

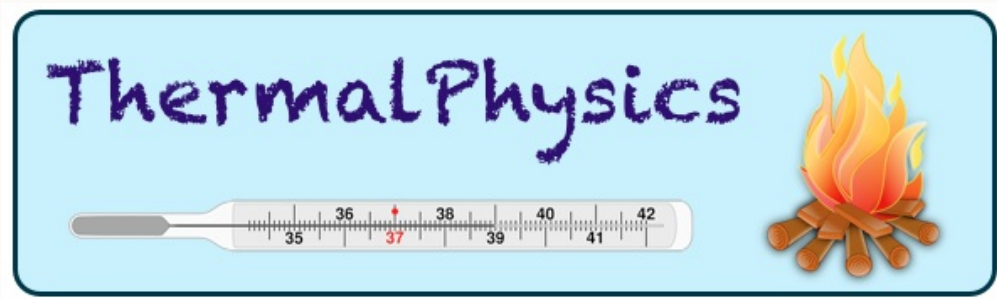
# 热学

## 章节提要

## 作业解析

刘世东  
QFNU

版本: from 20220310  
更新: 2023 年 3 月 27 日



# 目录

<b>1</b>	<b>导论</b>	<b>5</b>
1.1	章节提要	5
1.2	思考题 — 激发自我复习回顾, 自主思考	8
1.3	作业解析	16
<b>2</b>	<b>分子动理学理论的平衡态理论</b>	<b>27</b>
2.1	章节提要	27
2.2	思考题	33
2.3	作业解析	43
<b>3</b>	<b>输运现象与分子动理学理论的非平衡态理论</b>	<b>49</b>
3.1	章节提要	49
3.2	思考题	52
3.3	作业解析	56

<b>4</b>	<b>热力学第一定律</b>	<b>63</b>
4.1	章节提要 . . . . .	63
4.2	思考题 . . . . .	66
4.3	作业解析 . . . . .	77
<b>5</b>	<b>热力学第二定律与熵</b>	<b>93</b>
5.1	章节提要 . . . . .	93
5.2	思考题 . . . . .	95
5.3	作业解析 . . . . .	102
<b>6</b>	<b>物态与相变</b>	<b>111</b>
6.1	章节提要 . . . . .	111
6.2	思考题 . . . . .	113
6.3	作业解析 . . . . .	120

# 不负责任声明

本资料是个人学习整理, 本意供学生学习交流使用.

本资料中的题目属于原权益人/团体/机构.

本人有权利不负责答案的准确性解释 (尤其是思考题部分, 主观为主.), 亲朋除外, 但乐意接受批评并欢迎讨论; 使用, 请谨慎. 若因此造成不良后果, 与本人无关.

本人不介意使用者对本资料进行不注明出处地传阅以及任何形式的修改甚至行利己行为! 但使用者进行商用造成侵犯他人利益的, 使用者全责.

其他.

使用, 则表示认同以上.

刘世东

2022 年 3 月 14 日

使用的模板是 ElegantLaTeX 的 ElegantNote [🔗](#), 特此声明!

封面图片来源于网络 [🔗](#), 侵删.

# 1 导论

## 1.1 章节提要

▸ **平衡态**: 不受外界影响的情况下, 系统宏观性质不在发生变化的状态. 是一个理想模型.

判断系统是否处于平衡态的方法: 是否存在粒子流和热流.

▸ **状态参量**: 强度量:  $p, T$ ; 广延量:  $V, \nu$ .

▸ **温度**: 物体的冷热程度.

宏观上看是互为热平衡的物体所具有的共同的宏观性质;

微观上表征分子热运动的剧烈程度.

▸ **热力学第零定律**: 在不受外界影响的情况下, 若  $A, B$  同时与  $C$  达到热平衡, 则  $A, B$  也达到热平衡.

意义: 定义了温度, 并给出了判断温度是否相同的方法

▸ **温标**: 温度的数值标定方法. 原理: 根据物质属性随温度的变化规律制成.

经验温标三要素: 测温物质, 测温属性, 固定点.

理想气体温标: 根据理想气体随温度的变化规律制成.

热力学温标: 基本温标, 单位开尔文, 简称开, 符号 K.

↗ **理想气体:** 压强趋于 0 的气体或严格遵守  $pV = \nu RT$  的气体

理想气体压强公式  $p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_t$

↗ **物质微观模型:**

- 物质由大量分子组成
- 分子处于用不停息的无规则运动中
- 分子间存在相互作用的引力与斥力

↗ **理想气体微观模型:**

- 分子本身线度与分子间距相比可忽略不计
- 除碰撞瞬间外, 分子之间的分子力可以葫芦不计, 分子在相邻两次碰撞之间做匀速直线运动
- 分子与分子, 分子与器壁之间做完全弹性碰撞

↗ **分子混沌性假设:**

- 分子运动没有方向择优性
- 无外场时, 分子分布处处均匀
- 分子之间相互独立

↗ **物态方程:**

理想气体物态方程:

$$pV = \nu RT = \sum_i \nu_i RT = \sum_i p_i$$

范氏气体方程 (实际气体)

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

上式中  $p$  称为动理压强,  $\frac{a}{V_m^2}$  称为内压强.  $a, b$  分别是考虑了分子吸引力和分子本身固体体积而引入的修正.

## 分子势能曲线的认识

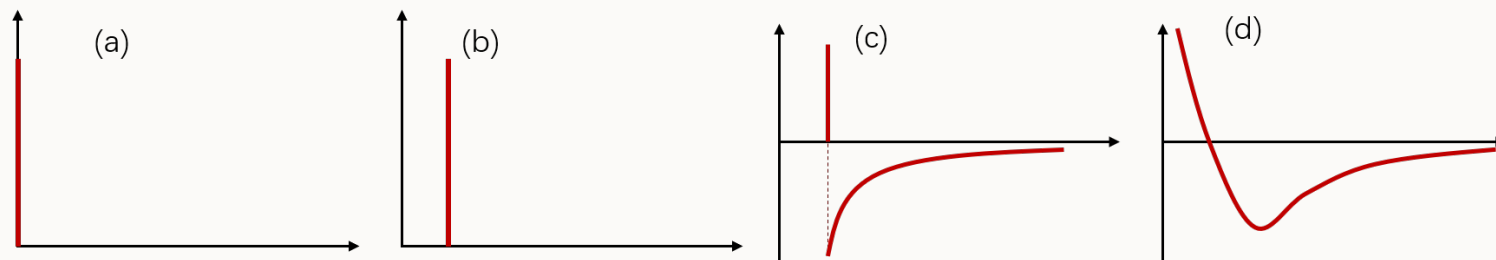


图 1: (a) 理想气体; (b) ‘克劳修斯’ 气体; (c) 范氏气体; (d) 真实气体

## 1.2 思考题 — 激发自我复习回顾, 自主思考

**1.1** 太阳中心温度  $10^7$  K, 太阳表面温度 6000 K, 太阳内部不断发生热核反应. 所产生的热量以恒定不变热产生率从太阳表面向周围散发. 试问太阳是处于平衡态?

答: 太阳不处于平衡态. 因为太阳向外发送热流.

**1.2** 做匀加速直线运动的车厢中放一匣子, 匣子中的气体是否处于平衡态? 从地面上看, 匣子内气体分子不是形成粒子流了吗?

答: 匣子内气体处于平衡态. 热物理学一般只考虑系统内部, 不考虑系统作为整体的宏观机械运动.

**1.3** 为什么热学一般不考虑系统整体机械运动? 做匀加速直线运动的容器中的水面是怎样的?

答: 热学的注意力在系统的内部, 以内部的宏观物理性质 (如压强, 体积等) 作为热力学坐标. 匀加速运动容器中的水面倾斜.

**1.4** 人坐在橡皮艇里, 艇浸入水中一定深度. 到夜晚温度降低了, 但大气压强不变, 问艇浸入水中深度将怎样变化, 分两种情况讨论: (1) 橡皮有弹性可发生形 (2) 橡皮劲度系数很大, 不能形变.

答: (1) 橡皮艇可发生形变时: 因橡皮艇重量不变, 故受水浮力不变, 水的密度变化忽略不计, 故要求  $V_{\text{排}} = S\Delta h$  不变. 温度降低, 则橡皮艇因外界大气压不变而收缩, 则橡皮艇横截面积  $S$  减小, 因此  $\Delta h$  增大, 即橡皮艇浸入水中深度增加.

(2) 因橡皮劲度系数很大, 故外界气压的变化不足以引起形变, 因此橡皮艇浸入深度不变.



**1.5** 氢气球可因球外压强变化而使球的体积作相应改变. 随着气球不断升高, 大气压强不断减少, 氢气不断膨胀. 如果忽略太气温度及空气平均分子质量随高度变化, 试问气球在上升过程中所受浮力是变化? 说明理由.

**答:** 上升过程中氢气球所受浮力不变. 氢气球所受浮力

$$F = \rho_{\text{空}} g V_{\text{球}}$$

氢气球在上升过程中, 球内压强时刻保持与外界压强相等 (准静态过程). 对大气 (空气) 使用理想气体物态方程得

$$p = \frac{\rho_{\text{空}}}{M_{\text{空}}} RT$$

忽略温度和空气平均分子量的变化, 则  $p \propto \rho_{\text{空}}$ , 则有

$$F \propto p V_{\text{球}} = \nu_{\text{氢}} RT$$

设氢气球内氢气不逸出, 则  $p V_{\text{球}}$  是常数, 所氢气球在上升过程中浮力不变.

**1.6** 试证明道尔顿分压定律等效于道尔顿分体积定律, 即  $V = V_1 + V_2 + \cdots + V_n$ , 其中  $V$  是混合气体的体积, 而  $V_i$  是各组分的分体积. 所谓某一组分的分体积是指混合气体中该组分单独存在, 而温度和压强与混合气体的温度和压强相同时所具有的体积.

**答:** 根据理想气体物态方程  $pV = \nu RT$  有

$$pV = \sum_i^n \nu_i RT$$

两边同时除以  $p$  得

$$V = \sum_i^n \frac{\nu_i RT}{p} = \sum_i^n V_i$$

$V_i$  如题定义.

**1.7** 若热力学系统处于非平衡态, 温度概念能否适用?

答: 否. 只有处于平衡态的物体才能谈温度.

**1.8** 酒精的密度和大多数物质一样随绝对温度增加而减少, 但水在  $4^\circ\text{C}$  时的密度反常地达极大值. 若玻璃温度计中装有染色的水而不像通常那样装的染色酒精, 把它分别与物体 A 和 B 接触, 指示的温度分别为  $\theta_A$  和  $\theta_B$ . (1) 设  $\theta_A > \theta_B$ , 试问把 A 和 B 相互接触能否得出结论: 热量从 A 传向 B? (2) 若  $\theta_A = \theta_B$ , 是否可得出结论: A 和 B 接触时一定不会有热量传递?

答: 按照应有的约定: 温度计的数值大小正比于体积大小. 如下图示, (1) 和 (2) 均不能得出.

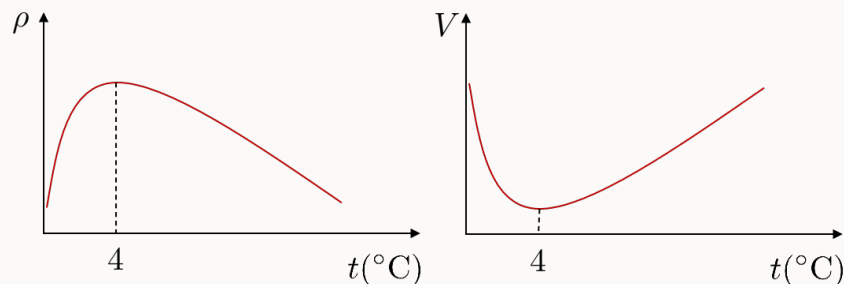


图 2: 水的密度和体积随温度的变化关系示意图

**1.9** 系统 A 和 B 原来各自处在平衡态, 现使它们互相接触, 试问在下列情况下, 两系统接触部分是绝

热还是透热的, 或两者都可能? (1) 当  $V_A$  保持不变、 $p_A$  增大时,  $V_B$  和  $p_B$  都不发生变化; (2) 当  $V_A$  保持不变,  $p_A$  增大时,  $p_B$  不变而  $V_B$  增大; (3) 当  $V_A$  减少、同时  $p_A$  增大时,  $V_B$  和  $p_B$  均不变.

答: 首先, 我们假设系统是闭合系统且不考虑系统 B 其他壁; 然后利用  $pV = \nu RT$  进行判断.

(1) 此种情况下  $p_A V_A$  增大, 因此 A 系统温度增大; B 系统没有任何变化, 因此接触部分绝热; 否则 B 系统温度将发生改变.

(2) 此种情况下  $p_A V_A$  增大, 因此 A 系统温度增大; B 系统温度增大, 则接触部分是透热的.

(3) 此种情况下  $p_A V_A$  有可能保持不变, 从而系统温度保持不变, 因此接触部分绝热透热均有可能.

**1.10** 在建立温标时是否必须规定: 热的物体具有较高的温度, 冷的物体具有较低的温度? 是否可作相反的规定? 在建立温标时, 是否须规定测温属性一定随温度作线性变化?

答: 否! 是! 否! 目前温度高的物体热, 温度低的物体冷就是因为前人的规定, 并无物理依据, 仅仅是习惯.

**1.11** 冰的正常熔点是多少? 纯水的三相点温度是多少?

答: 冰正常熔点是 273.15 K; 纯水的三相点是 273.16 K. 均是人为规定值.

**1.12** 腌菜时, 发现腌菜缸出现了水, 菜变咸, 这是什么现象? 试问经过足够长时间以后, 缸中的菜和水是否都处于平衡态?

答: 扩散现象. 是.

**1.13** 布朗运动是怎样产生的? 涨落与系统中所含的粒子数之间有怎样的关系?

答: 布朗粒子受到液体分子碰撞不平衡/不均匀造成的. 粒子越少, 涨落越明显.(可以通过布朗运动理解: 当布朗粒子足够大, 撞击它的液体分子非常多, 越容易受力平衡, 就不容易发生布朗运动.)

**1.14** 本章在推导理想气体分子碰壁数及气体压强公式时, 什么地方用到理想气体假设? 什么地方用到平衡态条件? 什么地方用到统计平均概念?

答: 碰壁数: 质点: 若不是, 后面的粒子因前面粒子的阻挡无法接触器壁; 数密度均匀, 速率恒定都是平衡态假设. 粒子运动近似为留个方向, 速率近似为平均速率等都是统计思想. 理想气体在碰壁数的基础上加了弹性碰撞用到了完全弹性碰撞.

**1.15** 推导气体分子碰壁数与气体压强公式时: (1) 认为单位体积中气体分子分为六组, 它们分别向长方容器六个器壁运动, 试问为什么可以这样考虑? (2) 为什么可以不考虑由于分子间相互碰撞, 分子改变运动方向而碰不到面元  $\Delta A$  这一因素?

答:(1) 平衡态下, 分子运动方向没有择优性, 各项同性.

(2) 平均来说, 有多少分子因为这样的碰撞改变方向, 同样就有多少分子因为碰撞补充到这个方向.

**1.16** 设想有一个极大的宇宙飞船, 船中有几十亿人口在做无规运动, 这些人有时相碰, 有时与船壁碰撞, 我们说宇宙是人类组成的“气体”是否有意义? 若有意义的话, 估算一下人类的方均根速率  $v_{\text{rms}}$  是多少?

答: 统计上来说没有意义, 数量级还是太小, 最大估算不过  $10^{11}$  个人 (100 亿), 离 1 mol 差太多, ‘人气’太

低.

根据  $v_{\text{rms}} = \sqrt{3kT/m}$ , 人按 70 kg 估算,  $v_{\text{rms}} \simeq 10^{-11}$  m/s.

**1.17** 为了能求出气体内部压强, 可设想在理想气体内部取一截面  $\Delta A$ , 两边气体将通过  $\Delta A$  互施压力. 试从分子动理论观点阐明这个压力是怎样产生的, 并证明气体压强同样有  $p = \frac{nm\overline{v^2}}{3}$ .

答: 类似器壁形式. 略

**1.18** 温度的实质是什么? 对于单个分子能否问它的温度是多少? 对于 100 个分子的系统呢? 一个系统至少要有多少个分子我们说它的温度才有意义?

答: 温度是分子热运动剧烈程度的量度. 单个分子没有温度的概念 (温度是个宏观量). 100 分子也不行. 按照宏观要求, 1 mol 量级的分子才可以讨论温度.

**1.19** 一辆高速运动的卡车突然刹车停下, 试问卡车上的氧气瓶静止下来后, 瓶中氧气的压强和温度将如何变化?

答: 卡车突然停止之后, 气体的机械运动能转化气体内能 (或热能), 则气体温度升高, 压强增大.

**1.20** 加速器中粒子的温度是否随速度增加而升高?

答: 不会, 加速器主要是加速粒子的机械运动.

**1.21** 一容器的相对两个壁保持在不同的温度上, 试问是什么机制使得热量通过气体传递? 注意, 此时气体的温度是不均匀的.

答: 热运动与碰撞.

### 1.22 什么是分子有效直径 $d$ ? 为什么它随温度升高而减小?

答: 分子对心碰撞时能接近的最小质心距离时有效直径. 温度升高时, 分子的平均热运动能增大, 又分子的势能形式不变, 因此能接近的距离越小.

### 1.23 什么叫气体内压强? 它是怎样产生的? 什么叫气体内部的压强? 它与气体内压强间有什么关系?

答: 气体的内压强本质上是由于气体分子吸引力导致气体压强减小的修正量. 气体分子吸引力不会影响气体内部压强, 此时的压强为气体内部压强 (由大量分子碰撞气体造成的). 气体内部的压强等于内压强 + 仪器测量压强.

1.24 在推导范德瓦耳斯方程的内压强修正时, 并未考虑器壁对碰撞分子的吸引力. 器壁分子对碰撞分子的吸引力的合力是指向容器外部的. 由于器壁分子数密度要比气体分子数密度大  $10^3$  数量级, 看来这一因素不容忽视. 但事实又证明这一因素不必考虑, 试解释之.

答: 器壁对分子的吸引造成的动量改变因为来回过程而抵消. 需要注意的是: 因为我们要考虑气体分子对器壁的碰撞作用, 因此动量的改变要在二者相互作用小时的时候计算, 而不是在‘接触碰撞’分离的瞬间.

### 1.25 理想气体内部压强与范氏气体内部压强是否相同? 产生这两种内部压强的原因是否相同?

答: 相同, 均是分子的平动运动撞击造成的 (真实气体内部的分子吸引力平均来看不起作用.)

### 1.26 为什么说承认分子固有体积的存在也就是承认存在有分子间排斥力?

**答:** 因为分子质心不能无限接近, 等效于斥力导致不能接近. 仅仅是等效, 不是我们狭义上所说的力作用. 斥力就是一个作用, 单纯因为几何的关系导致的不能接近非说称是力, 总是可以理解. 万有引力就是 (本质还是等效, 咱也不知道) 几何效应. 以小见大?!?!

**1.27** 试用势能曲线说明固体分子都在平衡位置附近做微小振动, 试问固体分子的总能量是正的还是负的?

**答:** 固体分子几乎紧挨着排列, 故分子势能效应明显, 分子不能随意移动, 只能在平衡位置附近做振动. 约定俗成讲, 固体总能量必须是负的, 否则分子能够经典地随便走动, 不再是固体. 但是我们都知, 势能零点随意选择, 故而总能量也是随意的. 不针对具体问题, 不要过多讨论. 这类思考题主要是激发自主学习, 自主思考. 答案解析只是一种常规思考法向.



## 1.3 作业解析

**1.3.4** 有一支液体温度计在 0.1013 MPa 下, 把它放在冰水混合物中的示数  $t_0 = -0.3^\circ\text{C}$ ; 在沸腾的水中的示数  $t_0 = 101.4^\circ\text{C}$ . 试问放在真实温度为  $66.9^\circ\text{C}$  的沸腾的甲醇中的示数是多少? 若用这支温度计测得乙醚沸点时的示数是为  $34.7^\circ\text{C}$ , 则乙醚沸点的真实温度是多少? 在多大测量范围内这支温度计的读数可认为是准确的 (估读到  $0.1^\circ\text{C}$ )?

**解:** 常规温度计都是线性刻度.

若不考虑物理, 则题设即要求建立真实温度  $t_r$  与测量温度  $t_0$  之间的函数关系. 已知两点  $(0, -0.3)$ ,  $(100, 101.4)$ , 故

$$\frac{t_0 + 0.3}{t_r} = \frac{101.7}{100} \rightarrow t_0 = -0.3 + \frac{101.7}{100} t_r \quad (1.1)$$

据此  $t_0(66.9) \simeq 66.7$ , 即真实温度为  $66.9^\circ\text{C}$  时, 测量的温度读数为  $66.7^\circ\text{C}$ <sup>1</sup>.

考虑物理: 该问题温度计将本来是  $100^\circ\text{C}$  间隔的温度变成为  $101.7^\circ\text{C}$ , 相当于将温度计上的每间隔温度刻度增大了 1.017 倍. 因此本来应该是  $66.9$  刻度的温度间隔扩大了 1.017 倍, 故而真实温度与测量温度之间的关系同(1.1)式, 故有

$$1.017 \times 66.9 - 0.3 = 66.7$$

要求温度计的精度为  $0.1^\circ\text{C}$ , 根据(1.1)式相当于要求

$$|t_0 - t_r| = |-0.3 + 0.017t_r| \leq 0.1 \quad (1.2)$$

---

<sup>1</sup>注意小数点后只能是 1 位



解(1.2)式得

$$11.8^{\circ}\text{C} \leq t_r \leq 23.5^{\circ}\text{C} \quad (1.3)$$

**1.4.4** 一个带塞的烧瓶, 体积为  $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ , 内盛  $0.1 \text{ MPa}$ ,  $300 \text{ K}$  的氧气. 系统加热到  $400 \text{ K}$  时塞子被顶开, 立即塞好塞子并停止加热, 烧瓶又降温到  $300 \text{ K}$ . 设外界气压始终为  $0.1 \text{ MPa}$ . 试问: (1) 瓶中所剩氧气压强是多少? (2) 瓶中所剩氧气质量是多少?

**解:** 立即塞好塞子... 表示此时瓶中剩余气体压强为外界气压  $0.1 \text{ MPa}$ , 温度为  $400 \text{ K}$ <sup>2</sup>. 自塞好塞子之后瓶内氧气做等容变化, 故

氧气初态:  $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ ,  $V_0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $T_0 = 400 \text{ K}$

氧气末态:  $p_1 = ? \text{ MPa}$ ,  $V_1 = V_0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $T_1 = 300 \text{ K}$

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{T_1}{T_0} \quad \rightarrow \quad p_1 = \frac{T_1}{T_0} p_0 \quad (1.4)$$

带入数值得瓶中所剩氧气压强

$$p_1 = 7.5 \times 10^{-2} \text{ MPa}$$

根据理想气体物态方程  $pV = \nu RT$ , 故而瓶中剩余氧气的质量  $m$

$$m = \nu M = \frac{p_1 V_1}{RT_1} M \quad (1.5)$$

---

<sup>2</sup>实际是做绝热膨胀, 温度应小于  $400 \text{ K}$ .

带入数值得剩余氧气质量

$$m = 1.9 \text{ g} \quad (1.6)$$

**1.4.7** 在标准状态下给一气球充氢气. 此气球的体积可由外界压强的变化而改变. 充气完毕时该气球的体积为  $566 \text{ m}^3$ , 而球皮体积可以忽略. (1) 若储氢的气罐的体积为  $5.66 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ , 罐中氢气压强为  $1.25 \text{ MPa}$ , 且气罐与大气处于热平衡, 在充气过程中的温度变化可以不计, 试问要给上述气球充气需要这样的储气罐多少个? (2) 若球皮重量为  $12.8 \text{ kg}$ , 而某一高度处的大气温度仍为  $0^\circ\text{C}$ , 试问气球上升到该高度时还能悬挂多重的物品而不至坠下.

**解:** 根据题设, 充气过程是等温过程. 另, 需明白气球体积稳定或充气完毕后球内氢气压强为外界压强  $1 \text{ atm}$ , 即  $0.1 \text{ MPa}$ .

(1) 设需要储气罐  $x$  个, 每个储气罐体积为  $V = 5.66 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ , 压强为  $p = 1.25 \text{ MPa}$ ; 氢气球最后的体积为  $V_f = 566 \text{ m}^3$ , 压强为  $p_f = 0.1 \text{ MPa}$ . 等温下有

$$pVx = p_f V_f \quad (1.7)$$

带入数值可得

$$x = 800 \quad (1.8)$$

**更正:** 课上讲解不对, 经同学指正发现上述考虑不符合实际. 储气罐在给气球充气是不可能将氢气全部冲入气球, 而是当储气罐内的压强等于气球压强时, 不会在充气, 这不同于充气筒. 因此上述解答是错误的, 不切实际的.

实际情况下, 每个储气罐在充气结束后, 剩余气体的压强为 0.1 MPa. 因此我们实际充气气球的是 ‘分压强’ 为  $(1.25 - 0.1)$  MPa 的气体. 因此正确答案为  $800 \times 1.25 \div 1.15 \simeq 870$ . (将上面中的  $p = 1.25$  MPa 换成  $p = 1.15$  MPa 即可. 如果此种方法不好理解, 可以使用质量加减法: 充  $566 \text{ m}^3$  的气球需要的氢气质量是  $m$ , 每个储气罐能够充入气球的质量为  $m_0$ , 因此共需要储气罐的个数  $m/m_0$ ).

(2) 氢气球所受浮力与所受重力平衡, 即

$$F = (m_0 + m_1 + m)g \quad (1.9)$$

其中  $m_0, m_1, m$  分别表示气球, 氢气, 悬挂物品的质量. 根据浮力  $F = \rho g V$  及理想气体物态方程  $p = \rho RT/M$  得到氢气球受到的浮力

$$F = p_f V_f \frac{Mg}{RT} \quad (1.10)$$

其中  $p_f, V_f$  为氢气球内的压强和氢气球体积,  $M$  表示空气的摩尔质量,  $M \simeq 29 \text{ g/mol}$ . 对于球内氢气使用理想气体物态方程有

$$p_f V_f = \frac{m_1}{M_1} RT \quad (1.11)$$

其中  $M_1$  表示氢气的摩尔质量.

联立(1.9)(1.10)(1.11)三式可得

$$\frac{M}{M_1} m_1 = m_0 + m_1 + m \quad (1.12)$$

据此得可悬挂物品质量

$$\begin{aligned} m &= \left( \frac{M}{M_1} - 1 \right) m_1 - m_0 \\ &= \left( \frac{M}{M_1} - 1 \right) \frac{p_f V_f}{RT} M_1 - m_0 \end{aligned} \quad (1.13)$$

将  $M = 29 \text{ g/mol}$ ,  $M_1 = 2 \text{ g/mol}$ ,  $p_f = 0.1 \text{ MPa}$ ,  $V_f = 566 \text{ m}^3$ ,  $m_0 = 12.8 \text{ kg}$  带入上式得

$$m = 660.4 \text{ kg}$$

**1.4.9** 把  $1.0 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $0.5 \text{ m}^3$  的氮气压入容积为  $0.2 \text{ m}^3$  的容器中. 容器中原已充满同温、同压下的氧气, 试求混合气体的压强和两种气体的分压. 设容器中气体温度保持不变.

**解:** 根据理想气体物态程, 将  $p_0 = 1.0 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $V_0 = 0.5 \text{ m}^3$  氮气等温压缩到  $V_1 = 0.2 \text{ m}^3$  后, 压强变为

$$p_1 = \frac{p_0 V_0}{V_1} = 2.5 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \quad (1.14)$$

而据题意, 容器中原先存在压强为  $p_2 = 1.0 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$  的氧气, 故根据道尔顿分压定律知, 混合气体的总压强

$$p = p_1 + p_2 = 3.5 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \quad (1.15)$$

氮气和氧气的分压强分别为

$$p_N = 2.5 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}, \quad p_O = 1 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

**1.6.3** 一容积为 11.2 L 的真空系统已被抽到  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa 的真空. 为了提高其真空度, 将它放在  $300^\circ\text{C}$  的烘箱内烘烤, 使器壁释放出所吸附的气体. 若烘烤后压强增为 1.33 Pa, 问器壁原来吸附了多少个气体分子?

**解:** 设初态相关物理量用下标 0 表示, 其他用 1 表示. 则

$$p_0 = 1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}, V_0 = 11.2 \text{ L}, \nu_0 = ? \text{ mol}, T_0 = ?$$

$$p_1 = 1.33 \text{ Pa}, V_1 = V_0 = 11.2 \text{ L}, \nu_1 = ? \text{ mol}, T_1 = (273.15 + 300) \text{ K}$$

器壁原来吸附的分子数等于  $(\nu_1 - \nu_0) N_a$ , 故需要求得  $\nu_1$  和  $\nu_0$ . 据题设和理想气体物态方程,  $\nu_1$  可求. 但是题设中并没有告知初始温度  $T_0$ , 不可求.

通过分析, 加热后的压强是原来压强的 1000 倍, 而加热后的温度不会超过一个量级 (一般都是 2-5 倍左右), 因此  $\nu_1 \gg \nu_0$ . 故据  $p_1 V_1 = \nu_1 R T_1$  可以求得器壁原吸附分子数  $3.13 \times 10^{-6} \text{ mol}$ , 合  $1.88 \times 10^{18}$  个.

**1.6.4** 一容器内储有氧气, 其压强为  $p = 0.101 \text{ MPa}$ , 温度为  $t = 27^\circ\text{C}$  试求: (1) 单位体积内的分子数; (2) 氧气的密度; (3) 分子间的平均距离; (4) 分子的平均平动动能.

**解:**(1) 根据理想气体压强  $p = nkT$  得

$$n = \frac{p}{kT} \quad (1.16)$$

将  $p = 0.101 \text{ MPa}$ ,  $T = (273.15 + 27) = 300.15 \text{ K}$  代入得

$$n = 2.44 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

(2) 根据  $\rho = nm_0 = n\frac{M}{N_a}$ , 可得 (更准确的做法是不使用中间变量  $n$ )

$$\rho = 2.44 \times 10^{25} \times \frac{32 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

(3) 将氧分子看做小立方体, 则每个分子占有的体积为  $1/n$ , 从而分子间距  $d$

$$d = \left(\frac{1}{n}\right)^{1/3} = 3.45 \text{ nm}$$

若是将分子看做小球, 则

$$\frac{1}{n} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d'}{2}\right)^3 \rightarrow d' = 4.28 \text{ nm}$$

(4) 根据  $\overline{\varepsilon_t} = \frac{3}{2}kT$  可得

$$\overline{\varepsilon_t} = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J} = 3.88 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

**1.6.6** 1 mol 氦气, 其分子热运动动能的总和为  $3.95 \times 10^3 \text{ J}$ , 求氦气的温度.

解: 根据  $\overline{E_t} = \frac{3}{2}RT$  得

$$T = \frac{2 \times 3.95 \times 10^3}{3 \times 8.31} = 316.89 \text{ K} = 43.7^\circ\text{C}$$

**1.6.9** 一密闭容器中储有水及饱和蒸气, 水汽的温度为  $100^\circ\text{C}$ , 压强为  $0.101 \text{ MPa}$ , 已知在这种状态下每克水汽所占体积为  $1.67 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ , 水的汽化热为  $2250 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ . (1) 每立方米水汽中含有多少分子? (2) 每秒有多少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水面上逸出? (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:** 物理基础: 饱和蒸汽是指密闭容器中的水蒸气压强不在发生变化, 即从水面跑出的分子与水蒸气液化的分子达到平衡.

已知  $p = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T = 373.15 \text{ K}$ .

(1) 由  $p = nkT$  得

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.01 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 373.15} = 1.96 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

(2) 根据碰壁数公式  $\Gamma = \frac{1}{6}n\bar{v} \simeq \frac{1}{6}nv_{\text{rms}}$

$$\begin{aligned}\Gamma &\simeq \frac{1}{6}nv_{\text{rms}} = \frac{1}{6}n\sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ &= \frac{1}{6} \times 1.96 \times 10^{25} \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 373.15}{18 \times 10^{-3}}} \text{ /s} \cdot \text{m}^2 \\ &= 2.35 \times 10^{27} \text{ /s} \cdot \text{m}^2\end{aligned}$$

(3) 因为是饱和蒸汽, 故逸出和凝结这两个过程动态平衡, 逸出水分子数与 (2) 中数值相同.

(4) (比) 汽化热表示在标准大气压下, 使单位质量的物质在一定温度下蒸发所需要的热量. 由题设知水的汽化热  $Q = 2250 \text{ J/g}$ , 所以逸出一个水分子所需要的能量

$$\bar{q} = \frac{Q}{N} = \frac{2250}{(1/18) \times 6.02 \times 10^{23}} \text{ J/个} = 6.73 \times 10^{-20} \text{ J/个}$$

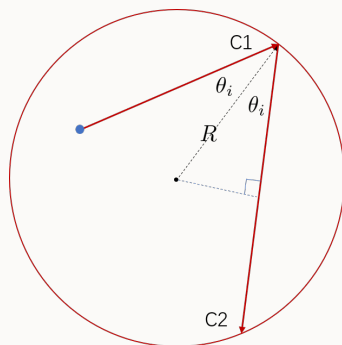


图 3: 1.6.12 题示意图

此温度下水分子的平动动能

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 373.15 \text{ J/个} = 0.772 \times 10^{-20} \text{ J/个}$$

二者相差约 10 倍.

**1.6.12** 一球形容容器, 半径为  $R$ , 内盛理想气体, 分子数密度为  $n$ , 分子质量为  $m$ . (1) 若某分子的速率为  $v$ , 与器壁法向成  $\theta_i$  射向器壁进行完全弹性碰撞, 问该分子在连续两次碰撞间经过路程是多少? 该分子每秒撞击容器器壁多少次? 每次撞击给予器壁冲量多大? (2) 导出理想气体压强公式. 在推导中必须做些什么简化的假设?

解:(1) 该分子连续两次碰撞间的距离  $d$  为 C1-C2, 根据题设或示意图可知

$$d = 2R \cos \theta_i \quad (1.17)$$



假设该分子在连续两次碰撞间做匀速直线运动, 则该分子连续两次碰撞需要的时间为

$$\Delta t_i = \frac{d}{v_i} = \frac{2R \cos \theta_i}{v} \quad (1.18)$$

因此每秒钟碰撞容器器壁的次数

$$Z_i = \frac{1}{\Delta t_i} = \frac{v}{2R \cos \theta_i} \quad (1.19)$$

因已知为完全弹性碰撞, 因此每次碰撞给予器壁的冲量为

$$\Delta I_i = 2mv \cos \theta_i \quad (1.20)$$

(2) 根据(1.19)和(1.20)可知, 每个分子单位时间给予器壁的动量为

$$\Delta k_i = Z_i \cdot \Delta I_i = \frac{mv_i^2}{R} \quad (1.21)$$

可见与角度  $\theta_i$  无关, 只取决于分子的速率  $v_i$ , 为区别不同分子的速率, 已经在上式中的  $v$  加上下标  $i$ .

据此, 单位时间内所有分子给予整个容器的总动量

$$K = \sum_i^N \frac{mv_i^2}{R} = \frac{2}{R} \sum_i^N \frac{1}{2} mv_i^2 = \frac{2N\overline{\varepsilon_t}}{R} \quad (1.22)$$

其中  $N$  表示容器内的总分子数,  $\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$  表示分子的平均平动动能.

—— 注意: 以上除了假设分子在两次碰撞间做匀速直线运动外且碰撞弹性外并无其他假设 ——

现进一步假设气体分子均匀分布, 且运动没有方向择优性, 即运动各向同性, 则气体压强处处均匀. 故气体压强为

$$p = \frac{K}{S} = \frac{N\overline{\varepsilon_t}}{2\pi R^3} \quad (1.23)$$

$S$  表示球的内表面积. 将  $N = n \cdot \frac{4}{3}\pi R^3$  代入上式可得气体压强

$$p = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_t} \quad (1.24)$$

即理想气体压强公式: 因为在碰撞处理时将分子视作了质点, 相邻碰撞间匀速直线运动, 完全弹性碰撞 — 理想气体微观模型.

**1.7.2** 把标准状况下 22.4 L 的氮气不断压缩, 它的体积将趋近于多大? 计算氮分子直径. 此时分子产生的内压强约为多大? 已知氮气的范德瓦耳斯方程中的常量  $a = 1.390 \times 10^{-1} \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 39.31 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**解:** 据题设知, 氮气共有 1 mol, 根据范氏方程, 不断压缩气体时, 气体体积将趋近于  $b$ , 即  $9.31 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ . 根据  $b$  等于 4 倍分子的固有体积得

$$b \simeq 4N_a \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \rightarrow d = 0.3147 \text{ nm} \quad (1.25)$$

内压强

$$\Delta p = \frac{a}{b^2} = 8.995 \times 10^7 \text{ Pa} \quad (1.26)$$

## 2 分子动理学理论的平衡态理论

### 2.1 章节提要

▮ **概率密度分布函数**: 单位长度/面积/体积范围内的概率, 称为概率密度. 一般, 概率密度是位置点的函数, 称为概率密度分布函数, 其数学定义为

$$f(x) = \frac{dN(x)}{N} \cdot \frac{1}{dx}$$

如速率分布概率密度函数  $f(v) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dv}$ , 表示在速率  $v$  附近, 单位速率区间内的分子数  $dN$  占总分子数  $N$  的比值;

又如速度分布概率密度函数  $f(\vec{v}) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{d\vec{v}}$ , 表示在速度  $\vec{v}$  附近, 单位速度空间体积内的分子数  $dN$  占总分子数  $N$  的比值.

一般要求概率密度分布函数是归一的, 即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dN(x)}{N} = \frac{N}{N} = 1$$

**注** 不同的情况下, 积分上下限不同, 积分重数不同; 对于速率分布函数  $f(v)$ , 积分下限是 0, 一重积分; 对于速度分布函数, 是三重积分, 积分上线限为无穷大;

其实对于任何积分都可以将积分上下限写作无穷大, 只需要将没有定义的区间内的函数视作 0.

▮ **利用概率密度分布函数求平均值:** 根据概率密度分布函数  $f(x)$  的定义, 在  $x \sim x + dx$  区间内的概率为  $\frac{dN(x)}{N} = f(x) dx$ , 因此  $g(x)$  的平均值

$$\overline{g(x)} = \sum g(x) \cdot \frac{dN(x)}{N} \xrightarrow{\text{求和变积分}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(x) f(x) dx$$

▮ **麦氏速率分布:**

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

▮ **麦氏速度分布:**

$$f(\vec{v}) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

▮ **速度分量分布:**

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

麦氏分布只用于平衡态的理想气体, 是一个统计规律. 速率分布有一个长长的尾巴, 速度分布本质上是一个高斯分布 (具有对称性).

麦氏分布下的三种速率 (只适用于麦氏分布)

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \\ v_{\text{rms}} &= \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ v_p &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}\end{aligned}$$

一般气体而言, 标况下的数值在三四百米每秒.

**注** 麦氏速率分布与麦氏速度分布本质上都是分子数按速度的分布; 只是对于速率分布而言, 不考虑速度的方向只考虑大小 (根据分子混沌性假设, 分子运动方向没有择优性, 即各向同性).

▮ 相对于  $v_p$  的麦氏分布:

$$\begin{aligned}f(u) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u^2) \cdot u^2, & u &= \frac{v}{v_p} \\ f(u_x) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u_x^2), & u_x &= \frac{v_x}{v_p}\end{aligned}$$

相对分布的优点是: 消除了温度和气体分子质量在公式中的显示表达, 即对任意温度和任意气体, 速率和速度分布均相同, 绝对差别体现在  $v_p$ .

↗ 相对分布下任意区间内的分子数占比:

$$\frac{\Delta N(0 \sim u)}{N} = \operatorname{erf}(u) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot u \cdot \exp(-u^2)$$
$$\frac{\Delta N(0 \sim u_x)}{N} = \frac{1}{2} \operatorname{erf}(u_x)$$

其中  $\operatorname{erf}(z)$  是误差函数, 其数学定义为

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

联合归一化, 即可求得任意区间内的分子数占总分子数的比值.

**评论** 建议优先使用相对分布 (简单高效!!!)

↗ 碰壁数:

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

以后的计算过程中, 均使用此碰壁数.

↗ 气体压强的微观表达式:

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2}$$

该公式适用于一切气体.

↗ **玻尔兹曼分布**: 含有玻尔兹曼因子  $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$  的分布, 是一种普遍规律; 表明: 分子更喜欢占据能量低的状态.

## 玻尔兹曼分布实例:

重力场中分子数密度按高度的分布

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

分子数按速度的分布

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

▸ **能量均分定理**: 平衡态气体中, 分子的热运动动能平均分配到每一个自由度, 每个自由度的平均动能为  $\frac{1}{2}kT$ .

能量均分定理适用于平衡态系统 (包括液体和固体), 只均分动能.

能量均分定理是经典理论, 存在缺陷, 经典上使用自由度冻结解释; 本质上是量子化在约束.

▸ **内能**: 系统内部的能量. 目前, 我们只需要考虑分子动能 (平动 + 转动 + 振动), 分子-分子之间的势能, 分子内部原子之间的势能.

▸ **热容**: 物体升高或降低单位温度时吸收或放出的热容, 数学定义

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

对于单原子理想气体, 吸收的热量全部转化为气体平动动能, 摩尔热容为

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

对于双原子分子, 根据能量均分定理得到的热容与实验值存在差异. 一般认为

$$\begin{cases} C_{V,m} = \frac{3}{2}R, & \text{约 100 K 以下} \\ C_{V,m} = \frac{5}{2}R, & \text{约 100 K 至 1000 K 之间} \\ C_{V,m} = \frac{7}{2}R, & \text{约 1000 K 以上} \end{cases}$$



## 2.2 思考题

2.1 速率分布函数的物理意义是什么? 试说明下列各量的意义:

(1)  $f(v) dv$ ;      (2)  $Nf(v) dv$ ;      (3)  $\int_{v_1}^{v_2} Nvf(v) dv$

答: 对速率分布函数的理解需要借助于其定义:  $f(v) = \frac{dN}{N} \frac{1}{dv}$ : 表示  $v$  附近, 单位速率区间内的分子数占总分子数的比值;

(1) 速率在  $v \sim v + dv$  区间内的分子数占总分子数的比值;

(2) 速率  $v \sim v + dv$  区间内的分子数;

(3) 速率在  $v_1 \sim v_2$  区间内的分子速率的和

2.2 试问速率从  $v_1$  到  $v_2$  之间分子的平均速率是否是  $\int_{v_1}^{v_2} vf(v) dv$ ? 若是, 其理由是什么? 若不是, 则正确答案是什么?

答: 不是. 正确答案应该是

$$\bar{v}_{12} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} vf(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

特殊情况, 当整个分子的速率区间为  $[v_1, v_2]$  时, 即  $\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = 1$ , 则题设中的表示方法是正确的.

**2.3** 两容器分别储有气体 A 和 B, 温度和体积均相同, 试说明在下列各种情况下他们的分子速率分布是否相同: (1) A 为氮; (B) 为氢, 而且氮和氢的质量相等, 即  $m_A = m_B$ ; (2) A 和 B 均为氢, 但  $m_A \neq m_B$ ; (3) A 和 B 均为氢,  $m_A = m_B$ , 但使 A 的体积等温地膨胀到原来体积的二倍.

**答:** 速率分布只取决于分子质量和温度, 与气体的质量, 体积等无关.

(1) 温度相同, 氮和氢的分子质量不同, 因此速率分布不同;

(2) 温度相同, 两系统均为氢, 故速率分布相同;

(3) 同 (2), 略.

**2.4** 恒温器中放有氢气瓶, 现将氧气通入瓶内, 某些速度大的氢分子具备与氧分子复合的条件 (如速率大于某一数值的氢分子和氧分子碰撞后才能复合) 而复合成水, 同时放出热量. 问瓶内剩余的氢分子的速率分布应该改变吗? (因为氢气分子中速率大的分子减少了; 另外, 因为这是放热反应). 若氢气瓶为一绝热容器, 情况又如何?

**答:** 本题同上, 只是掺杂了一些有物理图像的干扰项. 对于速率分布的判断, 只需要看温度和分子质量, 若这两者保持不变, 则速率分布不变.

在恒温器中, 氢气的速率分布不变; 分布中的尾巴也存在, 因为是恒温器

在绝热容器中, 因为反应放热, 故温度升高, 因此氢气分布改变.

**2.5** 图 2.27(a) 所示为麦氏速率分布曲线, 图中 A, B 两部分面积相等, 试说明图中  $v_0$  的意义. 试问  $v_0$  是否就是平均速率?

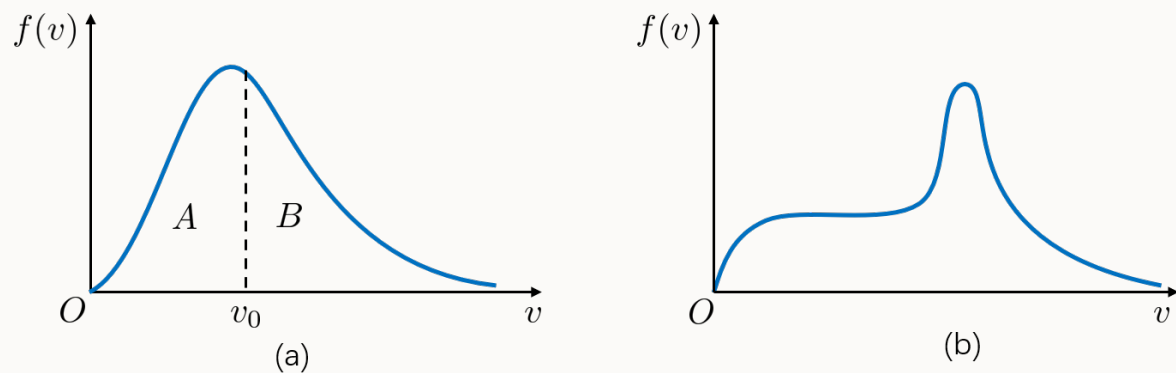


图 4: 图 2.27

答:  $v_0$  的意义:

$$\int_0^{v_0} f(v) dv = \frac{1}{2}$$

实际上就是概率统计中的中位数.

$v_0$  一般不等于平均值. 对于麦氏速率分布,  $v_0$  是否等于  $\bar{v}$  计算一下即可:

根据教材 p72, 2.36 式可知, 处于  $0 \sim \bar{u} = 2/\sqrt{\pi}$  的分子占比为

$$\operatorname{erf}(\bar{u}) - \bar{u}^2 \cdot e^{-\bar{u}^2} = 0.8894 - \frac{4}{\pi} \times 0.2799 = 0.5330 > 0.5$$

说明  $\bar{v} > v_0$ , 其实这个结论很显然, 为什么?

**2.6** 空气中含有氮分子和氧分子, 问哪种分子的平均速率较大? 这个结论是否对空气中的任一个氮分子都适用?

答: 平均速率

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}$$

氮气分子的质量小于氧分子的质量, 故氮分子的平均速率大.

平均速率是一个统计概念, 因此对任一氮分子而言不成立!

**2.7** 解释为什么混合气体处于热平衡状态时, 每种气体分子的速率分布情况与在容器体积, 温度不变情况下该种气体单独存在 (而其他种类气体分子全部被抽除) 时分子的速率分布情况完全相同.

答: 物理上可以通过温度的微观意义解释: 温度实际上是热运动剧烈程度的量度, 热运动只与温度有关, 因此温度一样时, 热运动 (能) 应该是一样的. 对于速率, 则与气体种类有关. 因此总的来看速率分布只与温度和气体种类有关, 与其他种类的气体是否存在无关.

数学上, 直接通过麦氏速率分布可以得出, 速率分布函数只与气体分子质量和温度有关.

**2.8** 设分子的速率分布曲线如图 2.27(b) 所示, 试在横坐标轴上大致标出最概然速率, 平均速率和均方根速率的位置.  $v_p$  在何处? 是否一定有  $\bar{v} > v_p$  关系?  $v_{\text{rms}}$  与  $\bar{v}$  何者大?

答: 可以先找出中位数, 然后平均值在中位数右侧. 然后  $v_{\text{rms}}$  又在平均值右侧.

**2.9** 气体分子速率与最概然速率之差不超过 1% 的分子占全部分子的百分之几? 是否要利用误差函数? 能否利用简便的方法得出结果?

答: 能. 当  $(v_2 - v_1) \ll v_1$  时

$$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \simeq f(v_1) \cdot (v_2 - v_1) \simeq f(v_2) \cdot (v_2 - v_1) \simeq f\left(\frac{v_1 + v_2}{2}\right) \cdot (v_2 - v_1)$$

**2.10** 处于热平衡状态下的气体, 其中是否有一半分子速率大于最概然速率, 平均速率, 方均根速率?

答: 参看 **T2.5**. 也可以利用 p72, 2.36 式进行计算.

**2.11**  $f(v_x) dv_x$  表示什么?  $f(v_x) f(v_y) dv_x dv_y$  表示什么?  $f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z$  表示什么?  $f(v_x, v_y, v_z)$  又表示什么? 使利用速度空间形象化地说明.

答: 表示速度  $x$  分量在  $v_x \sim v_x + dv_x$  范围内的分子数占总分子数的比值 (对  $y, z$  方向上的速度没有限制);

表示速度  $x, y$  分量在  $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y$  范围内的分子数占总分子数的比值;

表示速度在  $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$  范围内的分子数占总分子数的比值;

表示在速度  $(v_x, v_y, v_z)$  附近, 单位速度空间体积内的分子数占总分数的比值.

**2.12** 何谓速度空间? 速度空间中的一个点代表什么? 一个体积元  $dv_x dv_y dv_z$  代表什么? 如何求得在速度空间中代表点的密度? 什么是概率密度?

答: 略;

一个点代表一个速度/或者表示具有这个速度的一个分子;

代表  $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$  区域内的速度空间体积元;

某个体积元内的点数与体积元的比值;

单位体积元内代表点的数目与整个空间内代表点数目之比.

**2.13** 既然在麦克斯韦速度分布中, 最概然速度出现在速度矢量等于零处 (见图 2.10), 这不就说明气体中速率很小的分子占很大比例吗? 这与上一节所指出的速率很大与很小的分子都很少的说法是否矛盾? 如何理解最概然速度? 它与最概然速率有何不同?

答: 来自于速率分布和速度分布表达的含义不同.

速率分布相当于是速度分布在以原点为球心的球壳内的分子数占比. 越距离球心, 球壳体积越小, 占有的分子数越少, 从而在此速率空间内的分子数就越少.

**2.14** 图 2.10 表示了  $f(v_x) dv_x$  的分布曲线, 试问,  $f(v_x) f(v_y) dv_x dv_y$  的概率分布图形是怎样的? 这仍然是一条曲线吗?  $f(v_x) dv_x \cdot f(v_y) dv_y \cdot f(v_z) dv_z$  的分布图形又是怎样的? 你能想象出来吗?

答:  $f(v_x) f(v_y) dv_x dv_y$  的概率分布图形是三维的曲面;  $f(v_x) dv_x \cdot f(v_y) dv_y \cdot f(v_z) dv_z$  的分布图形是四维空间图形.

**2.15** 试说明, 麦克斯韦速度分布与速率分布分别表示分子处于速度空间中什么范围内的概率。

答: 参看 T2.13

**2.16** 在麦克斯分布中并未考虑到分子之间相互碰撞这一因素. 实际上由于分子之碰撞, 气体分子速

率在瞬息万变,但只要是平衡态的理想气体,麦克斯韦分布总能成立.为什么?

答:处于平衡态,某个时刻的一些分子速度因为碰撞改变,同时也会有其他分子因为碰撞‘中和’这部分改变.平均来说,速度分布不因碰撞而发生改变,每时每刻的分子数分布存在涨落.

**2.17** 为什么说麦克斯韦分布本身就是统计平均的结果(实际上还可出现在统计平均值附近的涨落)?对此应如何理解?其涨落的数量级是多大?

答:由于热运动和碰撞,分子的速度每时每刻都在发生变化.因此每时每刻的分子分布都是不一样的.涨落数量级与分子数的平方根成反比.

**2.18** 为什么在证明气体分子碰壁数及理想气体压强公式时不考虑气体分子间相互碰撞这一因素?

答:参看 T2.16

**2.19** 在(2.44)式中对  $v_y$  和  $v_z$  都从  $-\infty$  积分到  $+\infty$ , 在(2.45)式中对  $v_x$  从 0 积分到  $+\infty$ . 这说明  $\Gamma = n\bar{v}/4$  公式仅适用于体积为无穷大的容器.但实验证明它可适用于一切宏观尺寸的容器,为什么?

答:我没有搞懂为什么这么积分就表明只适用于无穷大的容器.这是对速速积分不是对体积.

**2.20** 若定义图 2.4 中的分子束强度为单位时间内穿过准直狭缝的分子数,试问下列情况下分子束强度(即单位时间内所透过的分子数)如何变化?(1)加热炉小孔面积扩大四倍;(2)加热炉中温度不变,其压强增加四倍;(3)加热炉温度和压强均不变,但使用一种分子质量 4 倍与原来分子质量的气体.

答:根据碰壁数  $\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v}$  作答.

**2.21** 试问泻流分子的速度分布与麦氏速率分布的主要区别在那里? 为什么?

答: 泻流分子束中的速率分布正比于  $v^3$ , 而麦氏速率分布正比于  $v^2$ . 注意, 实际上实验测量到的分布正比于  $v^4$ , 教材中对这一部分的讲解有点问题 (p78, 2.54 式后面的讨论有错误!).

原因: 泻流与分子速率有关 [速率大的分子更容易泻流出去 (或者泻流概率大), NOTE: 这句话存疑!].

**2.22** 为什么速率较大的分子逸出小孔的概率大?

答: 问题不对! 平衡态下, 分子分布均匀, 分子速度分布各向同性, 每个分子飞出小孔的概率必然相同.

但是如果换个角度取考虑, 譬如单位时间某个特定的位置 (远离小孔), 那么速率大的分子更容易逸出小孔, 因为速率大的分子可以飞出去, 速率小的分子要想飞出去需要花更多的时间.

我们用 p78, 2.53 式去考虑, 也不是速率大的飞出去的概率大.

**2.23** 有人认为 (2.69) 式中的指数上应该是  $\frac{-m\omega^2 r^2}{2kT}$  而不是  $\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}$ , 其理由如下: 气体以  $\omega$  角速度做整体回转运动时, 距离轴  $r$  处分子具有  $m\omega^2 r^2/2$  的动能. 按照玻尔兹曼分布, 玻尔兹曼因子的指数应该是负的, 而不应是正的. 你对此有何看法?

答: 热学的关注点是系统的内部, 因此我们要站在旋转系中取考察这个热力学系统, 而不是站在地面上. 在旋转系非惯性系中, 引入惯性力, 故而正负相反.

**2.24** 试确定下列物体的自由度数: (1) 小球沿长度一定的直杆运动, 而杆又以一定的角度在平面内转动. (2) 长度不变的棒在平面内即转动又滚动. (3) 在三维空间里运动的任意物体.



答:(1) 4 个; (2) 4 个; (3) 视作刚体, 6 个.

**2.25** 试确定小虫的自由度: (1) 小虫在平面上爬, 分两种情况比较, 小虫可看做质点及小虫不可看做质点. (2) 小虫在一根直圆棒上爬, 棒的直径比小虫大得多, 也分小虫可看做质点及小虫不可看做质点两种情况. (3) 小虫在一根弹簧表面上爬, 弹簧丝的直径比小虫线度大的多, 小虫可视作质点. 分弹簧在振动与弹簧不在振动两种情况讨论.

答:(1) 质点情况: 2 个; 非质点情况: 无数个, 除非再做进一步的约束;

(2) 质点情况: 2 个; 非质点情况: 同上;

(3) 振动情况: 3 个; 不振动情况: 2 个.

**2.26** 试问为什么温度不太高时的  $O_2, N_2, CO$  即室温下的  $H_2$  等常见的双原子分子理想气体, 其摩尔内能是  $\frac{5}{2}RT$ , 而不是  $\frac{7}{2}RT$ .

答: 振动自由度冻结. 本质上需要量子力学的知识进行解释, 简单来说就是能量是量子化的, 当能量小到一定值时, 振动自由度并不会吸收这部分热能.

形象化: 走台阶, 小孩子只有长大到一定年龄才能上去. 对于一些更高的台阶, 只有腿长到一定程度的太能走上去, 短一点都上不去.

**2.27** 能量均分定理中均分的能量是动能还是动能和势能的总和? 每一个振动自由度对应的平均能量是多少? 为什么?

答: 均分的是动能; 每一个振动自由度对应的平均能量是  $kT$ , 因为振动除了动能还有势能, 视作简谐运

动, 则平均动能和平均势能相等, 都是  $kT/2$ .

**2.28** 理想气体时忽略分子间互相作用势能的, 为什么在 (2.81) 式中还有势能?

答: 那部分势能是分子内部原子之间的势能, 不是分子与分子之间的势能.

**2.29** 微观上如何理解分子与分子, 分子与器壁碰撞是非弹性的? 并举出分子与器壁作非弹性碰撞的实例.

答: 弹性碰撞是指碰撞系统的总动能不变.

分子与分子之间的碰撞可能导致电子被撞击出原子的束缚或者使电子激发到更高的能态, 这属于非弹性碰撞, 即动能转化为其他形式的能量 (非动能).

与器壁的碰撞亦是如此, 将与器壁的碰撞可以理解为与器壁分子的碰撞.

**2.30** 推导理想气体压强公式时, 假设分子与器壁间的碰撞是完全弹性的. 实际上器壁可以是非弹性的, 只要器壁和气体温度处处相同, 弹性和非弹性的效果没有什么不同, 为什么?

答: 先讨论分子-分子碰撞. 完全弹性的分子-分子碰撞表示分子碰撞前后动能总和不变. 如果不考虑分子/原子电离/激发过程, 完全弹性碰撞相当于说分子碰撞前后的形态没有发生改变, 即没有发生动能到分子势能的转变 (形态不变则分子势能不变); 再讨论器壁, 器壁应作为宏观物体来看到, 气体对器壁做非弹性碰撞, 相当于 (理想) 气体的热动能转化为器壁的一些非动能 (即气体对外做功), 则此时理想气体温度降低, 但是实际的器壁必定受到一定的约束, 因此气体对器壁做功总有一个限度导致最后无法再做功, 此时气体的温度不会再降低, 而我们考虑的就是这种情况, 实际测量到的其他也是这种情况.

## 2.3 作业解析

**2.3.1** 求  $0^\circ\text{C}$ ,  $10^5\text{ Pa}$  下,  $1.0\text{ cm}^3$  氮气中速率在  $500\text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \sim 501\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  之间的分子数.

**解:** 因为题设中的  $\Delta v \ll v$ , 所以本题使用积分近似即可, 即  $f(v) \Delta v$ .

直接代入计算, 本题省略 (计算过程繁杂).

这里使用相对分布计算, 计算相对简单, 且涉及的数值小.

据题设, 最可几速率  $v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 402.66\text{ m/s}$ , 故  $u = 500/402.66 = 1.2417$ .

因此标况下, 速率在  $500\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1} \sim 501\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  之间的分子数为

$$\left( \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-1.2417^2} \cdot 1.2417^2 \cdot \frac{1}{402.66} \right) \cdot \left( 6.02 \times 10^{23} \cdot \frac{1}{22.4 \times 10^3} \right) \simeq 4.97(5.0) \times 10^{16} \quad (2.1)$$

**2.3.4** 根据麦克斯韦速率分布律, 求速率倒数的平均值  $\overline{(1/v)}$ .

**解:** 这里仍然使用相对分布进行计算, 先计算  $\overline{(1/u)}$ , 然后再得到  $\overline{(1/v)} = \overline{1/(uv_p)} = \overline{(1/u)}/v_p$ .

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{u} \right\rangle &= \int_0^\infty \frac{1}{u} \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 \mathrm{d}u \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} \Big|_0^\infty = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

故

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{m}{2kT}} = \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{1}{\bar{v}} \neq \frac{1}{\bar{v}} \quad (2.3)$$

倒数的平均值不等于平均值的倒数 (倒数运算不是线性运算).

由此, 辅助理解最可几速率是  $v_p$  时, 最可几能量不是  $\frac{1}{2}mv_p^2$ , 即 **T2.3.6**, 自行计算最可几能量:  $\frac{1}{2}kT$ .

**2.3.5** (1) 某气体在平衡温度  $T_2$  时的最概然速率与它在平衡温度为  $T_1$  时的方均根速率相等, 求  $\frac{T_2}{T_1}$ . (2) 已知这种气体的压强为  $p$ , 密度为  $\rho$ , 试导出其方均根速率的表达式.

解:(1) 根据方均根速率和最概然速率的表达式, 可知  $\frac{T_2}{T_1} = 3 : 2$ .

(2)

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3nkT}{nm}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} \quad (2.4)$$

**2.4.3** 证明: 教材中相对于  $v_p$  的麦克斯韦速率分布函数 (2.35) 式.

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

解: 写出  $\frac{dN_v}{N} = f(v) dv$  的表达式, 将  $v = uv_p$  代入表达式即可得到  $\frac{dN_u}{N}$ .

**2.5.1** 一容积为 1 L 的容器, 盛有温度为 300 K, 压强为  $3.0 \times 10^4$  Pa 的氦气, 氦气的摩尔质量为 0.040 kg, 若器壁上有一面积为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  的小孔, 氦气将通过小孔从容器内逸出, 经过多长时间容器里

的原子数减少为原有原子数的  $1/e$ ?

解: 根据碰壁数, 单位时间从小孔逸出的分子数为

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4}n\bar{v}A \quad (2.5)$$

其中  $N, n$  表示  $t$  时刻容器内的分子数和数密度,  $\bar{v} = \sqrt{8kT/(\pi m)}$  表示分子平均速率,  $A$  表示小孔面积.

假设气体在逸出的过程中, 容器内气体的温度保持不变, 则  $\bar{v}$  是常数. 故上式解为

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{1}{4} \cdot \frac{\bar{v}A}{V}t\right) \quad (2.6)$$

其中  $n_0$  表示初始时刻容器内的分子数密度,  $V$  表示容器体积. 据此可得容器里的原子数减少为原有原子数的  $1/e$  所需时间为

$$t = \frac{4V}{\bar{v}A} \simeq 100.4 \text{ sec} \sim 1.7 \text{ min} \quad (2.7)$$

**2.5.2** 一容器被一隔板分成两部分, 其中气体的压强分别为  $p_1, p_2$ , 两部分气体的温度均为  $T$ , 摩尔质量均为  $M$ . 试证明: 如果隔板上有一面积为  $A$  的小孔, 则每秒钟通过小孔的气体质量为

$$\frac{dm}{dt} = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} (p_1 - p_2) A$$

**解:** 设小孔的面积很小, 故不考虑压强差造成的宏观气流. 因此根据碰壁数, 单位时间通过小孔的 (净) 分子数为

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} \bar{v} A (n_1 - n_2) \quad (2.8)$$

$n_1, n_2$  代表两部分气体的分子数密度.

将理想气体物态方程  $p = nkT$ , 平均速率  $\bar{v} = \sqrt{8RT/(\pi M)}$ , 气体质量  $m = NM/N_a$  代入上式可证.

**2.5.3** 处于低温下的真空容器器壁可吸附气体分子, 这叫低温泵. 它是提高真空度的一种简便方法. 考虑一半径为 0.1 m 的球形容器, 器壁上有一面积为  $1 \text{ cm}^2$  的区域被冷却到液氮温度 (77 K), 其余部分及整个容器均保持 300 K. 初始时刻容器中的水蒸气压强为 1.33 Pa. 设每个水分子碰到这一小区域上均能被吸附或凝结在上面, 试问要使容器的压强减小为  $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ , 需要多长时间?

**解:** 此题相当于气体从小孔逸出, 碰撞到低温小区域上的水蒸气被凝结, 相当于逸出.

单位时间内碰撞到小区域的分子数为

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4} n \bar{v} A \quad (2.9)$$

其中  $N, n$  表示  $t$  时刻容器内的分子数和数密度,  $\bar{v} = \sqrt{8RT/(\pi M)}$  表示分子平均速率,  $A$  表示小区域的面积.

据题设, 容器温度保持不变, 因此  $\bar{v}$  常数. 因此解上式可得

$$n = n_0 \exp \left( -\frac{1}{4} \cdot \frac{\bar{v} A}{V} t \right) \rightarrow p = p_0 \exp \left( -\frac{1}{4} \cdot \frac{\bar{v} A}{V} t \right) \quad (2.10)$$

其中  $n_0, p_0$  表示初始时刻容器内的分子数密度和压强,  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$  表示容器体积,  $r$  是球形容器半径,  $p$  表示  $t$  时刻的压强.

将  $p = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ,  $p_0 = 1.33 \text{ Pa}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $M = 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A = 1 \text{ cm}^2$ ,  $r = 0.1 \text{ m}$  代入可得

$$t = 2.60 \text{ sec} \quad (2.11)$$

**2.6.6** 拉萨海拔约 3600 m, 设大气温度 300 K, 处处相等. (1) 当海平面上气压为  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  时, 拉萨的气压是多少? (2) 设某人在海平面上每分钟呼吸 17 次, 他在拉萨应呼吸多少次才能吸入相同质量的气体.

解: (1) 大气压强随高度的变化

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) \quad (2.12)$$

$z = 3600 \text{ m}$  表示拉萨海拔高度,  $M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  表示空气摩尔质量,  $p_0 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  表示海平面气压,  $T = 300 \text{ K}$ . 代入上式可得拉萨的气压为

$$p = 0.6634 \text{ atm} \simeq 6.70 \times 10^4 \text{ Pa} \quad (2.13)$$

(2) 人每次呼吸的气体体积是一定的. 设在拉萨需要呼吸的次数为  $N$ , 则呼吸相同的质量需要满足

$$Nn = N_0n_0 \quad (2.14)$$

其中  $n, n_0$  分别表示拉萨气体数密度和海平面气体数密度,  $N_0 = 17$  表示海平面每分钟呼吸的次数. 据 (1) 知,  $n/n_0 = 0.6634$ , 故

$$N = 17/0.6634 = 25.6 \text{ 次} \quad (2.15)$$

**2.7.2** 某种气体分子有四个原子组成, 他们分别处在四面体的四个顶点上. (1) 求这种分子的平动自由度数, 转动自由度和振动自由度数; (2) 根据能量均分定理求这种气体的摩尔定容热容.

**解:** 根据题设, 没有明确说明这种分子的特殊性, 因此不必考虑实际情况可能存在的特殊性. 根据  $N$  个原子有  $3N$  个自由度, 其中 3 个平动, 3 个转动,  $3N - 6$  个振动. 故

(1) 此分子有 3 个平动, 3 个转动, 6 个振动.

(2) 根据能量均分定理, 定容摩尔热容

$$C_{V,m} = \frac{1}{2}R(t + r + 2v) = 9R \quad (2.16)$$



## 3 输运现象与分子动理学理论的非平衡态理论

### 3.1 章节提要

#### ▮ 输运现象的宏观规律

黏性现象: 不同流速六层之间的宏观动量迁移引起. 输运的是动量, 快慢由黏度表征, 牛顿黏性定律描述,

$$J_p = -\eta \frac{du}{dz}$$

扩散现象: 气体分子由于热运动在空间的分布区域变大引起. 输运的是质量, 快慢由扩散系数表征, 菲克定律描述

$$J_m = -D \frac{d\rho}{dz}$$

热传导现象: 气体分子由于热运动造成的能量传递. 输运的是能量, 快慢由热传导系数表征, 傅里叶定律描述

$$J_T = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

#### ▮ 分子碰撞的微观描述

热运动是影响气体内的输运过程的一个重要因素, 但是不是唯一的因素. 分子间的碰撞决定输运过程快慢或强弱. 描述分子间碰撞的物理量主要有 3 个

碰撞截面; 由分子的有效直径决定, 分子的瞄准距离或垂直距离大于或等于分子的有效直径时, 分子碰撞造成的‘偏转’可以忽略. 同种分子的碰撞截面  $\sigma$  与分子有效直径  $d$  之间的关系为

$$\sigma = \pi d^2$$

碰撞频率; 单位时间内分子与其他分子发生碰撞的次数, 取决于热运动与碰撞截面

$$\bar{Z} = n\bar{v}_{12}\sigma = \sqrt{2}n\sigma$$

平均自由程: 分子相邻两次碰撞间飞过的路程为自由程. 自由程取决于分子的空间分布

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}t}{\bar{Z}t} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$$

分子自由程分布

$$\frac{-dN}{N_0} \frac{1}{dx} = \frac{1}{\bar{\lambda}} \exp\left(-\frac{x}{\bar{\lambda}}\right)$$

➤ 气体输运系数的微观表达式

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4km}{\pi}} \frac{T^{1/2}}{\sigma} \\ \kappa = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}c_V = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4km}{\pi}} c_V \frac{T^{1/2}}{\sigma} \\ D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4k^3}{\pi m}} \frac{T^{3/2}}{\sigma p} \end{array} \right.$$

**关于输运系数的记忆：**因为输运现象由热运动和碰撞共同决定，分别以平均速度  $\bar{v}$  和平均自由程  $\bar{\lambda}$  决定，因此输运系数公式中必然存在二者。对于黏性现象，输运的是动量，因此必然与质量有关，质量以密度  $\rho$  表征，故  $\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}$ ，对于扩散现象，输运的是质量，微观图像就是粒子迁移，因此  $D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$ ；而热传导现象，输运的能量，能量与热容（内能）和质量决定，从而  $\kappa = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}c_V$ 。

## ▸ 稀薄气体

稀薄气体分子的平均自由程被容器尺寸锁定！

## 3.2 思考题

**3.1** 定量理想气体分别进行等体加热和等压加热时, 其分子的平均碰撞频率与平均自由程和温度的变化关系各如何?

**答:** 分子的平均自由程指的是分子相邻两次碰撞之间所走路程的平均值; 关键点是路程的平均值, 跟时间和速度无关, 100 s 走过的路程和 0.1 s 走的路程若一样, 则此两种路程并无差异. 因此只要分子的空间分布不变, 则分子的平均自由程必然是一样的. 此结论可以根据自由程的表达式

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$$

直接得到! (理解透物理概念比单纯记忆公式更重要)

碰撞频率: 单位时间内的碰撞次数, 是一个描述快慢的问题, 既与‘长度’(由空间分布决定 —  $\bar{\lambda}$ ) 有关, 又与‘速率’( $\bar{v}$ ) 有关, 具体变化关系需要根据精确的函数关系确定:

$$\bar{Z} = \frac{4\sigma p}{\sqrt{\pi m k T}}$$

**3.2** 双原子理想气体经可逆绝热膨胀, 其体积扩大一倍, 则其平均自由程改变了多少被?

**答:** 按照 T3.1, 平均自由程只与分子空间分布有关, 即使在我们不知道此问题中的可逆绝热膨胀过程, 此题仍可容易作答. 体积扩大一倍, 则分子数密度减小一倍, 因此自由程扩大一倍.

**3.3** 为什么日光灯管中为了使汞原子易于电离而对灯管抽真空? 为什么大气中的电离层出现在离地面很高的大气层中?

答: 对于这个问题的解答, 首先得了解日光灯的工作原理, 请参看[图](#). 汞原子的作用是产生紫外线, 然后紫外线诱导灯管内壁的荧光粉发光, 产生白光从而照明. 汞原子要产生紫外线, 得对其电离以到激发态再退激发进而放出紫外线. 汞原子的电离是因为电子的碰撞造成的, 稀疏一点的汞蒸气利于增大电子的自由程 (可以理解为电子碰撞阻碍作用小), 是电子能够碰撞整个灯管内的汞原子, 从而均匀发射紫外线, 以得到均匀的白光.

宇宙中的射线 ( $\gamma$ ,  $p$  等?) 与大气分子碰撞损失能量, 造成大气电离, 形成等离子体, 进而形成电离层. 高层大气系数, 对射线的碰撞阻碍小, 底层大气稠密, 对射线的碰撞阻碍大, 因此电离层容易在高层大气形成.

**3.4** 容器中储有  $1 \text{ mol}$  气体, 设分子的平均碰撞频率为  $\bar{Z}$ , 试问容器内所有分子在  $1 \text{ s}$  内平均相碰的总次数是多少?

答: A 分子碰撞 B 分子, B 分子碰撞 A 分子是一次碰撞. 因此总的碰撞次数为  $N_A \bar{Z} / 2$ .

**3.5** 如果认为两个分子在离开一定距离时, 相互间存在有心力作用, 则这时分子的有效直径, 碰撞截面和平均自由程等概念是否还有意义?

答: 仍然有意义, 这三个概念都与分子的有效直径有关, 而有效直径的概念的物理图像对应: 当分子之间的 (垂直或瞄准) 距离为有效直径时, 分子几乎沿直线飞过分子或分子间的相互作用可以忽略. 因此当分子间再存在其他力的作用时, 无非是将分子的有效直径变大而已, 并不影响物理概念的含义.

**3.6** 由于分子引力作用范围比分子直径大数倍, 所以在分子之间的距离与其有效直径  $d$  相比大数倍的时候, 气体分子的运动方向就已发生偏折. (1) 请说明, 即使气体的密度为常数, 所测得的平均自由程也

与温度有关; (2) 这时的平均自由程是随温度升高而增大还是减小? (3) 这时所测得的平均自由程的数值与公式  $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$  算得的值相比较, 哪个大? 哪个小? 为什么?

答: 前面题设部分, 我们不去思考, 我感觉有点问题. 按照分子有效直径的概念, 这种偏折不会很大, 可以忽略不计.

(1) 平均自由程与碰撞截面有关, 而碰撞截面与分子的有效直径有关. 有效直径: 分子的垂直距离或瞄准距离为分子有效直径时, 偏折可以忽略不计或分子几乎沿直线飞行. 易知, 当分子的速度越大时, 分子越难被偏折, 因此当温度升高时, 分子的有效直径应该减小, 从而碰撞截面减小 (考虑一个极限问题, 当分子的速度趋于无穷大, 则分子不可被偏折, 则分子的有效直径趋于 0), 从而平均自由程是温度的函数.

(2) 因为数密度不变, 且分子的碰撞截面减小, 即发生碰撞的概率减小, 因此平均自由程增大! (在物理过程或概念理解透的情况下, 分析问题更快更准更狠! 目前我们可以直接利用公式求证!)

(3) 参看 (1) 和 (2).

**3.7** 在讨论三种输运过程的微观理论时, 我们做了哪些简化假设? 提出这些假设的根据是什么?

答: 分子速率分布, 自由程分布进行了简化, 并且碰撞一次就被‘同化’. 依据: 分子混沌性假设, 统计思想?!

**3.8** 分子热运动和分子间的碰撞在输运过程中各起什么作用? 哪些物理量体现他们的作用?

答: 热运动: 如名所示, 起到运动作用, 使分子从一个地方运输到另一个地方, 以平均速率  $\bar{v}$  反映. 碰撞

则使分子运动变得曲折缓慢, 减慢分子的输运过程, 以平均自由程  $\bar{\lambda}$  反映.

**3.9** 把计算流体的黏性力公式  $F = -\frac{1}{3}\rho\bar{v} \cdot \bar{\lambda} \frac{du}{dz} dA$ , 写成  $F = \frac{1}{3}\rho\bar{u} \cdot \bar{\lambda} \frac{d\bar{v}}{dz} dA$ , 行吗? 请说明  $u$  和  $\bar{v}$  在构成粘性流体的黏性力的机制中各起什么作用 (其中  $u$  为流体的流动速度,  $\bar{v}$  为分子热运动平均速率).

答: 不行!  $u$  是流层宏观速度, 其差值提供动量改变;  $\bar{v}$  是分子热运动平均速度, 起到输运动量的作用.

**3.10** 在稀薄气体中的输运现象与在 §3.1, §3.2, §3.3 中讨论的输运现象有什么不同? 它们的使用条件分别是什么? 两种情况下的热量, 动量及粒子迁移量各是如何计算的? 在这两种情况下的热流, 动量流即粒子流密度分别与  $T, p$  间有什么关系, 为什么?

答: 略. (主要是因为自由程被容器尺度锁定!)

### 3.3 作业解析

**3.1.1** 一细金属丝将一质量为  $m$ , 半径为  $R$  的均质圆盘沿中心轴铅锤吊住. 盘能绕轴自由转动. 盘面平行于一大的水平板, 盘与平板间充满了黏度为  $\eta$  的液体. 初始时盘以角速度  $\omega_0$  旋转. 假定圆盘面与大平板间距离为  $d$ , 且在圆盘下方液体的任一竖直直线上的速度梯度都相等, 试问在时间  $t$  时盘的旋转角速度是多少?

**解:** 如图5所示. 本题利用刚体转动定律  $M = I\dot{\omega}$  解答.

根据牛顿黏性定律, 圆环所受粘性力矩为

$$dM = \left( -\eta \cdot \frac{\omega r}{d} \cdot 2\pi r dr \right) \times r \quad (3.1)$$

圆环的转动惯量

$$dI = \rho_s 2\pi r dr \cdot r^2 \quad (3.2)$$

其中  $\rho_s$  表示圆盘的质量面密度.

根据刚体转动定律有

$$\left( -\eta \cdot \frac{\omega r}{d} \cdot 2\pi r dr \right) \times r = (\rho_s 2\pi r dr \cdot r^2) \times \frac{d\omega}{dt} \quad (3.3)$$

两边消去  $2\pi r^3 dr$ , 解微分方程的

$$\omega(t) = \omega_0 \exp \left( -\frac{\pi \eta R^2}{md} t \right) \quad (3.4)$$



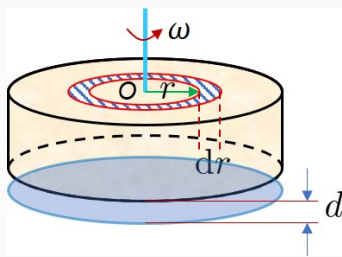


图 5: T3.3.1 示意图

**评论** 题设中: ‘在圆盘下方液体的任一竖直直线上的速度梯度都相等’说明速率沿竖直直线线性减小.

另: 本题中使用了圆环的刚体转动定律形式, 也可以求出整个圆盘受到的粘性力矩求出和整个圆盘的转动惯量, 在列转动定律求解. 结果一样!

**3.3.1** 组成地壳和地球表层的石头的热导率为  $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . 从地球内部向外表面单位面积的热流大约为  $20 \text{ mW/m}^2$ . (1) 设地球表面的温度为  $300 \text{ K}$ . 试估计, 在深度为  $1 \text{ km}$ ,  $10 \text{ km}$ ,  $100 \text{ km}$  处的温度. (2) 估计在什么深度中温度为  $1600^\circ\text{C}$ . 在此温度时地壳变成具有延伸性, 使得其上的版块可以缓慢移动.

**解:** 根据傅里叶定律有

$$q = -\kappa \frac{dT}{dr} \quad (3.5)$$

$q = 20 \times 10^{-3} \text{ mW/m}^2$  表示**热流密度**, 是常数,  $r$  以地心为原点的矢径. 解上述方程

$$T(r) - T_0 = \frac{q}{\kappa} (R_0 - r) = \frac{q}{\kappa} h = 10h \text{ (km)} \quad (3.6)$$

其中  $h$  表示从地球表面算起的深度,  $T_0 = 300 \text{ K}$  为地球表面温度.

(1) 在深度为 1 km, 10 km, 100 km 处的温度分别是 310 K, 400 K, 1300 K.

(2)  $t = 1600^{\circ}\text{C} \equiv 1873.15 \text{ K}$ . 根据(3.6)式可得深度约为 157 km.

**3.3.5** 设一空心球的半径为  $r_1$ , 温度为  $T_1$ , 外半径为  $r_2$ , 温度为  $T_2$ , 球内热传导的速率  $\dot{Q}$  恒定. 则当空心球的热传导率为  $\kappa$  时, 内外表面的温度差是多少?

解: 根据傅里叶定律有

$$\dot{Q} = -\kappa \frac{dT}{dr} 4\pi r^2 \quad (3.7)$$

解得

$$\Delta = T_1 - T_2 = \frac{\dot{Q}}{4\pi\kappa} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.8)$$

**3.5.2** 在高度为 2500 m 的高空处, 每立方厘米大约有  $1.0 \times 10^4$  个分子, 试问分子的平均自由程是多少? 这样的平均自由程说明了什么?

解: 根据题设有

$$n = 1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-3} \quad (3.9)$$

空气分子的有效直径为  $3.5 \times 10^{-10} \text{ m} = 3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$  (参考教材 p140, 例 3.7), 根据  $\bar{\lambda} = 1/(\sqrt{2}n\sigma)$  得

$$\bar{\lambda} \simeq 1.8 \times 10^{10} \text{ cm} = 1.8 \times 10^8 \text{ m} \quad (3.10)$$

如此大的自由程说明高空处的空气分子之间几乎不会发生碰撞.

**评论** 碰撞频率和平均自由程都可以描述碰撞频繁与否. 碰撞频率越大说明分子之间碰撞越频繁, 分子之间发生碰撞的概率越大; 分子的平均自由程越小说明分子发生碰撞的概率越大.

思考题 3.1 指出, 平均自由程取决于分子的空间分布. 严格来说, 碰撞频率与平均自由程之间是相互独立的, 碰撞频率由分子空间分布和分子热运动剧烈程度有关, 碰撞频率大表示单位时间内分子之间发生碰撞的概率大. 平均自由程大则表示单位路程上发生碰撞的概率小.

**3.5.4** 在气体放电管中, 电子不断与气体分子碰撞. 因电子的速率远大于气体分子的平均速率, 可认为后者静止不动. 设电子的直径比起气体分子的有效直径  $d$  可忽略不计, 气体分子数密度为  $n$ , 试求: 电子与气体分子碰撞的碰撞截面和平均自由程.

**解:** 按照研究分子碰撞的逻辑, 关键点是找出分子的有效直径. 电子和分子属于不同的分子, 因此有效直径  $d_{\text{eff}} = (d_e + d_g) / 2 \simeq d_g / 2 = d / 2$  (依据: 电子的直径比起气体分子的有效直径  $d$  可忽略不计). 故电子与分子的碰撞截面为

$$\sigma = \pi d_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{4} \pi d^2 \quad (3.11)$$

进而电子与气体分子的碰撞频率

$$\bar{Z} = n \cdot \bar{v}_{\text{eg}} \sigma \quad (3.12)$$

因电子的速率远大于气体分子的平均速率, 可认为后者静止不动, 因此  $\bar{v}_{\text{eg}} \simeq \bar{v}_e$ . 因此, 电子的平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}_e t}{\bar{Z} t} = \frac{1}{n \sigma} = \frac{4}{\pi n d^2} \quad (3.13)$$

**评论** 掌握分子碰撞的物理图像可以帮助理解题设中的话语意图, 从而解答此题!

**3.7.1** 气体的平均自由程可以通过实验测定 (例如由测量气体的黏度算出气体的平均自由程). 现在测得  $t = 20^\circ\text{C}$ , 压强为  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  时氩和氮的平均自由程分别为  $\bar{\lambda}_A = 9.9 \times 10^{-8} \text{ m}$ ,  $\bar{\lambda}_N = 27.5 \times 10^{-8} \text{ m}$ , 试问: (1) 氮和氩的有效直径之比是多少? (2)  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $p = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  时  $\bar{\lambda}_A$  等于多少? (3)  $t = -40^\circ\text{C}$ ,  $p = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  时  $\bar{\lambda}_N$  等于多少?

解: (1) 根据气体分子平均自由程公式

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2} \quad (3.14)$$

解得

$$\frac{d_N}{d_A} = \sqrt{\frac{\bar{\lambda}_A}{\bar{\lambda}_N}} = 0.6 \quad (3.15)$$

(2) 相比于 (1), 温度不变, 压强  $p$  变为原来的  $1/5$ , 因此数密度  $n$  变为原来的  $1/5$ , 因此平均自由程增大为原来的 5 倍, 即

$$\bar{\lambda}_A = 9.9 \times 5 \times 10^{-8} \text{ m} = 49.5 \times 10^{-8} \text{ m} \quad (3.16)$$

(3) 相比于 (1), 压强不变, 温度变为原来  $(-40 + 273.15)/(20 + 273.15) = 0.80$  倍, 因此分子数密度变为原来 1.25 倍, 因此平均自由程变为原来 0.80 倍, 即

$$\bar{\lambda}_N = 27.5 \times 0.80 \times 10^{-8} \text{ m} = 22.0 \times 10^{-8} \text{ m} \quad (3.17)$$

**评论** 虽然直接利用气体的自由程与状态参量的关系式 p142 (3.37) 式, 可能会使本题的解答更直接! 但是会增大大脑的负担.

建议理解碰撞的物理图像以及分子碰撞之间的逻辑, 这比记忆公式更好!

图像记忆比数值公式记忆更牢靠, 逻辑记忆比图像更牢靠!

**3.7.2** 在标准状态下, 氮气的黏度为  $\eta_1$ , 氩气的黏度为  $\eta_2$ , 他们的摩尔质量分别为  $M_1$  和  $M_2$ . 试问: (1) 氮原子和氮原子的碰撞截面  $\sigma_1$  和氩原子与氩原子碰撞的碰撞截面  $\sigma_2$  之比等于多少? (2) 氮的热导系数  $\kappa_1$  与氩的热导系数  $\kappa_2$  之比等于多少? (3) 氮的扩散系数  $D_1$  与氩的扩散系数  $D_2$  之比等于多少? (4) 此时测得  $\eta_1 = 1.87 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$  和  $\eta_2 = 2.11 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ . 用这些数据近似估算碰撞截面  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$ .

解: (1) 根据黏度微观表达式

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \quad (3.18)$$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} \cdot \frac{\bar{\lambda}_1}{\bar{\lambda}_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}} \cdot \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \quad \rightarrow \quad \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}} \quad (3.19)$$

(2) 根据热导系数与黏度之间的关系  $\kappa = \eta c_V$  知

$$\frac{\kappa_2}{\kappa_1} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \cdot \frac{c_{V,1}}{c_{V,2}} \quad (3.20)$$

因为氩气和氮气都是单原子气体, 根据能量均分定理, 二者的定容摩尔热容  $C_{V,m} = c_V M$  相等, 故

$$\frac{\kappa_2}{\kappa_1} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \cdot \frac{M_2}{M_1} \quad (3.21)$$

(3) 根据黏度与扩散系数之间的关系  $\eta = D\rho$  知

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \cdot \frac{M_1}{M_2} \quad (3.22)$$

(4) 根据黏度的表达式以及其气体物态方程可得

$$\eta = \frac{1}{3N_a} \sqrt{\frac{4RM}{\pi}} \frac{T^{1/2}}{\sigma} \rightarrow \sigma = \frac{1}{3N_a} \sqrt{\frac{4RM}{\pi}} \frac{T^{1/2}}{\eta} \quad (3.23)$$

已知  $T = 273.15 \text{ K}$ , 则

$$\sigma = 9.4132 \times 10^{-25} \frac{\sqrt{M(\text{g/mol})}}{\eta} \quad (3.24)$$

据此

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= 1.0 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \\ \sigma_2 &= 2.8 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \end{aligned} \quad (3.25)$$

## 4 热力学第一定律

### 4.1 章节提要

本章内容的重点是热力学第一定律, 我们围绕热力学第一定律的表达式就可以对整章内容展开.

#### ▮ 热力学第一定律的数学表述

一般式:  $\Delta U = Q + W$

元过程:  $dU = dQ + dW$

**评论** 对公式变量的解释说明;

内能  $U$  是态函数, 只与状态有关, 与过程无关

热量  $Q$  和  $W$  都是过程量.

热量  $Q$  的计算只能通过热容的定义或热力学第一定律.

本教材中的功全部定义为外界对系统做功, 因此正功表示外界对系统做功, 负功表示系统对外界做功.

**准静态过程**中的功可以表示为系统状态参量的函数, 本课程主要考虑气体的体积功, 即  $dW = -p dV$ .

#### ▮ 内能是态函数

理想气体的内能 (焓) 只是温度的函数. 一般物质的内能 (焓) 是  $T, V$  ( $T, p$ ) 的函数.

## ▸ 热量是过程量

热量的计算只能通过热容的定义和热力学第一定律.

$$\text{定容摩尔热容: } C_{V,m} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{定压摩尔热容: } C_{p,m} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{焓的定义: } H = U + pV$$

$$\text{理想气体迈耶公式 } C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

## ▸ 准静态过程中的功可以用系统的状态参量表示

$$\text{准静态过程体积功 } dW = -p dV$$

## ▸ 热力学第一定律对理想气体的应用

切记: 理想气体应用热力学第一定律时要善于利用理想气体的内能只是温度的函数, 即对于理想气体恒有  $dU = \nu C_{V,m} dT$

一般性热力学过程的影响

- 等温
- 等压
- 等容



- 绝热  $pV^\gamma = \text{Const}$
- 多方  $pV^n = \text{Const}$

循环过程:  $\Delta U = Q + W = 0$

热机效率:  $\eta = \frac{W}{Q_{\text{吸}}}$

制冷系数:  $\varepsilon = \frac{Q_{\text{放}}}{W}$

卡诺循环: 两个等温过程和两个绝热过程构成的循环.

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

卡诺制冷机系数:  $\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

## 4.2 思考题

### 4.1 可逆过程必须同时满足哪两个条件？

答: 无耗散且准静态.

### 4.2 为什么等压加热过程要考虑系统依次与很多个温度相差很小的热源接触？若用炉子加热一块固体, 试问此过程是否是准静态等压过程？为什么？

答: 第一问应该是等压加热过程是准静态的操作. 准静态过程要求每一个中间态都是平衡态, 因此任意相邻两个时刻的状态参量应该是相同的, 即要求温度差无穷小, 因此实际操作时使用很多温差很小的热源依次与系统接触, 可以近似看做整个加热过程是准静态过程!

第二问, 直接用炉子加热, 不是准静态过程, 因为此时炉子温度与系统温度的差值有限, 故存在有限热流, 故不是平衡态, 故不是准静态过程.

### 4.3 有人说: 任何没有体积变化的过程就一定不对外做功, 对吗？

答: 显然不对, 功不止体积功, 还有表面积功等!

**注** 只问对不对, 属于证伪, 只要找到一个反例即可!

### 4.4 能否说系统含有热量？能否说系统含有功？

答: 热量和功都是过程量, 不是状态量. 口语化的热量与科学定义的热量不同, 注意语境的区分!

**4.5 什么是广义功？什么是广义力？什么是广义位移？他们之间存在何种关系？为何将压强看做广义力时要加个负号？**

**答：**广义力的概念是对比于力学中的相关概念定义的. 实际上功就是狭义的力乘以在此狭义力方向上的狭义的位移.

推导功的过程中, 将功的形式改变成直接考察的变量 (如体积, 面积, 电荷), 从而导致出现广义力和广义位移.

加负号是因为表达的功是外界对系统做功, 但是使用的是系统的状态参量 (准静态过程中系统对壁的压力等于外力, 大小相等方向相反).

**4.6 什么是强度量？什么是广延量？强度量乘以广延量得到的是广延量还是强度量？广延量乘或除广延量得到的是什么量？试分别对液体薄膜系统 (状态参量为  $\sigma, A, T$ ) 及可逆电池系统 (状态参量为  $\mathcal{E}, q, T$ ) 写出与 (4.15) 式类似的热力学第一定律表达式.**

**答：**强度量: 不因质量的改变发生变化, 如压强, 温度等; 广延量: 与质量成正比关系, 如体积等;

强度量和广延量的乘积是广延量.

广延量与广延量乘积是广延量. 广延量与广延量相除是强度量.

液体薄膜系统

$$dU = dQ + \sigma dA$$

## 可逆电池

$$dU = dQ + \mathcal{E} dq$$

**4.7** 试问在定压进行的  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  的气体反应是系统对外做功还是外界对系统做功?

**答:** 根据反应式知, 反应前后粒子数减少了  $1/3$ . 又知反应是放热反应, 系统温度升高. 系统做功还是外界做功需根据体积增大还是减小判断.

据理想气体物态方程  $pV = \nu RT$ , 等压情况下有

$$\frac{dV}{V} = \frac{d\nu}{\nu} + \frac{dT}{T} \quad (4.1)$$

已知  $d\nu/\nu = -1/3$ . 一般, 此反应要在较高温度下进行, 温度升高高于  $100^\circ\text{C}$  以上 (以  $300\text{ K}$  下反应估算), 可能性可能不大. 故最终体积要减小, 因此外界对系统做功.

也可以简单认为放出的热量都被别的物质吸收, 气体温度不变, 从而此时体积必然减小, 故外界做功!

**4.8** 判断下列说法是否正确? 为什么? (1) 只要系统与外界没有功, 热量及粒子数交换, 在任何过程中系统的内能和焓都是不变的; (2) 在等压下搅拌绝热容器中的液体, 使其温度上升, 此时未从外界吸热, 因而是等焓的; (3) 若要计算系统从状态 1 变成状态 2 的热量可如此进行  $\Delta Q = \int_{Q_1}^{Q_2} dQ = Q_2 - Q_1$ .

**答:** (1) 内能是不变的; 焓可能变化;

(2)  $H = U + pV$ ,  $U$  增加, 而  $pV$  几乎不变!;

(3) 错, 热量是过程量.

**4.9** 功是过程改变量,它与所进行的过程有关,但为什么绝热功却仅与初末态有关,与中间过程无关? 热量与进行过程有关,但为什么在等体条件下吸收的热量与中间过程无关?

答: 根据热力学第一定律  $dU = dQ + dW$ .

绝热情况下系统不与外界发生热量交换,功全部转化为系统的内能. 又内能是态函数,故绝热功只与初态末决定.

等体下,外界对系统不做功,系统与外界交换的热量全部转化为系统的内能,因此等体下的热量只由系统初末态决定.

**4.10** 将一电池与一浸在水中的电阻器连接后放电,试问在下列情况下的热量,功及内能的变化分别是怎样的? (1) 以水及电阻丝为系统; (2) 以水为系统; (3) 以电池为系统; (4) 以电池,电阻丝,水为系统.

答: 略

**4.11** 为什么任何气体向真空自由膨胀的过程都是等能内能的? 若一隔板把容器分割为两部分,左边压强为  $p_0$ ,右边压强为  $\frac{p_0}{2}$ ,试问将隔板抽出后所发生的的过程是否是等内能的?

答: 应当是绝热自由膨胀. 绝热自由膨胀时,没有功和热量,根据热力学第一定律,内能不变.

如果容器是绝热的,则内能不变. 否则,内能一般是改变的.

**4.12** 设某种电离化气体由彼此排斥的离子所组成,当这种气体经历绝热真空自由膨胀时,气体的温度将如何变化? 为什么?

答: 绝热自由膨胀, 气体不对外做功, 故  $W = 0$  且与外界没有热量交换, 故  $Q = 0$ , 根据热力学第一定律, 系统前后内能不变. 因膨胀后, 离子间的平均距离变大, 故排斥势能减小. 因此欲保证气体内能不变, 离子的平均热运动能应当增大, 故温度升高!

也可以这样理解: 离子间的排斥力做正功 (体积增大), 故离子的动能增加, 故温度升高!

**4.13** 有人说, 焦耳-汤姆逊膨胀是可逆过程, 其理由是, 节流过程是在  $T-p$  图上画出的等焓线, 既然等焓线是平衡态点的集合, 节流过程当然是一个可逆过程了. 试问这种说法是否正确? 为什么?

答: 焦汤膨胀不是可逆过程. 节流过程中的中间态不是平衡态, 即节流过程不是准静态过程.  $T-p$  图中的等焓线只是不同的具有相同焓值的平衡态的连线.

**4.14** 理想气体的准静态绝热膨胀, 向真空自由膨胀及节流膨胀都是绝热的. 同样是绝热膨胀, 怎么会出现三种截然不同的过程? 它们对外做功的情况分别是怎样的?

答: 准静态绝热膨胀气体克服外界阻力做功, 向真空自由膨胀时并没有外界阻力, 因此气体自身不做功, 节流膨胀是将气体分成节流前后两部分考虑.

**4.15** 节流膨胀与准静态绝热膨胀的降温效率何者高? 为什么?

答: 以理想气体分析: 理想气体的焓只是温度的函数, 节流前后焓不变, 故温度不变, 因此对于理想气体而言, 节流前后不降温, 降温效率为 0; 准静态绝热膨胀前后, 温度必然降低, 降温效率肯定大于 0. 因此, 对于理想气体而言, 准静态绝热膨胀降温效率高!

对于实际气体, 有的气体节流前后温度升高, 对任何气体, 绝热膨胀前后温度都是降低的. 从这个层面

来说, 准静态绝热膨胀降温效率高!

对于那些节流前后温度降低的气体, 其节流前后受到焓值不变的约束, 因此节流降温是非常有限的. 绝热过程只有一个绝热约束, 因此从这个层面而言准静态绝热膨胀降温效率高!

其实, 降温效率的衡量应该用降温大小与外界做功的比值决定. 对于同样的物质, 要使节流降温, 外界必须做正功; 而对于准静态绝热过程, 其降温是外界做负功, 即外界 (我们) 不需要付出劳动, 因此准静态绝热膨胀降温效率高!

**4.16** 分别在  $p$ - $V$  图,  $p$ - $T$  图,  $T$ - $V$  图上画出理想气体下列过程曲线: (1) 等体; (2) 等压; (3) 等温; (4) 绝热.

答: 曲线如图6所示

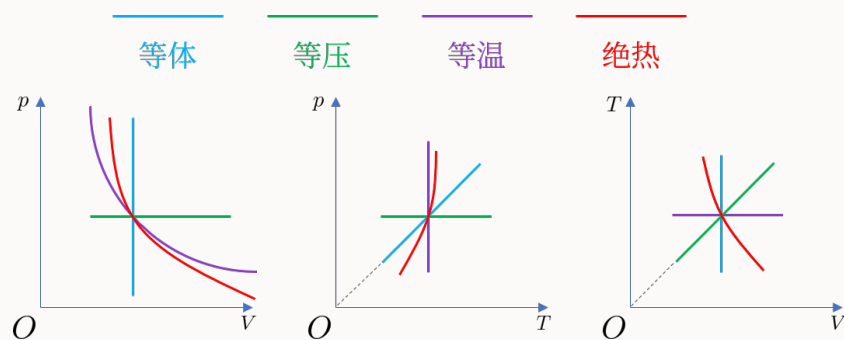


图 6: T4.16 答案图

**4.17** 证明理想气体的等温压缩系数  $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  等于  $\frac{1}{p}$  ( $p$  是气体压强). 然后将  $\kappa$  与弹簧的劲度

系数相比,说明气胎中气体好像一个劲度系数可变的弹簧,在压缩开始时很易使气体屈服,以后就越来  
越困难.

答: 根据理想气体的物态方程  $pV = \nu RT$ , 在温度不变的情况下, 两边微分有

$$p dV + V dp = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{dV}{dp} = -\frac{V}{p} \quad \rightarrow \quad -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} = \frac{1}{p} \quad \rightarrow \quad \kappa = \frac{1}{p}$$

可考虑图7所示模型

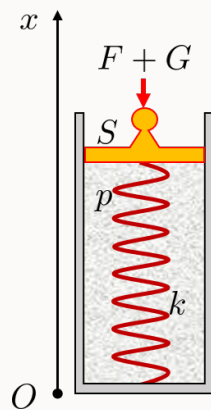


图 7: 4.17 模型图

若压缩的是劲度系数为  $k$  的弹簧, 则

$$F = k\Delta x$$

若压缩的是气体, 则

$$F = \Delta p S = \frac{\Delta p V}{x}$$



根据等温压缩系数  $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  可知

$$F = \frac{\Delta p V}{x} = \frac{\Delta V}{\kappa x} = \frac{S \Delta x}{\kappa x} = p S \frac{\Delta x}{x} \quad \text{忽略了负号}$$

故气胎里的气体相当于劲度系数为  $\frac{pS}{x}$  的弹簧. 随着压缩的进行,  $p$  越来越大,  $x$  越来越小, 因此  $\frac{pS}{x}$  越来越大!

**4.18** 将 1 mol 的氮气与 1 mol 氦气从相同状态出发准静态绝热膨胀使体积各增加一倍. 试问所需功何者大? 为什么?

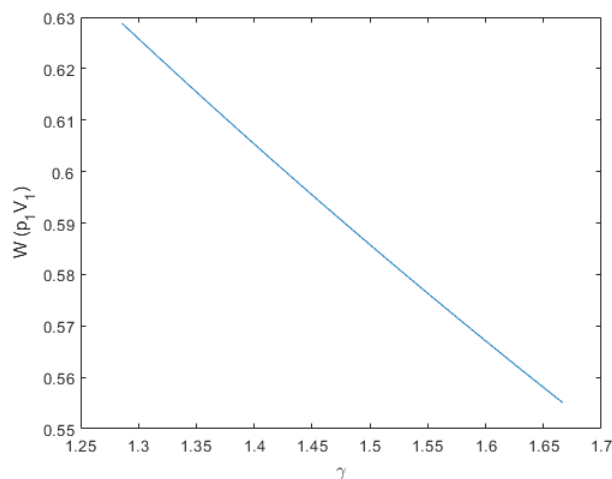


图 8: 绝热膨胀一倍的情况下, 系统对外做功随绝热指数变化关系.

答: 将气体视作理想气体, 根据绝热功的表达式

$$W_{\text{系统对外做功}} = -\frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = -\frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} (0.5^{\gamma-1} - 1)$$

将氮气和氦气的  $\gamma$  代入计算即可. 图8是功  $W$  随绝热指数  $\gamma$  的变化.

更简单的判断做功大小的方法是使用  $p$ - $V$  相图. (请思考?)

**4.19** 一定量的理想气体从图 4.49(a) 状态 1 变到状态 2, 一次经由过程 A, 另一次经由过程 B. 或者由 (b) 图中的状态 3 变成状态 4, 一次经由过程 C, 另一次经由过程 D. 试问这这些个过程中吸收的热量  $Q_A$  与  $Q_B$  何者大?  $Q_C$  与  $Q_D$  何者大? 过程中做的功  $W_C$  与  $W_D$  的负号如何?

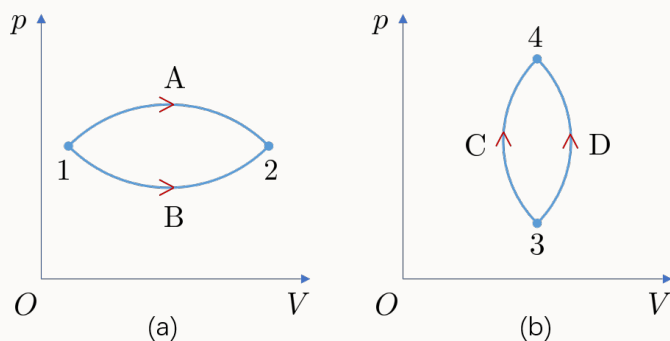


图 9: T4.19 图

答: 内能是态函数, 因此当初末状态一样时, 内能改变是一样的, 与具体路径无关. 对于理想气体, 内能只是温度的函数.

(a) 图: 由 1 到 2 的两个过程, 体积都是增大的, 故气体都对外做功, 做功大小等于路径下面的面积, 因此知  $W_A > W_B$ . 因温度是增加的, 故内能增加, 故知吸收的热量  $Q_A > Q_B$ .

(b) 图: 由 3 到 4 的两个过程, C 过程体积先减小后增大, 故综合来说, 系统对外做功, 做功大小为 C 线与 3,4 连线包围的面积; D 过程体积先增大后减小, 故外界对系统做功. C,D 两个过程的内能改变一样, C 要额外对外做功, 因此  $Q_C > Q_D$ . 本教材中的功定义: 正表示外界对系统做功, 负表示系统对外界做功. 由此可判断 C, D 两个过程的功的正负号.

**4.20** 在蒸气压缩式制冷机中, 从冷凝器流出的液体经节流后温度降低了, 并有部分液体变为同温度的蒸气, 试解释为什么温度降低反而使液体蒸发?

**答:** 压强减小了 (逆过程理解: 不断压缩气体, 气体最终会液化, 同理减小压强, 一定程度上会促进液体蒸发. 液体在任何温度下都会被蒸发. 这里涉及到饱和压强等概念. 第六章中会涉及到!)

也可以这么理解: 节流前后焓值不变. 节流前, 压强很大,  $p_1 V_1$  大, 节流后压强小, 但是要求焓值不变, 因此要求体积  $V_2$  大, 同质量的液体, 体积增大说明密度减小, 所以密度的减小只能通过汽化来明显改变!

**4.21** 试判别下三种说法对否? (1) 系统经一个正循环后, 系统本身没有变化. (2) 系统经过一个正循环后, 不但系统本身没有变化, 而且外界也没有变化. (3) 系统经一个正循环后, 再沿相反方向进行以逆卡诺循环, 则系统本身以及外界都没有任何变化.

**答:** (1) 正确; (2) 不正确, 系统对外做功了, 外界必然发生影响; (3) 不正确, 正循环不一定是卡诺循环, 且不一定可逆 (但是可以肯定系统本身必然没有变化).

**4.22** 任何可逆热机效率是都都可以表示成  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$  ?

答: 不可以! 只适用于可逆卡诺热机.

## 4.3 作业解析

**4.2.1** 1 mol 气体作准静态等温膨胀, 由初体积  $V_{i,m}$  变成终体积  $V_{f,m}$ , 试计算这过程中所做的功. 若物态方程式是:

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

$$(2) \quad pV_m = RT \left(1 - \frac{B}{V_m}\right) \quad (R \text{ 是常量}, B = f(T))$$

**解:** 准静态过程中的膨胀功  $W = \int_i^f -p dV$

$$(1) \quad W = \int_{V_{i,m}}^{V_{f,m}} -\frac{RT}{V_m - b} dV = -RT \ln \left( \frac{V_{f,m} - b}{V_{i,m} - b} \right)$$

$$(2) \quad W = \int_{V_{i,m}}^{V_{f,m}} -\frac{RT}{V_m - b} dV = -RT \left[ \ln \left( \frac{V_{f,m}}{V_{i,m}} \right) + B \left( \frac{1}{V_{i,m}} - \frac{1}{V_{f,m}} \right) \right]$$

**4.2.2** 一理想气体做准静态绝热膨胀, 在任一瞬间压强满足  $pV^\gamma = K$ , 其中  $\gamma$  和  $K$  都是常量, 试证由  $(p_i, V_i)$  变成  $(p_f, V_f)$  状态的过程中所做的功为  $W = \frac{p_i V_i - p_f V_f}{\gamma - 1}$ .

**解:** 对于绝热准静态过程, 功的计算有多种. 最简单的方法是利用热力学第一定律或内能定理  $\Delta U = W$ ; 最直接的方法是直接利用准静态过程的功  $dW = -p dV$  (因为直接所以不容易出错, 但是往往因为方法直接而使计算复杂).

解: 根据迈耶公式和绝热比的定义有

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (4.2)$$

理想气体的内能只是温度的函数, 从而有

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) \quad \text{注意使用了 } \gamma \text{ 常数, 进而 } C_{V,m} \text{ 是常数} \\ &= \nu \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \\ &= \frac{p_i V_i - p_f V_f}{\gamma - 1} \quad \text{使用了理想气体物态方程 } pV = \nu RT \end{aligned} \quad (4.3)$$

**注** 应该清楚或理解每一步的逻辑或依据!

**4.4.2** 已知范德瓦耳斯气体物态方程为  $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ , 其内能为  $U_m = cT - \frac{a}{V_m} + d$ , 其中  $a, b, c, d$  为常量, 试求: (1) 该气体从  $V_1$  等温膨胀到  $V_2$  时所做的功; (2) 该气体在等体下温度升高  $\Delta$  所吸收的热量.

解: (1) 通常, 等温过程的计算都是通过  $dW = -p dV$  求解. 考虑 1 mol 范氏气体,

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} -p dV_m = \int_{V_1}^{V_2} - \left[ \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right] dV_m \\ &= - \left[ RT \ln \left( \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.4)$$

(2) 等体过程中, 做功等于 0, 根据热力学第一定律有

$$Q = \Delta U = U_m(T_2, V_m) - U_m(T_1, V_m) = c(T_2 - T_1) = c\Delta T \quad (4.5)$$

**注** (2) 题也可以先根据  $C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_{V_m}$  求得定容摩尔热容为  $c$ , 然后利用定容热容的定义求得等体过程中吸收的热量.

**4.4.3** 在  $24^\circ\text{C}$  时水蒸气的饱和蒸气压为  $2982.4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ , 若已知在这条件中水蒸气的比焓是  $2545.0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 水的比焓是  $100.59 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 求在此条件下水蒸气的凝结热.

解:



根据能量守恒定律有  $H(\text{水蒸气}) = H(\text{水}) + Q_{\text{凝}}$ , 故

$$Q_{\text{凝}} = 2545.0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} - 100.59 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 2444.41 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (4.7)$$

**4.4.4** 实验数据表明, 在  $0.1 \text{ MPa}$ ,  $300 \sim 1200 \text{ K}$  范围内铜的摩尔定压热容为  $C_{p,m} = a + bT$ , 其中  $a = 2.3 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $b = 5.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ , 试计算在  $0.1 \text{ MPa}$  下, 温度从  $300 \text{ K}$  增到  $1200 \text{ K}$  时铜的摩尔焓的改变.

解: 根据摩尔焓与定压摩尔热容之间的关系  $C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p$  有

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT = \left(aT + \frac{1}{2}bT^2\right) \Big|_{T_1}^{T_2} \quad (4.8)$$

带入数值得

$$\Delta H_m = 2.5 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.9)$$

**评论** 本题没有直接问等压过程的热量, 而是问焓变. 知识点: 等压过程中吸收的热量等于焓变!

**4.4.5** 若把氮气, 氢气和氨气都看作理想气体 ( $p \rightarrow 0$ ), 由气体热力学性质表可查到它们在 298 K 时的焓值分别为  $8669 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $8468 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-29154 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求在定压下氨的合成热. 氨的合成反应为:  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ .

**解:** 根据能量守恒定律和合成反应式有

$$\frac{1}{2}H_{\text{N}_2} + \frac{3}{2}H_{\text{H}_2} = H_{\text{NH}_3} + Q_{\text{合成热}} \quad (4.10)$$

将数值代入可得

$$Q_{\text{合成热}} = 4.619 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.11)$$

**4.4.6** 设 1 mol 固体的物态方程可写为  $V_m = V_{0,m} + aT + bp$ ; 摩尔内能可表达为  $U_m = cT - apT$ , 其中  $a, b, c, V_{0,m}$  均是常量. 试求: (1) 摩尔焓的表达式; (2) 摩尔热容  $C_{p,m}$  和  $C_{V,m}$ .

**解:** (1) 根据焓的表达式  $H_m = U_m + pV_m$  可得

$$H_m = (cT - apT) + p(V_{0,m} + aT + bp) = cT + V_{0,m}p + bp^2 \quad (4.12)$$



(2) 根据热容与内能和焓之间的关系得

$$\begin{aligned}C_{p,m} &= \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = c \\C_{V,m} &= \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = c - ap\end{aligned}\quad (4.13)$$

**4.5.2** 分别通过下列过程把标准状态下的 0.14 kg 氮气压缩为原体积的一半: (1) 等温过程; (2) 绝热过程; (3) 等压过程; 试分别求出在这些过程中气体内能的改变, 传递的热量和外界对气体所做的功. 设氮气可看做理想气体, 且  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ .

**解:** 根据题意知有氮气物质的量  $\nu = 5 \text{ mol}$ , 初始温度  $T_1 = 273.15 \text{ K}$ , 初始体积  $V_1 = 5 \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ , 初始压强为  $p_1 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 终态体积为  $V_2 = \frac{1}{2}V_1$ .

(1) 等温过程

理想气体的内能只是温度函数, 故

$$\Delta U = 0 \quad (4.14)$$

根据热力学第一定律  $Q = -W$ , 根据准静态过程功

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p dV = -\nu RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = 5RT \ln(2) = 7.9 \times 10^3 \text{ J} \quad (4.15)$$

从而

$$Q = -7.9 \times 10^3 \text{ J} \quad (4.16)$$

## (2) 绝热过程

根据题设, 绝热比  $\gamma = 1.4$ .

绝热过程中, 没有热量交换, 故

$$Q = 0 \quad (4.17)$$

根据绝热过程的功

$$W = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = 9.0 \times 10^3 \text{ J} \quad (4.18)$$

因此内能的改变为

$$\Delta U = W = 9.0 \times 10^3 \text{ J} \quad (4.19)$$

## (3) 等压过程

根据功的计算

$$W = -p(V_2 - V_1) = \frac{1}{2}p_1 V_1 = 5.6 \times 10^3 \text{ J} \quad (4.20)$$

理想气体的内能只是温度的函数, 故

$$\Delta U = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{C_{V,m}}{R}(\nu RT_2 - \nu RT_1) = \frac{C_{V,m}}{R}(p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{C_{V,m}}{R}p_1(V_2 - V_1) \quad (4.21)$$

代入数值得

$$\Delta U = -1.4(1) \times 10^4 \text{ J} \quad (4.22)$$

根据等压热容定义或热力学第一定律为

$$Q = \Delta U - W = \gamma \Delta U = -2.0 \times 10^4 \text{ J} \quad \text{or} \quad Q = \gamma \Delta U \quad (4.23)$$

**注** 计算题尽量减少非必须的计算! 能用已知条件直接计算的尽量使用已知条件!

本题中的计算过程/方法多样, 本计算中的方法应该是最优的, 使用的变量都是题设给定的.

自己酌情理解有效数字.

**4.5.3** 在标准状态下的 0.016 kg 的氧气, 分别经过下列过程从外界吸收了 334.4 J 的热量. (1) 若为等温过程, 求终态体积. (2) 若为等体过程, 求终态压强; (3) 若为等压过程, 求气体内能的变化. 设氧气可看做理想气体, 且  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ .

**解:** 据已知条件氧气物质的量为  $\nu = 0.5 \text{ mol}$ . 初态状态参量  $p_1 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_1 = 11.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $T_1 = 273.15 \text{ K}$ .

(1) 等温过程

理想气体的内能只是温度的函数, 因为等温过程前后内能不变, 因此有

$$Q = -W = \nu RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \rightarrow V_2 = 15.04 \text{ L} \quad (4.24)$$

(2) 等体过程

根据热容的定义有

$$Q = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{C_{V,m}}{R}(\nu RT_2 - \nu RT_1) = \frac{C_{V,m}}{R}(p_2 V_1 - p_1 V_1) \quad \leftarrow \quad \text{注意 } V_1 = V_2 \quad (4.25)$$

带入数值解得

$$p_2 = 1.13 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (4.26)$$

### (3) 等压过程

理想气体的内能只是温度的函数, 根据定压热容的定义和定容热容与内能的关系有

$$\Delta U = \nu C_{V,m} \Delta T = \nu \frac{C_{p,m}}{\gamma} \Delta T = \frac{Q}{\gamma} = 238.8 \text{ J} \quad (4.27)$$

**4.5.5** 室温下一定量理想气体氧的体积为 2.3 L, 压强为 0.1 MPa, 经过一多方过程后体积变为 4.1 L, 压强为 0.05 MPa. 试求: (1) 多方指数; (2) 内能的变化; (3) 吸收的热量; (4) 氧膨胀时对外界所做的功. 设氧的  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ .

解: (1) 多方过程的过程方程  $p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$ , 根据题设可知

$$0.1 \times 2.3^n = 0.05 \times 4.1^n \quad \rightarrow \quad n = 1.2 \quad (4.28)$$

(2) 理想气体的内能只是温度的函数, 故

$$\Delta U = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{C_{V,m}}{R}(\nu RT_2 - \nu RT_1) = \frac{C_{V,m}}{R}(p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (4.29)$$

代入数值得

$$\Delta U = -62.5 \text{ J} \quad (4.30)$$

(3) 根据热容的定义, 吸收的热量

$$Q = \nu C_{n,m}(T_2 - T_1) = \frac{\gamma - n}{1 - n} \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{\gamma - n}{1 - n} \Delta U = -\Delta U = 62.5 \text{ J} \quad (4.31)$$

(4) 氧膨胀时对外界做的功为  $-W$ , 即

$$-W = Q - \Delta U = 125 \text{ J} \quad (4.32)$$

**4.5.6** 1 mol 理想气体氦, 原来的体积为 8.0 L, 温度为 27°C, 设经过准静态绝热过程体积被压缩为 1.0 L. 求在压缩过程中, 外界对系统所做的功. 设氦气的  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ .

**解:** 对于绝热过程, 根据热力学第一定律有

$$\begin{aligned} W &= \Delta U \\ &= \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(\nu RT_2 - \nu RT_1) = \frac{3}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_1) \\ &= \frac{3}{2}p_1 V_1 \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = \frac{3}{2}\nu RT_1 \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] \end{aligned} \quad (4.33)$$

将  $\nu = 1 \text{ mol}$ ,  $T_1 = 27 + 273.15 \text{ K}$ ,  $V_1/V_2 = 8$ ,  $\gamma = 5/3$  代入得

$$W = 1.1(2) \times 10^4 \text{ J} \quad (4.34)$$

**注** 如果记得绝热过程功的表达式  $W = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$ , 可以直接跳过前面的演算!

**4.5.9** 证明若理想气体按  $V = \frac{a_0}{\sqrt{p}}$  的规律膨胀, 则气体在该过程中的热容  $C$  可以由下式表示  $C = C_V - \frac{q_0^2}{TV}$ .

**解:** 对于热容表达式的求解或者证明, 目前我们只有一种方法, 即根据定义  $C = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{\text{特定过程}}$ . 于是, 此问题就变成求解  $Q$  的表达式或  $dQ$  的表达式 (需要将  $dQ$  表达为  $\alpha dT$  的形式). 基本步骤是固定的, 如下

1) 热力学第一定律 (注意利用理想气体的内能  $U$  只是温度  $T$  的函数)

$$C_V dT = dQ - p dV \quad (4.35)$$

(其实根据式(4.35)可以得到  $dQ$  的表达式, 但是微分式中含有  $dV$ , 想办法消掉!)

2) 对理想气体物态方程  $pV = \nu RT$  微分有

$$p dV + V dp = \nu R dT \quad (4.36)$$

3) 对过程方程  $V = \frac{a_0}{\sqrt{p}}$  微分有

$$dV = -\frac{1}{2} a_0 (p)^{-3/2} dp = -\frac{V}{2p} dp \quad (4.37)$$

联立式(4.35)-(4.37)可得

$$\mathrm{d}Q = (C_V - \nu R) \mathrm{d}T \quad (4.38)$$

4) 根据热容定义  $\mathrm{d}Q = C \mathrm{d}T$

$$C = C_V - \nu R = C_V - \frac{pV}{T} = C_V - \frac{pV^2}{TV} = C_V - \frac{a_0^2}{TV} \quad (4.39)$$

**注** 证明题的思路是‘凑’，一步步往答案或往最初的思路靠！尽量不要尝试得到某个变量的表达式再代换，如  $C_V - \frac{pV}{T}$  这个公式中的  $p$ ，咱们要做的应该根据证明式先凑出分母  $TV$ ，而不是根据过程方程反解  $p$  的表达式再代入。

**4.5.11** 用绝热壁制成一圆柱形的容器，在容器中间放置一无摩擦的，绝热的可活动活塞，活塞两侧各有物质的量为  $\nu$  的理想气体；开始状态为  $p_0, V_0, T_0$ 。设气体摩尔定容热容  $C_{V,m}$  为常量， $\gamma = 1.5$ 。将一通电线圈放在活塞左侧气体中，对气体缓慢加热。左侧气体膨胀，同时通过活塞压缩右方气体，最后使右方气体压强增为  $27\frac{p_0}{8}$ 。试问：(1) 对活塞右侧气体做了多少功？(2) 右侧气体的终温是多少？(3) 左侧气体的终温是多少？(4) 左侧气体吸收了多少热量？

**解：**这种问题没有明确告诉气体的过程是什么特点，需要根据题设条件进行判断！

根据题设可知，对左侧是一个加热操作，同时左侧气体对右侧气体做功。右侧气体经历一个绝热压缩过程。下表说明：1, 2 表初末态， $l, r$  表左右气体系统，如  $p_{2l}$  表示左侧系统末态时的压强， $W_{lr}$  表示左侧气体对右侧气体做的功！

(1) 根据绝热过程的功

$$W_{lr} = \frac{p_{1r} V_{1r}}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{V_{1r}}{V_{2r}} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] \quad (4.40)$$

利用绝热过程方程  $p_{1r} V_{1r}^\gamma = p_{2r} V_{2r}^\gamma$  得

$$W_{lr} = \frac{p_{1r} V_{1r}}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{p_{2r}}{p_{1r}} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1 \right] \quad (4.41)$$

将  $p_{1r} = p_0, V_{1r} = V_0, p_{2r} = 27 \frac{p_0}{8}, \gamma = 1.5$  代入得

$$W_{lr} = p_0 V_0 \quad (4.42)$$

(2) 右侧经历绝热过程, 因此有

$$\Delta U_r = \nu C_{V,m} (T_{2r} - T_{1r}) = W_{lr} \quad (4.43)$$

利用(4.42)式可得

$$T_{2r} = T_{1r} + \frac{p_0 V_0}{2\nu R} = \frac{3}{2} T_0 \quad (4.44)$$

上式利用了理想气体物态方程  $p_0 V_0 = \nu R T_0$  以及  $C_{V,m} = R/(\gamma - 1)$ .

(3) 因为活塞没有摩擦力, 故左右两侧气体压强在整个过程中保持相等, 即  $p_r = p_l$ , 且左右两侧气体体积之和恒定, 即  $V_r + V_l = 2V_0$ .

对左侧气体前后过程有

$$\frac{p_{2l} V_{2l}}{T_{2l}} = \frac{p_{1l} V_{1l}}{T_{1l}} \rightarrow \frac{p_{2r} (2V_0 - V_{2r})}{T_{2l}} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \quad (4.45)$$



根据右侧气体的绝热过程得

$$V_{2r} = V_0 \left( \frac{p_0}{p_{2r}} \right)^{1/\gamma} = \frac{4}{9} V_0 \quad (4.46)$$

将式(4.46)代入式(4.45)得

$$T_{2l} = \frac{21}{4} T_0 \quad (4.47)$$

(4) 根据热力学第一定律知

$$\Delta U_l = Q_l + W_{rl} = Q_l - W_{lr} \rightarrow Q_l = \Delta U_l + W_{lr} \quad (4.48)$$

理想气体的内能只是温度的函数, 所以

$$\Delta U_l = \nu C_{V,m} (T_{2l} - T_{1l}) \quad (4.49)$$

将  $T_{1l} = T_0$ , 理想气体物态方程  $p_0 V_0 = \nu R T_0$ ,  $C_{V,m} = R/(\gamma - 1)$  以及式(4.47)代入式(4.49)得

$$\Delta U_l = \frac{17}{2} p_0 V_0 \quad (4.50)$$

将(4.50)式代入(4.48)得

$$Q_l = \frac{19}{2} p_0 V_0 \quad (4.51)$$

**评论** 本题也可以先求出左右两侧气体的末状态参量, 然后再求解. 这种做法比按部就班的根据问题顺序求解更容易理解!

**4.6.1** 已知某种理想气体在  $p$ - $V$  图上的等温线和绝热线的斜率之比为 0.714, 现 1 mol 该种理想气体在  $p$ - $T$  图上经历如图所示的循环, 试问: (1) 该气体的  $C_{V,m}$  是多少? (2) 该循环中的功是多少? (3) 循环效率是多少?

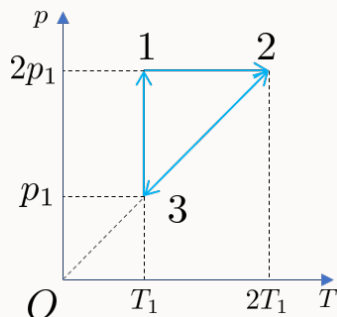


图 10: T4.6.1 图示

解: (1)  $p$ - $V$  图中的绝热线斜率与等温线斜率之比为  $\gamma$ , 故根据题设有

$$\gamma = \frac{1}{0.714} = 1.4 \quad (4.52)$$

根据定容摩尔热容与绝热比之间的关系可得

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{5}{2}R \quad (4.53)$$

(2) 分析可知

1-2 是等压过程, 温度升高, 体积增大, 故吸收热量, 系统对外界做功;

2-3 是等体过程, 温度降低, 压强减小, 故放出热量, 不做功;

3-1 是等温过程, 压强增大, 体积减小, 故放出热量, 外界做功.

1-2 等压过程吸收的热量

$$Q_{12\text{吸}} = C_{p,m} (T_2 - T_1) = C_{p,m} T_1 = \frac{7}{2} RT_1 \quad (4.54)$$

2-3 等体过程放出的热量

$$Q_{23\text{放}} = C_{V,m} T_1 = \frac{5}{2} RT_1 \quad (4.55)$$

3-1 等温过程放出的热量等于外界对系统做的功即,

$$Q_{31\text{放}} = RT_1 \ln (p_2/p_1) = \ln (2) RT_1 \quad (4.56)$$

根据热力学第一定律或能量守恒定律知, 系统吸收的热量等于系统放出的热量和系统对外做功之和, 即有

$$Q_{12\text{吸}} = Q_{23\text{放}} + Q_{31\text{放}} + W \quad (4.57)$$

联立式(4.54), (4.55)(4.56)可得

$$W = [1 - \ln (2)] RT_1 \quad (4.58)$$

(3) 热机效率

$$\eta = \frac{W}{Q_{12\text{吸}}} = \frac{1 - \ln (2)}{7/2} = 8.77\% \quad (4.59)$$

**注** 一般地, 对于功的直接计算相较于热量的计算要繁琐一点, 因此对于功的计算尽量首先考虑计算热量, 然后再利用能量守恒定律求解功.

热机效率中的吸收和放出的热量就是字面意思, 并不是净热量!

## 5 热力学第二定律与熵

### 5.1 章节提要

#### ▸ 热力学第二定律的表述

卡尔文表述: 不可能从单一热源吸收热量使之完全变成有用功而不产生其他影响; (或第二类永动机不可能制成)

克劳修斯表述: 不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他影响; (或热量不能自发地从低温物体传到高温物体)

▸ **热力学第二定律的实质:** 一切与热相联系的自发过程都是不可逆的.

因为不可逆过程之间相互联系, 故任何一个不可逆过程都可以作为热力学第二定律的表述, 例如扩散不可逆; 自由膨胀不可逆.

▸ **卡诺定理:** 1) 在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切可逆热机其效率都相等, 而与工作物质无关; 1) 在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切热机中, 不可逆热机的效率不可能大于可逆热机的效率.

卡诺定理可看做热力学第二定律的雏形; 很多热学概念和规律都在卡诺定理的基础上发展. 如热力学温标, 克劳修斯等式/不等式

## ▮ 克劳修斯等式与不等式

$\oint \frac{dQ}{T} = 0$ : 等式, 适用于可逆循环

$\oint \frac{dQ}{T} < 0$ : 不等式, 使用不可逆过程

克劳修斯等式引入了熵的概念  $dS = (dQ/dT)_{\text{可逆}}$ ; 克劳修斯不等式引入了熵增加原理  $(\Delta S)_{\text{绝热}} \geq 0$ .

▮ **熵:** 1) 熵是态函数, 只与初末状态有关; 2) 关于熵差/熵变的计算只需要找到一个可逆过程连接初末状态, 然后根据  $\Delta S = \int_i^f (dQ/dT)_{\text{可逆}}$  计算; 3) 计算熵变的关键是找到  $dQ$  的状态表达式; 4)  $dQ$  的计算只有两种 a) 热容的定义  $dQ = C dT$ ; b) 热力学第一定律  $dU = dQ - p dV$ ; 5) 熵的统计表达式  $S = k \ln W$ , 熵是系统无序度大小的量度.

▮ **熵增加原理:** 热力学从一个平衡态绝热地到达另一个平衡态的过程中, 它的熵永不减少. 若过程是可逆的, 则熵不变; 若过程是不可逆的, 则熵增加. (或孤立系统的熵永不减少.)

## 5.2 思考题

### 5.1 为什么热力学第二定律可以有許多不同的表述？

答：热力学第二定律的实质是描述与热有关的自发过程不可逆性。自然界中所有的不可逆过程其本质相同，彼此之间互相联系，因此任一不可逆过程都可以作为热力学第二定律的表述。

### 5.2 由热力学第二定律及欧姆定律说明，在导体中通有电流的过程是不可逆的。

答：导体中通电是外界对导体做功，做的功最终会转化为热。热力学第二定律开氏表述指出功转化为热不可逆。

5.3 下列过程是否可逆？若是不可逆，它分别存在何种不可逆性？(1) 外界做功设法使水在恒温下蒸发；(2) 将  $0^{\circ}\text{C}$  的冰投入  $0.01^{\circ}\text{C}$  的海洋中；(3) 高速行驶的汽车突然刹车停止？(4) 肥皂泡突然破裂；(5) 食盐在水中溶解；(6) 岩石风化；(7) 木柴燃烧；(8) 腌菜使菜边咸；(9) 拉伸的弹簧突然撤除外力。分两种情况讨论：(a) 在真空容器中；(b) 在空气中。

答：(1) (a) 在真空中容器中，必然是密闭的，水蒸气最终处于饱和状态。宏观上看不存在蒸发过程，也就没法谈可逆与不可逆。(b) 在空气中，则相当于水蒸气向外扩散，扩散是不可逆的。

(2) 可逆。可认为这样的温度差是无穷小的。若认为不是无穷小就不可逆。

(3) 停车必然受摩擦力。故不可逆！

(4) 不可逆。

- (5) 溶解相当于扩散, 不可逆.
- (6) 不可逆 (真空中没有风).
- (7) 不可逆 (真空中不会燃烧).
- (8) 不可逆.
- (9) 不可逆 (真空中可逆?).

**5.5** 试对下列不可逆过程分别设计一个相同始末状态的可逆过程. (1) 理想气体充压强  $p_1$  向真空自由膨胀至  $p_2$  ( $p_1 > p_2$ ). (2) 两块温度分别为  $T_1$  和  $T_2$  的相同物体 ( $T_1 > T_2$ ) 接触达到热平衡. (3) 理想气体经绝热不可逆过程从  $p_1, V_1, T_1$  状态变为  $p_2, V_2, T_2$ .

**答:** (1) 理想气体向真空自由膨胀时温度不变, 故可以设计一个等温可逆过程链接始末状态. (2) 让温度  $T_1$  的物体依次与一系列温度  $T_1 + i\Delta T$  的热源达到热平衡, 直至温度为  $(T_1 + T_2)/2$ ; 让温度为  $T_2$  的物体依次与一系列温度为  $T_2 - i\Delta T$  的热源达到热平衡, 直至温度为  $(T_1 + T_2)/2$ , 其中  $\Delta T$  非常小! (3) 不可逆绝热的初末态一般不会在同一条绝热线上. 故可以这样设计:  $(p_1, V_1, T_1)$  经等压过程达到  $(p_1, V_2, T_x)$ , 然后等体达到  $p_2, V_2, T_2$

**5.6** 若要利用大气的对流层中不同高度温度不同 (即大气温度绝热递减率间 §4.5.4) 来制造一部热机, 在原则上是否可行?

**答:** 热力学第二定律开氏表述中的 ‘单一热源’ 指的是温度均匀的热源. 大气温度不均匀, 这样热机可以从高温部分吸热向低温部分放热, 相当于两个热源, 原则上不违背热力学第二定律.



**5.7** 图 5.15(a) 表示一体积为  $2V$  的导热气缸, 正中间用隔板将它隔开, 左边盛有压强为  $p_0$  的理想气体, 右边为真空, 外界温度恒定为  $T_0$ .

- (1) 将隔离板迅速抽掉, 气体自由膨胀到整个容器, 问在过程中气体对外做的功及传的热各等于多少?  
(2) 然后利用活塞将气体缓慢地压缩到原来体积  $V_0$ , 在这过程中外界对气体做的功及传的热各等于多少? 由于有过程 (2), 能否说过程 (1) 是可逆过程? 为什么?

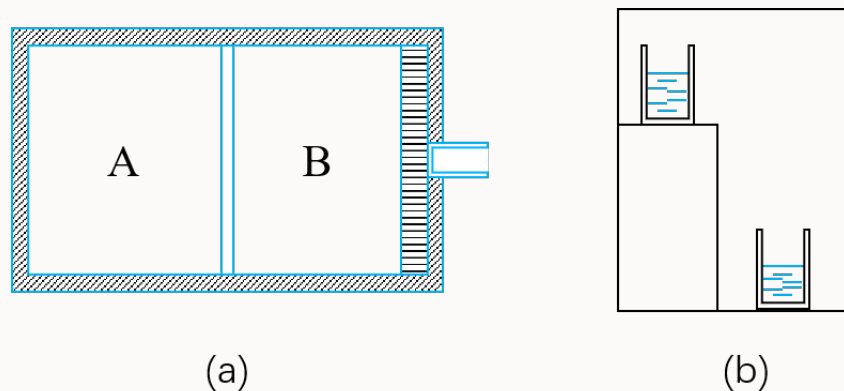


图 11: 图 5.15

**答:** (1) 理想气体的自由膨胀, 不对外做功. 理想气体温度不变, 因此传热为零. (2) 缓慢压缩, 故是准静态过程. 压缩过程中, 外界对气体做功, 但是气缸导热, 因此气体散热以保持温度不变, 即压缩过程中是等温压缩. 故

外界做功

$$W = \nu RT_0 \ln(2) = p_0 V_0 \ln(2) ;$$

向外界传热

$$Q = W = p_0 V_0 \ln(2) .$$

过程 (1) 是不可逆的. 回到过程 (2) 需要外界做功并向外界传热 (功转化热不可逆).

**5.8** 在密闭的房间里, 有两个开口容器一高一低, 都盛有同一种液体 [见图 5.15(b)]. 假定期初两液体的温度相同. 设上面容器中液体蒸发的蒸气凝结于下方容器中, 同样下方容器中蒸发的蒸气也凝结于上方容器中, 从而使下方容器中液体变暖而上方液体变冷. 这是否与热力学第二定律矛盾? 若下边容器中水温是  $17^\circ\text{C}$ , 两容器水面相距  $1\text{ cm}$ , 求量容器最大温差的数量级.

答: 不违背! 重力做功.

$$mgH = \frac{3}{2}k\Delta T \quad \rightarrow \quad \Delta T \simeq 10^{-4}\text{ K}$$

**5.9** 有人把冰箱门打开, 希望这样作为空调机来降低房间温度, 试问能否降低室温的要求?

答: 可以实现局部降温, 但是整个房间的温度平均来说不降反增!

空调机降温: 室内是低温热源, 电做功, 室外是高温热源. 空调机从低温热源吸热向高温热源放热;

冰箱: 冰箱内部是低温热源, 电做功, 冰箱外部, 即室内是高温热源.

向高温热源释放的总热量为: 电做的功  $W$  和从低温热源吸收的热量  $Q_2$ . 于是乎, 电冰箱向室温放出的净热量为电做功的  $W$ , 从而导致室内的整体温度升高!

**5.10** 热力学第二定律能适用于我们这个宇宙, 例如: (1) 热量自动地从高温物体流向低温物体. 按照傅

里叶定律,温差越大传递的热量越多,另外任何物体的  $C_V > 0, C_p > 0$ ,因此在有限范围内,可以达到热平衡.假如另有一个宇宙,它的热力学定律正好与我们这个宇宙相反,即热量自发地从低温物体流向高温物体,你能够想象出该宇宙中的一些情况吗?(2)同样,在我们这个宇宙中,气体总是自动地从高压流向低压,且压强差越大,气体流动也越快,在不受外界影响的条件下,气体最终总能达到平衡.假如在另一个宇宙中,气体是自发地从低压流向高压,你也能想象出该宇宙中的一些情况吗?试问在违反热力学第二定律的世界中生物能否生存?由此去体会热力学第二定律是自然界的普适规律.

答: (1) 宇宙中物体的温度会趋于 0 K, 最终被 ‘冻死’; (2) 某空间最终真空, 其中的生命最终 ‘窒息而亡’.

**5.11** 试问在自由膨胀, 扩散, 摩擦生热现象中分别有怎样的可用能量被浪费?

答: 自由膨胀过程中的体积增大这一效应被浪费. 扩散可等效为两个自由膨胀的叠加 (教材, p243); 摩擦生热中的动能被浪费.

**5.12** 燃料电池的效率受卡诺定理限制吗?

答: 应该不受限制! 卡诺定理限制的是热转换效率, 而燃料电池是将电能 ‘直接’ 转换为电能的装置.

**5.13** 在纯粹 (即不与热联系) 的机械运动中, 熵改变吗?

答: 熵不改变. 熵是为了描述热现象自发进行的方向引入的态函数, 必然与热现象联系在一起! 纯粹的机械运动与热无关, 是可逆的, 且过程中没有热量交换或传递, 因此熵不改变.

**5.14** 把 1.00 kg,  $0^\circ\text{C}$  的冰投入大湖中, 设大湖温度比  $0^\circ\text{C}$  高出一微小量, 冰被湖水逐渐溶解, 试问: (1) 冰的熵如何改变? (2) 大湖的熵有何变化? (3) 两者熵变之和是多少?

答: (1) 冰吸收热量, 故熵增加. (2) 湖放出热量, 故熵减少. (3) 熵变之和等于 0.

**5.15** 试在  $p$ - $V$  图,  $T$ - $S$  图,  $T$ - $u$  图,  $T$ - $h$  图,  $T$ - $V$  图分别画出理想气体的卡诺循环曲线.

答: (可逆) 卡诺循环是由两个绝热和两个等温组成的. 理想气体的内能, 焓只是温度的函数. 可逆绝热熵不变.

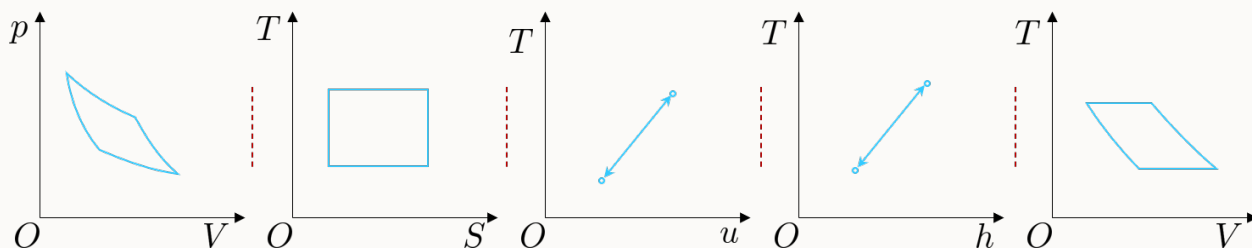


图 12: T5.15 图解

**5.16** 西风吹过南北纵贯的山脉: 空气由山脉西边的谷底越过, 流动到山顶到达东边, 再向下流动. 空气在上升时膨胀, 下降时压缩. 若认为这样的上升, 下降过程是准静态的, 试问这样的过程是可逆的吗? 若空气包含有大量的水汽, 空气从西边流到山顶时就开始凝结成雨, 试问这样的过程也是可逆的吗? 若仅凝结为云儿没有下雨又如何? 在这两个过程中的熵是如何变化的?

答: 若认为这样的上升, 下降过程是准静态的, 则过程可逆. 凝结成雨后, 过程不可逆 (重力做功并转化为热, 那为什么前面空气的上升或下降是可逆的, 重力也做功了啊?). 仅形成云时刻认为可逆.

**5.17** 判断下列结论是否正确? 为什么? (1) 不可逆过程一定是自发的, 而自发过程一定是不可逆的; (2) 自发过程的熵总是增加的; (3) 在绝热过程中  $dS = \frac{dQ}{T}$ ,  $dQ = 0$ , 所以  $dS = 0$ . (4) 为了计算从初态出发

经绝热不可逆过程达到终态的熵变,可涉及一个连接初末态的某一绝热可逆过程进行计算.

答: (1)(2) 只有与热相联系的自发过程不可逆 (参看 **T5.13**). (3)  $dS = \frac{dQ}{T}$  只适用于可逆过程. (4) 不可逆绝热过程的初末态不处于可逆绝热的路径上.

**5.18** 把盛有 1 mol 气体的容器等分成 100 个小格, 如果分子处在任 1 小格内的概率都相等, 试计算所有分子都跑进同一个小格的概率.

答:  $0.01^{N_a}$ . (分子之间相互不影响.)

**5.19** 潘诺夫斯基和菲利普斯曾评论说, 从形式上看, 仅仅有一个概念上式不对称的, 叫做熵. 这就是我们有理由认为, 可在不依赖于任何参考系的情况下用热力学第二定律判定时间的方向. 也就是说, 我们将取统计上无规增加的方向为时间的正方向, 或取熵增加的方向为时间的正方向, 你认为这种论点正确否? 试讨论之.

答: 在纯粹的机械运动中, 熵不变, 时间也在前进. 在外界影响下, 熵也可以减小.

**5.20** X 射线衍射实验发现, 橡胶在可逆等温拉伸时出现结晶, 试问这时橡胶的熵如何变化? 在等温拉伸时是吸热还是放热? 为什么?

答: 超纲. 橡胶属于非晶态 (?), 相对于其自身的晶态而言具有较高的内能, 结晶是更有序的, 因此熵减小. 等温拉伸是放热过程.

**5.21** 在进行可逆的绝热膨胀过程中, 其热力学系统的热力学概率  $W$  将如何变化?

答: 根据熵增加原理, 可逆绝热过程中熵保持不变. 根据玻尔兹曼关系  $S = k \ln W$  可知  $W$  不变.

## 5.3 作业解析

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

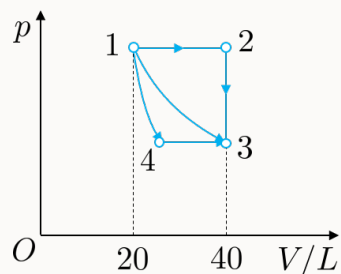


图 13: 题 5.3.1 图示

**解:** 对于任何求熵差的问题, 关键都是找到  $dQ$  以状态参量表示的公式.

$dQ$  的表达式只有两种: 1) 热力学第一定律:  $dQ = dU + p dV$ ; 2) 热容的定义:  $dQ = C dT$  (一般仅对于多方过程, 等压/等体过程).

(1) 1-2-3 过程

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \int_1^3 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_2^3 \frac{\mathrm{d}Q}{T} \\
 &= \int_1^2 \frac{C_{p,m} \mathrm{d}T}{T} + \int_2^3 \frac{C_{V,m} \mathrm{d}T}{T} = \int_1^2 \frac{(C_{V,m} + R) \mathrm{d}T}{T} + \int_2^3 \frac{C_{V,m} \mathrm{d}T}{T} \\
 &= \int_1^3 \frac{C_{V,m} \mathrm{d}T}{T} + \int_1^2 R \frac{\mathrm{d}T}{T} = \int_1^3 \frac{C_{V,m} \mathrm{d}T}{T} + \int_1^2 R \frac{\mathrm{d}(pV)}{pV} = ?
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

因为 1 和 3 在一条等温线上, 因此  $\int_1^3 \cdots \mathrm{d}T \equiv 0$ ; 由  $1 \rightarrow 2$  是等压过程, 体积增大 2 倍, 从而有  $\Delta S = T \ln(2)$ .

(2) 1-3 过程

对于理想气体, 理想气体的内能只是温度的函数, 故等温过程中吸收的热量等于气体对外做的功, 即  $\mathrm{d}Q = p \mathrm{d}V$

$$\Delta S = \int_1^3 \frac{p \mathrm{d}V}{T} = \int_1^3 R \frac{\mathrm{d}V}{V} = R \ln(2). \tag{5.2}$$

(3) 1-4-3 过程

$$\Delta S = \int_1^3 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_1^4 \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_4^3 \frac{\mathrm{d}Q}{T} \tag{5.3}$$

因为  $1 \rightarrow 4$  是可逆绝热过程, 故  $dQ = 0$ , 则

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \int_1^3 \frac{dQ}{T} = \int_4^3 \frac{dQ}{T} = \int_4^3 \frac{C_{p,m} dT}{T} = \int_4^3 \frac{C_{p,m} d(pV)}{pV} = \int_4^3 \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \frac{d(pV)}{pV} \\
 &= \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{p_3 V_3}{p_4 V_4} \right) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{p_1 V_1}{p_4 V_4} \right) \\
 &= \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{p_1 V_1}{p_4 V_4} \right)^\gamma = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{p_1}{p_4} \right)^{(\gamma-1)} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{p_1}{p_3} \right)^{(\gamma-1)} = R \ln \left( \frac{p_1}{p_3} \right) \\
 &= R \ln \left( \frac{V_3}{V_1} \right) = R \ln (2)
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

**评论** 1. 据此题理解熵是态函数, 只与始末状态有关! 2. 了解推演的重要性 (尽量减少中间变量)

**5.3.4** 一直立的气缸被活塞封闭有 1 mol 理想气体, 活塞上装有重物, 活塞及重物的总质量为  $m$ , 活塞面积为  $A$ , 重力加速度为  $g$ , 气体的摩尔热容  $C_{V,m}$  为常量, 活塞与气缸的热容及活塞与气缸间摩擦均可忽略, 整个系统都是绝热的. 初始时活塞位置固定, 气体体积为  $V_0$ , 温度为  $T_0$ . 活塞被放松后将振动起来, 最后活塞静止于具有较大体积的新平衡位置, 不考虑活塞的环境压强. 试问: (1) 气体的温度是升高, 降低, 还是保持不变? (2) 气体的熵是增加, 减少, 还是保持不变? (3) 计算气体的末态温度.

**解:** (1) 整个过程绝热, 末态时活塞和重物的重力势能增大是由于气体对其做功, 故气体的温度降低!

(2) 因为在运动过程中, 压强差不是无限小, 故存在力学耗散, 是不可逆绝热, 因此熵增加!

(3) 根据热力学第一定律有

$$\Delta U = \frac{R}{\gamma - 1} (T - T_0) = -p(V - V_0) \tag{5.5}$$



$T, V$  分别表示气体末态温度和体积,  $p = mg/A$  表示气体末态压强.

根据理想气体物态方程有

$$\begin{cases} p_0 V_0 = RT_0 \\ pV = RT \end{cases} \quad (5.6)$$

$p_0 = RT_0/V_0$  表示初始压强. 联系两式可得

$$T = \frac{1}{\gamma} \left( T_0 + \frac{1}{C_{V,m}} \frac{mg}{A} V_0 \right) = \frac{T_0}{\gamma} \left[ 1 + (\gamma - 1) \frac{p}{p_0} \right] \quad (5.7)$$

**评论** 根据(5.7)式, 很显然  $T < T_0$ , 因为  $\gamma - \left[ 1 + (\gamma - 1) \frac{p}{p_0} \right] > 0$ . 此即第 (1) 题的数学证明!

**第 (2) 问的数学证明:** 根据理想气体熵变公式, 有

$$\Delta S = C_{p,m} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - R \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = R \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \cdot \frac{p_0}{p} \right] \quad (5.8)$$

代入(5.7)式可得对数项内的表达式为

$$f(\gamma, p) = \left\{ \frac{1}{\gamma} \left[ 1 + (\gamma - 1) \cdot \frac{p}{p_0} \right] \right\}^{\gamma/(\gamma-1)} \cdot \frac{p_0}{p} \quad (5.9)$$

由题设知  $p < p_0$ , 且有  $\gamma > 1$ .

通过求导可知,  $f(\gamma, p)$  在  $\gamma, p$  不变时, 随  $p, \gamma$  单调递减. 从而知

1)  $\gamma \rightarrow \infty$  时,  $f(\infty, p) \rightarrow 1$  (极小值);

2)  $p \rightarrow p_0$  时,  $f(\gamma, p_0) \rightarrow 1$  (极小值);

故在  $\gamma > 1, p \in (0, p_0)$  时,  $f(\gamma, p) > 1$ . 因此, 总有  $\Delta S > 0$ .

$f(\gamma, p)$  函数图如图14所示.

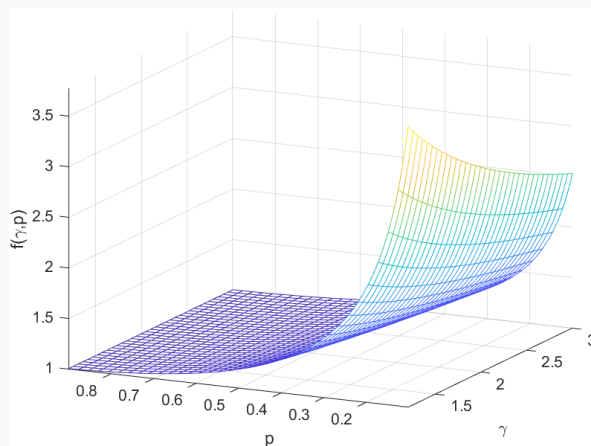


图 14: 表达式(5.9)的函数图像,  $p$  取  $p_0$  为单位.

**5.3.6** 理想气体经历一正向可逆循环, 其循环过程在  $T$ - $S$  图上可表示为从  $300\text{ K}, 1 \times 10^6\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  的状态等温地变为  $300\text{ K}, 5 \times 10^5\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  的状态, 然后等熵地变为  $400\text{ K}, 5 \times 10^5\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 最后按一条直线变回到的状态  $300\text{ K}, 1 \times 10^6\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . 试求循环效率及它对外所做的功.

**解:** 题设中的过程在  $T$ - $S$  图上表示如下  $1 \rightarrow 2$  等温过程中熵减小, 故放热;  $2 \rightarrow 3$  是等熵过程, 故绝热;  $3 \rightarrow 1$  必然是放热过程 (热力学第二定律开氏表述).

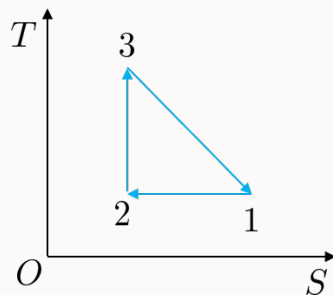


图 15: 题 5.3.6 图示

循环围城的面积是热机对外做的功, 即

$$W = \frac{1}{2} \times 100 \times (5 \times 10^5) \text{ J} = 2.5 \times 10^7 \text{ J} \quad (5.10)$$

同理放出的热量

$$Q_2 = 300 \times (5 \times 10^5) \text{ J} = 1.5 \times 10^8 \text{ J} \quad (5.11)$$

故热机效率

$$\eta = \frac{W}{W + Q_2} = \frac{1}{7} \simeq 14.3\% \quad (5.12)$$

**评论** 热机循环过程中, 必然  $Q_1 = Q_2 + W$ , 因此求解热机效率时注意方式方法, 以使用最简单的方法.

**5.3.7 绝热壁包围的气缸被一绝热活塞分割成 A, B 两室.** 活塞在气缸内可无摩擦地自由滑动. A, B 内各有 1 mol 双原子分子理想气体. 初始时气体处于平衡态, 它们的压强, 体积, 温度分别为  $p_0, V_0, T_0$ , A 室中有一电加热器使之徐徐加热, 直到 A 室内压强为  $2p_0$ , 试问: (1) 最后 A, B 两室内气体温度分别是多

少? (2) 在加热过程中, A 室气体对 B 室气体做了多少功? (3) 加热器传给 A 室气体多少热量? (4) A, B 两室的总熵变是多少?

**解:** (1) A 室经历的是一个加热过程, B 室经历的是一个绝热过程. 因为是徐徐加热, 故 A, B 两室压强始终保持相等, 因此 B 室经历一个可逆绝热过程!

对 B 室使用绝热过程方程  $T^\gamma/p^{\gamma-1} = \text{Const}$ , B 室内气体温度  $T_B$  满足

$$\frac{T_0^\gamma}{p_0^{\gamma-1}} = \frac{T_B^\gamma}{(2p_0)^{\gamma-1}} \rightarrow T_B = 2^{(\gamma-1)/\gamma} T_0 \quad (5.13)$$

根据理想气体物态方程可得此时的体积  $V_B$

$$V_B = \frac{R 2^{(\gamma-1)/\gamma} T_0}{2p_0} = 2^{-1/\gamma} V_0 \quad (5.14)$$

故 A 室的体积

$$V_A = 2V_0 - V_B = \left(2 - 2^{-1/\gamma}\right) V_0 \quad (5.15)$$

故 A 室的温度为

$$T_A = 2 \left(2 - 2^{-1/\gamma}\right) T_0 \quad (5.16)$$

若取  $\gamma = 1.4$ , 则

$$T_B = 1.22T_0; \quad T_A = 2.78T_0 \quad (5.17)$$

(2) 因为 B 室经历的是绝热可逆过程, 因此 A 室对 B 室做的功全部转化为 B 室内气体的内能, 故

$$W_{A \rightarrow B} = \Delta U_B = C_{V,m} \Delta T = C_{V,m} (T_B - T_0) = \frac{p_0 V_0}{\gamma - 1} \left(2^{(\gamma-1)/\gamma} - 1\right) \quad (5.18)$$

若取  $\gamma = 1.4$ , 则  $W_{A \rightarrow B} = 0.55p_0V_0$ .

(3) A 室内气体吸收的热量一部分用来做功, 一部分用来增加内能, 因此

$$\begin{aligned} Q_{A\text{吸}} &= \Delta U_A + W_{A \rightarrow B} \\ &= \frac{p_0V_0}{\gamma - 1} \left[ 2 \left( 2 - 2^{-1/\gamma} \right) - 1 \right] + \frac{p_0V_0}{\gamma - 1} \left( 2^{(\gamma-1)/\gamma} - 1 \right) \\ &= \frac{2}{\gamma - 1} p_0V_0 \end{aligned} \quad (5.19)$$

若取  $\gamma = 1.4$ , 则  $Q_{A\text{吸}} = 5p_0V_0$ .

**评论** 第 (3) 小题也可以这样考虑: 加热器输出的热量全部转化为 A,B 两室内气体总的内能.

(4) 因 B 过程是绝热可逆过程, 故  $\Delta S_B = 0$ . 故 A 的熵变就是 A,B 两室的总熵变. 根据理想气体的熵变公式

$$\begin{aligned} \Delta S_{A,m} &= C_{p,m} \ln (T/T_0) - R \ln (p/p_0) \\ &= \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \left[ 2 \left( 2 - 2^{-1/\gamma} \right) \right] - R \ln (2) \end{aligned} \quad (5.20)$$

若取  $\gamma = 1.4$ , 则  $\Delta S_{A,m} = 2.89R$ , 故 A,B 两室的总熵变为  $2.89R$ .

**5.3.8** 一绝热容器中, 质量为  $m$ , 温度为  $T_1$  的液体和相同质量温度为  $T_2$  的液体在一定压强下混合后达到新的平衡态; 求系统从初态变到终态熵的变化, 并说明熵是增加的, 设已知液体比定压热容为  $c_p$  是常量.

**解:** 液体的混合是不可逆过程, 而两个系统整体而言是绝热的, 根据熵增加原理, 混合后熵是增加的.

根据题意知, 混合后两液体的温度为  $(T_1 + T_2)/2$ . 寻找一可逆过程连接初末状态: 等压条件下, 一系列热源不断接触传热 — 可逆过程.

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^T \frac{dQ}{T} + \int_{T_2}^T \frac{dQ}{T} \\&= \int_{T_1}^T \frac{mc_p dT}{T} + \int_{T_2}^T \frac{mc_p dT}{T} \\&= mc_p \ln \left( \frac{T}{T_1} \right) + mc_p \ln \left( \frac{T}{T_2} \right) \\&= mc_p \ln \left( \frac{T^2}{T_1 T_2} \right) = mc_p \ln \left[ \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right]\end{aligned}\tag{5.21}$$

因  $\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 1$ , 故  $\Delta S > 0$ .

**评论** 若两液体质量不相等, 则首先根据质量关系求得最终温度, 然后再利用熵的定义计算.

两质量  $m_1, m_2$ , 则根据能量守恒有  $m_1 c_p (T - T_1) + m_2 c_p (T - T_2) = 0$ .

## 6 物态与相变

### 6.1 章节提要

物态: 构成物质的分子的聚合状态; (气态, 液态, 固态, 等离子态, 超密态)

液体的微观结构: 液体分子密排列, 短程有序长程无序, 液体分子的热运动的主要形式是热振动.

┐ 关于液体的表面:

液体的表面像一张有弹性的网, 可使用表面张力系数  $\sigma$  描述这种弹性.

力, 功, 能角度:  $F = \sigma L$ ;  $dW = \sigma dA$ ;  $dE = \sigma dA$

表面张力使分子吸引力的一种体现形式.

表面张力使液面具有弯曲的趋势. 弯曲的液面的内外存在压强差, 即附加压强

$$p_{\text{附}} = p_{\text{内}} - p_{\text{外}} = \frac{2\sigma}{R}$$

附加压强造成毛细管内的毛细现象. 毛细液注的高度对应的压强恰好是毛细管内液面内外的附加压强.

液体与固体的接触面因分子吸引力存在润湿与不润湿现象. 润湿与不润湿现象的强弱可以使用接触角  $\theta$  描述.  $\theta$  锐角, 则润湿; 钝角则不润湿.  $\theta = 0$  则完全润湿,  $\theta = \pi$  则完全不润湿.

┐ 相与相变

相: 物理性质均匀的部分是一个相.

相变: 从一个相到另一个相的转变过程. 一般都是在温度和压强不变的情况下进行. 相变可分为平衡相变和非平衡相变. 根据吉布斯函数及其导数的连续性, 平衡相变又可以分为一级, 二级... 相变. 气液固之间的相变均属于一级相变.

一级相变的特点: 1) 体积存在突变; 2) 存在相变潜热:  $L_{1 \rightarrow 2} = H_2 - H_1$ .

汽化: 包括蒸发和沸腾 — 蒸发可在任何温度下进行, 只发生在液体表面; 沸腾只能在特定温度 (沸点) 发生, 在液体表面和液体内部同时进行.

饱和蒸气与饱和蒸气压: 当蒸发在密闭容器中进行时, 液体上方会形成饱和蒸气, 对应的压强证伪饱和蒸气压. 饱和蒸气压与温度, 液面形状 (凹小凸大), 液体种类等有关.

液体沸腾需要汽化核, 同时要求液体内部气泡内的饱和蒸气压等于或大于液体上方的压强. 若缺乏汽化核, 液体会处于一种亚稳态, 即过热液体.

范德瓦耳斯气体物态方程在一定程度上能够描述气液相变.

欲使用等温压缩使气体液化, 必须现将气体降至临界温度以下.

↗ **克拉伯龙方程:** 本质就是相平衡曲线的微分斜率  $\frac{dp}{dT}$ :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T (V_2 - V_1)} = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}}{T (v_2 - v_1)}$$



## 6.2 思考题

**6.1** 制造金属小圆球的一种方法是在高处将金属熔液经筛板的小孔流出而形成许多小液体,他们落到地上即形成一个球形小金属球. 试问为什么要使液滴在自由下落过程中凝固?

答: 产生失重环境, 则小球更圆.

**6.2** 有一个由相同直径的玻璃管连接而成的连通器, 如图16所示. 连通器的三个支管上各装有一个旋塞阀  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ . 若先打开  $C_1$ ,  $C_2$ , 关闭  $C_3$ , 在连通器右端管口吹出肥皂泡 A; 再关闭  $C_2$ , 打开  $C_3$ , 在连通器左端管口吹出肥皂泡 B. 试问: (1) A, B 泡半径不等, 则 A, B 泡的半径大小如何变化? 为什么? (2) 为什么达到平衡时的泡不足半个球壳时, 平衡是稳定的; 而达到平衡时的泡超过半个球壳时, 平衡是不稳定的. 说明: 所谓稳定与不稳定是指: 设系统已经达到平衡态, 若由于涨落, 其中某一部分称为某子系统的某物理量例如体积突然增加一个小量, 则外界系统中子系以外部分会使子系向该物理量减小的方向变化, 这样的系统是稳定的, 否则是不稳定的.

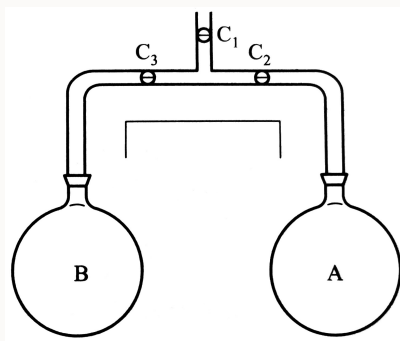


图 16: T6.2 图示

答: (1) 大泡变大, 小泡变小. (2) 根据附加压强可知,  $p_{\text{泡内}} - p_{\text{泡外}} = \frac{4\sigma}{R}$ , 在泡未超过半个球壳时, 随着泡的体积增大, 泡液面的曲率半径是减小的. 假设此时达到平衡, 由于某一涨落导致泡的体积减小, 体积减小相当于泡液面曲率半径增大, 于是  $p_{\text{泡内}}$  减小,  $p_{\text{泡内}}$  的减小又要求泡膨胀进以恢复原来的状态, 反之亦然, 因此在泡未超过半个球壳时系统是稳定的; 对于泡超过半个球壳时, 随着泡的体积增大, 泡液面的曲率半径是增大的. 假如某一涨落使泡的体积变大, 相当于曲率半径  $R$  变大,  $R$  变大导致  $p_{\text{泡内}}$  减小,  $p_{\text{泡内}}$  进而导致泡体积增大, 于是泡的体积不变增大, 因此达到平衡时的泡超过半个球壳时, 平衡是不稳定的.

**6.3** 为什么把沾有油脂的小钢针小心地平躺在水的表面上不会下沉? 为什么雨伞的布有小孔而不会漏雨?

答: 油脂与谁不润湿, 水面由于表面张力作用类似一张弹性网, 于是钢针不会下沉; 水和布是润湿的, 此时小孔内形成一层水液面.

**6.4** 毛细管插入水中时, 管内液面会上升; 超如水银中时, 液面会下降. 液面的升高或下降, 重力势能就要增加或减少, 试问所增加的能量从何而来? 所减少的能量到何处去?

答: 重力势能的增加来自附着层内分子势能的减少; 重力势能的减少造成附着层内分子势能的增加.

**6.5** 当液体在毛细管中上升高度  $h$  时, 表面张力  $F = 2\pi r\sigma$ , 所做的功为  $Fh = \frac{4\pi\sigma^2}{\rho g}$ . 但是液柱所具有的的重力势能为  $\pi r^2 \cdot \rho g h \cdot \frac{h}{2} = \frac{2\pi\sigma^2}{\rho g}$ . 可见表面张力克服重力所做的功只有一半转化为重力势能, 试问另一半能量到何处去了?

答:  $r$  表示毛细管的半径. 表面张力做的功并没有完全转化为重力势能. 还有一部分剩余在附着层内的分子势能 (这样对吗?).

表面张力  $F = 2\pi r\sigma$ , 实际上就是附加压强对应的力, 即  $\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \cdot (\pi r^2)$ .

重力势能  $\frac{2\pi\sigma^2}{\rho g} = \pi\sigma \cdot \frac{2\sigma}{\rho g} = \pi\sigma \cdot rh = \frac{1}{2} \cdot (2\pi r \cdot h) \cdot \sigma$ , 即液柱表面积的一半对应的表面能.

**6.6** 有两块轻质板, 将它们相互平行地竖直浮在液体中, 并使凉拌靠得很近而不接触. 试就液体是水及水银这两种情况, 解释为什么均有一对相互作用力作用在两板之间? 它们是吸引力还是排斥力?

答: 假设水与轻质板润湿, 水银与轻质板不润湿.

水与轻质板润湿, 附着层内的固体分子力吸引液体分子. 相当于两轻质板之间存在吸引力;

水银与轻质板不润湿, 附着层内的往液体内部靠, 相当于两轻质板之间存在排斥力?!

**6.7** 有同种材料制成的金属薄圆盘, (其密度为  $\rho$ ), 其厚度为  $t$ , 其半径从小到大由很多种, 他们对水是完全不润湿的. 现在把他们轻轻地放在水面上, 试问是半径大的易于下沉还是半径小的易于下沉? 若水的表面张力系数为  $\sigma$ , 试求出从下沉过渡到不下沉的临界半径是多少?

答: 根据生活常识, 肯定是半径大的易于下沉, 因为半径越大, 圆盘重力越大.

表面张力:  $F = 2\pi r\sigma$ ;

圆盘重力:  $G = \pi r^2 t g$ ;

下沉时要求  $G > F \rightarrow r > \frac{\sigma}{\rho g t}$ . 故临界半径为  $r = \frac{\sigma}{\rho g t}$ .

**6.8** 有学生画图表示半径相同的玻璃毛细管直管好弯管分别插在水中的情况. 你认为其中正确的图示哪一个? 为什么? 其他两个图不正确的原因是什么?

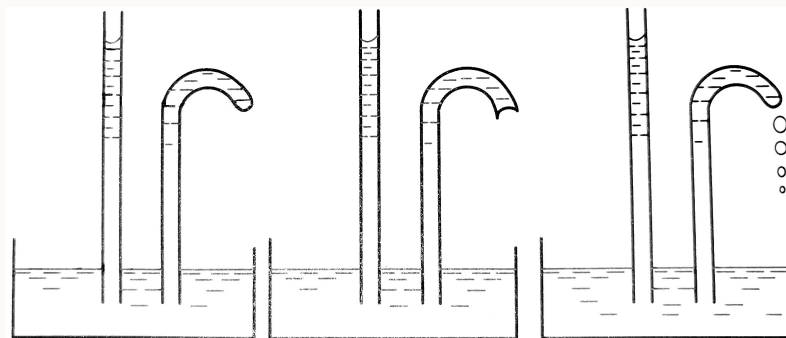


图 17: T6.8 图示

答: 第二个正确. 第三个违反能量守恒定律. 第二个的弯管内凸液面内的压强大于外界大气压, 与水面压强相等.

**6.9** 若在人造地球卫星内部有两只玻璃杯, 在杯中分别装有可完全润湿的水及完全不润湿的水银, 试讨论杯中液体的形状. 设杯中液体较少.

答: 人造地球卫星完全失重, 故而水将沿着杯内表面不断延展直至杯口; 水银则形成为标准的球体.

**6.10** 试尽可能多地列举测定表面张力系数的各种方法.

答: (1) 金属环拉伸! (2) 入水出水测量...

**6.11** 为什么土壤中的吸附水不能被植物根须吸收？

答：略 (我不懂)

**6.12** 何谓饱和蒸气压？它和温度之间有什么关系？为什么饱和蒸气压与蒸气所占体积大小无关？若液体上方还存在其他种类的气体，饱和蒸气压会不会发生变化？为什么？

答：饱和蒸气的压强称为饱和蒸气压。一般，温度越高蒸气压越高。

饱和蒸气压一般比较小，故可以当做理想气体处理。根据理想气体公式  $p = nkT$  可知，决定饱和蒸气压的是分子数密度而不是体积。

与液体处于动态平衡 (单位时间从液体表面逸出来的水蒸气分子数与从蒸气进入液体的水蒸气分子数相等) 时的蒸气称为饱和蒸气，他们之间的动态平衡与是否存在其他种类的气体无关。

**6.13** 饱和蒸气压与液面的形状有怎样的关系？为什么？

答：凹液面的饱和蒸气压小，凸液面的饱和蒸气压大。

‘为什么’ 请参看教材 p305 或从附着层方面考虑。

**6.14** 说明蒸发和沸腾的异同。沸腾是如何发生的？发生沸腾的条件是什么？什么是沸点？什么是正常沸点？

答：蒸发只发生在液体表面，在任何温度下都可以发生，是一种缓慢过程；

沸腾在液体表面和内部同时发生，只能在沸点下进行，是一种剧烈的过程。

沸腾的本质还是蒸发, 液体内的气泡上升到液体表面破裂, 气泡内的蒸气快速喷出.

发生沸腾的条件: 具有汽化核, 且气泡内的饱和蒸气压等于或大于液体上方的气压.

沸腾恰好发生时的温度称为沸点. 标准大气压下液体的沸点为正常沸点.

**6.15** 为了研究在完全失重情况下的液体的沸腾现象, 有人设计了这样的一个在航天飞机中进行的实验. 以能伸缩的医用注射针筒作为容器盛满清水, 内装电阻丝及温度计各一. 在电阻丝通电加热期间, 针筒与活塞可自动调节, 以保持液体压强与外压强始终相等. 试问当电阻丝上开始出现气泡, 并达到水的沸点时, 可能观察到什么现象? 为什么?

**答:** 沸腾: 液体内的气泡因为温度升高, 体积不断增大, 从而导致其所受浮力大于‘器壁粘力’时, 气泡上升到液体表面破裂. 气泡之所以上升, 关键是浮力的存在. 在完全失重的情况下, 没有浮力 (完全失重时液体内部没有压强差, 也就不存在浮力). 于是, 达到沸点时, 不会发生沸腾现象. 在温度不断升高的过程中, 气泡体积不断变大, 活塞不断升高.

**6.16** 蒸气凝结为液滴时需满足什么条件? 为什么?

**答:** 清楚凝结本质为: 蒸气中的分子单位时间进入液体的分子数多于从液体表面逸出的分子数. 因此欲使蒸气凝结为液滴首先得有凝结核 (最小的液滴或某杂质), 然后要求液滴外的蒸气压大于液滴表面平衡时对应的饱和蒸气压 (要求液滴的半径大于某个临界半径).

**6.17** 云室及气泡室中能观察到基本粒子的径迹是据何原理?

**答:** 了解: 云室利用的是过饱和蒸气或过冷蒸气, 粒子在过饱和蒸气中运动时会在轨迹上形成蒸气凝结

为小水珠.

气泡室利用的是过热液体, 粒子经过过热液体时在径迹上会产生小气泡.

**6.18** 能否通过对密闭容器中的液体压强加热而使它沸腾? 为什么?

**答:** 不能. 因为此时气泡内的饱和蒸气压不可能超过液体上方的压强 (因空气或其他气体成分的存在, 液体上方的压强至少为当下温度的饱和蒸气). 那么此时气泡总是可以通过调节而自动达到平衡. 于是, 液体内的气泡则不会膨胀而脱落于器壁, 从而产生沸腾.

**6.19** 此题及以后题略

## 6.3 作业解析

**6.3.2** 在深为 2.0 米的水池底部产生许多直径为  $5.0 \times 10^{-5} \text{ m}$  的气泡, 当他们等温地上升到水面上时, 这些气泡的直径是多大? 设水的表面张力系数为  $0.073 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ .

**解:** 初态在池底时, 根据附加压强公式得气泡内的气体压强  $p_i$

$$p_1 = \rho gh + p_0 + \frac{2\sigma}{r_1} \quad (6.1)$$

其中  $\rho$  表示水的密度,  $h$  表示水池深度,  $p_0$  表示外界大气压强,  $\sigma$  表示水的表面张力系数,  $r_1$  表示气泡水池底部时的半径.

将气泡内的气体视作理想气体, 则

$$p_1 = \frac{N}{V_1} kT \quad (6.2)$$

$N_1$  表示气泡内气体分子的数量,  $V_1$  表示在池底时气泡的体积, 有  $V_1 = \frac{4}{3}\pi r_1^3$ .

末态时, 气泡 (恰好) 处于水面顶部. 类似的有

$$p_2 = p_0 + \frac{2\sigma}{r_2} \quad (6.3)$$

假设在等温上升的过程中, 气泡内的气体分子数目不发生变化, 则有  $N_2 = N_1$  (实际上可能会有变化), 进而

$$p_2 = \frac{N}{V_2} kT \quad (6.4)$$



联立以上各式得

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\rho gh + p_0 + \frac{2\sigma}{r_1}}{p_0 + \frac{2\sigma}{r_2}} \quad (6.5)$$

根据数值可知  $\frac{2\sigma}{r_i} \ll p_0$ , 故

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\rho gh + p_0}{p_0} \quad (6.6)$$

取  $p_0 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 则

$$d_2 = \sqrt[3]{1.2} d_1 = 5.3(133) \times 10^{-5} \text{ m} \quad (6.7)$$

**评论** 使用精确的(6.5)式求得的结果为  $5.3026 \times 10^{-5} \text{ m}$ .

请思考气泡从外界吸收了多少热量 (提示吸收的热量一部分用来增加表面能, 一部分用来增加气体重力势能, 一部分用来对外做功).

**拓展:** 现在来看一下,  $N_2 \neq N_1$  时的差异性.

设  $N_2 = aN_1$ , 则(6.5)式变为

$$\frac{V_2}{V_1} = a \cdot \frac{\rho gh + p_0 + \frac{2\sigma}{r_1}}{p_0 + \frac{2\sigma}{r_2}} \rightarrow r_2^3 + 0.146r_2^2 = 1.2584a \cdot r_1^3 \quad (6.8)$$

于是可得水面上的气泡直径  $d_2 = 2r_2$  随  $a$  的变化关系, 如图18所示.  $a > 1$  表示气泡内气体分子数增多,  $a < 1$  表示气泡内气体分子数减少. 由图可见, 当  $a = 0.84$  时, 气泡的直径不发生变化.

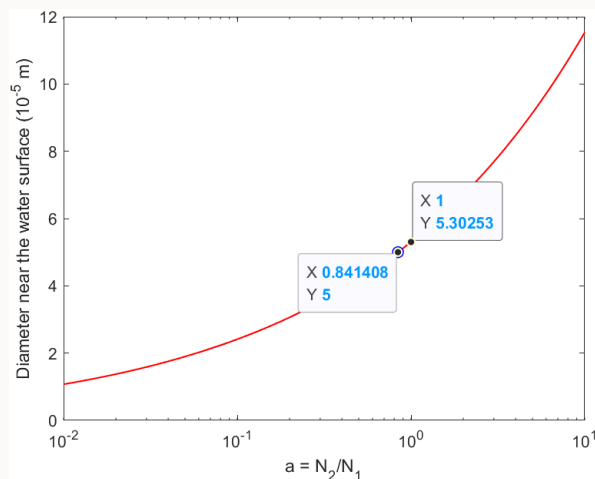


图 18: 气泡在水面的直径与气泡内气体分子数的关系

**6.3.7** 将两滴半径为 1 mm 的水滴合并为一滴水时产生的温度改变是多少？设水的表面张力系数为  $0.073 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ .

**解:** 水的表面能转化为热量为水滴吸收, 假设是在等压条件下进行的. 可查水的比热为  $c = 4.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

两滴水滴的表面积为

$$S_0 = 2 \cdot 4\pi r_0^2. \quad (6.9)$$

假设合并过程中密度不变, 则合并后的水汽半径  $r_1$  和合并前的水滴半径  $r_0$  之间的关系为

$$2 \cdot r_0^3 = r_1^3 \quad (6.10)$$

由此得到合并后的水滴表面积为

$$S_1 = 4\pi r_1^2 = 4\pi \cdot 2^{2/3} r_0^2 \quad (6.11)$$

根据能量守恒有

$$\sigma(S_0 - S_1) = 2 \cdot \rho \frac{4}{3} \pi r_0^3 \cdot c \Delta T \quad \rightarrow \quad \Delta T = \frac{3\sigma}{2\rho c r_0} (2 - 2^{2/3}) \quad (6.12)$$

将  $\sigma = 0.073 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $r_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$ ,  $c = 4.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  代入得

$$\Delta T = 1.08 \times 10^{-5} \text{ K} \quad (6.13)$$

**6.4.1** 在大气压强  $p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  下, 有  $4.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$  酒精沸腾变为蒸气. 已知酒精蒸气比容 (单位质量的体积) 为  $0.607 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , 酒精的汽化热为  $\ell = 8.63 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 已知酒精的比容  $v_1$  酒精蒸汽比容  $v_2$  相比可以忽略不计. 求酒精内能的变化.

**解:** 根据相变潜热的计算有

$$\ell = h_2 - h_1 = (u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1) \simeq (u_2 - u_1) + p v_2 \quad (6.14)$$

将  $\ell = 8.63 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $p = p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $v_2 = 0.607 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  代入得

$$\Delta U = m(u_2 - u_1) = m 8.02 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} = 3.2 \times 10^3 \text{ J} \quad (6.15)$$

**6.4.5** 在标准大气压和  $100^\circ\text{C}$  时, 单位质量水的熵为  $1.30 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 相同条件下单位质量水蒸气的熵是  $7.36 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 试问此温度下的汽化热是多少?

解: 熵变与相变潜热之间的关系

$$\ell = T\Delta s = (100 + 273.15) \times (7.36 - 1.30) \times 10^3 = 2.26 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (6.16)$$

**6.5.1** 压强为 0.1013 MPa 时水在 100°C 沸腾, 此时水的汽化热为  $2.26 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 此时比容 (单位质量的体积) 为  $1.671 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . 求压强为 0.1024 MPa 时水的沸点.

解: 根据克拉伯龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}}{T(v_2 - v_1)} \quad (6.17)$$

$\ell_{1 \rightarrow 2}$  表示 1 相到 2 相的相变潜热,  $v_i$  表示  $i$  相的比体积. 一般, 蒸气的比体积远远大于液相的体积, 因此  $v_2 - v_1 \simeq v_2$ .

当压强差很小时,  $dp \sim \Delta p$

$$\Delta T = \frac{T v_2}{\ell_{1 \rightarrow 2}} \Delta p \quad (6.18)$$

将  $\Delta p = 0.0011 \text{ MPa}$ ,  $v_2 = 1.671 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $T = 373.15 \text{ K}$  代入得

$$\Delta T = 0.305 \text{ K} \quad \rightarrow \quad \text{沸点为 } 100 + 0.305 = 100.3^\circ\text{C} \quad (6.19)$$