

$$v_1 = \frac{u}{u - v_s} v_0$$

汽车驶离车站时，车站收到的频率为 $v_2 = \frac{u}{u + v_s} v_0$

联立以上两式，得

$$v_1 = u \frac{v_1 - v_2}{v_1 + v_2} = 300 \times \frac{1200 - 1000}{1200 + 100} = 30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

5-25 两列火车分别以 $72 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $54 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度相向而行，第一列火车发出一个 600 Hz 的汽笛声，若声速为 $340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，求第二列火车上的观测者听见该声音的频率在相遇前和相遇后分别是多少？

解：设鸣笛火车的车速为 $v_1 = 20 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，接收鸣笛的火车车速为 $v_2 = 15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，则两者相遇前收到的频率为

$$v_1 = \frac{u + v_2}{u - v_1} v_0 = \frac{340 + 15}{340 - 20} \times 600 = 665 \text{ Hz}$$

两车相遇之后收到的频率为

$$v_1 = \frac{u - v_2}{u + v_1} v_0 = \frac{340 - 15}{340 + 20} \times 600 = 541 \text{ Hz}$$

习题六

6-1 气体在平衡态时有何特征？气体的平衡态与力学中的平衡态有何不同？

答：气体在平衡态时，系统与外界在宏观上无能量和物质的交换；系统的宏观性质不随时间变化。

力学平衡态与热力学平衡态不同。当系统处于热平衡态时，组成系统的大量粒子仍在不停地、无规则地运动着，大量粒子运动的平均效果不变，这是一种动态平衡。而个别粒子所受合外力可以不为零，而力学平衡态时，物体保持静止或匀速直线运动，所受合外力为零。

6-2 气体动理论的研究对象是什么？理想气体的宏观模型和微观模型各如何？

答：气体动理论的研究对象是大量微观粒子组成的系统。是从物质的微观结构和分子运动论出发，运用力学规律，通过统计平均的办法，求出热运动的宏观结果，再由实验确认的方法。

从宏观看，在温度不太低，压强不大时，实际气体都可近似地当作理想气体来处理，压强越低，温度越高，这种近似的准确度越高。理想气体的微观模型是把分子看成弹性的自由运动的质点。

6-3 何谓微观量？何谓宏观量？它们之间有什么联系？

答：用来描述个别微观粒子特征的物理量称为微观量。如微观粒子（原子、分子等）的大小、质量、速度、能量等。描述大量微观粒子（分子或原子）的集体的物理量叫宏观量，如实验中观测得到的气体体积、压强、温度、热容量等都是宏观量。

气体宏观量是微观量统计平均的结果。

6-4 计算下列一组粒子平均速率和方均根速率？

N_i	21	4	6	8	2
$V_i (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0

解：平均速率

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \frac{\sum N_i V_i}{\sum N_i} \\ &= \frac{21 \times 10 + 4 \times 20 + 6 \times 30 + 8 \times 40 + 2 \times 50}{21 + 4 + 6 + 8 + 2} \\ &= \frac{890}{41} = 21.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

方均根速率

$$\begin{aligned}\sqrt{\bar{v}^2} &= \sqrt{\frac{\sum N_i V_i^2}{\sum N_i}} \\ &= \sqrt{\frac{21 \times 10^2 + 4 \times 20^2 + 6 \times 30^2 + 8 \times 40^2 + 2 \times 50^2}{21 + 4 + 6 + 8 + 2}} \\ &= 25.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

6-5 速率分布函数 $f(v)$ 的物理意义是什么?试说明下列各量的物理意义(n 为分子数密度, N 为系统总分子数).

- (1) $f(v)dv$ (2) $nf(v)dv$ (3) $Nf(v)dv$
 (4) $\int_0^v f(v)dv$ (5) $\int_0^\infty f(v)dv$ (6) $\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv$

解: $f(v)$: 表示一定质量的气体, 在温度为 T 的平衡态时, 分布在速率 v 附近单位速率区间内的分子数占总分子数的百分比.

(1) $f(v)dv$: 表示分布在速率 v 附近, 速率区间 dv 内的分子数占总分子数的百分比.

(2) $nf(v)dv$: 表示分布在速率 v 附近、速率区间 dv 内的分子数密度.

(3) $Nf(v)dv$: 表示分布在速率 v 附近、速率区间 dv 内的分子数.

(4) $\int_0^v f(v)dv$: 表示分布在 $v_1 \sim v_2$ 区间内的分子数占总分子数的百分比.

(5) $\int_0^\infty f(v)dv$: 表示分布在 $0 \sim \infty$ 的速率区间内所有分子, 其与总分子数的比值是 1.

(6) $\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv$: 表示分布在 $v_1 \sim v_2$ 区间内的分子数.

6-6 最概然速率的物理意义是什么?方均根速率、最概然速率和平均速率, 它们各有何用处?

答: 气体分子速率分布曲线有个极大值, 与这个极大值对应的速率叫做气体分子的最概然速率. 物理意义是: 对所有的相等速率区间而言, 在含有 v_p 的那个速率区间内的分子数占总分子数的百分比最大.

分布函数的特征用最概然速率 v_p 表示; 讨论分子的平均平动动能用方均根速率, 讨论平均自由程用平均速率.

6-7 容器中盛有温度为 T 的理想气体, 试问该气体分子的平均速度是多少?为什么?

答: 该气体分子的平均速度为 0. 在平衡态, 由于分子不停地与其他分子及容器壁发生碰撞、其速度也不断地发生变化, 分子具有各种可能的速度, 而每个分子向各个方向运动的概率是相等的, 沿各个方向运动的分子数也相

同。从统计看气体分子的平均速度是0。

6-8 在同一温度下，不同气体分子的平均平动动能相等，就氢分子和氧分子比较，氧分子的质量比氢分子大，所以氢分子的速率一定比氧分子大，对吗？

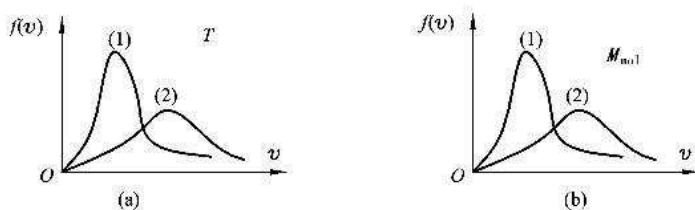
答：不对，平均平动动能相等是统计平均的结果。分子速率由于不停地发生碰撞而发生变化，分子具有各种可能的速率，因此，一些氢分子的速率比氧分子速率大，也有一些氢分子的速率比氧分子速率小。

6-9 如果盛有气体的容器相对某坐标系运动，容器内的分子速度相对这坐标系也增大了，温度也因此而升高吗？

答：宏观量温度是一个统计概念，是大量分子无规则热运动的集体表现，是分子平均平动动能的量度，分子热运动是相对质心参照系的，平动动能是系统的内动能。温度与系统的整体运动无关。只有当系统的整体运动的动能转变成无规则热运动时，系统温度才会变化。

6-10 题 6-10 图(a)是氢和氧在同一温度下的两条麦克斯韦速率分布曲线，哪一条代表氢？题 6-10 图(b)是某种气体在不同温度下的两条麦克斯韦速率分布曲线，哪一条的温度较高？

答：图(a)中(1)表示氧，(2)表示氢；图(b)中(2)温度高。



题 6-10 图

6-11 温度概念的适用条件是什么？温度微观本质是什么？

答：温度是大量分子无规则热运动的集体表现，是一个统计概念，对个别分子无意义。温度微观本质是分子平均平动动能的量度。

6-12 下列系统各有多少个自由度：

- (1) 在一平面上滑动的粒子；
- (2) 可以在一平面上滑动并可围绕垂直于平面的轴转动的硬币；
- (3) 一弯成三角形的金属棒在空间自由运动。

解：(1) 2，(2) 3，(3) 6

6-13 试说明下列各量的物理意义。

- (1) $\frac{1}{2}kT$
- (2) $\frac{3}{2}kT$
- (3) $\frac{i}{2}kT$
- (4) $\frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2}RT$
- (5) $\frac{i}{2}RT$
- (6) $\frac{3}{2}RT$

解：(1) 在平衡态下，分子热运动能量平均地分配在分子每一个自由度上的能量均为 $\frac{1}{2}kT$ 。

(2) 在平衡态下，分子平均平动动能均为 $\frac{3}{2}kT$ 。

(3) 在平衡态下，自由度为 i 的分子平均总能量均为 $\frac{i}{2}kT$ 。

(4) 由质量为 M ，摩尔质量为 M_{mol} ，自由度为 i 的分子组成的系统的内能为 $\frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2}RT$ 。

(5) 1 摩尔自由度为 i 的分子组成的系统内能为 $\frac{i}{2}RT$ 。

(6) 1 摩尔自由度为 3 的分子组成的系统的内能 $\frac{3}{2}RT$ ，或者说热力学体系内，1 摩尔分子的平均平动动能之总和

为 $\frac{3}{2}RT$.

6-14 有两种不同的理想气体, 同压、同温而体积不等, 试问下述各量是否相同?

(1) 分子数密度; (2) 气体质量密度; (3) 单位体积内气体分子总平动动能; (4) 单位体积内气体分子的总动能.

解: (1) 由 $p = nkT, n = \frac{p}{kT}$ 知分子数密度相同;

(2) 由 $\rho = \frac{M}{V} = \frac{M_{\text{mol}} p}{RT}$ 知气体质量密度不同;

(3) 由 $n \frac{3}{2} kT$ 知单位体积内气体分子总平动动能相同;

(4) 由 $n \frac{i}{2} kT$ 知单位体积内气体分子的总动能不一定相同.

6-15 何谓理想气体的内能? 为什么理想气体的内能是温度的单值函数?

解: 在不涉及化学反应, 核反应, 电磁变化的情况下, 内能是指分子的热运动能量和分子间相互作用势能之总和. 对于理想气体不考虑分子间相互作用能量, 质量为 M 的理想气体的所有分子的热运动能量称为理想气体的内能.

由于理想气体不计分子间相互作用力, 内能仅为热运动能量之总和. 即

$$E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT \text{ 是温度的单值函数.}$$

6-16 如果氢和氦的摩尔数和温度相同, 则下列各量是否相等, 为什么?

(1) 分子的平均平动动能; (2) 分子的平均动能; (3) 内能.

解: (1) 相等, 分子的平均平动动能都为 $\frac{3}{2} kT$.

(2) 不相等, 因为氢分子的平均动能 $\frac{5}{2} kT$, 氦分子的平均动能 $\frac{3}{2} kT$.

(3) 不相等, 因为氢分子的内能 $\nu \frac{5}{2} RT$, 氦分子的内能 $\nu \frac{3}{2} RT$.

6-17 有一水银气压计, 当水银柱为 0.76m 高时, 管顶离水银柱液面 0.12m, 管的截面积为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, 当有少量氦(He)混入水银管内顶部, 水银柱高下降为 0.6m, 此时温度为

27°C, 试计算有多少质量氦气在管顶(He 的摩尔质量为 $0.004 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)?

解: 由理想气体状态方程 $pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT$ 得

$$M = M_{\text{mol}} \frac{pV}{RT}$$

汞的重度 $d_{\text{Hg}} = 1.33 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-3}$

氦气的压强 $P = (0.76 - 0.60) \times d_{\text{Hg}}$

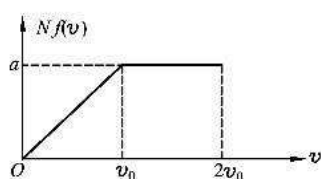
氦气的体积 $V = (0.88 - 0.60) \times 2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

$$\begin{aligned} M &= 0.004 \times \frac{(0.76 - 0.60) \times d_{\text{Hg}} \times (0.28 \times 2.0 \times 10^{-4})}{R(273 + 27)} \\ &= 0.004 \times \frac{(0.76 - 0.60) \times d_{\text{Hg}} \times (0.28 \times 2.0 \times 10^{-4})}{8.31 \times (273 + 27)} \end{aligned}$$

$$= 1.91 \times 10^{-6} \text{ Kg}$$

6-18 设有 N 个粒子的系统，其速率分布如题6-18图所示。求

- (1) 分布函数 $f(v)$ 的表达式；
- (2) a 与 v_0 之间的关系；
- (3) 速度在 $1.5v_0$ 到 $2.0v_0$ 之间的粒子数。
- (4) 粒子的平均速率。
- (5) $0.5v_0$ 到 $1v_0$ 区间内粒子平均速率。



题 6-18 图

解：(1) 从图上可得分布函数表达式

$$\begin{cases} Nf(v) = av/v_0 & (0 \leq v \leq v_0) \\ Nf(v) = a & (v_0 \leq v \leq 2v_0) \\ Nf(v) = 0 & (v \geq 2v_0) \end{cases}$$

$$f(v) = \begin{cases} av/Nv_0 & (0 \leq v \leq v_0) \\ a/N & (v_0 \leq v \leq 2v_0) \\ 0 & (v \geq 2v_0) \end{cases}$$

$f(v)$ 满足归一化条件，但这里纵坐标是 $Nf(v)$ 而不是 $f(v)$ 故曲线下的总面积为 N ，

(2) 由归一化条件可得

$$\int_0^{v_0} N \frac{av}{v_0} dv + N \int_{v_0}^{2v_0} a dv = N \quad a = \frac{2N}{3v_0}$$

(3) 可通过面积计算 $\Delta N = a(2v_0 - 1.5v_0) = \frac{1}{3} N$

(4) N 个粒子平均速率

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v N f(v) dv = \int_0^{v_0} \frac{av^2}{v_0} dv + \int_{v_0}^{2v_0} a v dv$$

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \left(\frac{1}{3} a v_0^2 + \frac{3}{2} a v_0^2 \right) = \frac{11}{9} v_0$$

(5) $0.5v_0$ 到 $1v_0$ 区间内粒子平均速率

$$\bar{v} = \frac{\int_{0.5v_0}^{v_0} v dN}{N_1} = \frac{N}{N_1} \int_{0.5v_0}^{v_0} \frac{v dN}{N}$$

$$= \frac{N}{N_1} \int_{0.5v_0}^{v_0} v f(v) dv = \frac{N}{N_1} \int_{0.5v_0}^{v_0} \frac{av^2}{Nv_0} dv$$

$$\bar{v} = \frac{1}{N_1} \int_{0.5v_0}^{v_0} \frac{av^2}{v_0} dv = \frac{1}{N_1} \left(\frac{av_0^3}{3v_0} - \frac{av_0^3}{24v_0} \right) = \frac{1}{N_1} \frac{7av_0^2}{24}$$

0.5v₀ 到 1v₀ 区间内粒子数

$$N_1 = \frac{1}{2}(a + 0.5a)(v_0 - 0.5v_0) = \frac{3}{8}av_0 = \frac{1}{4}N$$

$$\bar{v} = \frac{7av_0^2}{6N} = \frac{7v_0}{9}$$

6-19 试计算理想气体分子热运动速率的大小介于 $v_p - v_p \cdot 100^{-1}$ 与 $v_p + v_p \cdot 100^{-1}$ 之间的分子数占总分子数的百分比。

解：令 $u = \frac{v}{v_p}$ ，则麦克斯韦速率分布函数可表示为

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} du$$

因为 $u = 1$, $\Delta u = 0.02$

由 $\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} \Delta u$ 得

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \times 1 \times e^{-1} \times 0.02 = 1.66\%$$

6-20 容器中储有氧气，其压强为 $p = 0.1 \text{ MPa}$ (即 1 atm) 温度为 27°C ，求

(1) 单位体积中的分子 n ; (2) 氧分子的质量 m ; (3) 气体密度 ρ ; (4) 分子间的平均距离 \bar{e} ; (5) 平均速率 \bar{v} ; (6) 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$; (7) 分子的平均动能 $\bar{\epsilon}$ 。

解：(1) 由气体状态方程 $p = nkT$ 得

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{0.1 \times 1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} = 2.45 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$$

(2) 氧分子的质量

$$m = \frac{M_{\text{mol}}}{N_0} = \frac{0.032}{6.02 \times 10^{23}} = 5.32 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

(3) 由气体状态方程 $pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT$ 得

$$\rho = \frac{M_{\text{mol}} p}{RT} = \frac{0.032 \times 0.1 \times 1.013 \times 10^5}{8.31 \times 300} = 0.13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

(4) 分子间的平均距离可近似计算

$$\bar{e} = \frac{1}{\sqrt[3]{n}} = \frac{1}{\sqrt[3]{2.45 \times 10^{24}}} = 7.42 \times 10^{-9} \text{ m}$$

(5) 平均速率

$$\bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{8.31 \times 300}{0.032}} = 446.58 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

(6) 方均根速率

$$\sqrt{\bar{v}^2} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} = 482.87 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

(7) 分子的平均动能

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} kT = \frac{5}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 1.04 \times 10^{-20} \text{ J}$$

6-21 1mol 氢气, 在温度为 27℃ 时, 它的平动动能、转动动能和内能各是多少?

解: 理想气体分子的能量

$$E = \nu \frac{i}{2} RT$$

$$\text{平动动能} \quad t = 3 \quad E_t = \frac{3}{2} \times 8.31 \times 300 = 3739.5 \text{ J}$$

$$\text{转动动能} \quad r = 2 \quad E_r = \frac{2}{2} \times 8.31 \times 300 = 2493 \text{ J}$$

$$\text{内能} \quad i = 5 \quad E_i = \frac{5}{2} \times 8.31 \times 300 = 6232.5 \text{ J}$$

6-22 一瓶氧气, 一瓶氢气, 等压、等温, 氧气体积是氢气的 2 倍, 求 (1) 氧气和氢气分子数密度之比; (2) 氧分子和氢分子的平均速率之比.

解: (1) 因为 $p = nkT$ 则

$$\frac{n_O}{n_H} = 1$$

(2) 由平均速率公式

$$\bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$$

$$\frac{\bar{v}_O}{\bar{v}_H} = \sqrt{\frac{M_{\text{mol}H}}{M_{\text{mol}O}}} = \frac{1}{4}$$

6-23 一真空管的真空度约为 $1.38 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ (即 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$), 试求在 27℃ 时单位体积中的分子数及分子的平均自由程 (设分子的有效直径 $d = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$).

解: 由气体状态方程 $p = nkT$ 得

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.38 \times 10^{-3}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} = 3.33 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$$

由平均自由程公式 $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi \times 9 \times 10^{-20} \times 3.33 \times 10^{17}} = 7.5 \text{ m}$$

6-24 (1)求氮气在标准状态下的平均碰撞频率；(2)若温度不变，气压降到 $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ，平均碰撞频率又为多少(设分子有效直径 10^{-10} m)？

解：(1)碰撞频率公式 $\bar{z} = \sqrt{2}\pi d^2 n \bar{v}$

对于理想气体有 $p = nkT$ ，即

$$n = \frac{p}{kT}$$

所以有 $\bar{z} = \frac{\sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} p}{kT}$

而 $\bar{v} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$ $\bar{v} \approx 1.60 \sqrt{\frac{8.31 \times 273}{28}} = 455.43 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

氮气在标准状态下的平均碰撞频率

$$\bar{z} = \frac{\sqrt{2}\pi \times 10^{-20} \times 455.43 \times 1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 273} = 5.44 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

气压下降后的平均碰撞频率

$$\bar{z} = \frac{\sqrt{2}\pi \times 10^{-20} \times 455.43 \times 1.33 \times 10^{-4}}{1.38 \times 10^{-23} \times 273} = 0.714 \text{ s}^{-1}$$

6-25 1mol 氧气从初态出发，经过等容升压过程，压强增大为原来的 2 倍，然后又经过等温膨胀过程，体积增大为原来的 2 倍，求末态与初态之间(1)气体分子方均根速率之比；(2)分子平均自由程之比。

解：由气体状态方程

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad \text{及} \quad p_2 V_2 = p_3 V_3$$

方均根速率公式

$$\sqrt{\bar{v}^2} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$$

$$\frac{\sqrt{\bar{v}^2}_{\text{初}}}{\sqrt{\bar{v}^2}_{\text{末}}} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = \sqrt{\frac{p_1}{p_2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

对于理想气体， $p = nkT$ ，即 $n = \frac{p}{kT}$

所以有 $\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$

$$\frac{\bar{\lambda}_{\text{初}}}{\bar{\lambda}_{\text{末}}} = \frac{T_1 p_2}{p_1 T_2} = 1$$

6-26 飞机起飞前机舱中的压力计指示为 1.0 atm ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$), 温度为 27°C ; 起飞后压力计指示为 0.8 atm ($0.8104 \times 10^5 \text{ Pa}$), 温度仍为 27°C , 试计算飞机距地面的高度.

解: 气体压强随高度变化的规律: 由 $p = nkT$ 及 $n = n_0 e^{\frac{mgz}{kT}}$

$$p = n_0 kT e^{\frac{mgz}{kT}} = p_0 e^{\frac{mgz}{kT}} = p_0 e^{\frac{M_{\text{mol}} g z}{RT}}$$

$$z = \frac{RT}{M_{\text{mol}} g} \ln \frac{p_0}{p}$$

$$z = \frac{8.31 \times 300}{0.0289 \times 9.8} \ln \frac{1}{0.8} = 1.96 \times 10^3 \text{ m}$$

6-27 上升到什么高度处大气压强减少为地面的 75% (设空气的温度为 0°C).

解: 压强随高度变化的规律

$$z = \frac{RT}{M_{\text{mol}} g} \ln \frac{p_0}{p}$$

$$z = \frac{8.31 \times 273}{0.0289 \times 9.8} \ln \frac{1}{0.75} = 2.3 \times 10^3 \text{ m}$$

6-28 在标准状态下, 氢气的粘度 $\eta = 1.89 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 摩尔质量 $M_{\text{mol}} = 0.004 \text{ kg/mol}$, 分子平均速率 $\bar{v} = 1.20 \times 10^3 \text{ m/s}$. 试求在标准状态下氢分子的平均自由程.

解: 据 $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$

得 $\bar{\lambda} = \frac{3\eta}{\rho \bar{v}} = \frac{3\eta V_0}{M_{\text{mol}} \bar{v}}$
 $= 2.65 \times 10^{-7} \text{ m}$

6-29 在标准状态下氢气的导热系数 $\kappa = 5.79 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 分子平均自由程 $\bar{\lambda} = 2.60 \times 10^{-7} \text{ m}$, 试求氢分子的平均速率.

解: $\kappa = \frac{1}{3} \frac{C_V}{M_{\text{mol}}} \rho \bar{v} \bar{\lambda} = \frac{1}{3} \frac{C_V}{V_0} \bar{v} \bar{\lambda}$

得 $\bar{v} = \frac{3V_0 \kappa}{C_V \bar{\lambda}} = \frac{3V_0 \kappa}{\frac{3}{2} R \bar{\lambda}} = \frac{2V_0 \kappa}{R \bar{\lambda}} = 1.20 \times 10^3 \text{ m/s}$

6-30 实验测得在标准状态下, 氧气的扩散系数为 $1.9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, 试根据这数据计算分子的平均自由程和分子的有效直径.

(普适气体常量 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 玻尔兹曼常量 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

解: (1) $\because D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}$

氧气在标准状态下 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}} = 425 \text{ m/s}$

$$\bar{\lambda} = \frac{3D}{\bar{v}} = 1.3 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$(2) \quad \therefore \quad \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2\pi} d^2 p}$$

$$\therefore \quad d = \sqrt{\frac{kT}{\sqrt{2\pi} \bar{\lambda} p}} = 2.5 \times 10^{-10} \text{ m}$$

习题七

7-1 下列表述是否正确?为什么?并将错误更正.

$$(1) \quad \Delta Q = \Delta E + \Delta A \quad (2) \quad Q = E + \int p dV$$

$$(3) \quad \eta \neq 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (4) \quad \eta_{\text{不可逆}} < 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

解: (1) 不正确, $Q = \Delta E + A$

$$(2) \text{ 不正确, } Q = \Delta E + \int p dV$$

$$(3) \text{ 不正确, } \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$(4) \text{ 不正确, } \eta_{\text{不可逆}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

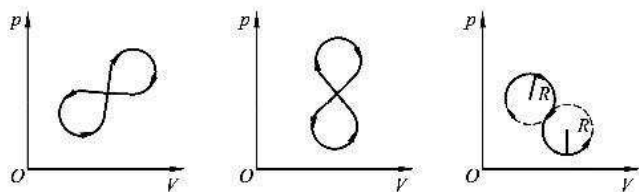
7-2 $p-V$ 图上封闭曲线所包围的面积表示什么?如果该面积越大, 是否效率越高?

答: 封闭曲线所包围的面积表示循环过程中所做的净功. 由于 $\eta = \frac{A_{\text{净}}}{Q_1}$, $A_{\text{净}}$ 面积越大, 效率不一定高, 因为 η

还与吸热 Q_1 有关.

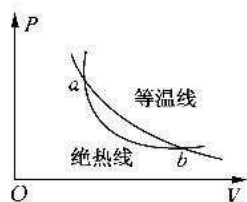
7-3 如题 7-3 图所示, 有三个循环过程, 指出每一循环过程所作的功是正的、负的, 还是零, 说明理由.

解: 各图所示的循环过程作功都为 0. 因为各图中整个循环分两部分, 各部分面积大小相等, 而循环方向一个为逆时针, 另一个为顺时针, 整个循环过程作功为 0.



题 7-3 图

7-4 用热力学第一定律和第二定律分别证明, 在 $p-V$ 图上一绝热线与一等温线不能有两个交点.



题 7-4 图

解: 1. 由热力学第一定律有

$$Q = \Delta E + A$$

若有两个交点 a 和 b , 则
经等温 $a \rightarrow b$ 过程有

$$\Delta E_1 = Q_1 - A_1 = 0$$

经绝热 $a \rightarrow b$ 过程

$$\Delta E_2 + A_1 = 0$$

$$\Delta E_2 = -A_2 < 0$$

从上得出 $\Delta E_1 \neq \Delta E_2$, 这与 a, b 两点的内能变化应该相同矛盾.

2. 若两条曲线有两个交点, 则组成闭合曲线而构成了一循环过程, 这循环过程只有吸热, 无放热, 且对外做正功, 热机效率为 100%, 违背了热力学第二定律.

7-5 一循环过程如题 7-5 图所示, 试指出:

- (1) ab, bc, ca 各是什么过程;
- (2) 画出对应的 $p-V$ 图;
- (3) 该循环是否是正循环?
- (4) 该循环作的功是否等于直角三角形面积?
- (5) 用图中的热量 Q_{ab}, Q_{bc}, Q_{ac} 表述其热机效率或致冷系数.

解: (1) ab 是等体过程

bc 过程: 从图知有 $V = KT$, K 为斜率

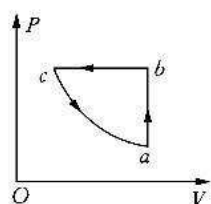
由 $pV = \nu RT$ 得

$$p = \frac{\nu R}{K}$$

故 bc 过程为等压过程

ca 是等温过程

(2) $p-V$ 图如题 7-5' 图

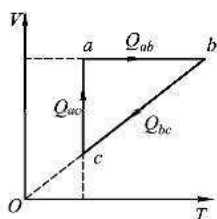


题 7-5' 图

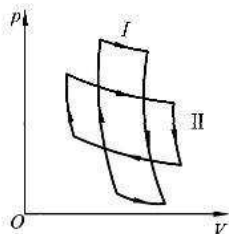
(3) 该循环是逆循环

(4) 该循环作的功不等于直角三角形面积，因为直角三角形不是 $p-V$ 图中的图形。

(5)
$$e = \frac{Q_{ab}}{Q_{bc} + Q_{ca} - Q_{ab}}$$



题7-5图



题7-6图

7-6 两个卡诺循环如题7-6图所示，它们的循环面积相等，试问：

- (1) 它们吸热和放热的差值是否相同；
- (2) 对外作的净功是否相等；
- (3) 效率是否相同？

答：由于卡诺循环曲线所包围的面积相等，系统对外所作的净功相等，也就是吸热和放热的差值相等。但吸热和放热的多少不一定相等，效率也就不相同。

7-7 评论下述说法正确与否？

- (1) 功可以完全变成热，但热不能完全变成功；
- (2) 热量只能从高温物体传到低温物体，不能从低温物体传到高温物体。
- (3) 可逆过程就是能沿反方向进行的过程，不可逆过程就是不能沿反方向进行的过程。

答：(1) 不正确。有外界的帮助热能够完全变成功；功可以完全变成热，但热不能自动地完全变成功；

(2) 不正确。热量能自动从高温物体传到低温物体，不能自动地由低温物体传到高温物体，但在外界的帮助下，热量能从低温物体传到高温物体。

(3) 不正确。一个系统由某一状态出发，经历某一过程达另一状态，如果存在另一过程，它能消除原过程对外界的一切影响而使系统和外界同时都能回到原来的状态，这样的过程就是

可逆过程。用任何方法都不能使系统和外界同时恢复原状态的过程是不可逆过程。有些过程虽能沿反方向进行，系统能回到原来的状态，但外界没有同时恢复原状态，还是不可逆过程。

7-8 热力学系统从初平衡态 A 经历过程 P 到末平衡态 B 。如果 P 为可逆过程，其熵变为：

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}, \text{ 如果 } P \text{ 为不可逆过程, 其熵变为 } S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{\text{不可逆}}}{T}, \text{ 你说对吗? 哪一个表述要修改,}$$

如何修改？

答：不对。熵是状态函数，熵变只与初末状态有关，如果过程 P 为可逆过程其熵变为：

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}, \text{ 如果过程 } P \text{ 为不可逆过程, 其熵变为}$$

$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ_{\text{不可逆}}}{T}$$

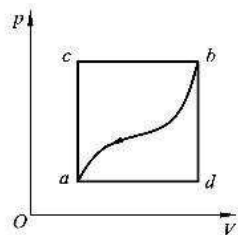
7-9 根据 $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}$ 及 $S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ_{\text{不可逆}}}{T}$, 这是否说明可逆过程的熵变大于不可逆过程熵变?为什么?说明理由.

答: 这不能说明可逆过程的熵变大于不可逆过程熵变, 熵是状态函数, 熵变只与初末状态有关, 如果可逆过程和不可逆过程初末状态相同, 具有相同的熵变. 只能说在不可逆过程中, 系统的热温比之和小于熵变.

7-10 如题7-10图所示, 一系统由状态 a 沿 acb 到达状态 b 的过程中, 有 350 J 热量传入系统, 而系统做功 126 J .

(1) 若沿 adb 时, 系统做功 42 J , 问有多少热量传入系统?

(2) 若系统由状态 b 沿曲线 ba 返回状态 a 时, 外界对系统做功为 84 J , 试问系统是吸热还是放热? 热量传递是多少?



题 7-10 图

解: 由 abc 过程可求出 b 态和 a 态的内能之差

$$Q = \Delta E + A$$

$$\Delta E = Q - A = 350 - 126 = 224 \text{ J}$$

abd 过程, 系统做功 $A = 42 \text{ J}$

$$Q = \Delta E + A = 224 + 42 = 266 \text{ J} \quad \text{系统吸收热量}$$

ba 过程, 外界对系统做功 $A = -84 \text{ J}$

$$Q = \Delta E + A = -224 - 84 = -308 \text{ J} \quad \text{系统放热}$$

7-11 1 mol 单原子理想气体从 300 K 加热到 350 K , 问在下列两过程中吸收了多少热量? 增加了多少内能? 对外作了多少功?

(1) 体积保持不变;

(2) 压力保持不变.

解: (1) 等体过程

由热力学第一定律得 $Q = \Delta E$

吸热

$$Q = \Delta E = \nu C_V (T_2 - T_1) = \nu \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$

$$Q = \Delta E = \frac{3}{2} \times 8.31 \times (350 - 300) = 623.25 \text{ J}$$

对外做功

$$A = 0$$

(2) 等压过程

$$Q = \nu C_P (T_2 - T_1) = \nu \frac{i+2}{2} R (T_2 - T_1)$$

吸热

$$Q = \frac{5}{2} \times 8.31 \times (350 - 300) = 1038.75 \text{ J}$$

$$\Delta E = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

内能增加 $\Delta E = \frac{3}{2} \times 8.31 \times (350 - 300) = 623.25 \text{ J}$

对外做功 $A = Q - \Delta E = 1038.75 - 623.5 = 415.5 \text{ J}$

7-12 一个绝热容器中盛有摩尔质量为 $M \text{ mol}$ ，比热容比为 γ 的理想气体，整个容器以速度 v 运动，若容器突然停止运动，求气体温度的升高量(设气体分子的机械能全部转变为内能)。

解：整个气体有序运动的能量为 $\frac{1}{2}mu^2$ ，转变为气体分子无序运动使得内能增加，温度变化

$$\Delta E = \frac{m}{M} C_V \Delta T = \frac{1}{2} mu^2$$

$$\Delta T = \frac{1}{2} M_{\text{mol}} u^2 \frac{1}{C_V} = \frac{1}{2R} M_{\text{mol}} u^2 (\gamma - 1)$$

7-13 0.01 m^3 氮气在温度为 300 K 时，由 0.1 MPa (即 1 atm) 压缩到 10 MPa 。试分别求氮气经等温及绝热压缩后的(1)体积；(2)温度；(3)各过程对外所作的功。

解：(1) 等温压缩 $T = 300 \text{ K}$

由 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ 求得体积

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{1}{10} \times 0.01 = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

对外做功

$$\begin{aligned} A &= VRT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= 1 \times 1.013 \times 10^5 \times 0.01 \times \ln 0.01 \\ &= -4.67 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

(2) 绝热压缩 $C_V = \frac{5}{2} R$ $\gamma = \frac{7}{5}$

由绝热方程 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ $V_2 = \left(\frac{p_1 V_1^\gamma}{p_2} \right)^{1/\gamma}$

$$\begin{aligned} V_2 &= \left(\frac{p_1 V_1^\gamma}{p_2} \right)^{1/\gamma} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} V_1 \\ &= \left(\frac{1}{10} \right)^{\frac{1}{4}} \times 0.01 = 1.93 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

由绝热方程 $T_1^\gamma p_1^{\gamma-1} = T_2^\gamma p_2^{\gamma-1}$ 得

$$T_2^\gamma = \frac{T_1^\gamma p_2^{\gamma-1}}{p_1^{\gamma-1}} = 300^{1.4} \times (10)^{0.4} \quad T_2 = 579 \text{ K}$$

热力学第一定律 $Q = \Delta E + A$, $Q = 0$

所以

$$A = -\frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_2 - T_1)$$

$$pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT, \quad A = -\frac{p_1 V_1}{RT_1} \frac{5}{2} R (T_2 - T_1)$$

$$A = -\frac{1.013 \times 10^5 \times 0.001}{300} \times \frac{5}{2} \times (579 - 300) = -23.5 \times 10^3 \text{ J}$$

7-14 理想气体由初状态 (p_1, V_1) 经绝热膨胀至末状态 (p_2, V_2) . 试证过程中气体所作的功为

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}, \text{ 式中 } \gamma \text{ 为气体的比热容比.}$$

答: 证明: 由绝热方程

$$pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = C \quad \text{得 } p = p_1 V_1^\gamma \frac{1}{V^\gamma}$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = -\frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)$$

$$= -\frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

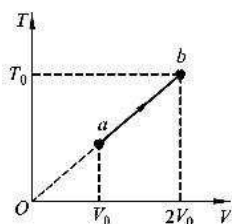
又

$$\begin{aligned} A &= -\frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) \\ &= \frac{p_1 V_1^\gamma V_1^{-\gamma+1} - p_2 V_2^\gamma V_2^{-\gamma+1}}{\gamma - 1} \end{aligned}$$

所以

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

7-15 1 mol 的理想气体的 T - V 图如题 7-15 图所示, ab 为直线, 延长线通过原点 O . 求 ab 过程气体对外做的功.



题 7-15 图

解: 设 $T = KV$ 由图可求得直线的斜率 K 为

$$K = \frac{T_0}{2V_0}$$

得过程方程

$$K = \frac{T_0}{2V_0} V$$

由状态方程

$$pV = \nu RT$$

得

$$p = \frac{\nu RT}{V}$$

ab 过程气体对外作功

$$A = \int_{V_0}^{2V_0} p dV$$

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_0}^{2V_0} \frac{RT}{V} dV = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{R}{V} \frac{T_0}{2V_0} V dV \\ &= \int_{V_0}^{2V_0} \frac{RT_0}{2V_0} dV = \frac{RT_0}{2} \end{aligned}$$

7-16 某理想气体的过程方程为 $Vp^{1/2} = a$, a 为常数, 气体从 V_1 膨胀到 V_2 . 求其所做的功.

解: 气体作功

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a^2}{V^2} dV = \left(-\frac{a^2}{V^{-1}} \right)_{V_1}^{V_2} = a^2 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

7-17 设有一以理想气体为工质的热机循环, 如题 7-17 图所示. 试证其循环效率为

$$\eta = 1 - \gamma \frac{\frac{V_1}{V_2} - 1}{\frac{p_1}{p_2} - 1}$$

答: 等体过程

吸热

$$Q_1' = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

$$Q_1 = Q_1' = C_V \left(\frac{p_1 V_2}{R} - \frac{p_2 V_1}{R} \right)$$

绝热过程

$$Q_3' = 0$$

等压压缩过程

放热

$$Q_2' = \nu C_p (T_2 - T_1)$$

$$Q_2 = |Q_2'| = -\nu C_p (T_2 - T_1)$$

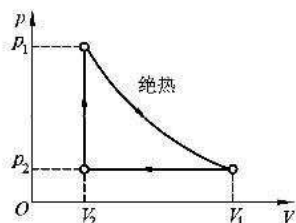
$$= C_p \left(\frac{p_2 V_1}{R} - \frac{p_2 V_2}{R} \right)$$

循环效率

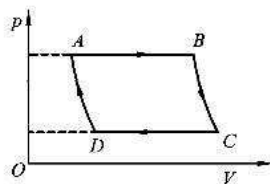
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{C_p(p_2 V_1 - p_2 V_2)}{C_v(p_1 V_2 - p_2 V_2)}$$

$$\eta = 1 - \gamma \frac{(v_1/v_2 - 1)}{(p_1/p_2 - 1)}$$



题7-17图



题7-19图

7-18 一卡诺热机在1000 K和300 K的两热源之间工作，试计算

(1) 热机效率；

(2) 若低温热源不变，要使热机效率提高到80%，则高温热源温度需提高多少？

(3) 若高温热源不变，要使热机效率提高到80%，则低温热源温度需降低多少？

解：(1) 卡诺热机效率 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$$\eta = 1 - \frac{300}{1000} = 70\%$$

(2) 低温热源温度不变时，若

$$\eta = 1 - \frac{300}{T_1} = 80\%$$

要求 $T_1 = 1500\text{ K}$ ，高温热源温度需提高500 K

(3) 高温热源温度不变时，若

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{1000} = 80\%$$

要求 $T_2 = 200\text{ K}$ ，低温热源温度需降低100 K

7-19 如题 7-19 图所示是一理想气体所经历的循环过程，其中 AB 和 CD 是等压过程， BC 和 DA 为绝热过程，已知 B 点和 C 点的温度分别为 T_2 和 T_3 。求此循环效率。这是卡诺循环吗？

解：(1) 热机效率

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

AB 等压过程

$$Q'_1 = \nu C_p (T_2 - T_1)$$

吸热

$$Q_1 = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_p (T_B - T_A)$$

CD 等压过程

$$Q'_2 = \nu C_p (T_2 - T_1)$$

放热

$$Q_2 = -Q'_2 = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_p (T_C - T_D)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A} = \frac{T_C(1 - T_D/T_C)}{T_B(1 - T_A/T_B)}$$

根据绝热过程方程得到

AD 绝热过程

$$p_A^{\gamma-1} T_A^{-\gamma} = p_D^{\gamma-1} T_D^{-\gamma}$$

BC 绝热过程

$$p_B^{\gamma-1} T_B^{-\gamma} = p_C^{\gamma-1} T_C^{-\gamma}$$

又

$$p_A = p_B \quad p_C = p_D \quad \frac{T_D}{T_C} = \frac{T}{T_B}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_3}{T_2}$$

(2) 不是卡诺循环, 因为不是工作在两个恒定的热源之间.

7-20 (1) 用一卡诺循环的致冷机从 7°C 的热源中提取 1000 J 的热量传向 27°C 的热源, 需要多少功? 从 -173°C 向 27°C 呢?

(2) 一可逆的卡诺机, 作热机使用时, 如果工作的两热源的温差愈大, 则对于作功就愈有利. 当作致冷机使用时, 如果两热源的温差愈大, 对于致冷是否也愈有利? 为什么?

解: (1) 卡诺循环的致冷机

$$e = \frac{Q_2}{A_{\text{静}}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$7^\circ\text{C} \rightarrow 27^\circ\text{C}$ 时, 需作功

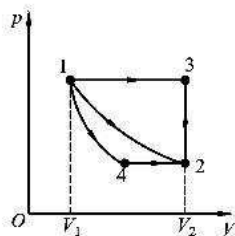
$$A_1 = \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2 = \frac{300 - 280}{280} \times 1000 = 71.4 \text{ J}$$

$-173^\circ\text{C} \rightarrow 27^\circ\text{C}$ 时, 需作功

$$A_2 = \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2 = \frac{300 - 100}{100} \times 1000 = 2000 \text{ J}$$

(2) 从上面计算可看到, 当高温热源温度一定时, 低温热源温度越低, 温差愈大, 提取同样的热量, 则所需作功也越多, 对致冷是不利的.

7-21 如题 7-21 图所示, 1 mol 双原子分子理想气体, 从初态 $V_1 = 20\text{L}, T_1 = 300\text{K}$ 经历三种不同的过程到达末态 $V_2 = 40\text{L}, T_2 = 300\text{K}$. 图中 $1 \rightarrow 2$ 为等温线, $1 \rightarrow 4$ 为绝热线, $4 \rightarrow 2$ 为等压线, $1 \rightarrow 3$ 为等压线, $3 \rightarrow 2$ 为等体线. 试分别沿这三种过程计算气体的熵变.



题 7-21 图

解: $1 \rightarrow 2$ 熵变

等温过程 $dQ = dA$, $dA = p dV$

$$pV = RT$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_1} \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V} dV$$

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 熵变

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^3 \frac{dQ}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_3} \frac{C_p dT}{T} + \int_{T_3}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} = C_p \ln \frac{T_3}{T_1} + C_v \ln \frac{T_2}{T_3}$$

$1 \rightarrow 3$ 等压过程

$$p_1 = p_3 \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_3}$$

$$\frac{T_3}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

$3 \rightarrow 2$ 等体过程

$$\frac{p_3}{T_3} = \frac{p_2}{T_2}$$

$$\frac{T_2}{T_3} = \frac{p_2}{p_3} \quad \frac{T_2}{T_3} = \frac{p_2}{p_1}$$

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{p_2}{p_1}$$

在 $1 \rightarrow 2$ 等温过程中

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

所以

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2$$

$1 \rightarrow 4 \rightarrow 2$ 熵变

$$S_2 - S_1 = \int_1^4 \frac{dQ}{T} + \int_4^2 \frac{dQ}{T}$$

$$S_2 - S_1 = 0 + \int_{T_4}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_4} = C_p \ln \frac{T_1}{T_4}$$

1 → 4 绝热过程

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

$$p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma, \frac{V_4}{V_1} = \left(\frac{p_1}{p_4}\right)^{1/\gamma} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1/\gamma}$$

在 1 → 2 等温过程中

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$\frac{V_4}{V_1} = \left(\frac{p_1}{p_4}\right)^{1/\gamma} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1/\gamma} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1/\gamma}$$

$$\frac{T_1}{T_4} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_1}{T_4} = C_p \frac{\gamma-1}{\gamma} \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2$$

7-22 有两个相同体积的容器，分别装有 1 mol 的水，初始温度分别为 T_1 和 T_2 ， $T_1 > T_2$ ，令其进行接触，最后达到相同温度 T 。求熵的变化，（设水的摩尔热容为 C_{mol} ）。

解：两个容器中的总熵变

$$S - S_0 = \int_{T_1}^T \frac{C_{\text{mol}} dT}{T} + \int_{T_2}^T \frac{C_{\text{mol}} dT}{T}$$

$$= C_{\text{mol}} \left(\ln \frac{T}{T_1} + \ln \frac{T}{T_2} \right) = C_{\text{mol}} \ln \frac{T^2}{T_1 T_2}$$

因为是两个相同体积的容器，故

$$C_{\text{mol}}(T - T_2) = C_{\text{mol}}(T_1 - T)$$

得

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

$$S - S_0 = C_{\text{mol}} \ln \frac{(T_2 + T_1)^2}{4T_1 T_2}$$

7-23 把 0°C 的 0.5 kg 的冰块加热到它全部溶化成 0°C 的水，问：

(1) 水的熵变如何？

(2) 若热源是温度为 20°C 的庞大物体，那么热源的熵变化多大？

(3) 水和热源的总熵变多大？增加还是减少？（水的溶解热 $\lambda = 334 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ）

解：(1) 水的熵变

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{0.5 \times 334 \times 10^3}{273} = 612 \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 热源的熵变

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T} = \frac{-0.5 \times 334 \times 10^3}{293} = -570 \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 总熵变

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 612 - 570 = 42 \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

熵增加