热物理学

习题课

内 容 提 要

统计物理学基础

1.理想气体的物态方程 $pV=\frac{M}{M_{mol}}RT$ **或** $p=nkT$

2.理想气体的压强公式和温度公式 $p=\frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_{kt}}$, $\overline{\varepsilon_{kt}}=\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{3}{2}kT$

3.分子的平均动能 $\bar{\varepsilon}=\frac{i}{2}kT$ **(对刚性分子，自由度** $i=t+r$**)**

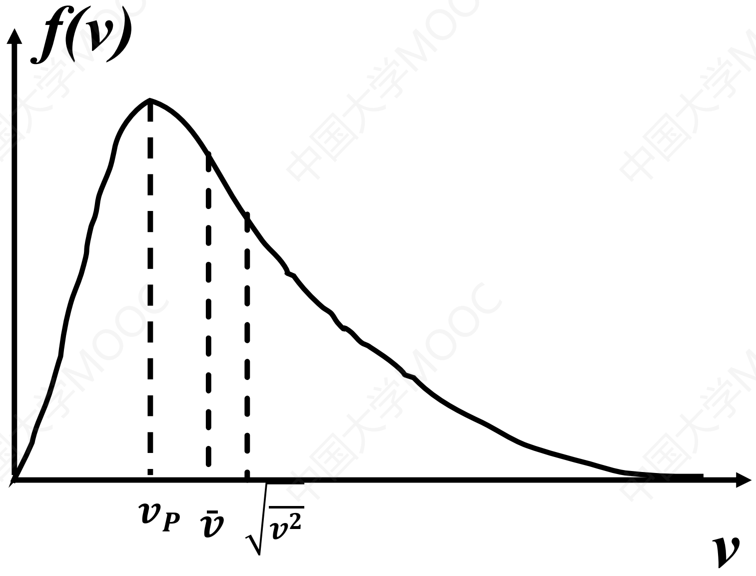
4.理想气体的内能和内能增量

$$E=\frac{M}{M_{mol}}\frac{i}{2}RT \qquad \Delta E=\frac{M}{M_{mol}}\frac{i}{2}R\Delta T$$

5.麦克斯韦速率分布函数 $f(v)=\frac{dN}{Ndv}=4\pi(\frac{m}{2\pi kT})^{3/2}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2$

6.三种速率

最可几速率 $v_P=\sqrt{\frac{2RT}{M_{mol}}}\approx 1.41\sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$



平均速率 $\overline{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{mol}}}\approx 1.60\sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$

方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}}\approx 1.73\sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$

7.玻尔兹曼分布律 $dN=Ce^{-\frac{E}{kT}}dv_xdv_ydv_zdxdydz$

8.重力场中粒子数密度按高度的分布 $n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$

9.等温压强公式 $p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$

10.平均碰撞频率和平均自由程

$$\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n$$

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

热力学基础

1.内能（理想气体） $E=\mu\frac{i}{2}RT=\mu C_{V,m}T$

2.准静态过程系统对外所作的功 $dW=pdV$ $W=\int_{V_1}^{V_2}pdV$

3.热量 $dQ=\mu C_m dT$ $Q=\mu C_m \Delta T$

定容摩尔热容 $C_{V,m}=\frac{i}{2}R$

$\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$ 绝热系数

定压摩尔热容 $C_{p,m}=(\frac{i}{2}+1)R$

迈耶公式 $C_{p,m}=C_{V,m}+R$

4.热力学第一定律 $dQ = dE + dW$ $Q = \Delta E + W$

5.四个等值过程中的内能、功和热量

等容过程	$W = 0$ $Q_V = \Delta E = \mu C_{V,m}(T_2 - T_1)$
等压过程	$W = p(V_2 - V_1) = \mu R(T_2 - T_1)$ $\Delta E = \mu C_{V,m}(T_2 - T_1)$ $Q_p = \mu C_{p,m}(T_2 - T_1)$
等温过程	$\Delta E = 0$ $Q_T = W_T = \mu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$
绝热过程	$Q = 0$ $W_s = -\Delta E = -\mu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1-\gamma}$

6.循环过程

$$\Delta E = 0, \qquad Q = W$$

热机效率 $$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

制冷系数 $$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

7.卡诺循环

热机效率 $$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

制冷系数 $$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

8.可逆过程与不可逆过程

如果逆过程能消除正过程的一切影响，则称这样的过程为可逆过程，否则为不可逆过程。

9．热力学第二定律

克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传向高温物体而不引起其它变化。

开尔文表述：从单一热源吸热使之全部转变为用功的热机是制造不出来的。

10.卡诺定理

$$\eta_{可逆} = \eta_{卡} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta_{不可逆} < \eta_{可逆} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

11.熵

玻耳兹曼熵 $$S = k \ln W$$

克劳修斯熵 $$\Delta S \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

12.熵增加原理

一个孤立系统的熵永不减少，即 $\Delta S \geq 0$

13.热力学基本方程

$$TdS \geq dE + PdV$$

例1.两瓶不同种类的理想气体，它们的温度和压强都相同，但体积不同，则单位体积内的气体分子数n，单位体积内的气体分子的总平均平动动能E_k/V，气体质量密度ρ，分别有如下关系[C]

(A) n不同， E_k/V不同， ρ不同

(B) n不同， E_k/V不同， ρ相同

(C) n相同， E_k/V相同， ρ不同

(D) n相同， E_k/V相同， ρ相同

$$p = nkT \Longrightarrow n = \frac{p}{kT}$$ 相同

$$E_k/V = n\overline{\varepsilon_{kt}} = n\frac{3}{2}kT$$ 相同

$$pV = \frac{M}{M_{mol}}RT \Longrightarrow \rho = \frac{pM_{mol}}{RT}$$ 不同

例2.质量相等的氢气和氦气温度相同，则氢分子和氦分子的平均平动动能之为 1:1 ，氢气和氦气的平动动能之比为 2:1 ，两种气体的内能之比为 10:3 。

氢气(H_2)：2g/mol
氦气(He)：4g/mol
氧气(O_2)：32g/mol
氮气(N_2)：28g/mol

气体分子的平均平动动能

$$\overline{\varepsilon_{kt}} = \frac{3}{2}kT$$

一定质量的气体分子的平动动能

$$\varepsilon_{kt} = \mu\frac{3}{2}RT = \frac{M}{M_{mol}}\frac{3}{2}RT$$

一定质量的气体分子的内能（只考虑动能）

$$E = \mu\frac{i}{2}RT = \frac{M}{M_{mol}}\frac{i}{2}RT$$

$$f(v)=\frac{dN}{Ndv}$$

例3.设N个粒子的系统，速率分布函数为$f(v)$，则速率在 $v_1 \sim v_2$ 之间的粒子数 $\underline{\int_{v_1}^{v_2} f(v)Ndv}$，在 $v_1 \sim v_2$ 区间内粒子的平均速率 $\underline{\dfrac{\int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv}}$。

v到$v+dv$区间内的粒子数 $dN=f(v)Ndv$

v_1到v_2区间内粒子的平均速率 $\dfrac{\int vdN}{\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv}=\dfrac{\int_{v_1}^{v_2} vNf(v)dv}{\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv}$

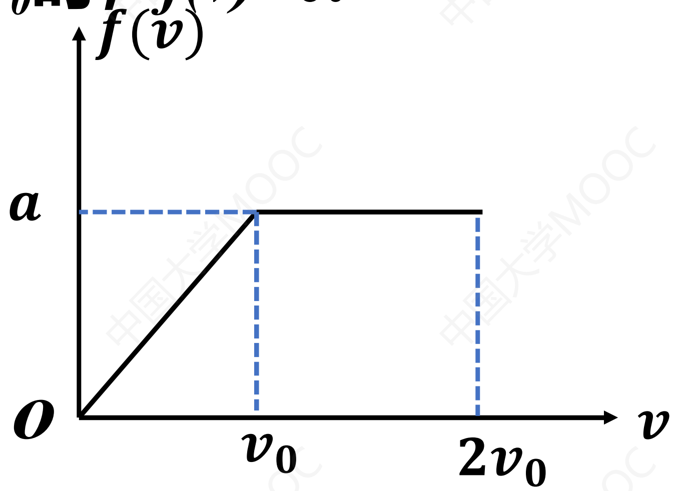
例4.有N个粒子，其速率分布曲线如图所示，当$v>2v_0$时，$f(v)=0$.

(1)求常数a;

(2)求速率大于v_0和小于v_0的粒子数;

(3)求粒子平均速率。

$$f(v)=\frac{dN}{Ndv}$$



解: (1)由归一化条件，有

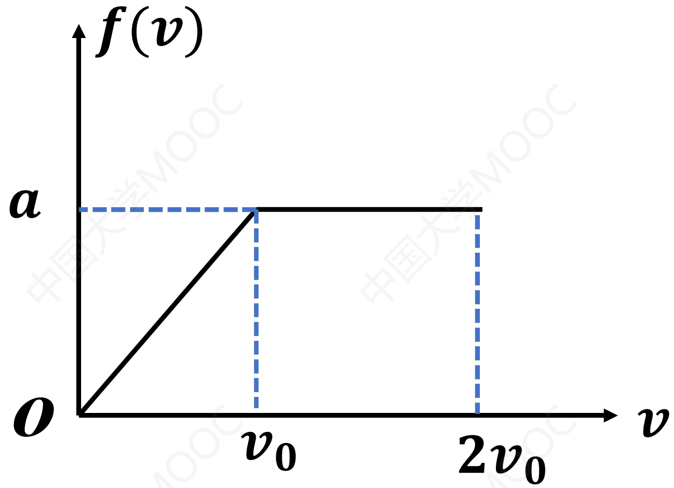
$$\int_0^{v_0}\frac{a}{v_0}vdv+a(2v_0-v_0)=1\Rightarrow a=\frac{2}{3v_0}$$

(2)速率大于v_0的粒子数为

$$N_1=\int_{v_0}^{\infty}dN=N\int_{v_0}^{\infty}f(v)dv=N\int_{v_0}^{2v_0}adv=\frac{2}{3}N$$

速率小于v_0的粒子数为 $N_2=N\int_0^{v_0}f(v)dv=N\int_0^{v_0}\frac{a}{v_0}vdv=\frac{1}{3}N$

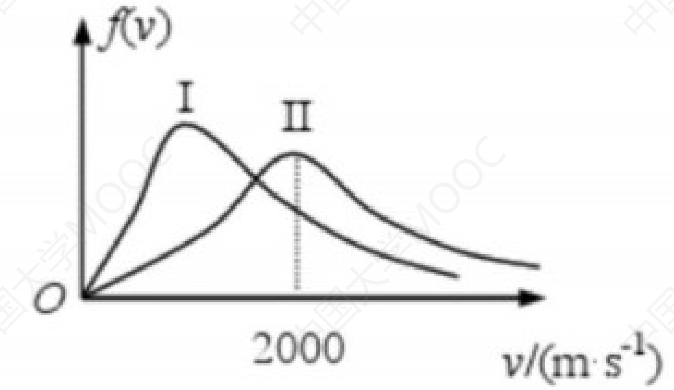
(3)粒子平均速率



$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv$$

$$= \int_0^{v_0} v \cdot \frac{a}{v_0} v dv + \int_{v_0}^{2v_0} v \cdot a dv = \frac{11}{9} v_0$$

例5.图示曲线分别表示氢气和氧气在同一温度下的麦克斯韦速率分布曲线。由图可知，氢气分子的最概然速率为 2000m/s ，氧气分子的最概然速率为 500m/s 。



$$v_P = \sqrt{\frac{2RT}{M_{mol}}} \approx 1.4\sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$$

$$\frac{v_{PO_2}}{v_{PH_2}} = \sqrt{\frac{M_{molH_2}}{M_{molO_2}}} = \frac{1}{4}$$

例6.一定量的理想气体，在容积不变的条件下，当温度降低时，分子的平均碰撞次数$\overline{Z}$和平均自由程$\overline{\lambda}$的变化情况是 [A]

(A) $\overline{Z}$减小，但$\overline{\lambda}$不变

(B) $\overline{Z}$不变，但$\overline{\lambda}$减小

(C) $\overline{Z}$和$\overline{\lambda}$都减小

(D) $\overline{Z}$和$\overline{\lambda}$都不变

$$n=\frac{N}{V}$$ 不变

$$\overline{Z}=\sqrt{2}\pi d^2\overline{v}n$$ 减小

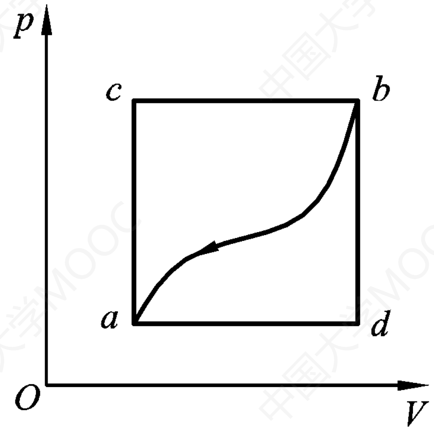
$$\overline{\lambda}=\frac{\overline{v}}{\overline{Z}}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$ 不变

不仅可定性，还可定量计算

例7. 如图所示，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，而系统作功**126 J**.

(1)若沿adb时，系统作功**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，外界对系统作功为**84 J**，试问系统是吸热还是放热?热量传递是多少?



解:(1)由acb过程可求出b态和a态的内能之差

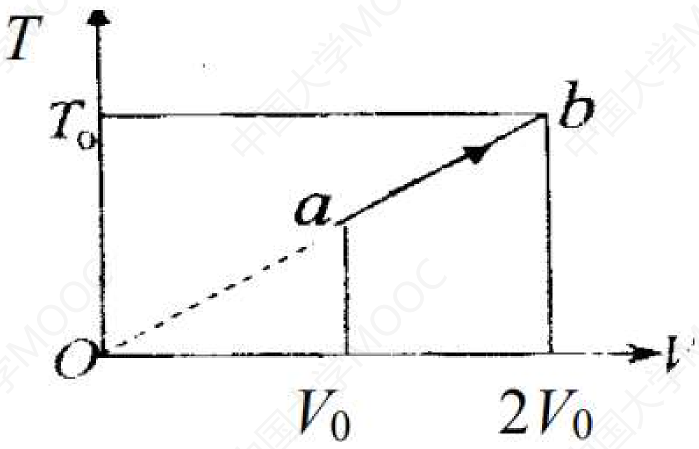
$$Q = \Delta E + W \qquad \Delta E = Q_{acb} - W_{acb} = 350 - 126 = 224\text{J}$$

adb过程，系统作功W=42J $\quad Q_{adb} = \Delta E + W_{adb} = 224 + 42 = 266\text{J}$

(2)ba过程，外界对系统作功W=-84J

$Q_{da} = \Delta E_{da} + W_{da} =- 224 - 84 =- 308\text{J}$ 系统放热

例8.如图所示为1摩尔理想气体的T-V图，ab为直线，其延长线通过O点，ab过程是 ___等压___ 过程，气体对外作功为$\underline{\ \frac{1}{2}RT_0\ }$。



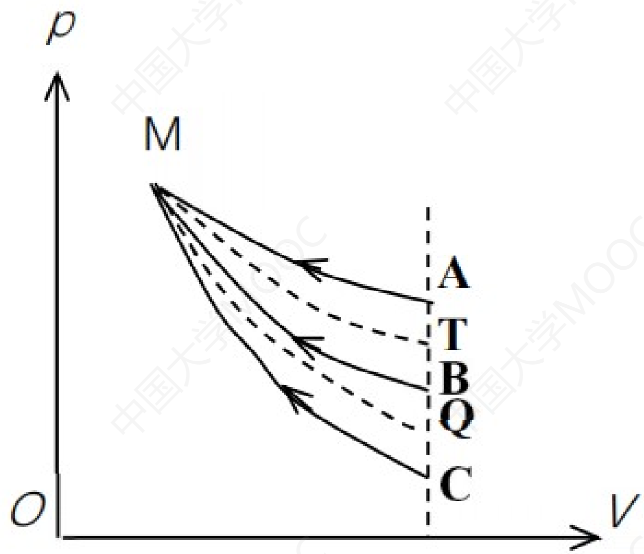
$$pV = RT \quad \Longrightarrow \quad p = R\frac{T}{V}$$ 恒量

$$W = \int_{V_0}^{2V_0} p\,dV = \int_{T_a}^{T_b} R\,dT$$

$$= \int_{\frac{T_0}{2}}^{T_0} R\,dT = \frac{1}{2}RT_0$$

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

例9.右图为一理想气体几种状态变化过程的p - V图，其中MT为等温线，MQ为绝热线，在AM、BM、CM三种准静态过程中：温度降低的是<u>AM</u>过程；(2) 气体放热的是<u>AM、BM</u>过程。



$$T_A > T_M > T_B > T_Q > T_C$$

$$Q = \Delta E + W \xrightarrow{\text{循环}} Q = W$$

AM过程：$W < 0,\ \Delta E < 0 \Rightarrow Q < 0$

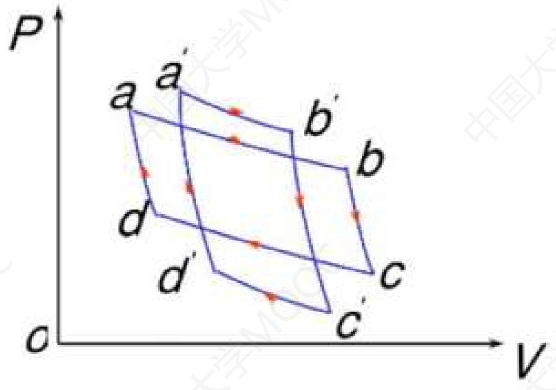
构建BMQB逆循环，

$$W < 0,\ Q_V > 0 \qquad Q = Q_{BM} + Q_V < 0 \qquad \therefore Q_{BM} < 0$$

构建CMQC正循环，

$$W > 0,\ Q_V < 0 \qquad Q = Q_{CM} + Q_V > 0 \qquad \therefore Q_{CM} > 0$$

例10.某种理想气体分别进行了如图所示的两个卡诺循环：Ⅰ(abcda)和Ⅱ(a′b′c′d′a′)，且两个循环曲线所围面积相等。设循环Ⅰ的效率为η，每次循环在高温热源处吸收的热量为Q，循环Ⅱ的效率为η'，此循环在高温热源处吸收的热量为Q′，则 [B]



(A)$\eta < \eta', Q < Q'$ (B)$\eta < \eta', Q > Q'$

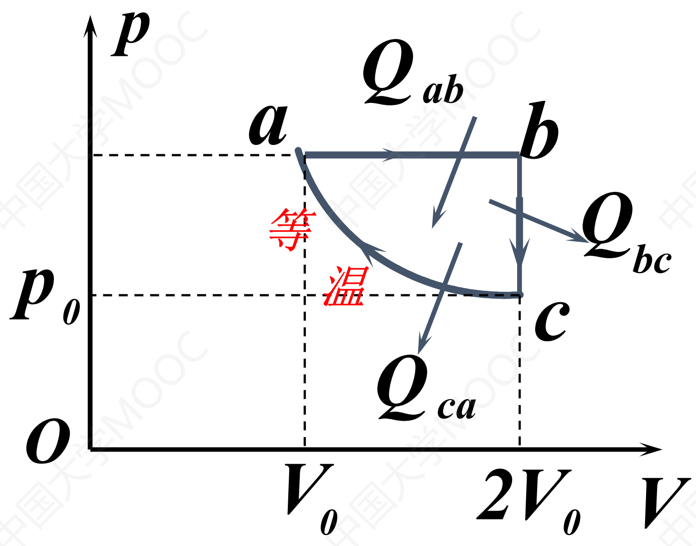
(C)$\eta > \eta', Q < Q'$ (D)$\eta > \eta', Q > Q'$

$$\begin{matrix} T_1 < T_1' \\ T_2 > T_2' \end{matrix} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} > \frac{T_2'}{T_1'} \Rightarrow 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 - \frac{T_2'}{T_1'}$$

$$\left.\begin{matrix} \eta < \eta' \\ \eta = \dfrac{W}{Q} \\ \eta' = \dfrac{W}{Q'} \end{matrix}\right\} \Rightarrow Q > Q'$$

例11. 1mol氧气作如图所示的循环. 求循环效率.

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



解: $a \to b$: $Q_{ab} = C_{p,m}(T_b - T_a)$ **吸热**

$b \to c$: $Q_{bc} = C_{V,m}(T_c - T_b)$ **放热**

$c \to a$: $Q_{ca} = RT_c \ln \frac{V_0}{2V_0}$ **放热**

$T_b = 2T_a = 2T_c$ $\quad i = 5$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{C_{V,m}(T_b - T_c) + RT_c \ln 2}{C_{p,m}(T_b - T_a)}$$

$$= 1 - \frac{C_{V,m}(2T_c - T_c) + RT_c \ln 2}{C_{p,m}(2T_c - T_c)} = \frac{2 - 2\ln 2}{i + 2} \approx 18.7\%$$

例12.有一卡诺循环，当热源温度为127℃，冷却温度为27℃，循环作净功10000J，今维持冷却温度不变，提高热源温度，使净功增为20000J。若此循环都工作于相同的二绝热线之间，工作物质为同质的理想气体，则热源温度增为多少？效率又增为多少？

解：卡诺热机效率 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ 代入数据得 $\eta = 25\%$

$$Q_1 = 40000\text{J}, \qquad Q_2 = 30000\text{J}$$

提高热源温度后 $T_2{}' = T_2$ $Q_2{}' = Q_2$

$$\therefore Q_1' = Q_2' + W' = 30000 + 20000 = 50000\text{J}$$

$$\eta' = \frac{W'}{Q_1{}'} = \frac{20000}{50000} = 40\% \qquad \therefore 1 - \frac{T_2'}{T_1'} = 40\%$$

$$\Longrightarrow T_1' = 500\text{K 或 } 227℃$$

例13. 有人设计一台卡诺热机(可逆的)。每循环一次可从 400 K的高温热源吸热1800 J，向 300 K的低温热源放热 800 J。同时对外作功1000 J，这样的设计是 [D]

(A)可以的，符合热力学第一定律

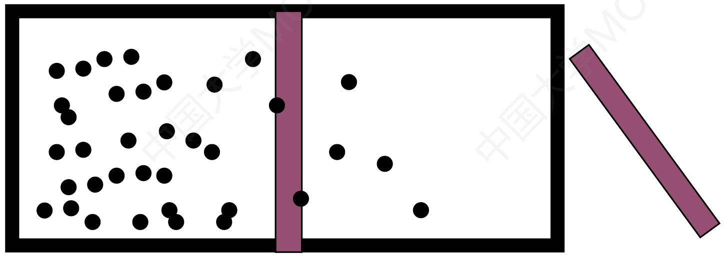
(B) 可以的，符合热力学第二定律

(C) 不行的，卡诺循环所作的功不能大于向低温热源放出的热量

(D) 不行的，这个热机的效率超过理论值

$$1-\frac{Q_2}{Q_1}>1-\frac{T_2}{T_1}$$

例14. 一绝热封闭容器被不导热隔板分成两半，一半是真空，另一半是理想气体。初始温度为T_0，若把隔板抽出，气体将进行自由膨胀，最后达到平衡。请用熵增原理证明此过程是一个不可逆过程。



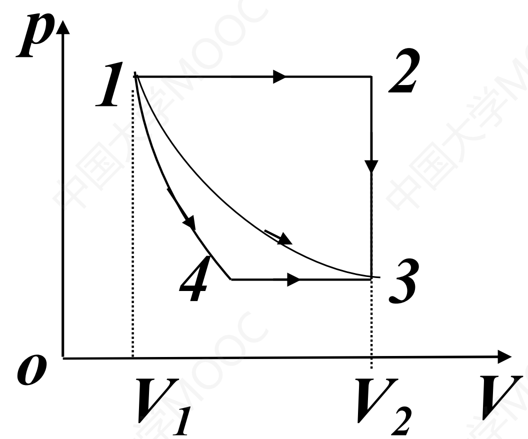
解：因为$W=0$，$Q=0$,所以内能前后不变，则膨胀前后理想气体温度不变。

(2)熵是态函数，熵变只与始末状态有关，故设计一个等温膨胀的可逆过程计算熵变

$$\Delta S=\int\frac{dQ}{T}=\int_{V_1}^{V_2}\frac{pdV}{T}=\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mu RdV}{V}=\mu R\ln\frac{V_2}{V_1}\quad>0$$

故此过程是一个不可逆过程。

例15. 1mol理想气体的状态变化如图所示。其中1-3为等温线，1-4为绝热线。试分别由下列三种过程计算气体的熵的变化$\Delta S = S_3 - S_1$:(1)1-2-3;(2)1-3;(3)1-4-3.



解：(1)$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}dT}{T} + \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_{V,m}dT}{T}$

$$= C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + C_{V,m}\ln\frac{T_3}{T_2} \quad = R\ln\frac{T_2}{T_1} = R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

（2） $\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RdV}{V} = R\ln\frac{V_2}{V_1}$

(3) $\Delta S = 0 + \int_{T_4}^{T_3} \frac{C_{p,m}dT}{T} = C_{p,m}\ln\frac{T_3}{T_4} = C_{p,m}\ln\frac{T_1}{T_4}$

$$\frac{T_1}{T_4} = \left(\frac{p_4}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \qquad \frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$\therefore \Delta S = C_{p,m} \cdot \frac{1-\gamma}{\gamma}\ln\frac{V_1}{V_2} = R\ln\frac{V_2}{V_1}$$