz_i}{\sum n_i} \\
&= \frac{\int_0^L mgze^{-\frac{mgz}{kT}}\mathrm{d}z}{\int_0^L e^{-\frac{mgz}{kT}}\mathrm{d}z} \\
&= kT\frac{1-\left(\frac{mgL}{kT}+1\right)e^{-\frac{mgL}{kT}}}{1-e^{-\frac{mgL}{kT}}} \\
&= kT+\frac{mgL}{1-e^{-\frac{mgL}{kT}}}
\end{aligned}
$$

4.13　一容器的器壁上开有一直径为 0.20 mm 的小圆孔, 容器内贮有 100°C 的水银, 容器外被抽成真空, 已知水银在此温度下的蒸气压为 0.28 mmHg . 试求:

(1) 容器内水银蒸气分子的平均速率;

(2) 每小时有多少克水银从小孔泻出?

解　(1)

$$
\begin{aligned}
\overline{v} &= \sqrt{\frac{8RT}{\mu\pi}} \\
&= \sqrt{\frac{8\times 8.31\times 373}{3.14\times 38}} \\
&= 199\ \mathrm{m/s}
\end{aligned}
$$

(2)

$$
\begin{aligned}
Q &= AT\Delta t \\
&= \frac{Ap\mu}{4TR}\overline{v}\mathrm{d}t \\
&= 1.4\times 10^{-2}\ \mathrm{g}
\end{aligned}
$$

4.14　一个体积为 V 的薄壁容器, 其内装有 N_0 个理想气体分子, 保持温度不变, 从时刻 $t=0$ 开始, 容器内的分子通过器壁上面积为 A 的小孔向外泻出. 假定容器外的压强可以忽略, 分子平均速率为 $\overline{v}$. 试求容器内的分子数 N 随时间 t 的变化关系.

解　由

$$-\mathrm{d}N = \frac{1}{4}An_0\overline{v}\mathrm{d}t$$

得

$$N = N_0 e^{-\frac{\overline{v}A}{4V}t}$$

4.15　由麦克斯韦速度分布律证明: 气体分子每个平动自由度的平均平动动能为 $\frac{1}{2}kT$.

解

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\iiint_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/kT}v_x^2\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

利用

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2}}\mathrm{d}v_x = \int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_y^2}{2}}\mathrm{d}v_y = 1$$

得

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{m}{2}\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2\pi kT}}v_x^2\mathrm{d}v_x = \frac{kT}{2}$$

(注意: 最后一步利用教材 P128 表 4.3 结论, 也可以自己计算)

$$\begin{aligned}
\int_0^{+\infty} x^2 e^{-x^2}\mathrm{d}x &= \left(-\frac{e^{-x^2}}{2}x\right)\bigg|_0^{+\infty} + \frac{1}{2}\int_0^{+\infty} e^{-x^2}\mathrm{d}x \\
&= \frac{1}{4}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\mathrm{d}x \\
&= \frac{1}{4}\sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2-y^2}\mathrm{d}x\mathrm{d}y} \\
&= \frac{1}{4}\sqrt{\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{+\infty} e^{-r^2}r\mathrm{d}r} \\
&= \frac{1}{4}\sqrt{2\pi\left(-\frac{e^{-r^2}}{2}\right)\big|_0^{+\infty}} \\
&= \frac{\sqrt{\pi}}{4}
\end{aligned}$$

4.16　在室温 ($T = 300$ K) 下, 1 mol 氢和 1 mol 氮的内能各是多少? 1 g 氢和 1 g 氮的内能各是多少?

解　(1)

$$U_{\mathrm{H_2}} = U_{\mathrm{N_2}} = \frac{5}{2}RT = 6.23\times 10^3 \text{ J}$$

(2)

$$U'_{\mathrm{H_2}} = \frac{0.001}{\mu_{\mathrm{H_2}}} \cdot U_{\mathrm{H_2}} = 3.13 \times 10^3\ \mathrm{J}$$

$$U'_{\mathrm{N_2}} = \frac{0.001}{\mu_{\mathrm{N_2}}} \cdot U_{\mathrm{N_2}} = 2.23 \times 10^3\ \mathrm{J}$$

4.17　一容器被中间的隔板分成两部分空间, 它们分别装有压强、分子数密度为 ρ_1 , n_1 和 ρ_2 , n_2 的气体. 若两部分气体温度 T 相同, 摩尔质量 μ 也相同. 若中间隔板开有面积 A 很小的泻流孔时, 单位时间内通过小孔的气体质量 Q 是多少?

解

$$Q = A(T_1 - T_2) = \frac{A\mu\overline{v}}{4N_A}(n_1 - n_2)$$

4.18　某种气体分子为四原子分子, 四个原子分别处在四面体的四个顶点.

(1) 求这种分子的平动、转动、振动自由度;

(2) 由能量均分定理求气体的定容摩尔热容.

解　(1)

$$t = 3\ ,\ r = 3\ ,\ s = 3n - 6 = 6$$

(2)

$$C_{V,m} = \frac{R}{2}(t + r + 2s) = 9R$$

4.19　处于温度 $T = 300\ \mathrm{K}$ 的氢气, 若测得氢分子的两原子相距 $10^{-8}\ \mathrm{cm}$, 氢原子的质量为 $1.66\times10^{-24}\ \mathrm{g}$, 不考虑分子的振动运动. 求:

(1) 氢分子平动动能和平均速率;

(2) 分子绕过质心且垂直于原子连线的轴转动的平均角速度;

(3) 定容摩尔热容和比热比 γ 值.

解　(1)

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}kT = 6.21 \times 10^{-21}\ \mathrm{J}$$

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\mu\pi}} = 1.78 \times 10^3\ \mathrm{m/s}$$

(2) 由

$$2 \times \frac{1}{2}m\left(\omega\frac{d}{2}\right)^2 = \frac{kT}{2} \times 2$$

得

$$\omega = \frac{2}{d}\sqrt{\frac{kT}{m}} = 2.23 \times 10^{13}\ \mathrm{s}^{-1}$$

(3)

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = 1.4$$

第 5 章　气体输运过程的分子动理论基础

5.1　实验测得氮气在 0°C 时的导热系数为 0.0237 W·m^{-1}·K^{-1}，摩尔热容量为 $C_{V,m}=$ 20.9 J·mol^{-1}·K^{-1}．试计算其分子的有效直径.

解

$$\kappa=\frac{1}{3}(t+r+2s)\frac{k}{\pi d^2}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

对 N_2 有 $t=3$，$r=s=1$，得

$$d=\sqrt{\frac{2C_{V,\text{mol}}}{3\pi\kappa N_A}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}}=2.234\times10^{-10}\ \text{m}$$

5.2　氧在标准状态下的扩散系数为 1.9×10^{-5} m^2·s^{-1}．试求氧分子的平均自由程.

解

$$\begin{aligned}\overline{\lambda}&=\frac{3D}{\overline{v}}\\&=\frac{3D\sqrt{\mu\pi}}{\sqrt{8RT}}\\&=\frac{3\times1.9\times10^{-5}\sqrt{32\times10^{-3}\times\pi}}{\sqrt{8\times8.31\times273.15}}\\&=1.34\times10^{-7}\ \text{m}\end{aligned}$$

5.3　在室温 ($T=300$ K) 和大气压条件下, 把空气视为是分子量为 29 的双原子分子, 试估算空气的热传导系数. 设分子的有效直径为 $d=3.5\times10^{-10}$ m.

解

$$\begin{aligned}\kappa&=\frac{3+2+2}{3}\cdot\frac{k^{\frac{3}{2}}T^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{3}{2}}d^2m^{\frac{1}{2}}}\\&=\frac{7\times(1.38\times10^{-23})^{\frac{3}{2}}\times300^{\frac{1}{2}}}{3\times\pi^{\frac{3}{2}}(3.5\times10^{-10})^2\times(29\times10^{-3}/6.02/10^{23})^{\frac{1}{2}}}\\&=9.881\times10^{-3}\ \text{W}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

5.4　已知氦气和氩气的分子量分别为 4 和 40，它们在标准状态下的黏滞系数分别为 η_{He} = 18.8×10^{-6} N·s·m^{-2} 和 $\eta_{\text{Ar}}=21.0\times10^{-6}$ N·s·m^{-2}，试求

(1) 氩气与氦气的导热系数之比 $\kappa_{\text{Ar}}/\kappa_{\text{He}}$；

(2) 氩气与氦气的扩散系数之比 $D_{\text{Ar}}/D_{\text{He}}$．

解　(1)

$$\eta=\frac{2}{3\pi d^2}\sqrt{\frac{mkT}{\pi}}$$

$$\kappa=\frac{t+r+2s}{3}\cdot\frac{k}{\pi d^2}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}=\frac{t+r+2s}{2}\cdot\frac{k\eta}{m}$$

$$\frac{\kappa_{\mathrm{Ar}}}{\kappa_{\mathrm{He}}}=\frac{\eta_{\mathrm{Ar}}m_{\mathrm{He}}}{\eta_{\mathrm{He}}m_{\mathrm{Ar}}}=\frac{21\times10^{-6}\times4}{18.8\times10^{-6}\times40}=0.117$$

(2)

$$D=\frac{\eta}{nm}$$

得

$$\frac{D_{\mathrm{Ar}}}{D_{\mathrm{He}}}=\frac{\eta_{\mathrm{Ar}}m_{\mathrm{He}}}{\eta_{\mathrm{He}}m_{\mathrm{Ar}}}=0.117$$

5.5　一根长为 2 m , 截面积为 10^{-4} m^2 的管子里贮有标准状态下的 CO_2 气体, 其中一半 CO_2 分子中的碳原子是放射性同位素 ^{14}C . 在 $t=0$ 时, 放射性分子密集在管子的左端, 其分子数密度沿着管子均匀地减小, 到右端为零. (已知 CO_2 分子的有效直径为 $d=3.67\times10^{-10}$ m .)

(1) 开始时, 放射性气体的密度梯度是多大?

(2) 开始时, 每秒有多少个放射性分子通过管子中点的横截面从左侧移往右侧?

(3) 开始时, 每秒通过管子横截面扩散的放射性气体为多少克?

解　(1)

$$k=\frac{\partial n}{\partial z}$$

$$n(C^{14})_{\text{总}}=\int_0^l(-z)\frac{\partial n}{\partial z}\mathrm{d}z\cdot S=-k\frac{l^2S}{2}=\frac{n(C)}{2}=\frac{pSl}{2RT}$$

得

$$k=-\frac{p}{lRT}=-22.319\ \mathrm{mol\cdot m^{-1}}$$

(2)

$$D=\frac{2}{3\pi nd^2}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}=\frac{2RT}{3\pi d^2p}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}=4.4235\times10^{18}\ \mathrm{s^{-1}}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial n_{流}}{\partial t} &= j_Q S \\
&= -D\frac{\partial n}{\partial z}\cdot S \\
&= 4.4235\times 10^{18}\times 22.319\times 10^{-4} \\
&= 9.87284\times 10^{15}\ \mathrm{s}^{-1}
\end{aligned}
$$

(3)

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial m_{流}}{\partial t} &= m\frac{\partial n_{流}}{\partial t} \\
&= 9.87284\times 10^{15}\times\frac{0.046}{6.02\times 10^{23}} \\
&= 7.54\times 10^{-10}\ \mathrm{kg}\cdot\mathrm{s}^{-1}
\end{aligned}
$$

5.6　将一圆柱体沿轴悬挂在金属丝上, 在圆柱体外面套上一个共轴的圆筒, 两者之间充以氢气. 当圆筒以角速度 $\omega = 8.88\ \mathrm{rad{\cdot}s^{-1}}$ 转动时, 由于氢气的黏滞性作用, 圆柱体受一力矩 G , 由悬丝的扭转程度测得此力矩 $G = 9.70\times 10^{-5}\ \mathrm{N{\cdot}m}$. 圆柱体的半径 $R_1 = 10.0\ \mathrm{cm}$, 圆筒的半径 $R_2 = 10.5\ \mathrm{cm}$, 圆筒与圆柱体的长度均为 $L = 10.0\ \mathrm{cm}$. 试求氢气的黏滞系数 η .

解

$$
\begin{aligned}
\eta &= \frac{G(R_2-R_1)}{2\pi L\omega R^3} \\
&= \frac{9.7\times 10^{-5}\times 5\times 10^{-3}}{2\pi\times 0.1\times (0.1)^3\times 8.88} \\
&= 8.692\times 10^{-5}\ \mathrm{Pa}\cdot\mathrm{s}
\end{aligned}
$$

5.7　两个共轴长圆筒套在一起, 两筒的长度均为 L , 内筒与外筒的半径分别为 R_1 和 R_2 , 内筒和外筒分别保持在恒定的温度 T_1 和 T_2 , 且$T_1 > T_2$. 已知两筒间空气的导热系数为 κ , 求每秒由内筒通过空气传到外筒的热量 Q .

解　傅里叶方程

$$
j_Q = -\kappa\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_Q
$$

对任意层空气

$$
j_{Q(r)}\cdot 2\pi rL = j_{Q(r+\mathrm{d}r)}\cdot 2\pi(r+\mathrm{d}r)L
$$

得

$$
\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r+\mathrm{d}r}+\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_r}{\mathrm{d}r} = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}\right)_r = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r+\mathrm{d}r}}{r}
$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}=\frac{C}{r}$$

由

$$\int_{R_1}^{R_2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\cdot\mathrm{d}r=T_2-T_1$$

得

$$C=\frac{T_2-T_1}{\ln R_2-\ln R_1}$$

$$Q=j_QSt=\frac{2\pi L\kappa(T_1-T_2)}{\ln R_2-\ln R_1}$$

5.8　试讨论气体的热传导系数 κ 和黏滞系数 η 在一定温度下为何与气体压强无关.

解　不是绝对无关. 只是在一定范围内无关. 这个范围是分子动理论的适用范围, 即宏观经典下, 分子动能远大于分子间相互作用能.

在压强适中的范围内, (p 小了, 统计涨落会很大; p 大了, 相互作用势明显) d (分析有效直径) 只与温度有关, 故可以作为不随着 p 变化的常数, 已知分子动理论下

$$\kappa=\frac{1}{3}(t+r+2s)\frac{k}{\pi d^2}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

$$\eta=\frac{2}{3}\cdot\frac{1}{\pi d^2}\sqrt{\frac{mkT}{\pi}}$$

可得结论.

(注意: 此题目不严谨, 没有给出适合的边界条件)

5.9　证明压强与黏滞系数之比近似等于气体分子在单位时间内的碰撞次数, 并由此结果计算在标准状态下气体分子单位时间内的碰撞次数. 假设标准状态下该气体的黏滞系数为 $1.8\times10^{-5}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$.

解

$$\frac{p}{\eta}=\frac{nkT}{\frac{1}{3}nm\overline{v}\overline{\lambda}}=\frac{\frac{3}{2}kT}{\frac{1}{2}m\overline{v}^2}z\approx z$$

$$z=\frac{p}{\eta}=\frac{1.013\times10^5}{1.8\times10^{-5}}\approx5.64\times10^9\ \mathrm{s^{-1}}$$

5.10　如果在标准状态下空气的扩散系数约为 $3.1\times10^{-5}\ \mathrm{m^2/s}$, 空气被视为是分子量为 29 的分子气体, 试估算其黏滞系数 η 的值.

解

$$
\begin{aligned}
y &= D\rho \\
&= 3.1 \times 10^{-5} \times \frac{101325 \times 0.029}{8.31 \times 273} \\
&= 4.0152 \times 10^{-5}\ \mathrm{Pa \cdot s}
\end{aligned}
$$

第 6 章　固、液体性质简介与相变

6.1　已知一容器内贮有少量的水, 开始时容器体积为 V_1 , 温度为 T , 压强 $p_1 = 3$ atm , 水的体积可以忽略. 现保持温度不变, 使容器体积增至 $V_2 = 2V_1$, 此时容器内的水恰好全部消失, 压强 $p_2 = 2$ atm .

(1) 试求温度 T .

(2) 若等温地再将容器体积增至 $V_3 = 2V_2$, 则此时的压强 p_3 是多大?

解　(1) 由题意

$$\begin{cases} p_{\text{气}} + p_{\text{跑}} = 3 \text{ atm} \\ \dfrac{1}{2}p_{\text{气}} + p_{\text{跑}} = 2 \text{ atm} \end{cases}$$

得

$$p_{\text{跑}} = 1 \text{ atm}$$

$$T = 100°\text{C} = 373.15 \text{ K}$$

(2)

$$p_3 = \frac{1}{4}p_{\text{气}} + \frac{1}{2}p_{\text{跑}} = 1 \text{ atm}$$

6.2　在大气压强 $p_0 = 1.013{\times}10^5$ Pa 下 , $4.0{\times}10^{-3}$ kg 的酒精沸腾转化为酒精蒸气. 已知酒精蒸气的比容为 0.607 m^3/kg , 酒精的汽化热 $L = 8.63{\times}10^5$ J/kg , 酒精的比容与酒精蒸气的比容相比可以忽略. 求酒精在汽化过程中内能的变化量.

解

$$\begin{aligned} \Delta U &= Lm - p_0\Delta V \\ &= 8.63 \times 10^5 \times 4 \times 10^{-3} - 1.013 \times 10^5 \times 0.607 \times 4 \times 10^{-3} \\ &= 3.2 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

6.3　质量为 $m = 0.027$ kg 的气体占有体积为 $1.0{\times}10^{-2}$ m^3 , 温度为 300 K . 已知在此温度下液体的密度为 $\rho_l = 1.8{\times}10^3$ kg/m^3 , 饱和蒸气压的密度为 $\rho_g = 4$ kg/m^3 , 设用等温压缩方法可将此气体压缩成液体, 问

(1) 在什么体积时开始液化?

(2) 在什么体积时液化终了?

(3) 当体积为 $1.0\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3$ 时, 液、气各占多大体积?

解　(1)

$$V=\frac{m}{\rho_g}=\frac{0.027}{4}=6.75\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3$$

(2)

$$V=\frac{m}{\rho_l}=\frac{0.027}{1.8\times10^3}=1.5\times10^{-5}\ \mathrm{m}^3$$

(3)

$$\begin{aligned}V_{\text{液}}+V_{\text{气}}&=V_0\\ \frac{V_{\text{液}}}{\rho_1}+\frac{V_{\text{气}}}{\rho_2}&=m\\ V_{\text{液}}&=1.3\times10^{-5}\ \mathrm{m}^3\end{aligned}$$

得

$$V_{\text{气}}=\frac{\frac{V_0}{\rho_2}-m}{\frac{1}{\rho_2}-\frac{1}{\rho_1}}=9.9\times10^{-4}\ \mathrm{m}^3$$

6.4　假定在 100°C 的 1 atm 下, 水的汽化热是 539×10^3 cal/kg , 水蒸气比容是 1650×10^{-3} m^3/kg , 计算在汽化过程中提供的能量中用于机械做功的部分占的百分比.

解

$$\begin{aligned}\eta&=\frac{p_0\Delta V}{Lm}\\ &=\frac{p_0c}{L}\\ &=\frac{1.013\times10^5\times1.65}{539\times10^3\times8.31/2}\\ &=7.4\%\end{aligned}$$

6.5　已知冰的熔解热为 $L=3.34\times10^5$ J/kg , 冰的比容为 $1.0905\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3/\mathrm{kg}$, 水的比容为 $1.000\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3/\mathrm{kg}$, 求要使冰的熔点降低 1°C , 需要增加多大压强?

解

$$\begin{aligned}\Delta p&=\frac{L\Delta T}{T(-V_l+V_g)}\\ &=\frac{3.34\times10^5\times1}{273.15\times(1.0905\times10^{-3}-1\times10^{-3})}\\ &=1.35113\times10^7\ \mathrm{Pa}\\ &=133.346\ \mathrm{atm}\end{aligned}$$

6.6　当铝在大气压下熔解时, 熔点为 600 K , 密度从 11.01 g/cm^3 减为 10.65 g/cm^3 , 熔解热为 24.5 J/g . 试问在 1.01×10^7 Pa 压强下的熔点是多少?

解

$$\begin{aligned}
T_{熔} &= T_0 + \Delta T \\
&= T_0 + \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\Delta p \\
&= T_0 + \frac{T_0}{L}\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right)\Delta p \\
&= 600 + \frac{600}{24.5\times10^3}\left(\frac{1}{11010} - \frac{1}{10650}\right)\cdot(1.01\times10^7 - 101325) \\
&= 600.068\ \mathrm{K}
\end{aligned}$$

6.7　固体锌在 570 K 到 630 K 之间的蒸气压近似由下式给出:

$$\lg p = -\frac{6800}{T} + 9.0$$

忽略固体的体积, 蒸气作为理想气体, 计算升华热.

解

$$L_V = R\times6800\times2.30 = 129\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

6.8　压强为 760 mmHg 时, 水在 100°C 沸腾, 此时水的汽化热为 2.26×10^6 J/kg , 比容为 1.671 m^3/kg , 求压强为 770 mmHg 时水的沸点.

解

$$\begin{aligned}
T_{沸} &= T_0 + \Delta T \\
&= T_0 + \frac{T_0}{L}(V_1 - V_2)\Delta p \\
&\approx \frac{T_0}{L}V_{汽}\Delta p \\
&= 373.15 + \frac{373.15}{2.26\times10^6}\times1.671\times101325\times\frac{10}{760} \\
&= 373.518\ \mathrm{K}
\end{aligned}$$

6.9　接近 100°C 时, 水的沸点每当压强增加 3 mmHg 时升高 0.11°C , 水蒸气比容为 1.671 m^3/kg, 求水的汽化热.

解

$$\ln p_0 = -\frac{L_V}{RT_0} + C$$

得

$$\ln\left(1+\frac{\Delta p}{p_0}\right) = \frac{L_V}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0+\Delta T}\right)$$

得

$$L_V = R\frac{\ln\left(1+\frac{0.3}{7b}\right)\cdot T_0^2}{\Delta T} = 2.26\times10^6\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}$$

6.10　设大气的温度恒定为 T_0 , 地面水的沸点为 373.15 K , 试求水的沸点随高度 z 的变化关系.

解　取 μ 为 1 mol 水分子的质量, 等温气体有

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT_0}z}$$

得

$$\mathrm{d}p = \left(-\frac{\mu g}{RT_0}\right)\mathrm{d}z$$

又

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L_{\mathrm{mol}}}{TV_{\mathrm{mol}}}$$
$$pV_{\mathrm{mol}} = RT$$

得

$$-\frac{\mathrm{d}T}{T^2} = \frac{\mu g}{L_{\mathrm{mol}}T_0}\mathrm{d}z$$

得

$$\frac{1}{T_{沸}} - \frac{1}{373.15\ \mathrm{K}} = \frac{\mu g}{L_{\mathrm{mol}}T_0}z$$

6.11　若由 1 相变为 2 相单位质量的相变潜热为 L , 试证明相变中单位质量内能的变化量为

$$u_2 - u_1 = L\left(1-\frac{\mathrm{d}\ln T}{\mathrm{d}\ln p}\right)$$

解

$$\begin{cases} u_2 - u_1 = Q + W = L - p\mathrm{d}V \\ \dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{L}{T\Delta V} \end{cases}$$

得

$$u_2 - u_1 = L - \frac{p}{T}L\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = L\left(1 - \frac{\mathrm{d}\ln T}{\mathrm{d}\ln p}\right)$$

6.12　已知范德瓦耳斯方程中的常数, 对氧气来说 $a = 1.35\times10^{-6}$ atm·m^6·mol^{-1} , $b = 3.1\times10^{-5}$ m^3·mol^{-1} , 求氧气的临界压强 p_c 和临界温度 T_c .

解

$$p_c = \frac{a}{27b^2} = 52 \text{ atm}$$

$$T_c = \frac{8}{27bR} = 157 \text{ K}$$