

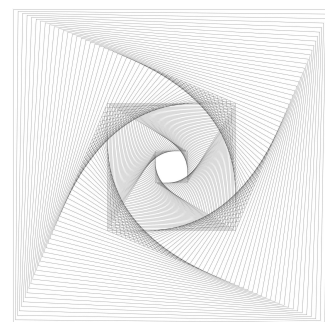


热学 B 作业

作者：Mirage

时间：2026 年 5 月 27 日始

版本：最近更新时间为 2026 年 7 月 7 日



风吹古木晴天雨，月照平沙夏夜霜

目录

第 1 章 第一次作业	1
第 2 章 第二次作业	3
第 3 章 第三次作业	6
第 4 章 第四次作业	10
第 5 章 第五次作业	16
第 6 章 第六次作业	20

第1章 第一次作业

作业 1.1 (Ex 1.3)

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

解 换算保线性关系，故 $T_C = (100-0)(T_F-32)/(212-32) = 5(T_F-32)/9$ ，即 $T_F = 9T_C/5 + 32$ 。又由 $T_C = T - 273.15$ ，故 $T_F = 9(T - 273.15)/5 + 32$ 。令 $T_F = T$ ，得 $T = 9(T - 273.15)/5 + 32$ ，解得 $T = 574.5875\text{K}$ 。故温度为 574.5875K 时，华氏温标和开尔文温标给出相同的温度读数。

作业 1.2 (Ex 1.5)

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

解 根据理想气体状态方程 $pV = \nu RT = (m/M_{\text{mol}})RT$ ，放掉气体的质量为 $(G_1 - G_2)/g$ 。以及放掉气体对应的压强差为 $p_1 - p_2$ ，所以

$$\frac{G_1 - G_2}{g} = M_{\text{mol}} \frac{(p_1 - p_2)V}{RT} \Rightarrow M_{\text{mol}} = \frac{(G_1 - G_2)RT}{gV(p_1 - p_2)}.$$

若气体压强为 p ，则气体密度 $\rho = m/V = pM_{\text{mol}}/(RT)$ ，故

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

作业 1.3 (Ex 1.8)

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

解 考虑 1mol 空气，由题可知其平均摩尔质量为 $M = 0.78 \times 28.0 + 0.21 \times 32.0 + 0.01 \times 39.9 = 28.959\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。标准状态下 1mol 气体的体积为 $22.4 \times 10^{-3}\text{m}^3$ ，故空气的密度为

$$\rho = \frac{28.959 \times 10^{-3}}{22.4 \times 10^{-3}} \approx 1.29\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

作业 1.4 (Ex 1.10)

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

解 设两部分气体混合前体积均为 V , 且物质的量分别为 ν_1, ν_2 . 对理想气体有 $p_1V = \nu_1RT_1$, $p_2V = \nu_2RT_2$, 混合后有 $p \cdot 2V = (\nu_1 + \nu_2)RT$. 由于系统与外界未发生能量交换, 且为同种理想气体, 故内能守恒, 即 $\nu_1C_VT_1 + \nu_2C_VT_2 = (\nu_1 + \nu_2)C_VT$. 于是

$$T = \frac{\nu_1T_1 + \nu_2T_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{(p_1 + p_2)T_1T_2}{p_1T_2 + p_2T_1}, p = \frac{(\nu_1 + \nu_2)RT}{2V} = \frac{p_1 + p_2}{2}.$$

即为混合后气体的温度与压强。

作业 1.5 (Ex 1.11)

假设某物质的体膨胀系数和压缩系数分别为

$$\alpha = \frac{3aT^3}{V} \text{ 和 } \beta = \frac{b}{V}.$$

这里 a, b 为常数, 求该物质的状态方程。

解 根据体膨胀系数和等温压缩系数的定义可知 $dV = \alpha VdT - \beta Vdp$. 代入题设条件可以得到 $dV = 3aT^3dT - bdp$. 积分得 $V = 3aT^4/4 - bp + C$. 即为该物质的状态方程, 其中 C 为常数。等价地, 若取参考状态 (p_0, V_0, T_0) , 则状态方程写为 $V - V_0 = 3a(T^4 - T_0^4)/4 - b(p - p_0)$.

作业 1.6 (Ex 1.12)

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

解 我们有 $dV/V = \alpha dT - \beta dp$. 由题有 $dV = 0, \Delta T = 100\text{K}, \Delta p = 2\text{atm}, \beta = 4.5 \times 10^{-5}\text{atm}^{-1}$. 因此 $0 = \alpha \cdot 100 - (4.5 \times 10^{-5}) \cdot 2$, 解得体膨胀系数 $\alpha = 9.0 \times 10^{-7}\text{K}^{-1}$.

作业 1.7 (Ex 1.13)

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

解 设初末状态分别为 1, 2. 水银质量不变, 所以 $V_2/V_1 = \rho_1/\rho_2 = 13.60/13.65$. 根据体膨胀系数和等温压缩系数的定义可知 $dV/V = \alpha dT - \beta dp$. 因 α, β 为常数, 积分得

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

于是可以得到这时的压强为

$$\begin{aligned} p_2 &= p_1 + \frac{\alpha(T_2 - T_1) - \ln(V_2/V_1)}{\beta} \\ &= 2.0 + \frac{(1.8 \times 10^{-4})(270 - 278) - \ln(13.60/13.65)}{3.87 \times 10^{-6}} \approx 578.16\text{atm}. \end{aligned}$$

第2章 第二次作业

作业 2.1 (Ex 2.1)

理想气体初态压强 $p_i = 1.0 \times 10^5 \text{Pa}$, 温度 $T_i = 300\text{K}$, 体积 $V_i = 1.0\text{m}^3$, 求下列过程所做的功:

- (a) 等压膨胀到体积 $V_f = 2.0\text{m}^3$;
- (b) 等温膨胀到体积 $V_f = 2.0\text{m}^3$;
- (c) 等容加压到 $p_f = 3.0 \times 10^5 \text{Pa}$.

解 (a) 等压膨胀时, 有 $W = p_i(V_f - V_i) = 10^5 \text{J}$.

(b) 等温膨胀时, 有 $W = p_i V_i \ln(V_f/V_i) \approx 6.93 \times 10^4 \text{J}$.

(c) 等容过程中体积不变, 故 $W = 0 \text{J}$.

作业 2.2 (Ex 2.4)

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

解 由范德瓦耳斯方程有 $p = RT/(V - b) - a/V^2$, 故外界对系统做功为

$$W = \int_{V_i}^{V_f} (-p) dV = - \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = RT \ln \left(\frac{V_f - b}{V_i - b} \right) + a \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right).$$

作业 2.3 (Ex 2.5)

$p-V$ 系统在一准静态过程中其 $p-V$ 的关系如图 2.19 所示。试计算在 ab, bc, ca 过程中以及循环过程 $abca$ 中外界对系统所做的功。

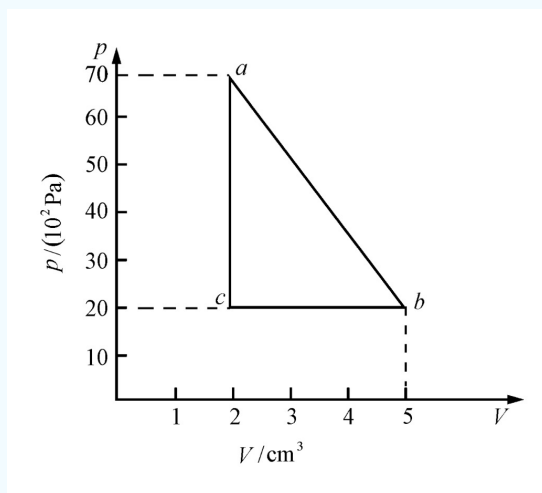


图 2.19

解 由图可用面积法。在 ab 过程中, $W_{ab} = -(70+20) \times 10^2 \times (5-2) \times 10^{-6}/2 = -1.35 \times 10^{-2} \text{J}$.

在 bc 过程中, 有 $W_{bc} = -20 \times 10^2 \times (2-5) \times 10^{-6} = 6.0 \times 10^{-3} \text{J}$. 而在 ca 过程中体积不变,

故 $W_{ca} = 0$. 于是循环过程 $abca$ 中外界对系统所做的功为 $W = W_{ab} + W_{bc} + W_{ca} = -S_{abc} = -50 \times 10^2 \times 3 \times 10^{-6}/2 = -7.5 \times 10^{-3} \text{J}$.

作业 2.4 (Ex 2.8)

在 0°C 和 1atm 下, 空气的密度为 $1.29\text{kg}/\text{m}^3$, $c_p = 9.963 \times 10^2 \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $\gamma = c_p/c_V = 1.41$, 今有 27m^3 的空气, 分别进行下述过程, 试求所需的热量。

- (a) 若空气体积不变, 将它由 0°C 加热至 20°C ;
- (b) 若空气的压强不变, 将它由 0°C 加热至 20°C ;
- (c) 若容器有裂缝, 外界压强为 1atm , 使空气由 0°C 缓慢加热至 20°C .

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

(a) 体积不变时, $Q = m_{\text{气}} c_V \Delta T = m_{\text{气}} (c_p/\gamma) \Delta T = 34.83 \times (9.963 \times 10^2/1.41) \times 20 = 4.92 \times 10^5 \text{J}$.

(b) 压强不变时, $Q = m_{\text{气}} c_p \Delta T = 34.83 \times 9.963 \times 10^2 \times 20 = 6.94 \times 10^5 \text{J}$.

(c) 设容器中气体质量为 m , 温度为 T , 由 $mT = pVM_{\text{气}}/R = m_0 T_0$ 可得 $dQ = c_p m(T) dT = c_p m_0 T_0 dT/T$. 而 $T_i = 273.15\text{K}$, $T_f = 293.15\text{K}$, 于是

$$Q = \int dQ = \int_{T_i}^{T_f} \frac{c_p m_0 T_0}{T} dT = c_p m_0 T_0 \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

$$= 9.963 \times 10^2 \times 34.83 \times 273.15 \times \ln(293.15/273.15) \approx 6.968 \times 10^5 \text{J}.$$

作业 2.5 (Ex 2.9)

固体的低温比热容由德拜 (Debye) 定律给出:

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

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

解 由题意得 $dQ = \nu c dT = \nu A T^3 dT/T_D^3$, 故

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} dQ = \frac{\nu A}{4T_D^3} (T_2^4 - T_1^4) = \frac{500 \times 1.94 \times 10^3}{4 \times 300^3} \cdot (5^4 - 1^4) \approx 5.604\text{J}.$$

作业 2.6 (Ex 2.11)

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

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

证明 在绝热的假设下, 外界大气压将这些气体压入盒中, 本身有一个绝热压缩的过程。将这些气体作为一个整体, 原来占有的体积为 V_0 , 全部压缩进去后只剩盒体积。这里因为是开放系统, 外界对其做功, 则由热力学第一定律得 $u - u_0 = W_{\text{外}} = p_0 V_0$, 即证。

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

作业 2.7 (Ex 2.13)

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



解 (1) 由物态方程得 $p = (V_0 - V + BT)/A$ 。于是

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

(2) 我们有

$$\begin{aligned} H = H(p, T) &= U + pV = CT - BpT + \frac{A}{2} p^2 + p(V_0 - Ap + BT) \\ &= CT + pV_0 - \frac{A}{2} p^2 \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C. \end{aligned}$$

(3) 由上两式可得 $C_p - C_V = B^2 T/A$ 。

第3章 第三次作业

作业 3.1 (Ex 2.14)

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

$$(a) \, dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

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

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



证明 (a) 由热力学第一定律得 $dQ = dU + pdV$. 又 $U = U(T, p)$, $V = V(T, p)$, 所以

$$\begin{aligned} dQ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT \right] + p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \right] \\ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp. \end{aligned}$$

(b) 由 $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$, 及 $C_p = (dQ/dT)_p = (\partial H/\partial T)_p = (\partial U/\partial T)_p + p(\partial V/\partial T)_p$ 可得

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

(c) 由 3.2 节的 (3.2.5) 结论, 即 $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$ 可得

$$dQ = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

在等压过程中利用上式可得

$$dQ = C_p dT = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right].$$

其中 $(\partial U/\partial T)_p dp = 0$, 故同时除以 dT 可得

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

又由 $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$, $\beta = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_T$ 可得

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

作业 3.2 (Ex 2.15)

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

$$(a) \, dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV$$

$$(b) \, \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V = \frac{C_V \beta}{\alpha} \quad (c) \, \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{V \alpha} - p$$

证明 (a) 由热力学第一定律得 $dQ = dU + pdV$. 又 $U = U(p, V)$, 所以

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + pdV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp.$$

(b) 由 $C_V = (dQ/dT)_V = (\partial U/\partial T)_V$ 有

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

又由循环关系得

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

所以我们可以得到

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

又由 $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$, $\beta = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_T$ 可得

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V \frac{V^{-1}(\partial V/\partial T)_p}{-V^{-1}(\partial V/\partial p)_T} = C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V \frac{\alpha}{\beta} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V = \frac{C_V \beta}{\alpha}.$$

(c) 我们有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p = \frac{(\partial U/\partial T)_p}{(\partial V/\partial T)_p} = \frac{(\partial U/\partial T)_p + p(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial T)_p} - p = \frac{(\partial H/\partial T)_p}{(\partial V/\partial T)_p} - p = \frac{C_p}{V \alpha} - p.$$

作业 3.3 (Ex 2.16)

设有 1mol 气体遵守状态方程

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

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

解 由 $u = cT - a/v$ 可得 $C_{V,m} = (\partial u/\partial T)_v = c$. 又 $h = u + pv$, 所以

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = c + \frac{a}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = c + \frac{p + a/v^2}{(\partial T/\partial v)_p}.$$

由状态方程 $(p + a/v^2)(v - b) = RT$, 有 $(\partial T/\partial v)_p = (p - a/v^2 + 2ab/v^3)/R$, 于是

$$C_{p,m} = c + \frac{R(p + a/v^2)}{p - a/v^2 + 2ab/v^3} = c + \frac{R(p + a/v^2)}{(p + a/v^2) - 2a(v - b)/v^3} = c + \frac{R^2 T}{RT - 2a(v - b)^2/v^3}.$$

作业 3.4 (Ex 2.18)

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

- (a) 在等温条件下;
- (b) 在等压条件下。



解 (a) 在等温条件下有 $\Delta U = 0$, 故吸收的热量等于对外做功。于是有 $W = \nu RT_i \ln(2V_i/V_i) = RT_i \ln 2$, 且 $Q = W = RT_i \ln 2$ 。

(b) 在等压条件下, 由 $pV_i = RT_i$ 得 $W = p(2V_i - V_i) = RT_i$. 又 $T_f = 2T_i$, 且 $C_{p,m} = C_{V,m} + R = 5R/2$, 所以 $Q = C_{p,m}(T_f - T_i) = 5RT_i/2$ 。

作业 3.5 (Ex 2.25)

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

- (a) 对右侧气体做的功是多少?
- (b) 右侧气体的终态温度是多少?
- (c) 左侧气体的终态温度是多少?
- (d) 传给左侧气体的热量是多少?



解 (a) 绝热下, 右侧气体满足 $p_0 V_0^\gamma = p_1 V_1^\gamma$. 又 $\gamma = C_p/C_V = (R + 3R/2)/(3R/2) = 5/3$, 故

$$W = \frac{p_0 V_0}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1 \right] = \frac{1.013 \times 10^5 \times 54 \times 10^{-3}}{2/3} (7.59^{2/5} - 1) \approx 10.257 \text{ kJ}.$$

(b) 右侧气体绝热压缩, 故 $T_{\text{右终}} = T_0 (p_1/p_0)^{(\gamma-1)/\gamma} = 7.59^{2/5} \times 273 \approx 614 \text{ K}$.

(c) 右侧气体终态体积为 $V_{\text{右终}} = V_0 (p_0/p_1)^{1/\gamma}$, 所以左侧气体终态体积为 $2V_0 - V_{\text{右终}}$. 左侧气体终态压强为 p_1 , 从而有

$$T_{\text{左终}} = T_0 \frac{p_1 V_{\text{左终}}}{p_0 V_0} = T_0 \frac{p_1}{p_0} \left[2 - \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^{1/\gamma} \right] = 273 \times 7.59 (2 - 7.59^{-3/5}) \approx 3.530 \times 10^3 \text{ K}.$$

(d) 传给左侧气体的热量等于两侧气体内能总增量, 即

$$\begin{aligned} Q_{\text{传}} &= \Delta U_{\text{总}} = \frac{3}{2} R \nu \Delta T_1 + \frac{3}{2} R \nu \Delta T_2 \\ &= \frac{3 p_0 V_0}{2 T_0} (T_{\text{左终}} + T_{\text{右终}} - 2 T_0) \\ &= \frac{3 \times 1.013 \times 10^5 \times 54 \times 10^{-3}}{2 \times 273} (614 + 3530 - 273 \times 2) \approx 108.146 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

作业 3.6 (Ex 2.31)

1mol 单原子理想气体所经历的循环过程如图 2.21 所示, 其中 AB 为等温线, 已知 $V_C = 3\text{L}$, $V_B = 6\text{L}$, 设气体的 $C_{V,m} = 3R/2$, 求该循环的效率。

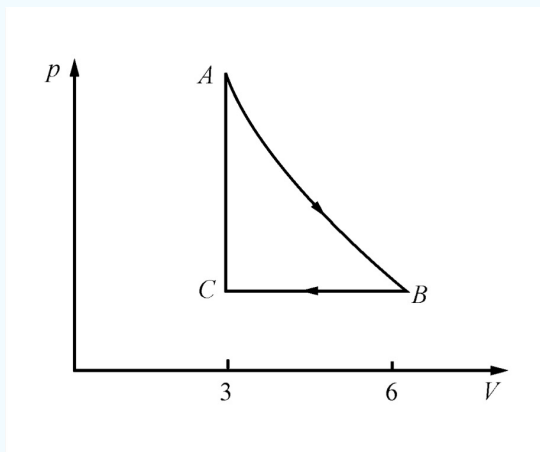


图 2.21



解 $A \rightarrow B$ 吸热, 且 $T_A = T_B$, 所以 $\Delta Q_1 = RT \ln(V_B/V_A) = RT \ln 2 = p_A V_A \ln 2$.

$B \rightarrow C$ 为等压压缩, 放热。 $C \rightarrow A$ 为等容升温, 吸热。 由 $T_C = T_B V_C/V_B$ 可得

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

$A \rightarrow B$ 过程中, 等温膨胀, 故 $\Delta W_1 = \Delta Q_1$. $B \rightarrow C$ 过程中, 等压压缩, 故

$$\Delta W_2 = -p_B (V_B - V_C) = -\frac{p_A}{2} (V_B - V_C) = -\frac{1}{2} p_A V_A.$$

故循环效率为 $\eta = \Delta W / \Delta Q = (\ln 2 - 0.5) / (\ln 2 + 0.75) \approx 13.384\%$.

作业 3.7 (Ex 2.32)

理想气体所经历的循环过程如图 2.22 所示, 其中 $1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4$ 为绝热过程, 而 $2 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1$ 为等压过程。 设 C_p 为常数。 试证明该循环的效率 η 为 $1 - (T_4 - T_1) / (T_3 - T_2)$ 。

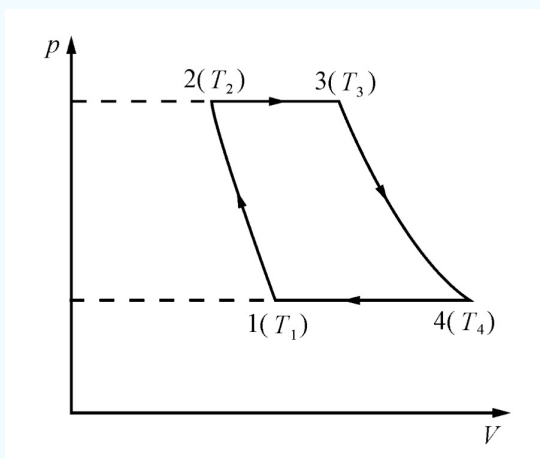


图 2.22



解 由于 $1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4$ 为绝热过程, 故这两段过程中没有热交换。 又 $2 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1$ 为等压过程, 且 C_p 为常数, 故吸热和放热量分别为 $Q_{\text{吸}} = Q_{2 \rightarrow 3} = C_p (T_3 - T_2)$, $Q_{\text{放}} = Q_{4 \rightarrow 1} = C_p (T_4 - T_1)$. 因此循环效率为 $\eta = 1 - Q_{\text{放}} / Q_{\text{吸}} = 1 - (T_4 - T_1) / (T_3 - T_2)$.

第4章 第四次作业

作业 4.1 (Ex 3.1)

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

(1) 证明建筑物的平衡温度为

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

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



证明 (1) 机器放热到房间中，故 $Q_{\text{放}} = Q_{\text{吸}} + W_{\text{功}}$ 。机器作为逆卡诺热泵，理想条件下效率最大，有 $\eta = (T - T_0)/T = W_{\text{功}}/Q_{\text{放}} = dW_{\text{功}}/dQ_{\text{放}}$ 。室温不变时有

$$\frac{dQ_{\text{放}}}{dt} = a(T_e - T_0) = \frac{dQ_{\text{吸}}}{dt} + \frac{dW_{\text{功}}}{dt} \Rightarrow a(T_e - T_0) = \frac{dW_{\text{功}}}{dt} \left(1 + \frac{T_0}{T_e - T_0} \right)$$

$$\Rightarrow T_e = T_0 + \frac{1}{2a} \left(\frac{dW_{\text{功}}}{dt} + \sqrt{\left(\frac{dW_{\text{功}}}{dt} \right)^2 + 4aT_0 \frac{dW_{\text{功}}}{dt}} \right).$$

由题有 $dW_{\text{功}}/dt = W$ ，于是可得

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

(2) 比较二者向建筑物放热的速率，泵浦 $dQ_{\text{放}}/dt = WT/(T - T_0)$ 。加热器 $dQ'_{\text{放}}/dt = W$ 。而 $T/(T - T_0) > 1$ ，则泵浦放热的速率更大，所以直接用加热器不如用泵浦合算。

作业 4.2 (Ex 3.2)

一个空调装置可以降低室内温度，它实质上是一个制冷机，通过外界做功把热量从室内（温度低）抽取出来释放到室外（温度高）。如图 3.14 所示，设室内温度为 T_2 ，室外温度为 T_1 ， $T_1 > T_2$ ，空调设备按可逆卡诺循环运转，其连续工作时所消耗的功率为 P (J/s)。

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

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

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

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

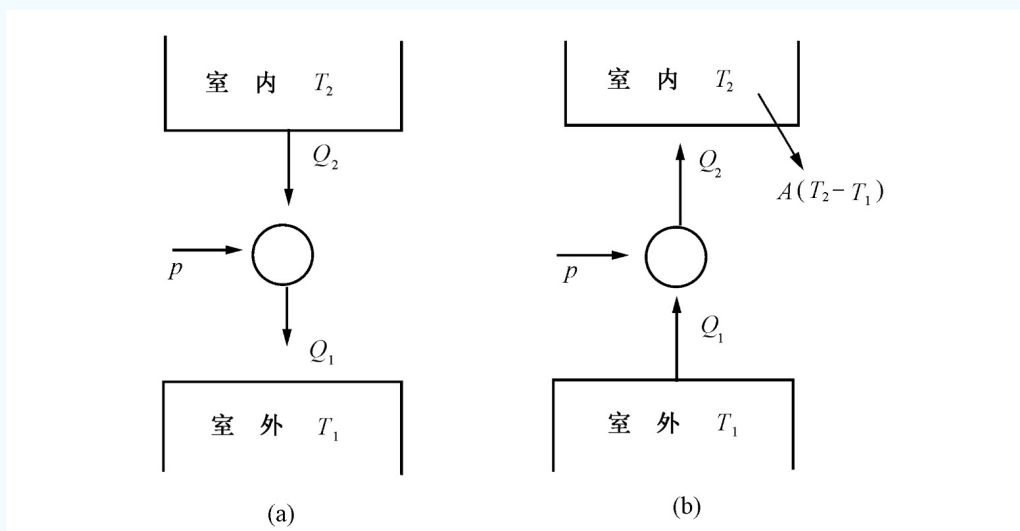


图 3.14



解 (1) 由卡诺定理, 卡诺冷循环中制冷机效率为 $Q_2/P = T_2/(T_1 - T_2)$.

(2) 由 $Q = A(T_1 - T_2) = Q_2 = T_2 P/(T_1 - T_2)$, 解得

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

(3) 由题意, 室外温度为 30°C , 室内温度为 20°C 时, 空调只工作 30% 时间, 故

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

当空调连续工作且室内仍保持 20°C 时, 有

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

于是可解得

$$T_{\max} = T_2 + \frac{\sqrt{30}}{3}(T_1 - T_2) \approx 38.26^\circ\text{C}.$$

(4) 冬天空调反向运行时, 由

$$\frac{Q_2}{P} = \frac{T_2}{T_2 - T_{\min}}, \quad P \frac{T_2}{T_2 - T_{\min}} = A(T_2 - T_{\min})$$

得 $T_{\min} \approx 274.74\text{K}$.

作业 4.3 (Ex 3.5)

考虑一理想气体, 其熵为

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

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

(1) 计算其定容和定压热容 C_V 和 C_p .

(2) 有一间漏风的屋子, 起初屋子的温度与室外平衡为 0°C , 生炉子之后三小时达到 21°C .

假设屋内空气满足上述方程, 比较内能密度在这两个温度下的大小。



解 (1) 由热力学基本关系 $dU = TdS - pdV$, 以及题给熵表达式, 可得

$$dU = T \frac{\nu}{2} \left(5R \frac{dU}{U} + 2R \frac{dV}{V} \right) - pdV.$$

利用状态方程 $pV = \nu RT$, 上式化为

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

得 $U = 5\nu RT/2$. 即 $C_V = (\partial U/\partial T)_V = 5\nu R/2$, $C_p = C_V + \nu R = 7\nu R/2$.

(2) 内能密度为 $U/V = 5\nu RT/(2V) = 5p/2$. 漏风屋子与外界相通, 压强近似相等, 故内能密度在这两个温度下相等。

作业 4.4 (Ex 3.6)

以理想气体为例, 证明在下列各种情形下熵的变化为零:

- (1) 由两等容线和两绝热线所组成的准静态循环过程 (见图 3.15(a));
- (2) 由一等温线, 一等压线和一等容线所组成的循环过程 (见图 3.15(b)).

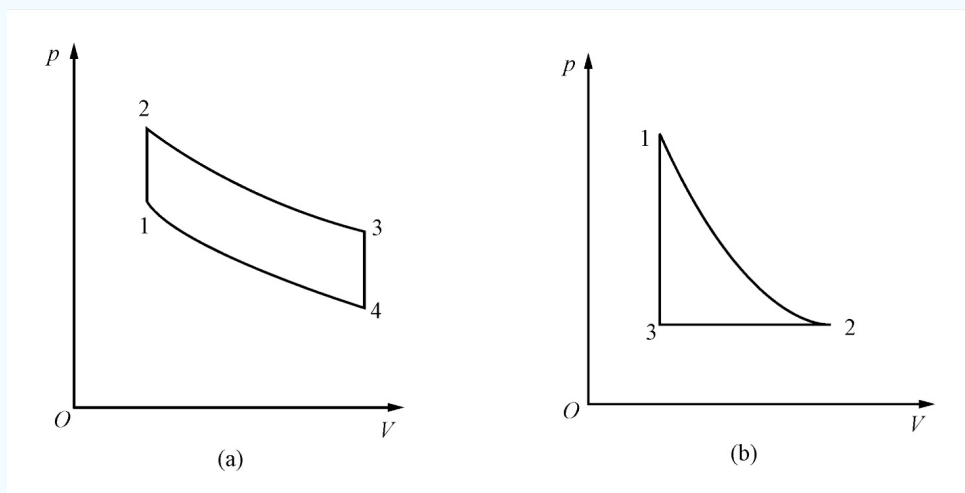


图 3.15

证明 (1) 绝热过程中 $TV^{\gamma-1}$ 为常量, 故 $T_2/T_1 = T_3/T_4$. 在 $1 \rightarrow 2$ 过程中, $dQ/T = \nu C_V dT/T$. 在 $3 \rightarrow 4$ 过程中同理有 $dQ/T = \nu C_V dT/T$. 故

$$\Delta S = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{dQ}{T} + \int_{3 \rightarrow 4} \frac{dQ}{T} = \nu C_V \left(\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \int_{T_3}^{T_4} \frac{dT}{T} \right).$$

于是可以得到

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2 T_4}{T_1 T_3} = 0.$$

(2) 等温过程中 pV 为常量, 故在 $1 \rightarrow 2$ 过程中有

$$\int \frac{dQ}{T} = \nu R \int \frac{pdV}{p_1 V_1} = \nu R \int \frac{dV}{V} = \nu R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

在 $2 \rightarrow 3$ 过程中有

$$\int \frac{dQ}{T} = C_p \int \frac{dT}{T} = C_p \int \frac{dV}{V} = C_p \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right) = C_p \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right).$$

在 $3 \rightarrow 1$ 过程中有

$$\int \frac{dQ}{T} = C_V \int \frac{dT}{T} = C_V \ln\left(\frac{p_1}{p_3}\right) = C_V \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

利用 $C_p - C_V = \nu R$ 得

$$\Delta S = \left(\int_{1 \rightarrow 2} + \int_{2 \rightarrow 3} + \int_{3 \rightarrow 1} \right) \frac{dQ}{T} = 0.$$

作业 4.5 (Ex 3.7)

水的比热是 $4.18 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$.

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

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

(3) 怎样的过程可使水从 0°C 到 100°C 而整个系统的熵不变。

解 (1) 水的熵变为

$$\Delta S_{\text{水}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_m dT}{T} = C_m \ln \frac{T_2}{T_1} \approx 1303.99 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

热源的熵变为 $\Delta S_{\text{热源}} = \Delta Q/T = -C_m \Delta T/T \approx -1120.19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

(2) 若先与 50°C 热源接触, 再与 100°C 热源接触, 则

$$\Delta S_{\text{热源}} = -\frac{C_m(50^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C})}{323.15 \text{ K}} - \frac{C_m(100^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C})}{373.15 \text{ K}} \approx -1206.85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

因此 $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{热源}} + \Delta S_{\text{水}} \approx 97.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

(3) 若使水与一系列温度只比水高无穷小的热源依次接触, 即令过程无限接近可逆, 则

$$\Delta S_{\text{热源}} = -C_m \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_m \ln \frac{T_1}{T_2} \approx -1303.99 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

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

作业 4.6 (Ex 3.8)

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

(1) 每一步气体所吸收的热量;

(2) 每一步气体所做的功;

(3) 气体内能的变化 $\Delta U = U_f - U_i$;

(4) 气体的熵的变化 $\Delta S = S_f - S_i$.

解 (a) 过程如图 3.8 (a) 所示. $A \rightarrow B$ 为等温膨胀, 故 $Q_{AB} = pV \ln 2$, $W_{AB} = pV \ln 2$. $B \rightarrow C$ 为等容升压, 故 $Q_{BC} = C_V(4T - T) = 9RT/2 = 9pV/2$, $W_{BC} = 0$. 所以 $\Delta U = Q - W = 9pV/2$.

该过程中的熵变为

$$\Delta S = \frac{Q_{AB}}{T} + \int_T^{4T} \frac{C_V dT}{T} = R \ln 2 + \frac{3}{2} R \ln 4 = 4R \ln 2.$$

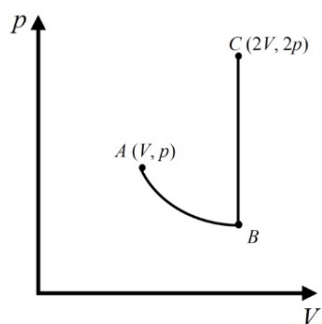


图 3.8(a)

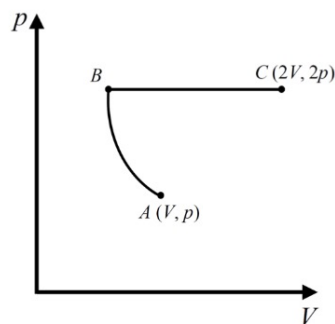


图 3.8(b)

(b) 过程如图 3.8 (b) 所示。A → B 为等温压缩，故 $Q_{AB} = -pV \ln 2$, $W_{AB} = -pV \ln 2$ 。B → C 为等压膨胀，故 $Q_{BC} = C_p(4T - T) = 15RT/2 = 15pV/2$, $W_{BC} = 2p(2V - V/2) = 3pV$ 。所以 $\Delta U = 3R\Delta T/2 = 9RT/2 = 9pV/2 = Q_{BC} - W_{BC}$ 。该过程中的熵变为

$$\Delta S = \frac{Q_{AB}}{T} + \int_T^{4T} \frac{C_p dT}{T} = -R \ln 2 + \frac{5}{2} R \ln 4 = 4R \ln 2.$$

作业 4.7 (Ex 3.10)

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

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

其中 $S_1 - S_2$ 是物体的熵的变化， Q 是热机从物体上吸收的热量。



证明 热机在物体和温度为 T_1 的热源之间做无限小循环，最大瞬时效率为 $\eta = 1 - T_1/T_{\text{物}} = dW/dQ$ 。又由 $dS = -dQ/T_{\text{物}} = dW/(T_1 - T_{\text{物}})$ ，于是 $dW = (T_1 - T_{\text{物}})dS = T_1 dS + dQ$ 。求积分得 $W_{\max} = Q + T_1(S_1 - S_2) = Q - T_1(S_2 - S_1)$ 。

作业 4.8 (Ex 3.13)

求图 3.16 T - S 图所示循环过程的效率。

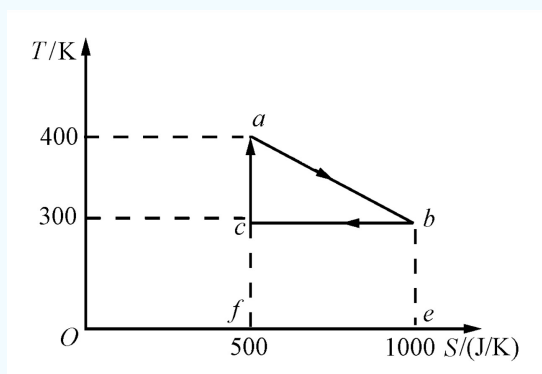


图 3.16



解 用面积法, 由 $dQ = TdS$, 沿 $a \rightarrow b$ 过程有

$$Q_{\text{放}} = \int_{a \rightarrow b} dQ = S_{abef a} = 500 \times (300 + 400)/2 = 1.75 \times 10^5 \text{ J}.$$

沿 $b \rightarrow c$ 过程有

$$Q_{\text{吸}} = \int_{b \rightarrow c} dQ = S_{b e f c} = 500 \times 300 = 1.5 \times 10^5 \text{ J}.$$

因此循环效率为

$$\eta = \frac{Q_{\text{放}} - Q_{\text{吸}}}{Q_{\text{放}}} = \frac{1}{7} \approx 14.29\%.$$

第5章 第五次作业

作业 5.1 (Ex 3.15)

考虑两种把不同的两理想气体混合的方法。第一种方法：把一个孤立绝热的容器分成两部分，分别装入理想气体 A 和 B (见图 3.17(a))，然后打开隔板使之混合。第二种方法：如图 3.17(b) 所示，隔板是两个紧靠的半透膜，把 A, B 两种气体隔开，与气体 A 相接的半透膜只能通气体 A 的分子，另一个半透膜只能透过气体 B 的分子，现在把两个半透膜向两边拉开使两气体混合，整个过程保持温度为 T (与热源接触)。

- (1) 求第二种情况下熵的改变。
- (2) 求第一种情况下熵的改变。
- (3) 求第二种情况下热源熵的改变。

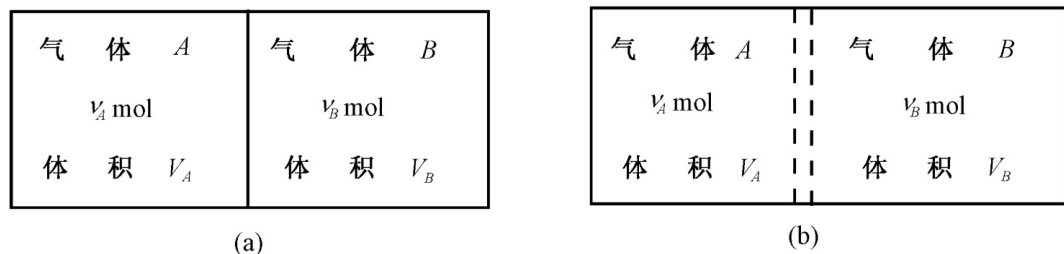


图 3.17

解 对理想气体，熵可以作为一个态函数。

- (1) 第二种情况下，两种气体都做等温膨胀，且相互之间没有热交换，故

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

- (2) 熵作为态函数，第一种情况的初末态与第二种情况相同，故

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

- (3) 把热源与气体作为一个孤立系统，于是可以构造一个可逆的过程，我们有 $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{气}} + \Delta S_{\text{热源}} = 0$. 可以得到

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

作业 5.2 (Ex 3.17)

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

解 这是绝热自由膨胀过程，气体不对外做功，也不吸热，所以内能不变。对理想气体，内能

只与温度有关, 故 $T_2 = T_1$. 由理想气体状态方程可得 $p_2 = NRT_1/(N_A V_2)$. 又理想气体的熵可写为 $S = C_V \ln T + \nu R \ln V + C_0$, 且 $T_2 = T_1$, 所以 $\Delta S = \nu R \ln(V_2/V_1)$.

作业 5.3 (Ex 3.18)

现有 900K (H) 及 300K (C) 的两个大热源。

- (1) 100cal 热量从 H 转移到 C , 整个系统熵的变化为多少?
- (2) 一可逆热机工作于 H 和 C 之间, 若从 H 中吸取 100cal 热量, 问对外做多少功?
- (3) 在过程 (2) 中, 整个系统的熵变化是多少?

解 (1) 热量 100cal 从高温热源 H 转移到低温热源 C , 所以

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_C} - \frac{\Delta Q}{T_H} = \frac{2}{9} \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \approx 0.930 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

(2) 可逆热机的效率为 $1 - T_C/T_H$, 故 $W = Q_{\text{吸}}(1 - T_C/T_H) \approx 279 \text{J}$.

(3) 可逆热机工作时, 有 $dQ_1/T_1 + dQ_2/T_2 = 0$, 故整个系统的熵变为 $\Delta S_{\text{总}} = 0$.

作业 5.4 (Ex 4.3)

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

- (1) 每立方厘米水汽中含有多少水分子?
- (2) 每秒有多少个水汽分子碰到单位面积水面上?
- (3) 设所有碰到水面上的水汽分子都凝聚为水, 则每秒有多少分子从单位面积水面逸出?
- (4) 试将水汽分子的平均平动动能与每个水分子逸出所需的能量相比较。

解 (1) 每立方厘米水汽中的水分子数为

$$N = \frac{N_A}{V_{\text{g}\mu}} = \frac{6.02 \times 10^{23}}{1.67 \times 10^3 \times 18} \approx 2.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}.$$

(2) 单位面积单位时间碰到水面的水汽分子数为

$$\Gamma = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{2 \times 10^{25}}{4} \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 373.15}{\pi \times 0.018}} \approx 3.3 \times 10^{27} \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

(3) 平衡时凝聚与逸出的分子数相等, 故 $n_{\text{凝聚}} = n_{\text{逸出}} = 1 \cdot \Gamma \approx 3.3 \times 10^{27} \text{m}^{-2}$.

(4) 水汽分子的平均平动动能为 $\bar{\epsilon}_k = 3kT/2 \approx 7.72 \times 10^{-21} \text{J}$. 每个水分子逸出所需能量为

$$Q = \frac{\mu L}{N_A} = \frac{18 \times 2250}{6.02 \times 10^{23}} \approx 6.73 \times 10^{-20} \text{J}.$$

因此每个水分子逸出所需能量约为平均平动动能的 8.7 倍。

作业 5.5 (Ex 4.5)

设有一群粒子速率分布如下:

粒子数	2	4	6	8	2
速率 $v_i(\text{m/s})$	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

试求: (1) 平均速率 $\bar{v}$; (2) 方均根速率 $\sqrt{\bar{v}^2}$; (3) 最概然速率 v_p .

解 (1) 平均速率为

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

(2) 方均根速率为

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

(3) 由定义可知, 粒子数最多的速率为最概然速率, 故 $v_p = 4 \text{ m/s}$.

作业 5.6 (Ex 4.6)

设氢气温度的为 300K, 求速率在 3000m/s 到 3010m/s 之间的分子数 N_1 与速率在 1500m/s 到 1510m/s 之间的分子数 N_2 之比。

解 取 $v_1 = 3000 \text{ m/s}$, $v_2 = 1500 \text{ m/s}$. 由于两个速率区间宽度相同, 由麦克斯韦速率分布得

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{v_1^2}{v_2^2} \exp \left[\frac{m}{2kT} (v_2^2 - v_1^2) \right].$$

代入数据得

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = 4 \exp \left[\frac{2 \times 10^{-3}}{2 \times 8.31 \times 300} (1500^2 - 3000^2) \right] \approx 0.267.$$

作业 5.7 (Ex 4.7)

把空腔内的热辐射场当作光子气体系统来处理, 并利用光压 $p = u(T)/3$ 和热力学第一定律 $dQ = dU + pdV$ 证明绝热过程中热辐射场系统满足 $pV^\gamma = C$ 且常数 $\gamma = 4/3$. 这里 U 为辐射场系统能量, u 为辐射场能量密度。

证明 热辐射场能量为 $U = uV$, 光压为 $p = u/3$, 所以 $U = 3pV$. 绝热过程中 $dQ = 0$, 由热力学第一定律 $dQ = dU + pdV$ 得 $dU + pdV = 0$. 又由 $dU = d(3pV) = 3pdV + 3Vdp$. 代入可得 $3Vdp + 4pdV = 0$. 积分得 $pV^{4/3} = C$. 因此热辐射场绝热过程中满足 $pV^\gamma = C$, 其中 $\gamma = 4/3$.

作业 5.8 (Ex 4.8)

试从麦克斯韦速率分布律出发推出如下分布律:

- (1) 以最概然速率 $v_p = \sqrt{2kT/m}$ 作为分子速率单位的分子速率 $x = v/v_p$ 的分布律;
- (2) 分子动能 $\varepsilon_k = mv^2/2$ 的分布律。

证明 (1) 由麦克斯韦速率分布律

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

令 $v_p = \sqrt{2kT/m}$, $x = v/v_p$, 则 $v = xv_p$, $dv = v_p dx$. 于是可以得到

$$\begin{aligned} f(v)dv &= \frac{4v^2}{\sqrt{\pi}v_p^3} \cdot e^{-v^2/v_p^2} dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} x^2 dx = g(x)dx. \\ \Rightarrow g(x) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} x^2. \end{aligned}$$

(2) 由 $\varepsilon_k = mv^2/2$ 得 $d\varepsilon_k = mv dv = \sqrt{2m\varepsilon_k} dv$. 于是可以得到

$$f(v)dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon_k/(kT)} \sqrt{\varepsilon_k} d\varepsilon_k = h(\varepsilon_k) d\varepsilon_k.$$
$$\Rightarrow h(\varepsilon_k) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon_k/(kT)} \sqrt{\varepsilon_k}.$$

作业 5.9 (Ex 4.10)

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



解 等温大气模型中, 气压满足 $p = p_0 \exp(-M_{\text{mol}}gh/(RT))$. 因此

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

代入 $T = 278.15\text{K}$, $M_{\text{mol}} = 0.029\text{kg/mol}$, $p_0 = 760\text{mmHg}$, $p = 590\text{mmHg}$, 得

$$h = \frac{8.31 \times 278.15}{0.029 \times 9.8} \ln \frac{760}{590} = 2.06 \times 10^3 \text{m}.$$

故山顶海拔约为 2.06km.

第6章 第六次作业

作业 6.1 (Ex 4.12)

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

解 在重力场中，分子数密度随高度的分布为 $n = n_0 e^{-mgz/(kT)}$ 。而我们有

$$\int_0^L e^{-mgz/(kT)} dz = \frac{kT}{mg} (1 - e^{-mgL/(kT)}).$$

$$\int_0^L mgze^{-mgz/(kT)} dz = \frac{(kT)^2}{mg} \left[1 - \left(\frac{mgL}{kT} + 1 \right) e^{-mgL/(kT)} \right].$$

所以平均势能为

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{\sum n_i mgz_i}{\sum n_i} = \frac{n_0 \int_0^L mgze^{-mgz/(kT)} dz}{n_0 \int_0^L e^{-mgz/(kT)} dz} = kT + \frac{mgL}{1 - e^{-mgL/(kT)}}.$$

故分子的平均势能为 $kT + mgL/(1 - e^{-mgL/(kT)})$ ，而平均平动动能为 $3kT/2$ 。

作业 6.2 (Ex 4.13)

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

- (1) 容器内水银蒸气分子的平均速率；
- (2) 每小时有多少克水银从小孔泻出？

解 (1) 水银蒸气分子的平均速率为 $\bar{v} = \sqrt{8RT/(\pi\mu)}$ 。代入 $T = 373.15\text{K}$, $\mu = 0.200\text{kg/mol}$ 得

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 373.15}{\pi \times 0.200}} \approx 198.7\text{m/s}.$$

(2) 设小孔的面积为 A ，时间为 t 。由分子通量公式，可得 t 时间内从小孔中泻出的水银质量为 $Q = A p \mu \bar{v} t / (4RT)$ 。代入 $p = 0.28\text{mmHg}$, $t = 3600\text{s}$, $A = 10^{-8}\pi\text{m}^2$ 得 $Q \approx 1.35 \times 10^{-2}\text{g}$ 。

作业 6.3 (Ex 4.14)

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

解 由分子通量公式，单位时间从小孔泻出的分子数为 $An\bar{v}/4$ ，其中 $n = N/V$ 。因此

$$-dN = \frac{1}{4} A \frac{N}{V} \bar{v} dt \Rightarrow \frac{dN}{N} = -\frac{A\bar{v}}{4V} dt.$$

积分并由初始条件 $N(0) = N_0$ 得 $N = N_0 e^{-A\bar{v}t/(4V)}$ 。

作业 6.4 (Ex 4.16)

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



解 室温下氢气和氮气均可看作双原子理想气体, 振动自由度未被激发, 故 1mol 气体的内能为 $U = 5RT/2$. 于是 $U_{\text{H}_2} = U_{\text{N}_2} = 5RT/2 = 6232.5\text{J}$. 对 1g 气体, 有

$$U'_{\text{H}_2} = \frac{0.001}{\mu_{\text{H}_2}} U_{\text{H}_2} = 3116.25\text{J}, \quad U'_{\text{N}_2} = \frac{0.001}{\mu_{\text{N}_2}} U_{\text{N}_2} \approx 222.59\text{J}.$$

作业 6.5 (Ex 4.17)

一容器被中间的隔板分成两部分空间, 它们分别装有压强、分子数密度为 p_1, n_1 和 p_2, n_2 的气体。若两部分气体温度 T 相同, 摩尔质量 μ 也相同。若中间隔板开有面积 A 很小的泻流孔时, 单位时间内通过小孔的气体质量 Q 是多少?



解 由分子通量公式, 单位时间内从左向右通过小孔的分子数为 $An_1\bar{v}/4$, 从右向左通过小孔的分子数为 $An_2\bar{v}/4$. 因此单位时间内通过小孔的净分子数为 $A\bar{v}(n_1 - n_2)/4$. 每个分子的质量为 μ/N_A , 故 $Q = A\mu\bar{v}(n_1 - n_2)/(4N_A) = A\sqrt{8\mu RT}(n_1 - n_2)/(4\sqrt{\pi}N_A)$.

作业 6.6 (Ex 4.18)

某种气体分子为四原子分子, 四个原子分别处在四面体的四个顶点。

- (1) 求这种分子的平动、转动、振动自由度;
- (2) 由能量均分定理求气体的定容摩尔热容。



解 (1) 四原子分子共有 $3n = 12$ 个自由度。由于该分子为空间非线性分子, 平动自由度 $t = 3$, 转动自由度 $r = 3$, 振动自由度为 $s = 3n - 6 = 6$.

(2) 由能量均分定理, 平动和转动每个自由度贡献 $R/2$, 振动每个自由度同时有动能和势能贡献, 故每个振动自由度贡献 R . 因此 $C_{V,m} = R(t + r + 2s)/2 = 9R$.