普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

李 椿 等著

热学

第二版

习题分析与解答

宋 峰 常树人

高等教育出版社



ISBN 978-7-04-028353-2

9 787040 283532 >

定价 16.00元

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

李 椿 等著

热学 第二版

习题分析与解答

Re Xue (Di-er Ban) Xiti Fenxi yu Jieda

宋 峰 常树人

高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容简介

本书是为李椿等编著的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《热学》(第二版)编写的习题分析与解答。全书按照主教材的章节顺序编排,每章包括基本概念的总结、章后全部习题的原题和详细解答,对于典型的习题还给出了解题分析。

本书可作为使用李椿等编著的《热学》(第二版)的教师和学生的参考书,也可供使用同类其他教材的读者参考,对于准备研究生入学考试的学生也有一定的指导作用。

图书在版编目(CIP)数据

热学(第二版)习题分析与解答/宋峰,常树人.
北京:高等教育出版社,2010.1
ISBN 978-7-04-028353-2

Ⅰ.热… Ⅱ.①宋…②常… Ⅲ.热学-高等学校-解题 Ⅳ.O551-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 224878 号

策划编辑 刘 伟 **责任编辑** 李 茜 **封面设计** 杨立新 **责任绘图** 尹 莉
版式设计 余 杨 **责任校对** 王 超 **责任印制** 毛斯璐

出版发行	高等教育出版社	**购书热线**	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街4号	**咨询电话**	400-810-0598
邮政编码	100120	**网 址**	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
		网上订购	http://www.landraco.com
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司		http://www.landraco.com.cn
印 刷	北京嘉实印刷有限公司	**畅想教育**	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	**版 次**	2010年1月第1版
印 张	11.5	**印 次**	2010年1月第1次印刷
字 数	210 000	**定 价**	16.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 28353-00

目　录

绪论 …… 1
基本概念 …… 1
第一章　温度 …… 4
基本概念 …… 4
习题概览 …… 8
习题分析与解答 …… 8
第二章　气体分子动理论的基本概念 …… 30
基本概念 …… 30
习题概览 …… 32
习题分析与解答 …… 32
第三章　气体分子热运动速率和能量的统计分布律 …… 43
基本概念 …… 43
习题概览 …… 48
习题分析与解答 …… 48
第四章　气体内的输运过程 …… 68
基本概念 …… 68
习题概览 …… 70
习题分析与解答 …… 71
第五章　热力学第一定律 …… 85
基本概念 …… 85
习题概览 …… 89
习题分析与解答 …… 90
第六章　热力学第二定律 …… 117
基本概念 …… 117
习题概览 …… 122
习题分析与解答 …… 122
第七章　固体 …… 144
基本概念 …… 144
习题概览 …… 147
习题分析与解答 …… 147

第八章 液体 …… 157
基本概念 …… 157
习题概览 …… 159
习题分析与解答 …… 159
第九章 相变 …… 166
基本概念 …… 166
习题概览 …… 168
习题分析与解答 …… 169

绪　论

基本概念

一、热学中几个重要概念

热学：是研究热现象的理论．分为热力学与统计物理学．

热现象：与温度有关的物理性质的变化，统称为热现象．

温度：表示物体冷热的程度．

热力学：由观察和实验总结出来的热现象的规律，构成热现象的宏观理论，叫做热力学．

统计物理学：从微观上看，热现象是组成物体的粒子（分子、原子）热运动的结果．从物质的微观结构出发，即从分子、原子的运动及它们之间的相互作用出发，去研究热现象的规律，这是热现象的微观理论，叫做统计力学或者统计物理学．

二、热力学与统计物理学的区别与联系

热力学与统计物理学的研究对象是一致的，都是热现象，即物体内部热运动的规律以及热运动对物体性质的影响，但是研究方法不同．热力学不涉及物质的微观结构，只是根据观察和实验所总结出来的热力学定律，用严密的逻辑推理方法，研究宏观物体的热性质．统计物理学则是从物质的微观结构出发，依据每个粒子所遵循的力学规律，用统计的方法研究宏观物体的热性质．

热力学和统计物理学，在对热现象的研究中，相辅相成．前者对热现象给出普遍而可靠的结果，可以用来验证后者的正确性，后者则可深入研究热现象的本质，使得热力学的理论具有更深刻的意义．

三、常见热学物理量及单位

为了方便计算，我们将本书中出现的字母及其物理意义、单位等列表如下．

字母	意义	国际单位	其他常用单位
T	热力学温度	K	
p	压强	Pa 或 N/m^2	atm,mmHg
V	体积	m^3	L
m	质量	kg	g
M	摩尔质量	kg/mol	
ν	物质的量	mol	
V_m	摩尔体积	m^3/mol	
R	摩尔气体常量(普适气体常量)	J/(mol·K)	
a	范德瓦耳斯常量	$Pa \cdot m^6/mol^2$	
b	范德瓦耳斯常量	m^3/mol	
k	玻耳兹曼常量	J/K	
C	热容	J/K	cal/K
h	普朗克常量	J·s	
η	黏性系数	$N \cdot s/m^2$	
κ	导热系数	W/(m·K)	
D	扩散系数	m^2/s	
ρ	密度	kg/m^3	g/cm^3
C_m	摩尔热容	J/(mol·K)	cal/(mol·K)
$C_{V,m}$	摩尔定容热容	J/(mol·K)	cal/(mol·K)
C_V	定容热容	J/K	cal/K
C_p	定压热容	J/K	cal/K
$C_{p,m}$	摩尔定压热容	J/(mol·K)	cal/(mol·K)
H	焓	J	cal
S	熵	J/K	cal/K
U	内能	J	cal
A	功	J	cal
Q	热量	J	cal
λ	平均自由程	m	

续表

字母	意义	国际单位	其他常用单位
σ	碰撞截面	m^2	
v	速度	m/s	km/h
Z	碰撞频率	1/s	
F	分子力	N	
E_p	势能	J	
α	液体表面张力系数	N/m	
β	液体体膨胀系数	1/K	
$\overline{\varepsilon}$	分子平均平动能	J	

最常用到的三个常量：

$R=8.31\ \text{J/(mol·K)}=8.21\times10^{-2}\text{atm·L/(mol·K)}=1.99\ \text{cal/(mol·K)}$，

$k=1.38\times10^{-23}\text{J/K}$

$N_A=6.02\times10^{23}/\ \text{mol.}$

三者满足关系：

$$R=N_Ak.$$

经常用到的关系式：

$$M=mN_A,$$

$$\frac{k}{m}=\frac{R}{M}\text{或}\frac{m}{k}=\frac{M}{R}.$$

某一热状态的热力学温度 T 与该状态的摄氏温度 t 有如下关系：

$$t/℃=T/\text{K}-273.15.$$

第一章 温 度

基本概念

一、 平衡态 状态参量

1. 平衡态:在不受外界影响的条件下,一个热力学系统的宏观性质不随时间变化的状态,叫做平衡态.

注 1:热力学系统:热学中所研究的由大量分子、原子组成的物体或物体系,叫做热力学系统.

注 2:热力学要研究热力学系统的宏观状态及其变化规律,其中平衡态是宏观状态一个重要的特殊情形.

注 3:所谓"不受外界影响",是指外界对所研究的热力学系统既不做功,也不传热.如果系统以做功或者传热的方式与外界交换能量,则不可能达到并保持在平衡态.

注 4:在平衡态下,宏观性质不随时间变化,但是从微观角度来看,在平衡态下,组成系统的粒子仍在运动,只是这些运动所引起的平均效果不随时间改变,这种平均效果的不变在宏观上就表现为系统达到了平衡态.所以这是一种动态平衡,为了与静力学中的平衡相区别,常把热力学中的平衡称为热动平衡.

注 5:在实际中并不存在真正的平衡态,平衡态只是一个理想概念,是为了方便分析问题、解决问题而给出的一个概念,正如力学中的所谓"质点"概念一样.在许多实际问题中,可以把很多实际状态近似地当作平衡态来处理.

2. 状态参量:当系统处于平衡态时,其宏观性质不变,这时我们可以用一些确定的物理量来表征系统的状态属性,这些物理量称为状态参量.

通常,描述热力学平衡态的状态参量一般有下述四种:几何参量(如体积)、力学参量(如压强)、化学参量(如物质的量)、电磁参量(如电场强度、磁感应强度).

二、 温度

1. 热力学第零定律:如果两个热力学系统中的每一个同时都与第三个热力学系统处于热平衡,则这两个热力学系统彼此必定处于热平衡.

注 1:热平衡:两个系统之间长时间彼此热接触后,系统的状态不再变化,达到一个平衡态,这种平衡态是由两个系统在发生传热后达成的,称为热平衡.

注 2:热接触:两个热力学系统,都处于平衡态,将这两个系统互相接触,使它们之间能发生传热,这种接触称为热接触.

注 3:热平衡与热动平衡(即平衡态)的区别:热动平衡是指系统的所有宏观状态不再随时间变化,而热平衡则是指两个系统热接触后的冷热程度上达到平衡.热动平衡(平衡态)时应该有:热平衡(温度不再变化)、力学平衡(力学参量不再变化)、化学平衡(物质的量不再发生变化)、相变平衡(没有相变,如水与冰之间的转变)等.

2. 温度:处在同一热平衡状态下的所有热力学系统,都具有某种同样的宏观性质,可用一个状态参量来描述,称之为温度,互为热平衡的系统都具有相同的温度.也就是说,温度是热力学系统的一个宏观状态参量,由它可以判别系统之间是否处于热平衡,温度相同,则系统处于热平衡状态.对于冷热程度不同的物体,热的物体温度高,冷的物体温度低.

3. 温标:温度的数值表示法叫温标.常见的温标分类如下:

(1) 经验温标　以某种具体物质(如水、水银)的某一特性(如体积)随温度的变化作为依据而确定的温标.主要有华氏温标、摄氏温标、列氏温标等.建立经验温标需采用下列三个原则:

(i) 选取某种物质的某一随温度作单调变化且变化显著的属性(测温属性),来标志温度;

(ii) 在一定范围内给出测温属性随温度变化的函数关系,该关系式中含有待定系数;

(iii) 选定温度的固定点,确定上面函数关系中的待定系数.

以华氏温标为例:先根据液体的体积随温度变化的属性(热胀冷缩)选取测温属性参量 X,其随温度 t 作线性变化:$t=aX+b$,式中 a、b 为待定系数.规定:水的冰点温度为 32 度,汽点温度为 212 度,则可以计算出待定系数 a、b,从而得到温度随体积变化的关系了,根据这个关系式,就可以根据测量到的体积变化,推算出温度.

由于采用的测温质和测温属性不同,对同一待测对象,采用不同的经验温标得到的温度有一定差别.

(2) 理想气体温标　为了使温度的测量统一,需要建立一个理想的温标.人们发现,无论以什么气体作为测温质,无论测温属性是定压还是定容,当压强趋于零的时候,各种气体温标,对同一待测对象测量到的温度趋于一个同样的值.这种极限温标叫做理想气体温标,其定义式为:

气体体积 V 不变时，$T=\lim\limits_{p_{tr}\to 0}T(p)=273.16\lim\limits_{p_{tr}\to 0}\dfrac{p}{p_{tr}}$.

气体压强 p 不变时，$T=\lim\limits_{p_{tr}\to 0}T(V)=273.16\lim\limits_{p_{tr}\to 0}\dfrac{V}{V_{tr}}$.

p_{tr} 与 V_{tr} 分别是气体在三相点时的压强和体积. 国际上规定，只选用一个固定点即水的三相点的温度来建立温标，水的三相点的温度为 273.16 K. 理想气体温标的单位是开尔文(K). 根据理想气体温标，定义摄氏温标(t)与理想气体温标(T)之间的关系是：

$$t/℃=T/K-273.15$$

理想气体温标的获取：对于定容气体温度计，做出一条温度-压强直线，并外推到 $p=0$ 处，即得到理想温度值(对于定压气体温度计，类似).

(3) 热力学温标　开尔文以热力学第二定律为基础，建立了完全不依赖于任何测温质(哪怕是理想气体)的热力学温标，用这种温标所确定的温度叫热力学温度，用 T 表示，其单位是开尔文(简称开)，用 K 表示. 1 K 等于水的三相点的热力学温度的 1/273.16.

(4) 国际实用温标　在实际应用中，为了统一、实用、方便，国际上通过协商，建立了实用温标，目前采用的是 1990 年国际温标(简称 ITS-90). 国际温标都包含三个基本内容，称为国际温标三要素，分别是：定义固定点、规定在不同的待测温度区内使用的标准测温仪器、固定点间标准测温仪器读数与国际温标值之间关系的内插求值公式. 通过国际温标，各国可以制造实际应用的温度计. ITS-90 更接近于热力学温标，最低温度达到 0.65 K，取消了用沸点(与压强有关)作为温度固定点.

三、 气体的物态方程

在平衡态下，均匀气体系统的温度 T 与系统的状态参量，如压强 p、体积 V 之间的函数关系，称为气体的物态方程或者状态方程.

1. 理想气体物态方程

(1) 单一化学成分的理想气体物态方程

$$pV=\nu RT=\frac{m}{M}RT,$$

式中 p,V,ν,T,m,M 分别是气体的压强、体积、物质的量(摩尔数)、温度、气体的质量、摩尔质量. $R=8.31\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，为普适气体常量.

可见，当温度一定时，对于一定量的气体，上面的物态方程的右边为一个常量 C，即 $pV=C$，这就是玻意耳定律.

(2) 混合理想气体及其物态方程

一个系统由多种气体混合组成，有以下几个概念.

质量百分比：混合气体中某种气体的质量 m_i 与混合气体总质量 m 的比值 $\frac{m_i}{m}$.

体积百分比：混合气体中某种气体，单独处在与混合气体相同的压强与温度下的体积 V_i 与混合气体体积 V 之比 $\frac{V_i}{V}$.

分压强：混合气体中某种气体，单独处在与混合气体相同的体积与温度下的压强 p_i.

道尔顿分压定律：混合气体的压强等于各组分的分压强之和，即 $p=p_1+p_2+p_3+\cdots$.

混合理想气体的物态方程为

$$pV=\nu RT=\frac{m}{M}RT,$$

其中，$p=\sum_i p_i$ 是总压强，$\nu=\sum_i \frac{m_i}{M_i}$ 为混合气体物质的量，m 是各组分的质量之和，$M=\frac{m}{\nu}$ 是混合气体的平均摩尔质量.

2. 非理想气体的物态方程

实际气体在压强足够低的时候，分子间的相互作用可以忽略不计，可以当成理想气体来处理. 一般情况下，即使气压不是很低，为了简单，也可以当成理想气体来处理问题.

但是在一些科研和工程技术中，在需要比较精确地处理问题的情况下，就不能将实际气体看成理想气体，可以采用范德瓦耳斯方程或昂内斯方程来描述其物态.

（1）范德瓦耳斯方程

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

式中 a、b 是与气体有关的常量.

对于 1 mol 气体，上述方程简化为

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

（2）昂内斯方程

对于 1 mol 气体，有

$$pV_m=A+Bp+Cp^2+Dp^3+\cdots.$$

式中 $A,B,C,D,\cdots$ 是温度的函数，且与气体的性质有关，叫做位力系数. 其中 $A=RT$.

习题概览

本章计算题主要涉及温标与气体的物态方程，对温标方面的题目，利用温标的定义或利用理想气体温标定义式进行计算，如1—10题. 对物态方程类的题目，可细分为以下几类：1. 理想纯气体，如11—25题，采用理想气体物态方程等有关公式进行计算；2. 理想混合气体，则还需要考虑到道尔顿分压定律，如26—28题；3. 非理想气体，则采用范德瓦耳斯方程进行计算，如29—30题. 一般地，除非特别说明或者题中给出范德瓦耳斯常量 a、b，都可以当成理想气体来处理.

习题分析与解答

1. 定容气体温度计的测温泡浸在水的三相点管内时，其中气体的压强为50 mmHg.

（1）用温度计测量300 K的温度时，气体的压强是多少？

（2）当气体的压强为68 mmHg时，待测温度是多少？

【解】 （1）测温泡中的气体在水的三相点温度时的压强 p_{tr} 和在温度为 T 时的压强 p 应满足：

$$T=273.16\frac{p}{p_{tr}},$$

所以，当 $T=300$ K 时，

$$p=p_{tr}\frac{T}{273.16}=50\ \text{mmHg}\times\frac{300\ \text{K}}{273.16\ \text{K}}=55\ \text{mmHg}.$$

（2）当 $p=68$ mmHg 时，待测温度

$$T'=273.16\times\frac{68}{50}\text{K}=372\ \text{K}.$$

2. 用定容气体温度计测得冰点的理想气体温度为273.15 K，试求温度计内的气体在冰点时的压强与水在三相点时压强之比的极限值.

【解】 用 p 及 p_{tr} 分别表示测温泡中气体在冰点及水在三相点温度下的压强，按理想气体温标的定义，冰点的理想气体温度为

$$273.15\ \text{K}=\lim_{p_{tr}\to 0}273.16\frac{p}{p_{tr}}\text{K},$$

所以，

$$\lim_{p_{tr}\to 0}\frac{p}{p_{tr}}=\frac{273.15\ \text{K}}{273.16\ \text{K}}=0.999\ 96.$$

3. 用定容气体温度计测量某种物质的沸点. 原来测温泡在水的三相点时，其中气体的压强 $p_{tr}=500$ mmHg；当测温泡浸入待测物质中时，测得的压强值为 $p=734$ mmHg. 当从测温泡中抽出一些气体，使 p_{tr} 减为 200 mmHg 时，重新测得 $p=293.4$ mmHg，当再抽出一些气体使 p_{tr} 减为 100 mmHg 时，测得 $p=146.68$ mmHg，试确定待测沸点的理想气体温度.

【解】 在测温泡中的气体质量发生变化时，先后测得的温度值可按气体温标的定义

$$\theta=273.16\frac{p}{p_{tr}}\text{K}$$

求出：

$$\theta_1=273.16\times\frac{734}{500}\text{ K}=401.00\text{ K},$$

$$\theta_2=273.16\times\frac{293.4}{200}\text{ K}=400.73\text{ K},$$

$$\theta_3=273.16\times\frac{146.68}{100}\text{ K}=400.67\text{ K}.$$

而理想气体温标是定容(或定压)气体温标中气体压强趋于零时的极限温标. 用以上求到的三组 θ，p_{tr} 对应值作 $\theta-p_{tr}$ 关系直线，如图 1-1 所示，把直线外推到 $p_{tr}=0$ 处，对应的 θ 值，即是要求的待测沸点的理想气体温度. 本题中，$\theta-p_{tr}$ 直线在 $p_{tr}=0$ 处与 θ 轴的交点所对应的温度约为 400.57 K，所以待测沸点的理想气体温度是 400.57 K.

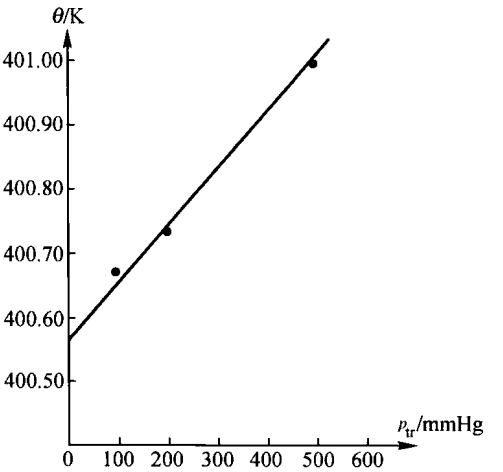


图 1-1

4. 铂电阻温度计的测温泡浸在水的三相点管内时，铂电阻的阻值为 90.35 Ω. 当温度计的测温泡与待测物体接触时，铂电阻的阻值为 90.28 Ω，试求待测物体的温度. 假设温度与铂电阻的阻值成正比，并规定水的三相点为 273.16 K.

【解】 由题意，温度与铂电阻的阻值成正比，即

$$T=aR,$$

其中 a 为比例系数，R 为电阻.

在水的三相点温度时，

$$273.16=a\times 90.35,$$

$$a=\frac{273.16}{90.35}.$$

故待测温度

$$\begin{aligned}T&=a\times 90.28\ \mathrm{K}\\&=\frac{273.16}{90.35}\times 90.28\ \mathrm{K}\\&=272.95\ \mathrm{K}.\end{aligned}$$

5. 在历史上，对摄氏温标是这样规定的；假设测温属性 X 随温度 t 作线性变化，即

$$t=aX+b,$$

并规定冰点为 $t=0$℃，汽点为 $t=100$℃.

设 X_i 和 X_s 分别表示在冰点和汽点时 X 的值，试求上式中的常数 a 和 b.

【解】 由题意，有

$$0=aX_i+b,$$

$$100=aX_s+b.$$

解得

$$a=\frac{100}{X_s-X_i},$$

$$b=-\frac{100X_i}{X_s-X_i}.$$

6. 水银温度计浸在冰水中时，水银柱的长度为 4.0 cm；温度计浸在沸水中时，水银柱的长度为 24.0 cm.

(1) 在室温 22.0℃ 时，水银柱的长度为多少？

(2) 温度计浸在某种沸腾的化学溶液中时，水银柱的长度为 25.4 cm，试求溶液的温度.

【解】 (1) 若温度为 t 时水银柱长度为 L，则应有

$$\frac{24.0-4.0}{100}=\frac{L-4.0}{t},$$

解得

$$L=\frac{(24.0-4.0)t}{100}+4.0. \tag{1-1}$$

当 $t=22.0$ ℃时，相应有

$$L=\frac{(24.0-4.0)\times 22.0}{100}\text{cm}+4.0\text{ cm}=8.4\text{ cm}.$$

(2) 由(1-1)式可得

$$t=\frac{(L-4.0)\times 100}{24.0-4.0},$$

当 $L=25.4$ cm 时，

$$t=\frac{(25.4-4.0)\times 100}{24.0-4.0}\text{℃}=107\text{ ℃}.$$

7. 设一定容气体温度计是按摄氏温标刻度的，它在冰点和汽点时，其中气体的压强分别为 0.400 atm 和 0.546 atm.

(1) 当气体的压强为 0.100 atm 时，待测温度是多少？

(2) 当温度计在沸腾的硫中时(硫的沸点为 444.60 ℃)，气体的压强是多少？

【解】 (1) 在摄氏温标下，汽点与冰点的温度差是 $t_s-t_i=100.0$ ℃. 又摄氏温标 t 与理想气体温标 T 之间的关系是：

$$t/\text{℃}=T/\text{K}-273.15.$$

若测温泡中的气体在 273.16 K 时的压强为 p_{tr}，在温度 T 时的压强为 p，则应有

$$T=273.16\frac{p}{p_{tr}},$$

即

$$t+273.15=273.16\frac{p}{p_{tr}}, \tag{1-2}$$

由(1-2)式可求得

$$t_s-t_i=273.16\frac{p_s-p_i}{p_{tr}},$$

式中 p_i，p_s 为测温泡中气体在冰点、汽点温度下的压强. 于是，

$$\begin{aligned}p_{tr}&=\frac{273.16(p_s-p_i)}{t_s-t_i}\\&=\frac{273.16\times(0.546-0.400)}{100.0}\text{atm}\\&=1.46\times10^{-3}\times273.16\text{ atm}.\end{aligned}$$

又由(1-2)式，

$$t=273.16\frac{p}{p_{tr}}-273.15,$$

所以，当 $p=0.100$ atm 时，

$$t=273.16\times\frac{0.100}{1.46\times10^{-3}\times273.16}℃-273\ ℃$$

$$=-205\ ℃$$

(2) 由(1-2)式，

$$p=\frac{t+273.15}{273.16}p_{tr},$$

当 $t=444.60℃$ 时，

$$p=\frac{444.60+273.15}{273.16}\times1.46\times10^{-3}\times273.16\ \text{atm}$$

$$=1.05\ \text{atm}.$$

8. 当热电偶的一个触点保持在冰点，另一个触点保持任一摄氏温度 t 时，其热电动势由下式确定：

$$\mathscr{E}=\alpha t+\beta t^2,$$

式中 $\alpha=0.20$ mV/℃，$\beta=-5.0\times10^{-4}$ mV/℃^{2}.

(1) 试计算当 $t=-100$ ℃，200 ℃，400 ℃和 500 ℃时热电动势 $\mathscr{E}$ 的值，并在此温度范围内作 $\mathscr{E}$-t 图.

(2) 设用 $\mathscr{E}$ 为测温属性，用下列线性方程来定义温标 t^*：

$$t^*=a\mathscr{E}+b,$$

并规定冰点为 $t^*=0°$，汽点为 $t^*=100°$，试求出 a 和 b 的值，并画 $\mathscr{E}$-t^* 图.

(3) 求出与 $t=-100$ ℃，200 ℃，400 ℃和 500 ℃对应的 t^* 值，并画出 t-t^* 图.

(4) 试比较温标 t 和温标 t^*.

【解】 (1) 根据 $\mathscr{E}=\alpha t+\beta t^2$ 可算得：

$t=-100$ ℃时，

$$\mathscr{E}_1=0.20\times(-100)\text{mV}+(-5.0\times10^{-4})\times(-100)^2\text{mV}$$

$$=-25\ \text{mV}.$$

$t=200$ ℃时，

$$\mathscr{E}_2=0.20\times200\ \text{mV}+(-5.0\times10^{-4})\times200^2\text{mV}$$

$$=20\ \text{mV}.$$

$t=400$ ℃时，

$$\mathscr{E}_3=0.20\times400\ \text{mV}+(-5.0\times10^{-4})\times400^2\text{mV}$$

$$=0\ \text{mV}.$$

$t=500$ ℃时，

$$\mathscr{E}_4=0.20\times500\ \text{mV}+(-5.0\times10^{-4})\times500^2\text{mV}$$
$$=-25\ \text{mV}.$$

$\mathscr{E}-t$ 图如图 1-2 所示.

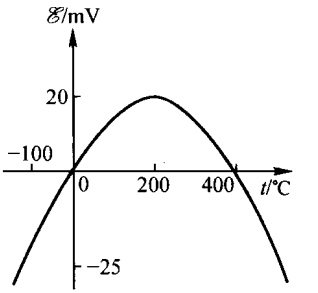


图 1-2

(2) 先求出热电偶测量端为冰点及汽点温度时所对应的热电动势 $\mathscr{E}_i$ 及 $\mathscr{E}_s$：

由 $\mathscr{E}=\alpha t+\beta t^2$ 及题中所给 α,β 值，可得：

冰点时，$\mathscr{E}_i=0$ mV

汽点时，$\mathscr{E}_s=0.20\times100\ \text{mV}-5.0\times10^{-4}\times100^2\text{mV}=15$ mV.

再求 $t^*=a\mathscr{E}+b$ 中的常量 a,b：

把上面结果代入 $t^*=a\mathscr{E}+b$，可列出

$$0=b,$$
$$100=15a+b.$$

解出：

$$a=\frac{100}{15}=\frac{20}{3},b=0,$$

则 $t^*=\frac{20}{3}\mathscr{E}$.

$\mathscr{E}-t^*$ 图如图 1-3 所示.

(3) $t^*=a\mathscr{E}=a(\alpha t+\beta t^2)$，代入常量 a,α,β 的值，可计算得：

当 $t=-100$ ℃，200 ℃，400 ℃，500 ℃时，依次对应 $t^*=-167°,133°,0°,-167°$.

t^*-t 图如图 1-4 所示.

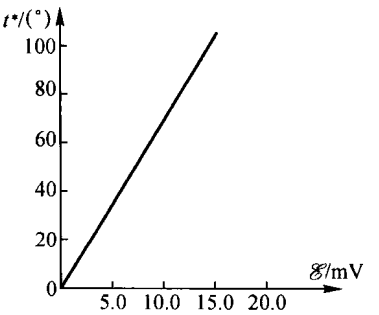


图 1-3

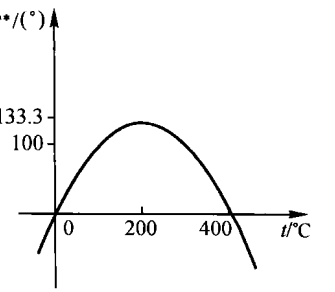


图 1-4

(4) 这两种温标中测温属性相同，都是热电偶的热电动势；但测温属性与温度的关系不同：t 随 $\mathscr{E}$ 作非线性变化，而 t^* 随 $\mathscr{E}$ 作线性变化. 两种温标都是选冰

点温度为0°、汽点温度为100°，所以，在这两种温标中，冰点与汽点的温度值相同，而测其他同一对象的温度都将得到不同的 t^*，t 值.

注：取 $\frac{\mathrm{d}t^*}{\mathrm{d}t}=a(\alpha+2\beta t)=0$，可求出 $t=200$ ℃时对应 t^* 为极大值.

9. 用 L 表示液体温度计中液柱的长度. 定义温标 t^* 与 L 之间的关系为

$$t^*=a\ln L+b,$$

式中 a、b 为常量，规定冰点为 $t_i^*=0°$，汽点为 $t_s^*=100°$. 设在冰点时液柱的长度为 $L_i=5.0$ cm，在汽点时液柱的长度 $L_s=25.0$ cm. 试求 $t^*=0°$ 到 $t^*=10°$ 之间液柱的长度差以及 $t^*=90°$ 到 $t^*=100°$ 之间液柱的长度差.

【解】 先求出常量 a、b：

由题意有

$$0=a\ln L_i+b,$$
$$100=a\ln L_s+b.$$

解得

$$a=\frac{100}{\ln\frac{L_s}{L_i}};\quad b=-a\ln L_i. \tag{1-3}$$

而由 $t^*=a\ln L+b$，可得

$$L=\mathrm{e}^{\frac{t^*-b}{a}},$$

因此，t_2^*，t_1^* 两刻度间的液柱长度差为

$$\Delta L=\mathrm{e}^{\frac{t_2^*-b}{a}}-\mathrm{e}^{\frac{t_1^*-b}{a}}$$
$$=\mathrm{e}^{-\frac{b}{a}}\left(\mathrm{e}^{\frac{t_2^*}{a}}-\mathrm{e}^{\frac{t_1^*}{a}}\right).$$

又由(1-3)式，得：

$$\mathrm{e}^{-\frac{b}{a}}=L_i;\quad \mathrm{e}^{\frac{t^*}{a}}=\mathrm{e}^{\ln\left[\left(\frac{L_s}{L_i}\right)^{\frac{t^*}{100}}\right]}=\left(\frac{L_s}{L_i}\right)^{\frac{t^*}{100}}.$$

所以，

$$\Delta L=L_i\left[\left(\frac{L_s}{L_i}\right)^{\frac{t_2^*}{100}}-\left(\frac{L_s}{L_i}\right)^{\frac{t_1^*}{100}}\right].$$

则当 $t_1^*=0°$，$t_2^*=10°$ 时，

$$\Delta L=5.0\times\left[\left(\frac{25.0}{5.0}\right)^{\frac{10}{100}}-1\right]\text{cm}=0.87\text{ cm};$$

当 $t_1^*=90°$，$t_2^*=100°$ 时，

$$\Delta L=5.0\times\left[\left(\frac{25.0}{5.0}\right)^{\frac{100}{100}}-\left(\frac{25.0}{5.0}\right)^{\frac{90}{100}}\right]\text{cm}=3.7\text{ cm}.$$

10. 定义温标 t^* 与测温属性 X 之间的关系为

$$t^* = \ln(kX),$$

式中 k 为常数.

(1) 设 X 为定容稀薄气体的压强,并假定在水的三相点为 $t^* = 273.16°$,试确定温标 t^* 与热力学温标之间的关系.

(2) 在温标 t^* 中,冰点和汽点各为多少度?

(3) 在温标 t^* 中,是否存在 0 度?

【解】 (1) 设在水的三相点温度下 X 之值是 X_{tr},则有

$$273.16 = \ln(kX_{tr}),$$

$$k = \frac{e^{273.16}}{X_{tr}}.$$

将 k 代入 $t^* = \ln(kX)$ 中,得

$$t^* = 273.16 + \ln\frac{X}{X_{tr}}. \tag{1-4}$$

已知 X 为定容稀薄气体的压强,故按理想气体温标 T 的定义,有

$$T = \lim_{X_{tr}\to 0} 273.16\frac{X}{X_{tr}},$$

由此式及(1-4)式,得

$$\lim_{X_{tr}\to 0} t^* = 273.16 + \ln\frac{T}{273.16}. \tag{1-5}$$

由于在理想气体温标有定义的测温范围内,热力学温标与理想气体温标确定的温度是相同的,所以(1-5)式也就是 t^* 与热力学温标的关系.

(2) 已知冰点与汽点的热力学温度分别是:

$$T_i = 273.15\ \text{K};\ T_s = 373.15\ \text{K},$$

则由(1-5)式可算得:在温标 t^* 中,

冰点, $t_i^* = 273.16 + \ln\frac{273.15}{273.16} = 273.16°.$

汽点, $t_s^* = 273.16 + \ln\frac{373.15}{273.16} = 273.47°.$

可见这种温标的冰点、汽点温差太小,对于测量常温是不合适的.

(3) t^* 温标不存在零度,因为稀薄气体已液化,该温标失去意义了.

以上几题都是关于温度的计算,有的是直接利用理想气体温标的定义式,要注意的是水的三相点的温度是 273.16 K,而不是 273.15 K. 另一类则是利用经验温标的三要素(① 选定测温质及其测温属性;② 规定测温属性随温度变化的关系;③ 选定温度固定点)求解,如 5 题,选水为测温质,水的体积(或直径一致的玻璃管中水的高度)为测温属性,其与温度的函数关系为 $t = ax + b$,两个温度固

定点 x_i(冰点时的体积)和 x_s(汽点时的体积),求解时只要将 x_i,x_s 代入函数式,求出系数 a,b 即可.

注意:历史上摄氏温标就是采用上述方法确定的,但后来,在理想气体温标确定后,摄氏温标重新定义如下:t/℃(摄氏)= T/K(理想)-273.15.

11. 一立方容器,每边长 20 cm,其中贮有 1.0 atm,300 K 的气体. 当把气体加热到 400 K 时,容器每个壁所受的压力为多大?

【解】 将容器中的气体视为理想气体. 因其体积保持不变,所以按理想气体物态方程,有

$$p_2=\frac{p_1T_2}{T_1},$$

式中 $p_1=1.0\ \text{atm}=1.01\times10^5\ \text{Pa}$,$T_1=300\ \text{K}$,而 p_2 为 $T_2=400\ \text{K}$ 时气体的压强.

升温后容器每个壁受的压力 $F=p_2S$,其中 S 为一个壁的面积,若立方体边长为 $L=0.20\ \text{m}$,则

$$\begin{aligned}F&=p_2L^2\\&=\frac{p_1T_2}{T_1}L^2\\&=\frac{1.01\times10^5\times400}{300}\times0.20^2\ \text{N}\\&=5.4\times10^3\ \text{N}.\end{aligned}$$

12. 一定质量的气体在压强保持不变的情况下,温度由 50 ℃升到 100℃时,其体积将改变百分之几?

【解】 设气体在 $T_1=(50+273.15)\ \text{K}=323.15\ \text{K}$ 时的体积为 V_1,在 $T_2=(100+273.15)\ \text{K}=373.15\ \text{K}$ 时的体积为 V_2. 由 $pV=\nu RT$,有

$$pV_1=\nu RT_1,$$
$$pV_2=\nu RT_2,$$

故

$$\frac{V_2}{V_1}=\frac{T_2}{T_1}=\frac{373.15\ \text{K}}{323.15\ \text{K}}=1.1547,$$

所以体积将增大到原来的 1.1547 倍,增加了 15.47%.

13. 一氧气瓶的容积是 32 L,其中氧气的压强是 130 atm. 规定瓶内氧气压强降到 10 atm 时就得充气,以免混入其他气体而需洗瓶. 今有一玻璃室,每天需用 1.0 atm 氧气 400 L,问一瓶氧气能用几天.

【解】 设氧气瓶容积为 V,瓶中最初氧气质量为 m_1、压强为 p_1,允许剩气的最小压强为 p_2、相应氧气质量为 m_2;而玻璃室每天耗氧压强为 p_3、相应体积为 V_3、质量为 m_3. 则对原有氧气:

$$p_1V=\frac{m_1}{M}RT, \tag{1-6}$$

对所剩氧气：

$$p_2V=\frac{m_2}{M}RT, \tag{1-7}$$

对每天用去的氧气：

$$p_3V_3=\frac{m_3}{M}RT. \tag{1-8}$$

一瓶氧气可用的天数：

$$n=\frac{m_1-m_2}{m_3}.$$

由(1-6)、(1-7)、(1-8)式中求出 m_1、m_2、m_3，代入上式，得：

$$\begin{aligned} n &= \frac{(p_1-p_2)V}{p_3V_3} \\ &= \frac{(130-10)\times 32}{1.0\times 400} \\ &= 9.6. \end{aligned}$$

本题也可用道尔顿分压定律求到同样结果.

14. 水银压强计中混进了一个空气泡，因此它的读数比实际的气压小. 当精确的压强计的读数为 768 mmHg 时，它的读数只有 748 mmHg，此时管内水银面到管顶的距离为 80 mm. 问当此压强计的读数为 734 mmHg 时，实际气压应是多少. 设空气的温度保持不变.

【解】 当精确气压计读数为 768 mmHg 时，混进了气泡的气压计的水银柱上方之空气柱长为 80 mm、压强为(768-748) mmHg=20 mmHg；而当精确压力计读数为 p 时，这空气柱长为[80+(748-734)] mm=94 mm、压强 $\Delta p=p-734$ mmHg. 对这段气柱，在等温条件下，按玻意耳定律，有

$$20\ \text{mmHg}\times 80=\Delta p\times 94,$$

等式两边约去了管的横截面积.

所以，

$$\Delta p=\frac{20\times 80}{94}\ \text{mmHg}=17\ \text{mmHg}.$$

于是，

$$p=17\ \text{mmHg}+734\ \text{mmHg}=751\ \text{mmHg}.$$

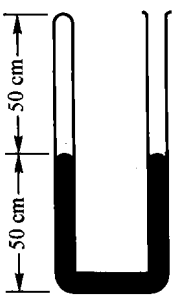


图 1-5

15. 截面积为 1.0 cm^2 的粗细均匀的 U 形管，其中贮有水银，高度如图 1-5 所示. 今将左侧的上端封闭，将其

右侧与真空泵相接，问左侧的水银将下降多少？设空气的温度保持不变，压强 75 cmHg.

【解】 如图 1-6，设当右臂与真空泵相接后左侧水银面下降 h'，这时左侧闭管内气柱压强为

$$p'=p_{真空}+2h'\approx 2h',$$

（压强取 cmHg 为单位.）

而在接真空系统之前，闭管中气柱压强就是大气压强 p_0.

在这等温过程中，根据玻意耳定律：

$$hSp_0=(h+h')S\cdot p'=(h+h')S\cdot 2h'$$

式中 S 为管的横截面积.

代入数据，整理得：

$$h'^2+50h'-25\times 75=0,$$

解得：

$$h'_1=25\ \text{cm};$$

$h'_2=-75$ cm，此解应舍去.

16. 图 1-7 所示为一粗细均匀的 J 形管，其左端是封闭的，右侧和大气相通. 已知大气压强为 75 cmHg，$h_1=80$ cm，$h_2=200$ cm，今从 J 形管右侧灌入水银，问当右侧灌满水银时，左侧的水银柱有多高. 设温度保持不变，空气可看作理想气体. 设图中 J 形管水平部分的容积可以忽略.

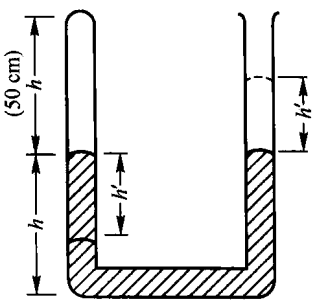


图 1-6

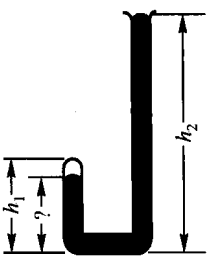


图 1-7

【解】 大气压 $p_0=75$ cmHg，设截面积为 S，灌水银前管内压强为 p_0. 因 J 形管水平部分容积可忽略，设左侧水银柱高为 h，气体压强为 p，温度不变时，对封闭在左侧的气体，有 $p_1V_1=p_2V_2$，其中

$$p_1=p_0=75\ \text{cmHg},$$

$$p_2=p_0+(h_2-h),$$

$$V_1=h_1S,$$

$$V_2=(h_1-h)S.$$

式中压强以 cmHg 为单位.

所以

$$p_0h_1S=[p_0+(h_2-h)]\cdot(h_1-h)S,$$

$$h^2-355h+16\ 000=0,$$

解得 $h=52.97$ cm.(另一解舍去.)

17. 如图 1-8 所示,两个截面积相同的连通管,一为开管,一为闭管,原来两管内的水银面等高.今打开活塞使水银漏掉一些,因此开管内水银下降了 h,问闭管内水银面下降了多少?设原来闭管内水银面上空气柱的高度 k 和大气压强为 p_0,是已知的.

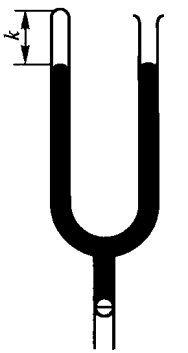


图 1-8

【解】 在漏去水银之前,闭管中封住的气柱压强就是大气压强 p_0.

设漏去水银后闭管水银面下降 h',使得气柱压强变为 p',若管横截面积为 S,则按玻意耳定律,有

$$kSp_0=(k+h')Sp', \tag{1-9}$$

并有

$$p'+(h-h')=p_0, \tag{1-10}$$

式中压强以 cmHg 或 mmHg 为单位.

从(1-9)式中解出 p' 代入(1-10)式,得

$$\frac{kp_0}{k+h'}+(h-h')=p_0,$$

整理得

$$h'^2+(k-h+p_0)h'-kh=0.$$

解得

$$h'=\frac{1}{2}[h-k-p_0+\sqrt{(h-k-p_0)^2+4kh}\,].$$

另一个负解舍掉.

18. 如图 1-9 所示,一端封闭的玻璃管长 $l=70.0$ cm,贮有空气,气柱上面有一段长为 $h=20.0$ cm 的水银柱,将气柱封住,水银面与管口对齐.今将玻璃管的开口端用玻璃片盖住,轻轻倒转后再除去玻璃片,因而使一部分水银漏出.当大气压为 75.0 cmHg 时,留在管内的水银柱有多长?

【解】 如图 1-10 所示,设漏出水银后,剩下的水银柱长为 h';原气柱与后来的气柱压强分别为 p_1,p_2.

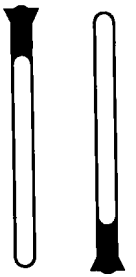


图 1-9

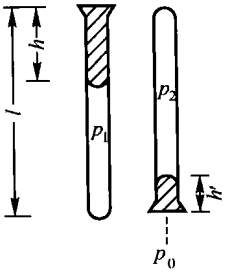


图 1-10

管倒置前:

$$p_1 = p_0 + h, \tag{1-11}$$

式中压强取 cmHg 为单位.

管倒置后:

$$p_2 + h' = p_0. \tag{1-12}$$

倒置前后,气柱服从玻意耳定律,有

$$p_1(l-h) = p_2(l-h'). \tag{1-13}$$

将(1-11)、(1-12)式代入(1-13)式,得

$$(p_0+h)\frac{l-h}{l-h'} + h' = p_0, \tag{1-14}$$

整理后,有

$$h'^2 - (l+p_0)h' + (p_0-l)h + h^2 = 0,$$

代入数据,有

$$h'^2 - 145.0h' + 500.0 = 0,$$

解得

$$h' = 3.54 \text{ cm}. \text{(另一解舍去.)}$$

讨论:由(1-12)式可见,当 $p_2 = p_0$ 时,水银可全部漏出,即 $h' = 0$,此时由(1-14)式得到 $p_0 = 50$ cmHg. 即当 $p_0 \leqslant 50$ cmHg 时,水银全部漏出.

19. 求氧气在压强为 10.0 atm、温度为 27 ℃ 时的密度.

【解】 由 $p = nkT$(其中 n 为氧气分子数密度),得

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

$$= \frac{10.0 \times 1.013 \times 10^5 \text{Pa}}{1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times (27+273.15)\ \text{K}} = 2.45 \times 10^{26} \text{m}^{-3}$$

氧分子质量

$$m=\frac{M}{N_A}=\frac{32\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}}=5.32\times10^{-26}\text{kg},$$

则氧气密度为

$$\rho=nm=13.0\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

或者，由 $pV=\frac{m}{M}RT$，得到

$$\frac{m}{V}=\frac{pM}{RT},$$

所以

$$\rho=\frac{m}{V}=\frac{pM}{RT}=\frac{10.0\times32\times10^{-3}}{8.2\times10^{-2}\times(27+273.15)}\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}=1.3\times10^{-2}\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}=13\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

20. 容积为 10 L 的瓶内贮有氢气，因开关损坏而漏气，在温度为 7.0 ℃时，压强计的读数为 50 atm. 过了些时候，温度上升为 17.0 ℃，压强计的读数未变，问漏去了多少质量的氢.

【解】 设钢瓶容积为 V，氢气的压强先后都为 p，当氢气温度为 $T_0=280$ K 时，其质量为 m_0，而温度为 $T=290$ K 时，其质量为 m.

若把氢气近似看作理想气体，则由理想气体状态方程，有

$$\frac{pV}{T_0}=\frac{m_0}{M}R\ \text{及}\ \frac{pV}{T}=\frac{m}{M}R.$$

整理以上两式后，求得漏出氢气的质量

$$m_0-m=pV\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)\frac{M}{R}.$$

根据题中所给数据的物理单位，选用 $R=8.20\times10^{-2}\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 较用 $R=8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 为好. 将已知数据代入上式，得

$$m_0-m=50\times10\times\left(\frac{1}{280}-\frac{1}{290}\right)\times\frac{2.0\times10^{-3}}{8.20\times10^{-2}}\text{kg}$$

$$=1.5\times10^{-3}\text{kg}.$$

注意：解热学习题时对各物理量的单位搭配不当，是常见的错误之一，由于历史原因，热学中的各量的单位比较多，使用也混乱，在解题时尤其要注意.

21. 一打气筒，每打一次气可将原来压强为 $p_0=1.0$ atm，温度为 $t_0=-3.0$ ℃，体积 $V_0=4.0$ L 的空气压缩到容器内. 设容器的容积为 $V=1.5\times10^3$ L，问需要打几次气，才能使容器内的空气温度为 $t=45$ ℃，压强为 $p_0=2.0$ atm.

【解】 把空气看作理想气体. 打气终了时，容器中气体所处平衡态的 p,V,T 是已知的，因此，注入容器中的空气总质量 m 可以通过理想气体物态方程求得：

$$m=\frac{pVM}{RT},$$

而每一次打气注入容器中的气体质量 Δm 也可以由其在打气筒外的压强、温度、体积求得：

$$\Delta m=\frac{p_0V_0M}{RT_0}.$$

所以，打气次数为

$$n=\frac{m}{\Delta m}$$

$$=\frac{pVT_0}{p_0V_0T},$$

将 $p_0=1.0\ \text{atm}$，$p=2.0\ \text{atm}$，$T_0=(-3.0+273)\ \text{K}=270\ \text{K}$，$T=(45+273)\ \text{K}=318\ \text{K}$，$V_0=4\ \text{L}$，$V=1.5\times10^3\ \text{L}$ 代入上式，得到

$$n=637.$$

22. 一汽缸内贮有理想气体. 气体的压强、摩尔体积和温度分别为 p_1，V_{m1} 和 T_1. 现将汽缸加热，使气体的压强和体积同时增大. 设在这过程中，气体的压强 p 和摩尔体积 V_m 满足下列关系式：

$$p=kV_m,$$

其中 k 为常量.

（1）求常量 k，将结果用 p_1，T_1 和普适气体常量 R 表示.

（2）设 $T_1=200\ \text{K}$，当摩尔体积增大到 $2V_{m1}$ 时，气体的温度是多高？

【解】 （1）由理想气体物态方程，初态时，

$$p_1V_{m1}=RT_1$$

又有

$$p_1=kV_{m1},$$

联立可得

$$k=\frac{p_1^2}{RT_1}.$$

（2）设摩尔体积增大到 $V_{m2}=2V_{m1}$ 时，温度为 T_2，则由 $p_1V_{m1}=RT_1$，$p_2V_{m2}=RT_2$，有

$$\frac{p_1V_{m1}}{p_2V_{m2}}=\frac{T_1}{T_2}$$

又由 $p=kV_m$，得

$$\frac{V_{m1}^2}{V_{m2}^2}=\frac{T_1}{T_2},$$

故

$$T_2=4T_1=800\ \text{K}.$$

23. 图 1-11 为测量低气压的麦克劳压强计的示意图.使压强计与待测容器相连,把贮有水银的瓶 R 缓缓上提,水银进入容器 B,将 B 中的气体与待测容器中的气体隔开.继续上提瓶 R,水银就进入两根相同的毛细管 k_1 和 k_2 内.当 k_2 中水银面与 k_1 的顶端对齐时,停止上提瓶 R,这时测得两根毛细管内水银面的高度差 $h=23$ mm.设容器 B 的容积为 $V_B=130\ cm^3$,毛细管的直径 $d=1.1$ mm,求待测容器中的气压.

【解】 由玻意耳定律有

$$V_B p_B = V' p',$$

这里,V_B 是容器 B 的容积,毛细管 k_2 的容积与 V_B 相比可忽略不计;p_B 是当 B 与待测容器相连时,B 中气体的压强,也即待测容器中的气压.

$V'=\frac{\pi}{4}hd^2$ 是后来 k_1 管中水银面以上的气体之体积,$p'=23$ mmHg.

因此,

$$p_B=\frac{V'p'}{V_B}=\frac{p'}{V_B}\cdot\frac{\pi}{4}hd^2.$$

将相关数据代入得

$$p_B=3.9\times10^{-3}\ \text{mmHg}=0.52\ \text{Pa}.$$

24. 用图 1-12 所示的容积计测量某种轻矿物的密度,操作步骤和实验数据如下:

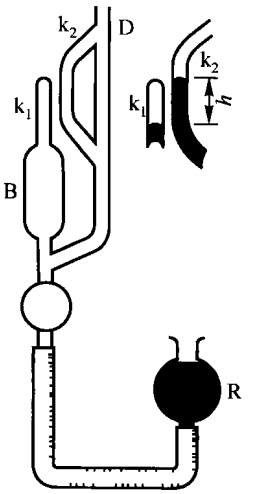


图 1-11

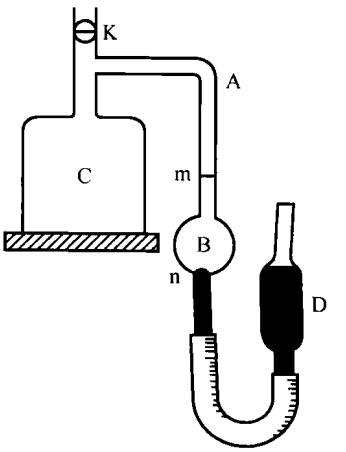


图 1-12

(1) 打开活栓 K,使管 AB 及罩 C 与大气相通,上下移动 D,使水银面在 n 处.

(2) 关闭 K,往上举 D,使水银面达到 m 处.这时测得 B、D 两管内水银面的高度差 $h_1=12.5$ cm.

(3) 打开 K,把 400 g 的矿物投入 C 中使水银面重新与 n 对齐,关闭 K.

(4) 往上举 D,使水银面重新到达 m 处,这时测得 B、D 两管内水银面的高度差 $h_2=23.7$ cm.

已知罩 C 和 Am 管的容积共为 1 000 cm^3,求矿物的密度.

【解】 设罩 C 及 AB 管体积为 V_1,C 及 Am 管体积为 V_2,矿物质体积为 V_3,大气压为 p_0、单位是 cmHg.

根据玻意耳定律,经题中所述(1)、(2)两步骤时,有

$$V_1p_0=V_2(p_0+h_1), \tag{1-15}$$

经题中所述(3)、(4)两步骤时,有

$$(V_1-V_3)p_0=(V_2-V_3)(p_0+h_2). \tag{1-16}$$

由(1-15)式解得

$$p_0=\frac{V_2h_1}{V_1-V_2},$$

代入(1-16)式中,得

$$(V_1-V_3)\frac{V_2h_1}{V_1-V_2}=(V_2-V_3)\left(\frac{V_2h_1}{V_1-V_2}+h_2\right),$$

整理得

$$V_3=V_2\frac{h_2-h_1}{h_2}.$$

因此,矿物质密度(设 m 是矿物的质量)

$$\begin{aligned}\rho&=\frac{m}{V_3}\\&=\frac{m\cdot h_2}{V_2(h_2-h_1)}\\&=\frac{400\text{ g}\times 23.7\text{ cm}}{1\ 000\text{ cm}^3\times(23.7\text{ cm}-12.5\text{ cm})}\\&=0.846\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}.\end{aligned}$$

25. 一抽气机转速 $\omega=400$ r/min,抽气机每分钟能够抽出气体 20 L,设容器的容积 $V=2.0$ L,问经过多少时间后才能使容器的压强由

$$p_0=760\text{ mmHg}$$

降到 $p_1=1.0$ mmHg.

【解】 抽气机的抽气速率为 $c=20$ L/min.

dt 时间内抽出的气体体积为 cdt,而容器内压强从 p 变为 $p+$dp,体积从 V_0 变

为 V_0+cdt. 由玻意耳定律,有

$$pV_0=(p+dp)\,(V_0+cdt)\,,$$

即

$$V_0dp+pcdt=0,$$

$$-\frac{dp}{p}=\frac{c}{V_0}dt.$$

由题意,设经过时间 τ,压强从 p_0 降到 p_1,将上式积分得

$$-\int_{p_0}^{p_1}\frac{dp}{p}=\frac{c}{V_0}\int_0^{\tau}dt.$$

解得

$$\tau=\frac{V_0}{c}\ln\frac{p_0}{p_1}=\frac{2\ \text{L}}{20\ \text{L/min}}\cdot\ln\frac{760\ \text{mmHg}}{1.0\ \text{mmHg}}=0.66\ \text{min}.$$

26. 按重量计,空气是由76%的氮、23%的氧、约1%的氩组成的(其余组分很少,可以忽略),试计算空气的平均相对分子质量及在标准状态下的密度.

【解】 设混合理想气体中氮、氧、氩的质量及摩尔质量分别为 m_1、m_2、m_3及 M_1、M_2、M_3,混合理想气体总质量为 m.

混合理想气体平均摩尔质量 M 由下式决定:

$$\frac{1}{M}=\frac{1}{M_1}\cdot\frac{m_1}{m}+\frac{1}{M_2}\cdot\frac{m_2}{m}+\frac{1}{M_3}\cdot\frac{m_3}{m},$$

其中,

$$M_1=28.0\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$M_2=32.0\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$M_3=39.9\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1},$$

所以,对空气而言,有

$$\frac{1}{M}=\frac{10^3}{28.0\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\times76\%+\frac{10^3}{32.0\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\times23\%+\frac{10^3}{39.9\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\times1\%,$$

算得

$$M=28.9\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

对混合理想气体,由其物态方程

$$pV=\frac{m}{M}RT,$$

可得其密度

$$\rho=\frac{m}{V}=\frac{pM}{RT},$$

代入数据,得空气在标准状态下的密度

$$\rho=1.29\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}.$$

讨论:若混合气体中某一组分质量为 m_i、摩尔质量为 M_i,则其分压

$$p_i=\frac{m_i}{M_i}\frac{RT}{V},$$

两边同除以 p:

$$\frac{p_i}{p}=\frac{m_i}{M_i}\frac{RT}{pV},$$

即

$$\frac{p_i}{p}=\frac{m_i}{M_i}\frac{M}{m},$$

解得

$$p_i=p\cdot\left(\frac{m}{m_i}\right)\cdot\left(\frac{M}{M_i}\right).$$

这一结果可作为普遍公式.

代入数据,则由上式可得在标准状态下空气中氮的分压

$$p_1=1\ \text{atm}\times 76\%\times\frac{28.9\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{28.0\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.78\ \text{atm},$$

氧的分压

$$p_2=1\ \text{atm}\times 23\%\times\frac{28.9\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{32.0\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.21\ \text{atm},$$

氩的分压

$$p_3=1\ \text{atm}-0.78\ \text{atm}-0.21\ \text{atm}=0.01\ \text{atm}.$$

27. 把 20 ℃,1.0 atm,500 cm^3 的氮气压入一容积为 200 cm^3 的容器,容器中原来已充满同温同压的氧气.试求混合气体的压强和各种气体的分压强,假定容器中气体的温度保持不变.

【解】 按玻意耳定律,原压强为 p_0、体积为 V_0 的氮气压入容积为 V 的容器后,其分压强

$$p_1=\frac{p_0V_0}{V}=\frac{1.0\ \text{atm}\times 500\ \text{cm}^3}{200\ \text{cm}^3}=2.5\ \text{atm}.$$

容器中氧气之分压 p_2 仍保持为 1.0 atm,混合气体总压强为

$$p=p_1+p_2=3.5\ \text{atm}.$$

28. 用排水取气法收集某种气体(如图 1-13 所示).气体在温度为 20 ℃,压强为 767.5 mmHg 时的体积为 150 cm^3,已知水在 20 ℃ 时的饱和蒸气压为 17.5 mmHg,试求此气体在 20 ℃ 干燥时的体积.

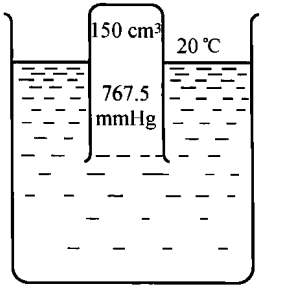


图 1-13

【解】 容器内的气体由某种气体与饱和水蒸气两部分组成，其压强分别是 p_1 与 p_2，其中 $p_2=17.5$ mmHg，总压强 $p_0=p_1+p_2$. 故

$$p_1=p_0-p_2=(767.5-17.5)\ \text{mmHg}=750\ \text{mmHg}.$$

$t=20$ ℃时，气体不含水汽. 若保证该气体压强不变，其体积为 V，则 $p_0V=p_1V_0$.

故

$$V=\frac{p_1V_0}{p_0}=\frac{750\ \text{mmHg}\times150\ \text{cm}^3}{767.5\ \text{mmHg}}=147\ \text{cm}^3.$$

实际操作中，若要保持原有物质的量且得到干燥的该种气体，应将贮气容器的开口离开水面，并及时将容器密封，然后设法除去容器内之水汽.

用理想气体物态方程进行计算是本章习题的重要组成部分，这类题目又可细分成几类：① 同种理想气体，② 理想混合气体，③ 存在液柱的情形. 一般来说，除非特别说明，我们可以将题中的气体看成理想气体. 解题时，可先列出物态方程，根据题意，确定已知参数，求解未知量，如 11—13 题. 对那些与液柱有关的题，可以用玻意耳定律（其实就是理想气体物态方程在温度不变时的规律），要注意大气压强，还需要注意压强的单位. 对于混合理想气体，如 26 题，则需弄清各气体与总气体之间一些量（质量、体积、摩尔数、摩尔质量等）的关系.

29. 通常称范德瓦耳斯方程中 $\frac{a}{V_m^2}$ 一项为内压强. 已知范德瓦耳斯方程中的常量 a，对二氧化碳和氢分别为 3.592 atm · L^2 · mol^{-2} 和 0.244 4 atm · L^2 · mol^{-2}，试计算这两种气体在 $\frac{V_m}{V_{m0}}=1$，0.01 和 0.001 时的内压强，$V_{m0}=22.4$ L · mol^{-1}.

【解】 对 CO_2：

$\frac{V_m}{V_{m0}}=1$ 时，$\frac{a}{V_m^2}=\frac{3.592^2}{(22.4)^2}\text{atm}=7.16\times10^{-3}\text{atm}.$

$\frac{V_m}{V_{m0}}=0.01$ 时，$V_m=0.01V_{m0}$，$\frac{a}{V_m^2}=\frac{3.592^2}{(0.01\times22.4)^2}\text{atm}=71.6\ \text{atm}.$

$\frac{V_m}{V_{m0}}=0.001$ 时，$V_m=0.001V_{m0}$，$\frac{a}{V_m^2}=\frac{3.592^2}{(0.001\times22.4)^2}\text{atm}=7.16\times10^{3}\ \text{atm}.$

对 H_2：

$\frac{V_m}{V_{m0}}=1$ 时，$\frac{a}{V_m^2}=\frac{0.244\ 4}{(22.4)^2}\text{atm}=4.87\times10^{-4}\text{atm}.$

$\frac{V_m}{V_{m0}}=0.01$ 时，$V_m=0.01V_{m0}$，$\frac{a}{V_m^2}=\frac{0.244\ 4}{(0.01\times22.4)^2}\text{atm}=4.87\ \text{atm}.$

$\frac{V_m}{V_{m0}}=0.001$ 时，$V_m=0.001V_{m0}$，$\frac{a}{V_m^2}=\frac{0.244\ 4}{(0.001\times22.4)^2}\text{atm}=487\ \text{atm}.$

30. 1 mol 氧气,压强为 1 000 atm,体积为 0.050 L,其温度是多少?

【解】 由 1 mol 气体的范德瓦耳斯方程

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

可得

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

对于 O_2,$a=1.360\ \text{atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$,$b=0.031\ 83\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$(见教材中表 1-2),代入可得,

$$T=342.1\ \text{K}.$$

31. 试计算压强为 100 atm、密度为 100 g/L 的氧气的温度,已知氧气的范德瓦耳斯常量为 $a=1.360\ \text{atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$,$b=0.031\ 83\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

【解】 1 mol 气体的范德瓦耳斯方程为

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

所以

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

所给氧气的压强 $p=100\ \text{atm}$,摩尔体积 $V_m=\frac{M}{\rho}=\frac{32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{100\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}}=0.32\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

将给定的 a,b 代入得

$$T=398.1\ \text{K}.$$

32. 用范德瓦耳斯方程计算密闭于容器内质量 $m=1.1\ \text{kg}$ 的二氧化碳的压强. 已知容器的容积 $V=20\ \text{L}$,气体的温度 $t=13\ ℃$. 试将计算结果与用理想气体物态方程计算的结果相比较. 已知二氧化碳的范德瓦耳斯常量为 $a=3.592\ \text{atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$,$b=0.042\ 67\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

【解】 所给 CO_2 的摩尔体积为

$$V_m=\frac{V}{m/M}=\frac{20\ \text{L}}{1\ 100\ \text{g}/44\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.8\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

1 mol 气体的范德瓦耳斯方程为

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

故

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$$

$$=25.35\ \text{atm}.$$

若按理想气体计算：

$$pV=\frac{m}{M}RT,$$

故

$$p=\frac{m}{M}\frac{RT}{V}$$

$$=\frac{1\ 100\ \text{g}}{20\ \text{L}\times 44\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 8.2\times 10^{-2}\ \text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 286\ \text{K}$$

$$=29.32\ \text{atm}.$$

用范德瓦耳斯方程来求解实际气体的问题，主要是把公式记住，在运算时，注意 a、b 系数的单位，本章 29—32 题属于此类.

第二章　气体分子动理论的基本概念

基 本 概 念

一、 物质的微观模型

1. 宏观物体都是由大量微粒——分子(或原子)组成的.

2. 一切物体(固体、液体、气体)内的分子都在不停地运动着,这种运动是无规则的,运动的剧烈程度与温度有关,所以又称为热运动.

3. 分子之间有相互作用力.

4. 分子间的作用力使得分子聚集在一起,在空间形成某种规则的分布(叫做有序排列),而分子的无规则运动则破坏这种有序排列,使分子分散开来. 物质之所以表现出三种聚集态(固态、液态、气态),正是这两种相互对立的作用决定的.

二、 理想气体的压强

1. 理想气体微观模型的特点:分子本身的线度远小于分子间的平均距离(分子本身体积可忽略不计);除了碰撞的一瞬间,分子间及分子与容器壁间可以认为没有作用力;分子间及分子与容器壁间的碰撞是弹性的,其动能在碰撞中守恒.

2. 根据理想气体的特点,利用力学模型,并考虑到平衡态下的统计规律(理想气体分子向各方向运动的概率相等,直角坐标系中三个速度分量平方的平均值相等),得到压强公式为

$$p=\frac{2}{3}n\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right)=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon},$$

式中 n 是单位体积中的分子数,m 是一个分子的质量,v 是分子速度,$\bar{\varepsilon}$ 是分子的平均平动动能. 这个公式将宏观量压强 p 与微观量分子的平均平动能 $\bar{\varepsilon}$ 联系起来了. 从宏观上看压强是单位时间内单位面积容器壁上所获得的平均冲量,实际上由于分子对器壁的碰撞是断续的,分子施与器壁的冲量的大小也是涨落不定的,所以压强 p 实际上是一个统计平均量.

三、 温度的微观解释

1. 由理想气体的压强公式和物态方程,可以推导出:

$$\overline{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT,$$

其中 $k=R/N_A=1.38\times10^{-23}\text{J/K}$,叫做玻耳兹曼常量.

该公式揭示出:气体的平均平动动能只与温度有关,与热力学温度成正比.温度越高,表明物体内部的分子运动越剧烈,平均平动动能越大.

2. 分子的方均根速率(大量气体分子速率平方的平均值的平方根):$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}=\sqrt{\frac{3RT}{M}}$.

3. 阿伏伽德罗定律:在相同的温度和压强下,各种气体在相同的体积内所含的分子数相等,即:$p=nkT$.

该公式可由压强公式及温度与平均平动能的关系推导出来.可以计算出,在标准状态下(1 atm,273.15 K),1 m^3任何气体的分子数为$2.686\ 8\times10^{25}\text{m}^{-3}$,该数目叫洛施密特常量.

4. 道尔顿分压定律:混合气体的压强等于组成混合气体的各成分的分压强之和.这个定律也可以由上述几个公式递推得到.

四、 分子力

1. 分子力的定性概念:两个分子比较接近时,他们之间存在着引力,当分子彼此非常接近时,分子力变成斥力.

2. 分子间相互作用的规律很复杂,很难用简单的数学公式来描述,一般是在实验的基础上采用一些简化模型来描述.一种常用的模型是假设分子间的相互作用力具有球对称性(力心点模型),还有更简化的模型为刚球模型、苏则朗模型等.

五、 范德瓦耳斯气体的压强

实际的气体,气体分子本身具有体积,而且分子间的引力在一定有效作用距离内不应该被忽略.当考虑这两个因素时,1 mol 实际气体的压强的公式必须修正为

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2},$$

式中 V_m是 1 mol 气体的体积,a,b 是由气体性质确定的常量.

习题概览

本章习题，一部分是利用气体物态方程计算分子数（密度）及一些状态量，如1—5题；一部分是利用内能公式（有时需要结合物态方程）进行计算，如6—9题；一部分则是计算方均根速率，如10—13题；根据微观运动进行推导计算的题目如14—17题则有助于对理想气体压强、方均根速率的理解；还有一部分题目则是为了帮助理解实际气体模型中必须考虑的因分子本身体积及分子吸引力而要做出的修正，如18—20题.

习题分析与解答

1. 目前可获得的极限真空度为 10^{-13} mmHg 的数量级，问在此真空度下每立方厘米内有多少个空气分子. 设空气的温度为 27 ℃.

【解】 由理想气体物态方程 $p=nkT$，有

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

将 $p=10^{-13}\text{mmHg}=10^{-13}\times1.33\times10^{2}\text{N/m}^{2}$（1 mmHg = 1.33×10^{2} N/m²），$k=1.38\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$T=(273+27)\text{K}=300$ K 代入，得到

$$n=3.21\times10^{9}\text{m}^{-3}=3.21\times10^{3}\text{cm}^{-3}.$$

2. 钠黄光的波长为 5 893 Å，即 5.893×10^{-7} m. 设想一立方体每边长 5.893×10^{-7} m，试问在标准状态下，其中有多少个空气分子.

【解】 标准状态下，气体分子数密度 $n=\frac{p_0}{kT}=2.69\times10^{25}\text{m}^{-3}$. 边长为 L 的立方体中所含的分子总数

$$N=nL^{3}.$$

现知 $L=5.893\times10^{-7}$ m，则

$$\begin{aligned}N&=2.69\times10^{25}\text{m}^{-3}\times(5.893\times10^{-7}\text{m})^{3}\\&=5.50\times10^{6}.\end{aligned}$$

3. 一容积为 11.2 L 的真空系统已被抽到 1.0×10^{-5} mmHg 的真空. 为了提高其真空度，将它放在 300 ℃ 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 1.0×10^{-2} mmHg，问器壁原来吸附了多少个气体分子.

【解】 设容器的容积为 V，烘烤前后气体的压强、温度分别是 p_0，p 及 T_0，T. 利用公式 $p=nkT=\frac{N}{V}kT$，可求出器壁原来吸附的分子数为

$$N=\left(\frac{p}{kT}-\frac{p_0}{kT_0}\right)V,$$

p_0 与 p 相差三个数量级，所以，$\frac{p}{T}>>\frac{p_0}{T_0}$，上式简化成

$$N\approx\frac{p}{kT}V.$$

将已知数据代入，并注意 1 mmHg=1.33×10²Pa，则得：

$$N=1.88\times10^{18}.$$

4. 容积为 2 500 cm^3 的烧瓶内有 1.0×10^{15} 个氧分子，有 4.0×10^{15} 个氮分子和 3.3×10^{-7} g 的氩气. 设混合气体的温度为 150 ℃，求混合气体的压强.

【解】 对混合理想气体有

$$pV=(n_{O_2}+n_{N_2}+n_{Ar})\,kT.$$

$$n_{Ar}=\frac{m_{Ar}}{M_{Ar}}\cdot N_A$$

$$=\frac{3.3\times10^{-7}\,g}{40\ g\cdot mol^{-1}}\times6.02\times10^{23}\,mol^{-1}$$

$$=5.0\times10^{15}.$$

所以

$$p=\frac{(1.0\times10^{15}+4.0\times10^{15}+5.0\times10^{15})\times1.38\times10^{-23}\,J\cdot K^{-1}\times(150+273)\,K}{2\,500\times10^{-6}\,m^3}$$

$$=2.33\times10^{-2}\,Pa.$$

5. 一容器内贮有氧气，其压强为 $p=1.0$ atm，温度为 $t=27$ ℃，求：

(1) 单位体积内的分子数；

(2) 氧气的密度；

(3) 氧分子的质量；

(4) 分子间的平均距离；

(5) 分子的平均平动动能.

【解】 (1) 单位体积内的分子数

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

$$=\frac{1.0\times1.013\times10^5\,Pa}{1.38\times10^{-23}\,J\cdot K^{-1}\times300\,K}$$

$$=2.45\times10^{25}\,m^{-3}.$$

(2) 氧气密度

$$\rho=\frac{pM}{RT}$$

$$=\frac{1.0\ \text{atm}\times 32.0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.082\ \text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}}$$

$$=1.29\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}.$$

(3) 氧分子质量

$$m=\frac{\rho}{n}=\frac{M}{N_A}=\frac{32.0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.02\times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}}=5.3\times 10^{-23}\text{g}.$$

(4) 分子间平均间距

$$L=\sqrt[3]{\frac{1}{n}}=3.47\times 10^{-9}\text{m}.$$

(5) 分子的平均平动动能

$$\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT$$

$$=\frac{3}{2}\times 1.38\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}$$

$$=6.21\times 10^{-21}\text{J}.$$

上面几题,基本上都采用了 $p=nkT$ 这个公式,让读者对分子数密度的具体值有一个感性的认识. 尤其是 5 题,对于了解气体分子的密度、质量等参数值的范围是有用的.

6. 在常温下(例如 27 ℃),气体分子的平均平动动能等于多少 eV? 在多高的温度下,气体分子的平均平动能等于 1 000 eV?

【解】 由于 $1\ \text{eV}=1.6\times 10^{-19}\text{J}$,故 27 ℃下气体分子的平均平动动能为

$$\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT=\frac{3}{2}\times 1.38\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}=6.21\times 10^{-21}\text{J}$$

$$=\frac{6.21\times 10^{-21}}{1.6\times 10^{-19}}\text{eV}=3.88\times 10^{-2}\text{eV}.$$

由 $\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT$ 得气体分子的平均平动动能为 1 000 eV 时,

$$T=\frac{2\bar{\varepsilon}}{3k}$$

$$=\frac{2}{3}\cdot\frac{1\,000\times 1.6\times 10^{-19}\text{J}}{1.38\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}}$$

$$=7.7\times 10^{6}\text{K}.$$

7. 1 mol 氦气,其分子热运动动能的总和为 $3.75\times 10^{3}\text{J}$,求氦气的温度.

【解】 1 mol 气体的平均平动动能为

$$E=\frac{3}{2}RT,$$

则

$$T=\frac{2}{3}\frac{E}{R}=\frac{2\times3.75\times10^{3}\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{3\times8.31\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}=3.01\times10^{2}\,\mathrm{K}.$$

8. 质量为 10 g 的氮气，当压强为 1.0 atm，体积为 7 700 $\mathrm{cm^3}$ 时，其分子的平均平动动能是多少？

【解】 因为 $pV=\frac{m}{M}RT$，即 $T=\frac{pVM}{Rm}$，又 $\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT=\frac{3pMV}{2mN_A}$，代入已知数据，其中压强应以 Pa 为单位，得

$$\bar{\varepsilon}=\frac{3\times1.0\times1.013\times10^{5}\,\mathrm{Pa}\times28\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}\times7\,700\times10^{-6}\,\mathrm{m^3}}{2\times10\ \mathrm{g}\times6.02\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}}$$

$$=5.44\times10^{-21}\,\mathrm{J}.$$

9. 质量为 50.0 g、温度为 18.0 ℃ 的氦气装在容积为 10.0 L 的封闭容器内，容器以 $v=200$ m/s 的速率做匀速直线运动. 若容器突然停止，定向运动的动能全部转化为分子热运动的动能，则平衡后氦气的温度和压强将各增大多少？

【解】 容器中每一个分子将随容器定向运动，其动能为 $\frac{1}{2}mv^2$. 温度为 T_1，则内能为 $\frac{3}{2}kT_1$.

容器停止运动时，动能为 0，温度变为 T_2，即内能为 $\frac{3}{2}kT_2$.

由能量守恒：

$$\frac{1}{2}mv^2+\frac{3}{2}kT_1=\frac{3}{2}kT_2,$$

这里的 m 是一个分子的质量.

$$\Delta T=T_2-T_1=\frac{mv^2}{3k}=\frac{Mv^2}{3R}=6.42\ \mathrm{K}.$$

由 $pV=\nu RT$ 知，V 不变时，

$$\frac{p_1}{T_1}=\frac{p_2}{T_2}=\frac{p_2-p_1}{T_2-T_1}=\frac{\Delta p}{\Delta T},$$

所以，

$$\Delta p=\frac{p_1}{T_1}\Delta T,$$

而

$$\frac{p_1}{T_1}=\frac{\nu R}{V}=\frac{m'}{M}\frac{R}{V}=\frac{50.0\ \mathrm{g}}{4\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}\cdot\frac{8.2\times10^{-2}\,\mathrm{atm\cdot L\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}{10.0\ \mathrm{L}}$$

所以

$$\Delta p=6.58\times10^{-1}\,\mathrm{atm}.$$

一个分子的内能是$\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT$,1 mol 气体内能是$E=\frac{3}{2}RT$,不要弄混.5—9 题都涉及内能,有时需要结合物态方程计算,如 8 题.9 题中,要计算温度和压强的增量 ΔT 与 Δp,计算 ΔT 时,要用到能量守恒,而 Δp 可由物态方程得到.

10. 有六个微粒,试就下列几种情形计算它们的方均根速率:

(1) 六个的速率均为 10 m/s;

(2) 三个的速率为 5 m/s,另三个的为 10 m/s;

(3) 三个静止,另三个的速率为 10 m/s.

【解】 (1) 方均根速率

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{6}v_i^2}{n}}$$

$$=\sqrt{\frac{1}{6}\times10^2\times6}\ \text{m/s}=10\ \text{m/s}.$$

(2) $$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{1}{6}\times(3\times5^2+3\times10^2)}\ \text{m/s}=7.9\ \text{m/s}.$$

(3) $$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{1}{6}\times(3\times0^2+3\times10^2)}\ \text{m/s}=7.1\ \text{m/s}.$$

11. 试计算氢气、氧气和汞蒸气分子的方均根速率,设气体的温度为 300 K.已知氢气、氧气和汞蒸气的相对分子质量分别为 2.02、32.0 和 201.

【解】 三种气体分子的方均根速率分别为

$$\sqrt{\overline{v_{H_2}^2}}=\sqrt{\frac{3RT}{M_{H_2}}}=\sqrt{\frac{3\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}{2.02\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}}=1.9\times10^3\text{m/s}.$$

$$\sqrt{\overline{v_{O_2}^2}}=\sqrt{\frac{3RT}{M_{O_2}}}=\sqrt{\frac{3\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}{32\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}}=4.83\times10^2\text{m/s}.$$

$$\sqrt{\overline{v_{Hg}^2}}=\sqrt{\frac{3RT}{M_{Hg}}}=\sqrt{\frac{3\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}{201\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}}=1.93\times10^2\text{m/s}.$$

12. 气体的温度为 $T=273$ K,压强为 $p=1.00\times10^{-2}$atm,密度为

$$\rho=1.29\times10^{-5}\ \text{g/cm}^3.$$

(1) 求气体分子的方均根速率.

(2) 求气体的相对分子质量,并确定它是什么气体.

【解】 (1) 因为

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

所以,

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}=\sqrt{\frac{3p}{mn}}$$

$$=\sqrt{\frac{3p}{\rho}},$$

代入已知数据,注意将压强换作以 Pa 为单位,得

$$\sqrt{\overline{v^2}}=4.85\times10^2\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}.$$

(2) 由

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3RT}{M}}=4.85\times10^2\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

得到

$$M=28.9\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}.$$

这种气体是空气.

13. 若使氢分子和氧分子的方均根速率等于它们在地球表面上的逃逸速率,各需多高的温度?

若使氢分子和氧分子的方均根速率等于它们在月球表面上的逃逸速率,各需多高的温度?

【解】 地球表面的逃逸速率为

$$\begin{aligned}v_{地}&=\sqrt{2gR_{地}}\\&=\sqrt{2\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}\times6\ 370\times10^3\,\mathrm{m}}\\&=11.2\times10^3\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}\end{aligned}$$

根据$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3RT}{M}}$,得到

$$T=\frac{M\overline{v^2}}{3R}.$$

对 H_2,

$$\begin{aligned}T_1&=\frac{\overline{v^2}M_{H_2}}{3R}\\&=\frac{(11.2\times10^3\,\mathrm{m\cdot s^{-1}})^2\times2.0\times10^{-3}\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{3\times8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\\&=1.01\times10^4\,\mathrm{K}.\end{aligned}$$

对 O_2,

$$T_2=\frac{\overline{v^2}M_{O_2}}{3R}$$

$$=\frac{(11.2\times10^{3}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}})^{2}\times32.0\times10^{-3}\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{3\times8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}$$

$$=1.61\times10^{5}\,\mathrm{K}.$$

月球表面逃逸速率为

$$v_{月}=\sqrt{2g_{月}R_{月}}$$

$$=\sqrt{2\times1.67\,\mathrm{m\cdot s^{-2}}\times1\ 720\times10^{3}\,\mathrm{m}}$$

$$=2.4\times10^{3}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}.$$

用同法,可求出氢气相应的温度:

$$T'_{1}=\frac{(2.4\times10^{3}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}})^{2}\times2.0\times10^{-3}\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{3\times8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}=4.62\times10^{2}\,\mathrm{K}.$$

氧气相应的温度:

$$T'_{2}=\frac{(2.4\times10^{3}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}})^{2}\times32.0\times10^{-3}\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{3\times8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}=7.39\times10^{3}\,\mathrm{K}.$$

10—13 题是关于方均根速率的,直接套用定义式即可,注意两种形式$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}=\sqrt{\frac{3RT}{M}}$的区别. 13 题要用热力学中知识.

14. 一立方容器,每边长 1.0 m,其中贮有标准状态下的氧气,试计算容器一壁每秒受到的氧分子碰撞的次数. 设分子的平均速率和方均根速率的差别可以忽略.

【解】 将容器内的分子按速度分组,设第 i 组分子数密度是 n_{oi}、在垂直于器壁上某面积元 $\mathrm{d}A$ 的速度分量为 v_{ix}. 则容器中分子在 $\mathrm{d}t$ 时间内与 $\mathrm{d}A$ 相碰的次数是

$$\mathrm{d}N=\sum_{i(v_{ix}>0)}n_{oi}v_{ix}\mathrm{d}t\mathrm{d}A$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{i}n_{oi}|v_{ix}|\mathrm{d}t\mathrm{d}A$$

$$=\frac{1}{2}n_{0}\overline{|v_{x}|}\mathrm{d}t\mathrm{d}A,\qquad(2\text{-}1)$$

其中 $n_{0}\overline{|v_{x}|}=\sum_{i}n_{oi}|v_{ix}|$.

若忽略分子的平均速率与方均根速率的差别,则有

$$\overline{|v_{x}|}\approx\sqrt{\overline{v_{x}^{2}}}=\sqrt{\frac{1}{3}\overline{v^{2}}},$$

将此结果代入(2-1)式,得到在单位时间内、对单位面积器壁的碰撞次数是

$$N_{0}=\frac{1}{2}n_{0}\overline{|v_{x}|}\approx\frac{1}{2\sqrt{3}}n_{0}\sqrt{\overline{v^{2}}}=\frac{n_{0}}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{3RT}{M}}.\qquad(2\text{-}2)$$

在标准状态下 $n_0=2.69\times10^{25}\,\mathrm{m^{-3}}$. 所以，每壁（面积为 $S=1.0\ \mathrm{m^2}$）每秒钟受到的碰撞次数是

$$D=N_0S=\frac{n_0}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{3RT}{M}}S$$

$$=\frac{1}{2\sqrt{3}}\times2.69\times10^{25}\,\mathrm{m^{-3}}\times\sqrt{\frac{3\times8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times273\ \mathrm{K}}{32\times10^{-3}\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}}\times1.0\ \mathrm{m^2}$$

$$=3.58\times10^{27}\,\mathrm{s^{-1}}.$$

15. 估算空气分子每秒与 $1.0\ \mathrm{cm^2}$ 墙壁相碰的次数，已知空气的温度为 300 K、压强为 1.0 atm，平均相对分子质量为 29. 设分子的平均速率和方均根速率的差别可以忽略.

【解】 由(2-2)式结果，得到每秒碰撞次数为

$$D=\frac{n}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{3RT}{M}}S,$$

这里 S 为墙壁面积.

由 $p=nkT$ 得 $n=\dfrac{p}{kT}$.

将 $p=1.0\ \mathrm{atm}$，$k=1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$T=300\ \mathrm{K}$，$R=8.31\times10^{-2}\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，$M=28.9\times10^{-3}\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$，$S=1.0\ \mathrm{cm^2}$ 代入，得到

$$D\approx3.59\times10^{23}\,\mathrm{s^{-1}},$$

即每秒相碰 3.59×10^{23} 次.

16. 一密闭容器中贮有水及其饱和蒸汽，水汽的温度为 100 ℃，压强为 1.0 atm. 已知在这种状态下每克水汽所占的体积为 1 670 $\mathrm{cm^3}$，水的汽化热为 2 250 J/g.

(1) 每立方厘米水汽中含有多少个分子？

(2) 每秒有多少个水汽分子碰到水面上（单位面积）？

(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) 每立方厘米水汽中含有的分子数为

$$n=\frac{\rho}{m}=\frac{\rho}{M/N_A},$$

式中 N_A 是阿伏伽德罗常量. 代入数据进行计算：

$$n=\frac{\rho N_A}{M}=\frac{\dfrac{1}{1\ 670}\mathrm{g\cdot cm^{-3}}\times6.02\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}}{18\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}=2.00\times10^{19}\,\mathrm{cm^{-3}};$$

(2) 忽略平均速率与方均根速率之差别,水汽分子在单位时间内对单位面积水面的碰撞次数为

$$\begin{aligned}N_0 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} n \sqrt{\overline{v^2}} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{3}} n \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{3}} \times 2.00\times10^{19}\,\mathrm{cm^{-3}} \times \left(\sqrt{\frac{3\times 8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times 373\ \mathrm{K}}{18\times10^{-3}\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}} \right) \\ &= 4.1\times10^{23}\,\mathrm{cm^{-2}\cdot s^{-1}};\end{aligned}$$

(3) 当蒸汽达饱和时,每秒钟由蒸汽返回水中之分子数等于水中逸出的分子数,即均为 $4.1\times10^{23}\,\mathrm{cm^{-2}\cdot s^{-1}}$;

(4) 一个分子的平均平动动能是

$$\varepsilon_1 = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}\times 1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times 373\ \mathrm{K} = 7.72\times10^{-21}\,\mathrm{J}.$$

水的汽化热 L 是 1 g 水的分子完全逸出水面所需要的能量,则每个水分子逸出水面平均所需能量为

$$\varepsilon_2 = mL = \frac{L}{N_A/M} = \frac{2\ 250\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}}{6.02\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}/18\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}} = 6.73\times10^{-20}\,\mathrm{J}.$$

17. 当液体与其饱和蒸气共存时,汽化率与凝结率相等.设所有碰到液面上的蒸气分子都能凝聚为液体,并假定当把液面上的蒸气迅速抽去时液体的汽化率与存在饱和蒸气时的汽化率相同.已知水银在 0 ℃时的饱和蒸气压为 $185\times10^{-6}\,\mathrm{mmHg}$,汽化热为 80.5 cal/g,问每秒通过每平方厘米液面有多少克水银向真空中汽化.

【解】 由理想气体物态方程可得

$$p = nkT$$

故分子数密度 $n = \frac{p}{kT} = \frac{pN_A}{RT}$.

气体分子在单位时间对单位面积液面碰撞次数为

$$\begin{aligned}N_0 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} n \sqrt{\overline{v^2}} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{pN_A}{RT} \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 3.49\times10^{14}\,\mathrm{m^{-2}\cdot s^{-1}}\end{aligned}$$

由于汽化率与凝结率相等,故每秒单位面积汽化水银质量为

$$\begin{aligned}m' &= mN_0 \\ &= \frac{M}{N_A} N_0\end{aligned}$$

$$=\frac{201\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}}\times3.49\times10^{14}\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$=1.16\times10^{-10}\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$=1.16\times10^{-9}\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}.$$

14 题用了气体分子与容器壁相碰的模型,15—17 题利用了 14 题的结论.

18. 已知对于氧气,范德瓦耳斯方程中的常量 $b=0.031\ 83\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$,设 b 等于 1 mol 氧气分子体积总和的四倍,试计算氧分子的直径.

【解】 设分子直径为 d,则有

$$\frac{b}{4}=N_\text{A}\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3,$$

解得

$$d\approx2.93\times10^{-10}\text{m}.$$

19. 把标准状态下 22.4 L 的氮气不断压缩,它的体积将趋近多少升?设此时氮分子是一个挨着一个紧密排列的,试计算氮分子的直径.此时由分子间引力所产生的内压强约为多大?已知对于氮气,范德瓦耳斯方程中的常量 $a=1.390\ \text{atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$,$b=0.039\ 13\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

【解】 标准状态下 22.4 L 的氮气为 1 mol.不断压缩,其体积将趋近于

$$b\cdot1\ \text{mol}=0.039\ 13\ \text{L}.$$

设氮分子直径为 d,则有

$$\frac{b}{4}=N_\text{A}\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3,$$

可得

$$d=3.14\times10^{-10}\text{m}.$$

分子间引力产生的内压强

$$\Delta p=\frac{a}{v_\text{m}^2}=\frac{1.390\ \text{atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}}{(0.039\ 13\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1})^2}$$

$$=907.8\ \text{atm}.$$

注意:1 mol 实际气体不断压缩时,即 $p\to\infty$ 时,气体分子不可能一个挨一个地排列,因而气体体积不能趋于分子体积之和,而只能趋于 b,当把分子看做球体时,即是“一个挨着一个紧密排列”,球体之间也一定存在空隙,众多球体密堆积之下所占的空间区域大于这些球体本身体积之和.分子密堆积时,不是液体,更不是气体了,不再能用范德瓦耳斯方程描述其状态.

20. 一立方容器的容积为 V,其中贮有 1 mol 气体.设把分子看作直径为 d 的刚体,并设想分子是一个一个地放入容器的,问:

(1) 第一个分子放入容器后,其中心能够自由活动的空间体积是多大?

(2) 第二个分子放入容器后,其中心能够自由活动的空间体积是多大?

(3) 第 N_A 个分子放入容器后,其中心能够自由活动的空间体积是多大?

(4) 平均地讲,每个分子的中心能够自由活动的空间体积是多大?

由此证明,范德瓦耳斯方程中的改正量 b 约等于 1 mol 气体所有分子体积总和的四倍.

【解】 (1) 设容器周长为 L,则 $V=L^3$. 第一个分子放入容器,其中心与容器壁距离不小于 $\frac{d}{2}$,其中心自由活动的空间体积

$$V_1=(L-d)^3.$$

(2) 第二个分子放入后,其中心活动空间是 V_1 减去第一个分子的排开球体积,即

$$V_2=V_1-\frac{4}{3}\pi d^3.$$

(3) 第 N_A 个分子放入后,其中心自由活动空间是

$$V_{N_A}=V_1-(N_A-1)\frac{4}{3}\pi d^3.$$

(4) 平均每个分子中心自由活动的空间为

$$\begin{aligned}\overline{V}&=\frac{1}{N_A}(V_1+V_2+\cdots+V_{N_A})=\frac{1}{N_A}\left[V_1+V_1-\frac{4}{3}\pi d^3+\cdots+V_1-(N_A-1)\frac{4}{3}\pi d^3\right]\\&=\frac{1}{N_A}\left\{N_AV_1-\frac{4}{3}\pi d^3[1+2+\cdots+(N_A-1)]\right\}\\&=V_1-\frac{4}{3}\pi d^3\frac{N_A-1}{2}=V_1-\frac{2}{3}(N_A-1)\pi d^3\end{aligned}$$

考虑到 $L>>d$,$N_A>>1$,则

$$V_1=(L-d)^3\approx L^3,$$

$$\overline{V}\approx L^3-\frac{2}{3}N_A\pi d^3.$$

若容器内有 N_A 个分子(1 mol 气体),由修正量 b 的定义,每个分子自由活动空间是 $\overline{V}=V-b$,与上式比较,有

$$b=\frac{2}{3}N_A\pi d^3=4N_A\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3,$$

即 b 是 1 mol 气体所有分子体积和的 4 倍.

第三章　气体分子热运动速率和能量的统计分布律

基 本 概 念

一、 气体分子的速率分布

1. 速率分布函数

N 为一定量气体的分子总数，在速率区间 $v\sim v+\mathrm{d}v$ 内的分子数为 $\mathrm{d}N$，在确定温度下，分布在速率 v 附近，单位速率间隔内的分子数 $\mathrm{d}N/\mathrm{d}v$ 占总分子数的比率$\dfrac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v}$，叫做气体分子的速率分布函数. 用 $f(v)$ 表示，即

$$f(v)=\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v}.$$

注：在 $v_1\sim v_2$ 之间的分子数占总分子数的比率为

$$\frac{\Delta N}{N}=\int_{v_1}^{v_2}f(v)\,\mathrm{d}v.$$

速率分布函数是归一的，即

$$\int_0^{\infty}f(v)\,\mathrm{d}v=1.$$

2. 麦克斯韦速率分布律

在平衡态下，分布在任意速率区间 $v\sim v+\mathrm{d}v$ 内的分子比率为

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-mv^2/2kT}v^2\,\mathrm{d}v,$$

速率分布函数为

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

式中 m 为每个分子的质量，T 为气体的热力学温度.

3. 三个速率

（1）最概然速率：根据速率分布函数，可以画出 $f(v)$ 随着速率 v 变化的曲线，叫做速率分布曲线. 对应着 $f(v)$ 极大值的速率，称作最概然速率，记为 v_{p}，其

值可由$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}f(v)=0$解得：

$$v_{\mathrm{p}}=\sqrt{\frac{2kT}{m}}=\sqrt{\frac{2RT}{M}}\approx 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}.$$

(2) 平均速率：大量分子的速率的算术平均值，通常用$\bar{v}$表示. 由麦克斯韦速率分布律可以计算出：

$$\bar{v}=\frac{\int_0^\infty vNf(v)\,\mathrm{d}v}{N}=\int_0^\infty vf(v)\,\mathrm{d}v=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\approx 1.59\sqrt{\frac{RT}{M}}.$$

(3) 方均根速率：分子速率平方的平均值的二次根，即

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{\int_0^\infty v^2Nf(v)\,\mathrm{d}v}{N}}=\sqrt{\int_0^\infty v^2f(v)\,\mathrm{d}v}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}=\sqrt{\frac{3RT}{M}}\approx 1.73\sqrt{\frac{RT}{M}}.$$

该式与第二章导出的结果完全一样.

三个速率都与$\sqrt{T}$成正比，方均根速率>平均速率>最概然速率.

4. 麦克斯韦速度分布律

分子运动是有方向的，用$\boldsymbol{v}$表示气体分子的速度矢量，用v_x,v_y,v_z分别表示沿着直角坐标轴三个方向的速度分量，则在平衡态下，速度分量v_x在区间$v_x\sim v_x+\mathrm{d}v_x$内，速度分量$v_y$在区间$v_y\sim v_y+\mathrm{d}v_y$内，速度分量$v_z$在区间$v_z\sim v_z+\mathrm{d}v_z$内的分子占总分子数的比率为

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z,$$

其分布函数为

$$f(v_x,v_y,v_z)=\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT}.$$

由上式可以推出，速度分量v_x在区间$v_x\sim v_x+\mathrm{d}v_x$内，而速度分量$v_y$与速度分量$v_z$不限制(也就是其值可在$-\infty\sim\infty$)的分布函数为

$$f(v_x)=\frac{\mathrm{d}N_{v_x}}{N\mathrm{d}v_x}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}.$$

类似地，速度分量v_y与速度分量v_z的分布函数为

$$f(v_y)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-mv_y^2/2kT},\quad f(v_z)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-mv_z^2/2kT}.$$

应注意上面几个公式中，总的速度分布函数与各分量的速度分布函数之间的区别.

二、 用分子射线实验验证麦克斯韦速度分布律

1. 分子射线

容器外抽成真空，容器有一个小孔，保证少量分子逸出，不会破坏容器内的平衡态，同时能够使逸出的分子不偏离直线.

2. 葛正权试验

将铋分子射线射入一个可绕中心轴转动的空心圆筒，最后测定圆筒中随筒一起转动的弯曲玻璃板上沉积的铋层厚度，计算出速率分布规律.

3. 密勒和库士实验

选用铊或钾蒸气的分子射线，入射在一个刻有螺旋形细槽的圆柱体上，使圆柱体以不同角速度转动，用检测器依次检测对应的粒子电流，从而确定分子按速率分布的情况.

三、 玻耳兹曼分布律　重力场中微粒按高度的分布

1. 玻耳兹曼分布律

当系统在力场中处于平衡态时，其中，坐标介于 $x\sim x+\mathrm{d}x, y\sim y+\mathrm{d}y, z\sim z+\mathrm{d}z$，同时三个速度分量介于 $v_x\sim v_x+\mathrm{d}v_x, v_y\sim v_y+\mathrm{d}v_y, v_z\sim v_z+\mathrm{d}v_z$ 内的分子数为

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

式中 $\varepsilon_k=\frac{1}{2}mv^2$，是分子的平动动能，$\varepsilon_p$ 是分子在力场中的势能，n_0 表示势能 $\varepsilon_p=0$ 处单位体积内具有各种速度的分子总数. 该式称为玻耳兹曼分子按能量分布定律，简称为玻耳兹曼分布律.

注 1：考虑到麦克斯韦分布函数满足归一化条件，对上式积分，则可以得到分布在坐标区间 $x\sim x+\mathrm{d}x, y\sim y+\mathrm{d}y, z\sim z+\mathrm{d}z$ 单位体积内的分子数为

$$n=n_0\mathrm{e}^{-\varepsilon_p/kT},$$

这是玻耳兹曼分布律的另外一种形式. 从该公式可以看出，分子的分布与势能有关，该公式也是分子按势能的分布律.

注 2：玻耳兹曼分布律是普遍规律，对任何物质的微粒（气体、固体和液体的原子与分子，布朗粒子等）在任何保守力场（重力场、电场等）中的运动情形都成立.

2. 重力场中微粒按高度的分布

在重力场中，高度为 z 处分子的重力势能为 $\varepsilon_p=mgz$，代入分子按势能分布律公式得

$$n=n_0\mathrm{e}^{-mgz/kT}$$

如果是理想气体，有 $p=nkT$，代入上式得

$$p=p_0\mathrm{e}^{-mgz/kT}=p_0\mathrm{e}^{-Mgz/RT},$$

式中 $p_0=n_0kT$ 表示在 $z=0$ 处的压强，该公式叫做等温气压公式.

注 1:实际上,地面上大气的温度是随高度变化的,所以用上式计算大气的压强只能近似估算高度相差不大(如山顶或飞行的飞机与地面)的不同高度处的大气压强,得到近似的结果.

注 2:将等温气压公式两边取对数. 可得到:$z=\frac{RT}{Mg}\ln\frac{p_0}{p}$,利用该式,在知道大气压强时可以估算高度.

四、 能量按自由度均分定理

1. 自由度

决定一个物体的位置所需要的独立坐标数.

注 1:质点只能平动,其自由度最大为 3(例如当质点被束缚在一个平面时,则自由度为 2),刚体可以平动和转动,其自由度最大为 6(3 个平动自由度,3 个转动自由度. 当刚体被束缚时,如只能绕定轴转动,则其自由度为 1).

注 2:单原子分子(如 He、Ne、Ar 等)可以看成自由运动的质点,因此其自由度为 3;双原子分子(如 H_2、O_2、N_2、CO 等)中的两个原子用一个键连接,具有平动、转动和振动,其自由度为 6(3 个平动自由度、2 个转动自由度和 1 个振动自由度).

2. 能量按自由度均分定理(能均分定理)

在温度为 T 的平衡态下,物质(包括气体、液体和固体)分子的每一个自由度(包括平动自由度、转动自由度和振动自由度)都具有相同的平均动能,其大小都等于$\frac{1}{2}kT$,如果物质的分子有 t 个平动自由度、r 个转动自由度和 s 个振动自由度,则分子的总的平均动能为$\frac{1}{2}(t+r+s)\,kT$. 考虑到对每一个振动自由度,除了$\frac{1}{2}kT$ 的动能外,还有$\frac{1}{2}kT$ 的势能,因此,物质的分子的总的平均能量为$\frac{1}{2}(t+r+2s)kT$.

注 1:注意上面描述中,两个表达式的区别,$\frac{1}{2}(t+r+s)kT$ 是一个分子总的平均动能,$\frac{1}{2}(t+r+2s)kT$ 是一个分子总的平均能量(包括动能和势能).

注 2:能均分定理是关于分子热运动能量的统计规律,是大量分子统计平均所得到的结果. 对于某一个分子,在某个时刻,其动能完全可能不是$\frac{1}{2}(t+r+s)\cdot kT$,有的分子的能量高于此值,有的低于此值,经过无规则的热运动,分子相互碰撞,高能量的分子会把能量传递给低能量的分子,还有可能从一个自由度传递给

另外一个自由度，最终达到稳定平衡态，能量就按自由度平均分配.

注 3：单原子分子的 $t=3, r=s=0$，根据能均分定理，平均总能量为 $\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT$；双原子分子的 $t=3, r=2, s=1$，所以平均总能量为 $\bar{\varepsilon}=\frac{7}{2}kT$.

3. 气体的内能

对于气体来说，除了上述的分子内部的原子间的振动势能外，由于分子之间还存在着相互作用的保守力，所以分子还具有与这种作用相关的势能. 所有分子的这些形式的势能和动能的总和就是气体的内能. 如果是理想气体，分子之间没有相互作用力，则气体的内能就是分子的动能和分子内原子之间的振动势能的总和，即

$$U=\frac{1}{2}\frac{m}{M}N_{\mathrm{A}}(t+r+2s)kT=\frac{1}{2}\frac{m}{M}(t+r+2s)RT.$$

1 mol 理想气体的内能为

$$u=\frac{1}{2}(t+r+2s)RT.$$

所以当把气体看成是理想气体时，对于单原子分子气体来说，有 $u=\frac{3}{2}RT$. 对于双原子分子气体来说，有 $u=\frac{7}{2}RT$.

4. 理想气体的热容

温度升高（或降低）1 度，物体所吸收（或放出）的热量为物体的热容，用大写字母 C 表示，

$$C=mc,$$

其中 m 为质量，c 为比热容.

注 1：如果物体的物质的量为 1 mol，则摩尔热容为

$$C_{\mathrm{m}}=Mc,$$

M 为物质的摩尔质量.

注 2：体积不变时的热容称为定容热容. 1 mol 理想气体，在体积不变时吸收热量 $\mathrm{d}Q$，温度升高 $\mathrm{d}T$，则其摩尔定容热容为

$$C_{V,\mathrm{m}}=\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}.$$

根据计算，可以得到

$$C_{V,\mathrm{m}}=\frac{1}{2}(t+r+2s)R.$$

因此对于单原子分子气体有

$$C_{V,m}=\frac{3}{2}R\approx 3\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

对于双原子分子气体有

$$C_{V,m}=\frac{7}{2}R\approx 7\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

注 3:实验测量结果表明,对于单原子分子气体,定容热容的实测值与理论值符合得很好,对于双原子分子,则不完全符合.这是由于经典理论的缺陷引起的.根据量子力学,可以得到振动与转动对热容的影响.

注 4:压强不变时的热容称为定压热容,将在第五章讨论.

习题概览

依据定义式来求解方均根速率、最概然速率、平均速率是本章习题的内容之一,如 1—4 题,在后面的一些习题中也要用到这些公式;速度和速率分布函数显然是本章习题的重点,如 5—20 题,其中 11 题和 20 题跟验证麦克斯韦速率分布律的实验有关;重力场中微粒按高度分布是本章另一个重点,如 21—23 题;而能均分定理也是必须掌握的内容,对应的习题有 24—29 题,其中部分题目与速率分布律结合起来了.

习题分析与解答

1. 设有一群粒子按速率分布如下:

粒子数 N_i	2	4	6	8	2
速率 $v_i/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

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

【解】 (1) 粒子总数

$$N=2+4+6+8+2=22.$$

速率为 v_i 时的概率 $P_i=\frac{N_i}{N}$.故

$$v_1=1.00\ \text{m/s}\ \text{时},P_1=\frac{2}{22}=\frac{1}{11};$$

$$v_2=2.00\ \text{m/s}\ \text{时},P_2=\frac{4}{22}=\frac{2}{11};$$

$$v_3=3.00\ \text{m/s}\ \text{时},P_3=\frac{6}{22}=\frac{3}{11};$$

$$v_4=4.00\ \text{m/s}\ \text{时},P_4=\frac{8}{22}=\frac{4}{11};$$

$$v_5=5.00\ \text{m/s}\ \text{时},P_5=\frac{2}{22}=\frac{1}{11}.$$

平均速率

$$\begin{aligned}\bar{v}&=\sum_{i=1}^{5}P_iv_i=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{5}N_iv_i\\&=\left(\frac{1}{11}\times1.00+\frac{2}{11}\times2.00+\frac{3}{11}\times3.00+\frac{4}{11}\times4.00+\frac{1}{11}\times5.00\right)\text{m/s}\\&\approx3.18\ \text{m/s}.\end{aligned}$$

(2) 方均根速率

$$\begin{aligned}\sqrt{\overline{v^2}}&=\sqrt{\sum_{i=1}^{5}P_iv_i^2}=\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{5}N_iv_i^2}\\&=\sqrt{\frac{1}{11}\times1.00^2+\frac{2}{11}\times2.00^2+\frac{3}{11}\times3.00^2+\frac{4}{11}\times4.00^2+\frac{1}{11}\times5.00^2}\ \text{m/s}\\&\approx3.37\ \text{m/s}.\end{aligned}$$

(3) 最概然速率

$$v_p=4.00\ \text{m/s}.$$

本题直接用数学上对平均速率、方均根速率及最概然速率的定义求出,要弄清这三种速率的意义.后面的几题则用书中给出的定义式求解,注意公式中,k 与 m 是对应出现的,R 与 M 是对应出现的,不要记混.

2. 计算 300 K 时,氧分子的最概然速率、平均速率和方均根速率.

【解】

$$\begin{aligned}v_p&=\sqrt{\frac{2RT}{M}}\\&=\left(\frac{2\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}{32\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}\\&=3.95\times10^2\ \text{m/s}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{v}&=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\\&=\left(\frac{8\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}{3.14\times32\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}\\&=4.46\times10^2\ \text{m/s}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sqrt{\overline{v^2}}&=\sqrt{\frac{3RT}{M}}\\&=\left(\frac{3\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}{32\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

$$=4.83\times10^{2}\ \mathrm{m/s}.$$

3. 计算氧分子的最概然速率,设氧气的温度为 100 K,1 000 K 和 10 000 K.

【解】 最概然速率

$$v_{\mathrm{p}}=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

将 $R=8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$,$M=32.0\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$ 以及 $T=100\ \mathrm{K}$,1 000 K,10 000 K 代入得到

$T=100$ K 时,$v_{\mathrm{p}}=2.28\times10^{2}\ \mathrm{m/s}$;

$T=1\ 000$ K 时,$v_{\mathrm{p}}=7.21\times10^{2}\ \mathrm{m/s}$;

$T=10\ 000$ K 时,$v_{\mathrm{p}}=2.28\times10^{3}\ \mathrm{m/s}$.

4. 某种气体分子在温度 T_1 时的方均根速率等于温度 T_2 时的平均速率,求 $\frac{T_2}{T_1}$.

【解】 按照麦克斯韦速率分布律,平均速率

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

方均根速率

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

根据题意

$$\sqrt{\frac{3RT_1}{M}}=\sqrt{\frac{8RT_2}{\pi M}},$$

可得到

$$\frac{T_2}{T_1}=\frac{3\pi}{8}=1.178.$$

5. 求 0 ℃时 1.0 $\mathrm{cm^3}$ 氮气中速率在 500 m/s 到 501 m/s 之间的分子数(在计算中可将 dv 近似地取为 $\Delta v=1\ \mathrm{m/s}$).

【解】 本章一个重点是速率分布函数,其定义是 $f(v)=\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v}$,由此可以求出 $\frac{\mathrm{d}N}{N}=f(v)\mathrm{d}v$,这就是速率在 $v\sim v+\mathrm{d}v$ 区间的分子数比率,本题中,近似地将 dN 取为 Δn,dv 取为 Δv,即可.6、7 两题也是类似处理.

0 ℃、1 atm 下,1.0 $\mathrm{cm^3}$ 中氮气的分子数即洛施密特常量为

$$n=2.69\times10^{19}\ \mathrm{cm^{-3}}.$$

所考虑的速率间隔 $\Delta v=1\ \mathrm{m/s}$,可以认为它足够小,在这速率区间内的分子

数为

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

取 $v=500\ \text{m/s}$，并将各数值代入，计算得到

$$\Delta n = 4.98\times10^{16}\,\text{cm}^{-3}.$$

注：氮气分子的质量 $m=\dfrac{M}{N_A}=\dfrac{28\times10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.02\times10^{23}\,\text{mol}^{-1}}$，也可将 $\dfrac{m}{k}$ 换成 $\dfrac{M}{R}$，则计算较简便.

6. 设氢气的温度为 300 ℃，求速率在 3 000 m/s 到 3 010 m/s 之间的分子数 ΔN_1 与速率在 1 500 m/s 到 1 510 m/s 之间的分子数 ΔN_2 之比.

【解】 气体分子服从麦克斯韦速率分布律：

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

速率在 $v\sim v+\Delta v$ 区间内的分子数

$$\Delta N = \int_v^{v+\Delta v} Nf(v)\,\mathrm{d}v,$$

若速率区间 Δv 不大，以致 $f(v)$ 与 $f(v+\Delta v)$ 的差别可被忽略，则计算 ΔN 时可以不用积分而近似写成：

$$\Delta N \approx Nf(v)\Delta v.$$

本题中所给的两个速率间隔符合使用这一近似的条件，所以有：

$$\Delta N_1 \approx Nf(v_1)\Delta v,$$

$$\Delta N_2 \approx Nf(v_2)\Delta v,$$

其中，$v_1=3\ 000\ \text{m/s}$、$v_2=1\ 500\ \text{m/s}$，$\Delta v=10\ \text{m/s}$. 于是：

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}=\frac{f(v_1)}{f(v_2)}=e^{-m(v_1^2-v_2^2)/2kT}\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^2,$$

式中指数上所含的 $\dfrac{m}{k}$ 可换为 $\dfrac{M}{R}$，因为 $M=mN_A$，$R=N_Ak$. 代入数据，得：

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}=\exp\left[-\frac{2\times10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times(3\,000^2-1\,500^2)\,\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}}{2\times8.31\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times573\ \text{K}}\right]\times\left(\frac{3\,000\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{1\,500\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}\right)^2$$

$$\approx 0.969\,2.$$

7. 试就下列几种情况，求气体分子数占总分子数的比率：

(1) 速率在区间 $v_p\sim1.01v_p$ 内；

(2) 速度分量 v_x 在区间 $v_p\sim1.01v_p$ 内；

(3) 速度分量 v_x，v_y 和 v_z 同时在区间 $v_p\sim1.01v_p$ 内.

【解】 (1) 速率在 $v\sim v+\mathrm{d}v$ 区间的分子数比率为

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2\,\mathrm{d}v$$

考虑到 $v_p=\sqrt{\frac{2kT}{m}}$，并令 $x=\frac{v}{v_p}$，代入上式得到

$$\frac{dN}{N}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}x^2e^{-x^2}dx.$$

当速率在 $v_p\sim1.01v_p$ 内，即 x 在 $1\sim1.01$ 内的分子数比率为

$$\frac{\Delta N}{N}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}e^{-1}\times0.01=0.83\%$$

(2) 速度的 x 分量在区间 $v_x\sim v_x+dv_x$ 内的分子数比率为

$$\frac{dN_{v_x}}{N}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}e^{-mv_x^2/2kT}dv_x.$$

由于 $v_p=\sqrt{\frac{2kT}{m}}$ 令 $x=\frac{v_x}{v_p}$，则上式可写成：

$$\frac{dN_{v_x}}{N}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-x^2}dx.$$

当 v_x 在 $v_p\sim1.01v_p$ 之内时，对应 $x=1$、$\Delta x=0.01$，所以，

$$\frac{\Delta N_{v_x}}{N}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-1}\times0.01=0.21\%.$$

(3) 速度分布函数 $f(v)=f(v_x)\cdot f(v_y)\cdot f(v_z)$. 引入 $x=\frac{v_x}{v_p}$、$y=\frac{v_y}{v_p}$、$z=\frac{v_z}{v_p}$，并仿照(2)中的做法，可得 v_x 在 $v_x\sim v_x+dv_x$、v_y 在 $v_y\sim v_y+dv_y$、v_z 在 $v_z\sim v_z+dv_z$ 之内的分子数比率：

$$\frac{dN'}{N}=\left(\frac{1}{\pi}\right)^{3/2}e^{-(x^2+y^2+z^2)}dxdydz.$$

令 $x=y=z=1$，$\Delta x=\Delta y=\Delta z=0.01$，可得：

$$\frac{\Delta N'}{N}=\left(\frac{1}{\pi}\right)^{3/2}e^{-3}\times1.0\times10^{-6}$$

$$=(8.9\times10^{-7})\%$$

本题中，在计算时，要一些技巧，设 $x=\frac{v}{v_p}$ 代入 $\frac{dN}{N}$ 的公式.

本章中除了速率分布率外，还有速度分布率，注意二者的区别，速度是矢量，有三个方向(直角坐标系下)的分量，对三个速度分量，还有各自的分布率，本题(1)中用到速率分布率，(2)、(3)中则用到速度分布率.

8. 根据麦克斯韦速率分布函数，计算足够多的点，以 $\frac{dN}{dv}$ 为纵坐标，v 为横坐标，作 1 mol 氧气在 100 K 和 400 K 时的分子速率分布曲线.

【解】
$$\frac{dN}{dv}=4\pi N_A\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2}e^{-Mv^2/2RT}v^2,$$
$$=4\pi N_A\left(\frac{1}{\pi v_p^2}\right)^{3/2}e^{-(v/v_p)^2}v^2$$
$$=\frac{4N_A}{\sqrt{\pi}}e^{-(v/v_p)^2}\cdot\frac{1}{v_p}\cdot\left(\frac{v}{v_p}\right)^2.$$

计算 100 K 和 400 K 时氧分子的最概然速率：

100 K 时，$v_{p1}=\left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2}=\left(\frac{2\times8.31\times100}{32\times10^{-3}}\right)^{1/2}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}=228\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

400 K 时，$v_{p2}=\left(\frac{2\times8.31\times400}{32\times10^{-3}}\right)^{1/2}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}=456\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

将绘制 $\frac{dN}{dv}-v$ 曲线所需数据列表如下：

v/v_p		1/4	1/2	3/4	1	5/4	3/2	7/4	2
$(v/v_p)^2$		1/16	1/4	9/16	1	25/16	9/4	49/16	4
$e^{-(v/v_p)^2}$		0.939	0.779	0.570	0.368	0.210	0.105	0.047	0.018
$T=$ 100 K	$v/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	57	114	171	228	285	342	399	456
	$\frac{dN}{dv}\left(\frac{4N_A}{\sqrt{\pi}}\right)^{-1}/(\text{m}^{-1}\cdot\text{s})$	2.57×10^{-4}	8.54×10^{-4}	1.41×10^{-3}	1.61×10^{-3}	1.44×10^{-3}	1.04×10^{-3}	6.31×10^{-4}	3.16×10^{-4}
$T=$ 400 K	$v/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	114	228	342	456	570	684	798	912
	$\frac{dN}{dv}\left(\frac{4N_A}{\sqrt{\pi}}\right)^{-1}/(\text{m}^{-1}\cdot\text{s})$	1.29×10^{-4}	4.27×10^{-4}	7.05×10^{-4}	8.05×10^{-4}	7.20×10^{-4}	5.20×10^{-4}	3.16×10^{-4}	1.58×10^{-4}

如图 3-1，$\frac{dN}{dv}-v$ 曲线的极大值在 $v=v_p$ 处.

9. 根据麦克斯韦速率分布律，求速率倒数的平均值 $\overline{\frac{1}{v}}$.

【解】 利用麦克斯韦速率分布函数及数学上对连续变量（如速度、速度倒数、速度平方）求平均值的方法，可以求出 $\frac{1}{v}$ 的平均值，

$$\overline{\left(\frac{1}{v}\right)}=\frac{\int\frac{1}{v}dN}{\int dN}=\frac{\int\frac{1}{v}Nf(v)\,dv}{N}=\int_0^\infty\frac{1}{v}f(v)\,dv.$$

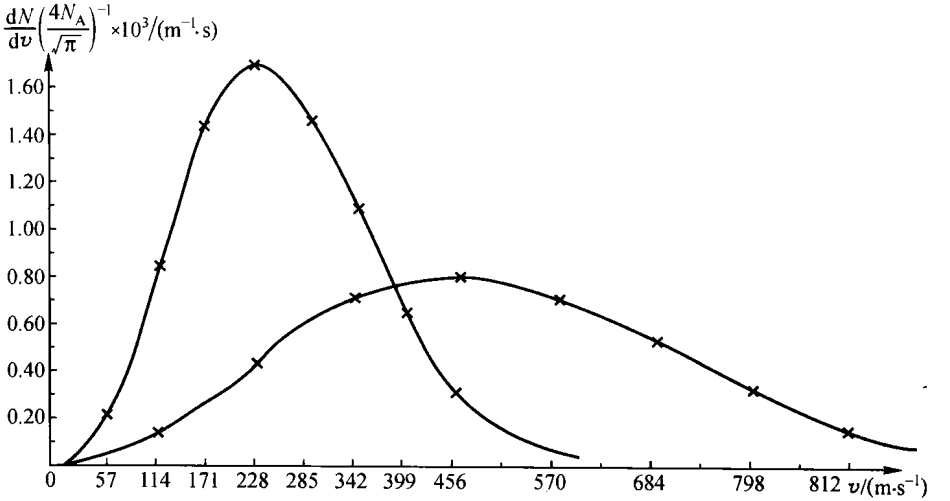


图 3-1

$$=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT}v\,dv$$

$$=\frac{4}{\pi}\frac{1}{\bar{v}},$$

其中 $\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$.

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

(1) 求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逸出?

【解】 (1) 水银蒸气的摩尔质量 $M=201\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. 平均速率

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

$$=\left(\frac{8\times8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times373\ \text{K}}{\pi\times201\times10^{-3}\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$=1.98\times10^2\text{m/s}.$$

(2) 在 Δt 内、水银蒸气分子与器壁上面积为 Δs 的面元的碰撞次数为

$$N=\frac{1}{4}n\bar{v}\Delta t\cdot\Delta s, \tag{3-1}$$

其中

$$n=\frac{p}{kT}. \tag{3-2}$$

现因是薄壁开孔，容器外又抽成真空，所以容器内射中小孔的水银分子全部可以逸出，每小时逸出水银的质量：

$$m'=N\frac{M}{N_A}(N_A\text{为阿伏伽德罗常量}).$$

利用(3-1)、(3-2)式可得：

$$m'=\frac{1}{4}\cdot\frac{pM}{RT}\bar{v}\cdot\Delta t\cdot\Delta s.$$

代入数据(注意要将压强单位换成“Pa”)：

$$m'=\frac{1}{4}\times\frac{(0.28\times1.3\times10^{2}\text{Pa})\times(201\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})}{8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times373\text{ K}}\times(1.98\times10^{2}\text{m}\cdot\text{s}^{-1})\times$$

$$3\,600\text{ s}\times(\pi\times0.10^{2}\times10^{-6}\text{m}^{2})$$

$$=1.32\times10^{-2}\text{g}.$$

11. 如图3-2所示，一容器被一隔板分成两部分，其中气体的压强，分子数密度分别为p_1、n_1；p_2、n_2. 两部分气体的温度相同，都等于T，摩尔质量也相同，均为M. 试证明：如隔板上有一面积为A的小孔，则每秒通过小孔的气体质量为

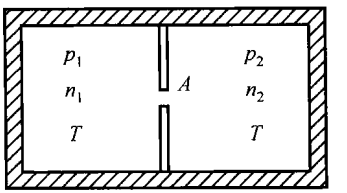


图3-2

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

【解】 假设凡射中小孔的分子均可通过.

每秒由左方射中A而进入右方的气体质量为

$$m'_1=\frac{1}{4}n_1\bar{v}A\frac{M}{N_A}\ (N_A\text{是阿伏伽德罗常量}).$$

每秒由右方射中A而进入左方的气体质量为

$$m'_2=\frac{1}{4}n_2\bar{v}A\frac{M}{N_A}.$$

所以，每秒净由左方流入右方的气体质量为

$$m'=m'_1-m'_2=\frac{1}{4}\bar{v}A\frac{M}{N_A}(n_1-n_2).$$

利用$n=\frac{p}{kT}$，$\bar{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$，$N_Ak=R$，可将上式化为

$$m'=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\cdot A\cdot\frac{M}{RT}(p_1-p_2)$$

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

以上的题都是关于泻流的题目,利用分子与器壁碰撞次数的公式和物态方程、平均速率公式,即可得到结果.

12. 有 N 个粒子,其速率分布函数为

$$f(v)=\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v}=C(v_0>v>0),$$

$$f(v)=0(v>v_0),$$

(1) 作速率分布曲线.

(2) 由 N 和 v_0 求常数 C.

(3) 求粒子的平均速率.

【解】 (1) 由

$$f(v)=\begin{cases}C & (v_0>v>0),\\ 0 & (v>v_0),\end{cases}$$

作出曲线如图 3-3 所示.

(2) 由归一化条件:

$$\int_0^{\infty}f(v)\,\mathrm{d}v=1$$

得

$$\int_0^{v_0}C\mathrm{d}v+0=1,$$

解得

$$C=\frac{1}{v_0}.$$

(3) 粒子的平均速率

$$\bar{v}=\int_0^{\infty}vf(v)\,\mathrm{d}v$$

$$=\int_0^{v_0}Cv\mathrm{d}v$$

$$=\frac{1}{2}Cv_0^2=\frac{1}{2}v_0.$$

13. N 个假想的气体分子,其速率分布如图 3-4 所示(当 $v>2v_0$ 时,粒子数为零).

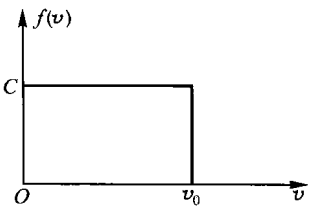


图 3-3

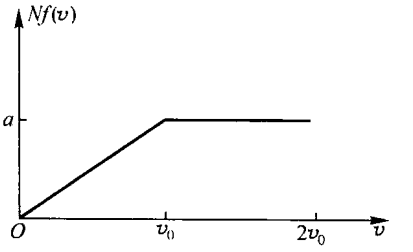


图 3-4

(1) 由 N 和 v_0 求 a.

(2) 求速率在 $1.5v_0$ 到 $2.0v_0$ 之间的分子数.

(3) 求分子的平均速率.

【解】 (1) 由图 3-4 可知:

$$Nf(v)=\begin{cases}\dfrac{a}{v_0}v, & 0<v<v_0;\\ a, & v_0\leqslant v\leqslant 2v_0;\\ 0, & v>2v_0.\end{cases}$$

这 N 个假想的粒子虽然不遵从麦克斯韦速率分布律,但根据速率分布函数 $f(v)$ 的物理意义,它必须满足归一化条件:

$$\int_0^{+\infty} f(v)\,\mathrm{d}v=1.$$

所以,

$$\int_0^{v_0}\frac{a}{v_0 N}v\mathrm{d}v+\int_{v_0}^{2v_0}\frac{a}{N}\mathrm{d}v=1,$$

由此式得出

$$a=\frac{2N}{3v_0}.$$

(2) 根据速率分布函数的定义:

$$f(v)=\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v},$$

而定义在 $v_0\leqslant v\leqslant 2v_0$ 区间内的分布函数 $f(v)=a/N$,所以,速率在 $1.5v_0$ 到 $2.0v_0$ 之间的粒子数

$$\Delta N=\int_{1.5v_0}^{2.0v_0}Nf(v)\,\mathrm{d}v=\int_{1.5v_0}^{2.0v_0}N\cdot\frac{a}{N}\mathrm{d}v=\frac{a}{2}v_0=\frac{N}{3}.$$

(3) 分子的平均速率

$$\bar{v}=\int_0^{2v_0}vf(v)\,\mathrm{d}v$$

$$= \int_0^{v_0} \frac{av^2}{Nv_0}\mathrm{d}v + \int_{v_0}^{2v_0} \frac{av}{N}\mathrm{d}v$$

$$= \frac{11}{6}v_0^2\frac{a}{N} = \frac{11}{9}v_0.$$

14. 证明:麦克斯韦速率分布函数可以写作

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}x} = F(x^2),$$

其中 $x = \frac{v}{v_p}$, $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$, $F(x^2) = \frac{4N}{\sqrt{\pi}}x^2\mathrm{e}^{-x^2}$.

【解】 已知麦克斯韦速率分布律为

$$\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v} = f(v)$$

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

令 $x = \frac{v}{v_p}$,则

$$\mathrm{d}x = v_p^{-1}\mathrm{d}v, \tag{3-4}$$

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}x^2\mathrm{e}^{-x^2}v_p^{-1}$$

$$= F(x^2)v_p^{-1}. \tag{3-5}$$

由(3-4)式,可将(3-3)式左边写成

$$\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}x}v_p^{-1},$$

再利用(3-5)式改写(3-3)式右边,可得

$$\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}x} = F(x^2),$$

所以,以 x 为变量时,可以把速率分布函数写作 $F(x^2)$.

*15. 设气体分子的总数为 N,试证明速度的 x 分量大于某一给定值 v_x 的分子数为

$$\Delta N_{v_x\sim\infty} = \frac{N}{2}[1-\mathrm{erf}(x)].$$

(提示:速度的 x 分量在 0 到 ∞ 之间的分子数为 $\frac{N}{2}$.)

【解】 已知速度分量 v_x 的分布函数为:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT},$$

速度的 x 分量在 $0\sim v_x(v_x>0)$ 区间内的分子数为

$$\Delta N_{0\sim v_x}=\int_0^{v_x} Nf(v_x)\,\mathrm{d}v_x,$$

令 $x=\dfrac{v_x}{v_p}$，经积分变数代换，可得

$$\Delta N_{0\sim v_x}=\frac{N}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{N}{2}\mathrm{erf}(x).$$

而速度的 x 分量在 $0\sim+\infty$ 之间的分子数为 $\dfrac{N}{2}$，所以，

$$\Delta N_{v_x\sim+\infty}=\frac{N}{2}-\Delta N_{0\sim v_x}$$

$$=\frac{N}{2}[1-\mathrm{erf}(x)].$$

*16. 设气体分子的总数为 N，试证明速率在 0 到任一给定值 v 之间的分子数为

$$\Delta N_{0\sim v}=N\left[\mathrm{erf}(x)-\frac{2}{\sqrt{\pi}}x\mathrm{e}^{-x^2}\right],$$

其中 $x=\dfrac{v}{v_p}$，v_p 为最概然速率.

[提示：$\mathrm{d}(x\mathrm{e}^{-x^2})=\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x-2x^2\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x$.]

【解】 令 $x=\dfrac{v}{v_p}$，由本章第 7 题知麦克斯韦速率分布律可以写作：

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}x^2\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x,$$

式中 $x=\dfrac{v}{v_p}$. 所以，

$$\mathrm{d}N_{0\sim v}=\int_0^x\frac{4N}{\sqrt{\pi}}x^2\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x$$

由提示 $x^2\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x=\dfrac{1}{2}[\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x-\mathrm{d}(x\mathrm{e}^{-x^2})]$，代入后有

$$\mathrm{d}N_{0\sim v}=\frac{4N}{\sqrt{\pi}}\left(-\frac{x}{2}\mathrm{e}^{-x^2}+\frac{1}{2}\int_0^x\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x\right).$$

而误差函数

$$\mathrm{erf}(x)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x,$$

所以，

$$\Delta N_{0\sim v}=N\left[\operatorname{erf}(x)-\frac{2}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2}\right].$$

在实际问题中,有时需要计算形式为 $\int_0^x x^n e^{-\lambda x^2}dx$ 的定积分. 由于积分上限为有限值,有时不易求出原函数,这时可将积分做适当变换,如能化成 $\int_0^x e^{-x^2}dx$ 的形式,则可利用误差函数表做数值计算算出这个积分.

*17. 求速度分量 v_x 大于 $2v_p$ 的分子数占总分子数的比率.

【解】 由本章第 15 题知,$v_x>2v_p$ 的分子数为

$$\Delta N_{2v_p\sim\infty}=\frac{N}{2}[1-\operatorname{erf}(x)],$$

其中 $x=\frac{v_x}{v_p}=2$. 则速度分量 v_x 大于 $2v_p$ 的分子数占总分子数的比率为

$$\frac{\Delta N_{2v_p\sim\infty}}{N}=\frac{1}{2}[1-\operatorname{erf}(x)],$$

$$=\frac{1}{2}[1-\operatorname{erf}(2)]$$

$$=\frac{1}{2}(1-0.995\ 3)=0.002\ 35=0.235\%.$$

*18. 设气体分子的总数为 N,求速率大于某一给定值 v 的分子数. 设(1) $v=v_p$;(2) $v=2v_p$,具体算出结果来.

【解】 利用 15 题结论,速率大于某值 v 的分子数为

$$\Delta N_v=\frac{N}{2}[1-\operatorname{erf}(x)],$$

式中 $x=\frac{v}{v_p}$.

(1) $v=v_p$ 时,$x=1$. 故

$$\Delta N_{v_p}=\frac{N}{2}[1-\operatorname{erf}(1)]$$

$$=\frac{N}{2}(1-0.842\ 7)=0.078\ 65N.$$

(2) $v=2v_p$ 时,$x=2$. 故

$$\Delta N_{2v_p}=\frac{N}{2}[1-\operatorname{erf}(2)]$$

$$=\frac{N}{2}(1-0.995\ 3)=0.002\ 35N.$$

*19. 求速率大于任一给定值 v 的气体分子每秒与单位面积器壁的碰撞次

数.

【解】 设单位体积中各种速度的分子总数为 n,取 dA 为器壁上垂直于 x 轴的一个小面积元.速度界于 $v_x \sim v_x+dv_x$、$v_y \sim v_y+dv_y$、$v_z \sim v_z+dv_z$ 之间的分子在 dt 时间内与 dA 相碰撞的次数为

$$nf(v_x,v_y,v_z)\,dv_x dv_y dv_z dt.$$

实际上,所有 $v_x>0$ 的分子都可能与 dA 相碰,而对 v_y、v_z 的值没有限制.

如图 3-5,在速度空间中,$v_x>0$,v_y、v_z 为任意值的速度矢量所对应的方位角 θ 的取值范围为 $0 \sim \pi$、φ 的取值范围为 $-\frac{\pi}{2} \sim \frac{\pi}{2}$.

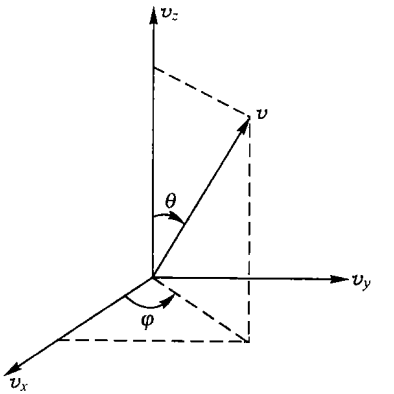


图 3-5

又

$$v_x = v\sin\theta\cos\varphi.$$

$dv_x dv_y dv_z$ 可换作球极坐标下的小体元

$$v^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\,dv.$$

所以,速率界于 $v \sim v+dv$ 区间、在 dt 时间内能与 dA 相碰的分子数为

$$\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta nf(v_x,v_y,v_z)\,v_x v^2\sin\theta\,dv dt dA$$

$$= \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta nf(v_x,v_y,v_z)\,v^3\sin^2\theta\cos\varphi\,dv dt dA.$$

$$= \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta n \cdot \frac{1}{4\pi} f(v) \cdot v\sin^2\theta\cos\varphi\,dv dt dA$$

$$= \frac{n}{4} f(v)\,v dv dt dA.$$

因此,速率大于某一给定值 v_0 的气体分子每秒与单位面积器壁的碰撞次数为

$$n' = \int_{v_0}^{\infty} \frac{n}{4} f(v)\,v dv$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{n}{4} f(v)\,v dv - \int_0^{v_0} \frac{n}{4} f(v)\,v dv.$$

令 $x = \frac{v}{v_p}$,$x_0 = \frac{v_0}{v_p}$,其中 v_p 为最概然速率.可将上式右边第二项化为

$$\frac{n}{\sqrt{\pi}}v_p\int_0^{x_0}x^3e^{-x^2}dx$$

$$=\frac{n}{2\sqrt{\pi}}v_p[1-e^{-x_0^2}(1+x_0^2)],$$

则

$$n'=\frac{n}{4}\bar{v}-\frac{n}{2\sqrt{\pi}}v_p\left[1-e^{-\left(\frac{v_0}{v_p}\right)^2}\cdot\left(1+\frac{v_0^2}{v_p^2}\right)\right].$$

20. 在教材图3-6所示的实验装置中,设铋蒸气的温度为 $T=827$ K,转筒的直径为 $D=10$ cm,转速为 $\omega=200\pi$ rad/s,试求铋原子 Bi 和分子铋 Bi_2 的沉积点 P' 到 P 点(正对着狭缝 S_3)的距离 s. 设 Bi 原子和 Bi_2 分子都以平均速率运动.

【解】 铋原子或分子由狭缝到达 P' 处所需要的时间为

$$t=\frac{D}{v}, \tag{3-6}$$

在这段时间中,转筒转过的角度是 $\theta=\omega t$,相应的弧长

$$s=\frac{D}{2}\theta=\frac{1}{2}D\omega t, \tag{3-7}$$

将(3-6)式代入(3-7)式,消去 t 得

$$s=\frac{D^2\omega}{2v}.$$

按照题设条件,以铋原子或铋分子的平均速率分别作它们的运动速率. 射线中原子或分子的平均速率为(具体求解过程见附注):

$$\bar{v}_B=\sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}},$$

所以,对铋原子($M_1=209$ g·mol^{-1}),有:

$$s_1=\frac{D^2\omega}{2}\sqrt{\frac{8M_1}{9\pi RT}},$$

将 $D=10$ cm,$\omega=200\pi$ rad/s,$M_1=209$ g·mol^{-1},$R=8.31$ J·mol^{-1}·K^{-1},$T=827$ K 代入,计算后得到

$$s_1=0.922\text{ cm}.$$

对铋分子($M_2=418$ g·mol^{-1}),有

$$s_2=1.30\text{ cm}.$$

附注:由 19 题知:蒸气源中速率界于 $v\sim v+dv$、在 dt 时间内能与狭缝相碰的分子数为:

$$dn=\frac{n}{4}f(v)vdvdtdA,$$

其中 $f(v)$ 是麦克斯韦速率分布函数.

上面的 dn 也就是在 dt 时间内、从蒸气源狭缝逸出的分子射线中速率界于 $v\sim v+dv$ 的分子数，而在 dt 时间内从狭缝逸出的分子总数是

$$n'=\frac{1}{4}n\bar{v}dtdA,$$

其中 $\bar{v}$ 是蒸气源中蒸气分子的平均速率，所以，分子射线中，分子速率分布函数

$$f_B(v)=\frac{dn}{n'dv}=\sqrt{\frac{\pi m}{8kT}}f(v)v$$

$$=\frac{m^2}{2(kT)^2}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^3.$$

该分布函数也是满足归一化条件的，所以平均速率为

$$\bar{v}_B=\int_0^{+\infty}vf_B(v)dv$$

$$=\frac{m^2}{2(kT)^2}\cdot\int_0^{+\infty}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^4\cdot dv$$

$$=\sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}.$$

21. 飞机的起飞前机舱中的压强计指示为 1.0 atm，温度为 27 ℃；起飞后，压强计指示为 0.80 atm，温度仍为 27 ℃，试计算飞机距地面的高度.

【解】 温度不变时，大气压强随高度的变化满足等温气压公式，本题及 22、23 题都是用该公式求解.

取 z 轴垂直向上，并设地面处 $z=0$，按等温气压公式，有

$$p=p_0e^{-Mgz/RT},$$

$$z=\frac{RT}{Mg}\ln\frac{p_0}{p}$$

$$=\frac{8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}{28.97\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}}\times\ln\frac{1.0\ \text{atm}}{0.80\ \text{atm}}$$

$$=1.96\times10^3\ \text{m}.$$

即飞机距地面的高度是 1.96 km.

22. 上升到什么高度处大气压强减为地面的 75%？设空气的温度为 0 ℃.

【解】 取 z 轴垂直向上，地面处 $z=0$，由等温气压公式可推出(见 21 题).

$$z=\frac{RT}{Mg}\ln\frac{p_0}{p}$$

现令 $p/p_0=75\%$，于是：

$$z=\frac{8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times273\ \text{K}}{28.97\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}}\ln\frac{1}{0.75}$$

$$=2.3\times10^3\ \text{m}.$$

即上升到2.3 km处,大气压强减为地面的75%.

23. 设地球大气是等温的,温度为 $t=5.0\ ℃$,海平面上的气压为 $p_0=750\ \text{mmHg}$,今测得某山顶的气压 $p=590\ \text{mmHg}$,求山高. 已知空气的平均相对分子质量为28.97.

【解】 取 z 轴垂直向上,地面处 $z=0$,由等温气压公式,可推出:

$$\begin{aligned} z &= \frac{RT}{Mg}\ln\frac{p_0}{p} \\ &= \frac{8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(5.0+273)\ \text{K}}{28.97\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}}\times\ln\frac{750\ \text{mmHg}}{590\ \text{mmHg}} \\ &= 1.95\times10^{3}\ \text{m}. \end{aligned}$$

即山的高度为1.95 km.

24. 根据麦克斯韦速率分布律,求气体分子速度分量 v_x 的平方平均值,并由此推出气体分子每一个平动自由度所具有的平动能.

【解】 已知速度分量 v_x 的分布函数

$$f(v_x)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}e^{-mv_x^2/2kT},$$

$$\begin{aligned} \overline{v_x^2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2\cdot f(v_x)\,\mathrm{d}v_x \\ &= 2\int_0^{\infty}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}v_x^2e^{-mv_x^2/2kT}\mathrm{d}v_x \\ &= \frac{kT}{m}. \end{aligned}$$

每一自由度的平动动能则是:

$$\frac{1}{2}m\,\overline{v_x^2}=\frac{kT}{2}.$$

实际上,能量按自由度均分定理正是应用麦克斯韦-玻尔兹曼分布律来推求分子平均能量的结果.

25. 令 $\varepsilon=\frac{1}{2}mv^2$ 表示气体分子的平动能. 试根据麦克斯韦速率分布律证明,平动能在区间 $\varepsilon\sim\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 内分子数占总分子数的比率为

$$f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon=\frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\varepsilon^{1/2}e^{\varepsilon/kT}\mathrm{d}\varepsilon.$$

根据上式求分子平动能 ε 的最概然值.

【解】 本题是在平动动能的分布率的基础上求解最概然平动动能,可参照最概然速率的求解方法.

由 $\varepsilon=\frac{1}{2}mv^2$,得

$$dv=\frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}.$$

平动能在 $\varepsilon\sim\varepsilon+d\varepsilon$ 内的分子其速率对应在 $v\sim v+dv$ 内(注意,若各能量区间等间隔,则对应各速率区间不等间隔),所以,

$$\begin{aligned}f(\varepsilon)d\varepsilon&=f(v)dv\\&=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-mv^2/2kT}v^2dv\\&=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\varepsilon/kT}\cdot\frac{2\varepsilon}{m}\cdot\frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}\\&=\frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon,\end{aligned}$$

得证.

根据上式求平动能的最概然值:

令$\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}=0$,解得最概然平动能为

$$\varepsilon_p=\frac{kT}{2}.$$

平均平动能:

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}&=\int_0^{+\infty}\varepsilon f(\varepsilon)d\varepsilon\\&=\frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\int_0^{+\infty}\varepsilon^{3/2}e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon\\&=\frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\cdot\frac{3}{4}\sqrt{\pi k^5T^5}\\&=\frac{3}{2}kT.\end{aligned}$$

26. 温度为 27 ℃时,1 mol 氧气具有多少平动动能?多少转动动能?

【解】 室温下氧分子的平动自由度数 $t=3$,转动自由度数 $r=2$. 根据能均分定理,1 mol 氧气的平动动能为

$$\begin{aligned}u_t&=\frac{3}{2}RT\\&=\frac{3}{2}\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}\\&=3.74\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

转动能

$$\begin{aligned}u_r&=RT\\&=8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}\end{aligned}$$

$$=2.49\times10^{3}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}.$$

27. 在室温 300 K 下,1 mol 氢和 1 mol 氮的内能各是多少?1 g 氢和 1 g 氮的内能各是多少?

【解】 在室温下,对氢和氮应不计振动能,它们的平动与转动自由度数之和都各自是 5,所以,1 mol 氢气或氮气的内能

$$u=\frac{5}{2}RT$$

$$=\frac{5}{2}\times8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times300\ \mathrm{K}$$

$$=6.23\times10^{3}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}.$$

而 1 g 氢气的内能

$$u_1'=\frac{u}{M_1}=\frac{6.23\times10^{3}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{2\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}=3.12\times10^{3}\ \mathrm{J\cdot g^{-1}},$$

1 g 氮气的内能

$$u_2'=\frac{v}{M_2}=\frac{6.23\times10^{3}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{28\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}=2.2\times10^{2}\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}.$$

要弄清平均动能、转动动能、振动动能的区别,计算中注意是 1 mol 的分子还是 1 个分子还是 1 g 分子.

28. 求常温下质量为 $m_1=3.00$ g 的水蒸气与 $m_2=3.00$ g 的氢气的混合气体的比定容热容.

【解】 设水蒸气与氢气的比定容热容分别是 c_{V_1}、c_{V_2}. 则混合气体的比定容热容为:

$$c_V=\frac{c_{V_1}m_1+c_{V_2}m_2}{m_1+m_2}.$$

而常温下水及氢的摩尔定容热容分别是 $3R$ 及 $\frac{5}{2}R$,所以,

$$c_{V_1}=\frac{3R}{M_1},\quad c_{V_2}=\frac{5R}{2M_2},$$

其中 M_1、M_2 分别是水及氢的摩尔质量. 于是

$$c_V=\frac{3R\dfrac{m_1}{M_1}+\dfrac{5Rm_2}{2M_2}}{m_1+m_2}$$

$$=\frac{8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times\left(\dfrac{3\times3.00\ \mathrm{g}}{18.0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}+\dfrac{5\times3.00\ \mathrm{g}}{2\times2.02\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}\right)}{3.00\ \mathrm{g}+3.00\ \mathrm{g}}$$

$$=5.83\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}.$$

29. 气体分子的质量可以由比定容热容算出来，试推导由比定容热容计算分子质量的公式. 设氩的比定容热容 $c_V=75\ \text{cal}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，求氩原子的质量和氩的相对原子质量.

【解】 令 $C_{V,\text{m}}$ 表示气体的摩尔定容热容，m 表示氩原子的质量，有：

$$C_{V,\text{m}}=c_V M=c_V m N_\text{A},$$

式中 N_A 是阿伏伽德罗常量. 由此可得：

$$m=\frac{C_{V,\text{m}}}{c_V N_\text{A}}$$

$$=\frac{1}{2}(t+r+2s)\,k\cdot\frac{1}{c_V},$$

其中 t、r、s 分别是平动、转动、振动自由度数.

对氩原子而言，$r=s=0$，$t=3$，所以，

$$m=\frac{3}{2}\cdot\frac{k}{c_V}=\frac{3}{2}\times1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times\frac{1}{75\times4.18\ \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}=6.6\times10^{-23}\ \text{g}.$$

注意，这里要把 c_V 单位中的 cal 换成 J.

氩的摩尔质量

$$M=\frac{C_{V,\text{m}}}{c_V}=\frac{3}{2}\frac{R}{c_V}=\frac{3}{2}\times\frac{8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{75\times4.18\ \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}=39.76\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

所以氩的相对原子质量是 39.76.

30. 某种气体的分子由四个原子组成，它们分别处在正四面体的四个顶点.

(1) 求这种分子的平动、转动和振动自由度数.

(2) 根据能均分定理求这种气体的摩尔定容热容.

【解】 (1) 平动自由度数 $=3$，

转动自由度数 $=3$，

振动自由度数 $=6$.

(2) 摩尔定容热容

$$C_{V,\text{m}}=\frac{1}{2}(3+3+2\times6)\,R$$

$$=9R=74.8\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

第四章　气体内的输运过程

基 本 概 念

一、 气体分子的平均自由程

1. 分子间的碰撞：将分子看成具有一定体积的刚性球，其直径为分子的有效直径 d；分子间不断碰撞，把 $\sigma=\pi d^2$ 叫作碰撞截面；每个分子在单位时间内平均与其他分子相碰的次数叫做碰撞频率，用 Z 表示；分子在相继两次碰撞之间所通过的路程称为自由程，其平均值为平均自由程，用 λ 表示；Z，λ 和平均速率 $\bar{v}$ 三者之间的关系为

$$\lambda=\frac{\bar{v}}{Z}.$$

2. 平均相对速率：每两个分子之间的相对速率是不同的，从统计角度来看，定义一个相对速率的平均值为平均相对速率 $\bar{u}$，当分子服从麦克斯韦速率分布律时，平均相对速率与分子的平均速率满足

$$\bar{u}=\sqrt{2}\bar{v}.$$

3. 平均自由程 λ 与分子数密度 n，分子有效直径 d，温度 T 和压强 p 的关系为

$$\lambda=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}=\frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p}=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}.$$

4. 分子在任意两次连续碰撞中所通过的自由程有长有短，在全部分子中，自由程介于一给定长度区间的分子有多少，即分子按自由程的分布. 设总分子个数为 N_0，只考虑一维情况，则从 $x=0$ 开始碰撞，通过路程 x 后，剩下的分子数为 $N=N_0 e^{-x/\lambda}$，在接着的 dx 路程内，又减少的分子数量为 $-dN=\frac{1}{\lambda}N_0 e^{-x/\lambda}dx$. N 就是自由程大于 x 的分子数，dN 就是自由程介于区间 $x\sim x+dx$ 内的分子数.

二、 输运过程的宏观规律

1. 黏性现象：当气体作层流运动且各层流速不同时，通过任一平行于流速的截面两侧，相邻两部分气体将沿平行于截面的方向互相施作用力（称为黏性

力 F),使得流动慢的气层加速,流动快的气层减速. 这就是气体的黏性现象. 可以用牛顿黏性定律来定量描述黏性力 F:

$$F=\eta\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S.$$

其中 η 为气体的黏性系数,与气体的性质和状态有关,其单位为 $\mathrm{N\cdot S/m^2}$. $\mathrm{d}S$ 为位置 z_0 处的截面大小,$\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}$ 为在位置 z_0 处的速度梯度.

从效果上看,黏性力的作用是改变了被截面 $\mathrm{d}S$ 所分开的两部分气体的动量,一方的动量增加,另一方的则减少,在一段时间 $\mathrm{d}t$ 内,动量的输送量为

$$\mathrm{d}K=-\eta\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t.$$

2. 热传导现象:当气体内各处温度不均匀时,热量将从温度高的地方传递到温度低的地方. 在 $\mathrm{d}t$ 时间内,通过 z_0 处一截面 $\mathrm{d}S$ 沿着 z 轴正方向传递的热量为

$$\mathrm{d}Q=-\kappa\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t,$$

其中 κ 是气体的导热系数,单位为 $\mathrm{W/m\cdot K}$. $\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}$ 为 z_0 处(其截面为 $\mathrm{d}S$)的温度梯度. 该公式叫做傅里叶定律.

3. 扩散现象:当某种气体的密度不均匀时,则这种气体分子将从密度大的地方移向密度小的地方. 如果只有一种气体的扩散,叫做自扩散,如果有两种或多种气体由于扩散而互相渗透并混合,则叫互扩散. 本章只讨论只有一种气体,且温度和压强处于均匀的情况下的单纯扩散过程. 设气体密度随着 z 轴变化,在 z_0 处的密度梯度为 $\left(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}$,在 $\mathrm{d}t$ 时间内,通过一个截面 $\mathrm{d}S$ 沿着 z 轴正方向迁移的气体质量为

$$\mathrm{d}m_g=-D\left(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t,$$

其中 D 是气体的扩散系数,单位为 $\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$. 该公式叫做斐克定律.

三、 输运过程的微观解释

设想气体中有一垂直于 z 轴的截面 $\mathrm{d}S$ 将气体分成 A,B 两部分,在分子的无规则热运动中,A,B 两部分的分子可穿过 $\mathrm{d}S$ 而不断交换,依照简化模型可计算出 $\mathrm{d}t$ 时间内通过 $\mathrm{d}S$ 面 A,B 两部分交换的分子数目. 另外,运动中的每一分子都具有质量、热运动的动能,并且当气体有宏观定向流动时,还具有相应的定向运动之动量. 可以简单假设:由任一分子在运动过程中与某一气层中的其他分子

只需发生一次碰撞，就会由原来的热运动能量和定向动量而获得与受碰处的温度、宏观定向流速相应的热运动能量及定向动量.

1. 黏性现象的微观解释：当气体定向流动的速度梯度 $\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\neq 0$ 时，计算出 A，B 之间 $\mathrm{d}t$ 内通过 $\mathrm{d}S$ 沿 z 轴正向输运的定向动量之总量 $\mathrm{d}k$，可得 $\eta=\frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda$，其中 ρ 为气体密度.

2. 热传导的微观解释：当气体的温度梯度 $\left(\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\neq 0$ 时，利用能均分定理计算出 A，B 之间 $\mathrm{d}t$ 内通过 $\mathrm{d}S$ 沿 z 轴正向输运的热运动总能量（即传递的热量）$\mathrm{d}Q$，可得 $\kappa=\frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda c_V$，$c_V$ 为比定容热容.

3. 扩散现象的微观解释：若气体内密度梯度 $\left(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\neq 0$ 时，计算出 A，B 之间 $\mathrm{d}t$ 内通过 $\mathrm{d}S$ 沿 z 轴正向输运的气体质量 $\mathrm{d}m_g$，可得 $D=\frac{1}{3}\bar{v}\lambda$.

4. 黏性系数、导热系数、扩散系数与状态参量之间的关系：

$$\eta=\frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda=\frac{1}{3}\sqrt{\frac{4km}{\pi}}\frac{T^{1/2}}{\sigma},$$

$$\kappa=\frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda c_V=\frac{1}{3}\sqrt{\frac{4km}{\pi}}c_V\frac{T^{1/2}}{\sigma},$$

$$D=\frac{1}{3}\bar{v}\lambda=\frac{1}{3}\sqrt{\frac{4kT}{\pi m}}\frac{1}{\sigma n}=\frac{1}{3}\sqrt{\frac{4k^3}{\pi m}}\frac{T^{3/2}}{\sigma p}.$$

黏性系数、导热系数与压强无关（实际上仅在常压下成立），扩散系数与压强成反比. 在一定压强下，这三个系数都随温度升高而增大. 这些结论与实验结果一致.

5. 黏性系数、导热系数、扩散系数之间的关系：

$$\frac{\kappa}{\eta}=c_V,\quad \frac{D}{\eta}=\frac{1}{\rho}.$$

6. 低压下的热传导和黏性现象：在低压下，黏性系数、导热系数与压强成正比. 杜瓦瓶（热水瓶胆）就是根据低压下气体的导热性随压强降低而减弱的原理而制成的.

习题概览

本章习题分三大部分，一部分是直接利用书上的与自由程有关的公式计算

自由程等物理量，如1—13题；另一部分则是根据扩散系数、黏性系数、导热系数之间的关系式进行计算，如14—20题；19—21题则需要利用输运过程的宏观定律进行求解.

习题分析与解答

1. 氢气在1.0 atm，15 ℃时的平均自由程为1.18×10^{-7} m，求氢分子的有效直径.

【解】 平均自由程λ与压强p、温度T、分子有效直径d之间满足$\lambda=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$，本题及下面多道题目都是直接用该公式进行求解，此外，还要记住平均自由程λ，平均速率$\bar{v}$，碰撞频率z之间的关系：$\lambda=\frac{\bar{v}}{z}$，以及碰撞截面$\sigma=\pi d^2$，分子数密度$n=\frac{kT}{p}$及平均速率$\bar{v}$的公式.

由$\lambda=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$得到

$$d=\left(\frac{kT}{\sqrt{2}\pi p\lambda}\right)^{1/2}=\left(\frac{1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times288\ \text{K}}{\sqrt{2}\pi\times1.0\times1.01\times10^{5}\ \text{Pa}\times1.18\times10^{-7}\ \text{m}}\right)^{1/2}$$
$$=2.74\times10^{-10}\ \text{m}.$$

2. 氮分子的有效直径为3.8×10^{-10} m，求其在标准状态下的平均自由程和连续两次碰撞间的平均时间.

【解】
$$\lambda=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$
$$=\frac{1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times273\ \text{K}}{\sqrt{2}\pi\times(13.8\times10^{-10}\ \text{m})^2\times1.0\times1.01\times10^{5}\ \text{Pa}}$$
$$=5.81\times10^{-8}\ \text{m}.$$

分子连续两次碰撞之间的平均时间就是碰撞频率的倒数：

$$\frac{1}{Z}=\frac{\lambda}{\bar{v}}=\lambda\cdot\sqrt{\frac{\pi M}{8RT}}$$
$$=5.81\times10^{-8}\ \text{m}\times\left(\frac{\pi\times28.0\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{8\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times273\ \text{K}}\right)^{1/2}$$
$$=1.28\times10^{-10}\ \text{s}.$$

3. 氧分子的有效直径为3.6×10^{-10} m，求其碰撞频率. 已知：

(1) 氧气的温度为300 K，压强为1.0 atm；

(2) 氧气的温度为 300 K,压强为 1.0×10^{-6} atm.

【解】
$$Z=\sqrt{2}\bar{v}\pi d^2 n$$
$$=\sqrt{2}\times\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\pi d^2\frac{p}{kT}$$
$$=4d^2\cdot\sqrt{\frac{\pi N_A}{MkT}}\cdot p.$$

(1) 当 $T=300$ K、$p_1=1.0$ atm 时,将 $N_A=6.02\times10^{23}$ mol^{-1},$K=1.38\times10^{-23}$ $J\cdot K^{-1}$,$M=32\times10^{-3}$ $kg\cdot mol^{-1}$代入上式,有 $Z_1=6.26\times10^9$ s^{-1}.

(2) 当 $T=300$ K、$p_2=1.0\times10^{-6}$ atm 时,

$$Z_2=Z_1\cdot\frac{p_2}{p_1}=Z_1\times10^{-6}=6.25\times10^3\ s^{-1}.$$

4. 某种气体分子在 25 ℃时的平均自由程为 2.63×10^{-7} m.

(1) 已知分子的有效直径为 2.6×10^{-10} m,求气体的压强.

(2) 求分子在 1.0 m 的路程上与其他分子的碰撞次数.

【解】 (1) 由
$$\lambda=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p},$$
得到
$$p=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2\lambda}.$$
$$=\frac{1.38\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}\times298\ K}{\sqrt{2}\pi\times(2.6\times10^{-10}\ m)^2\times2.63\times10^{-7}\ m}$$
$$=5.21\times10^4\ Pa.$$

(2) 按照平均自由程的定义,分子每行进一个 λ 路程,平均说来,便与其他分子相碰一次. 所以,分子在路程 s 上与其他分子的碰撞次数即是 $\frac{s}{\lambda}$. 现知 $s=1.0$ m. 因此碰撞次数是
$$N=\frac{1.0\ m}{2.63\times10^{-7}\ m}=3.8\times10^6.$$

5. 若在 1.0 atm 下,氧分子的平均自由程为 6.8×10^{-8} m,在什么压强下,其平均自由程为 1.0 mm? 设温度保持不变.

【解】 由
$$\lambda=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p},$$
温度保持不变时,有

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}=\frac{p_2}{p_1},$$

$$p_2=\frac{\lambda_1}{\lambda_2}p_1=\frac{6.8\times10^{-8}\ \text{m}}{1.0\times10^{-3}\ \text{m}}\times1.0\ \text{atm}=6.8\times10^{-5}\ \text{atm}.$$

6. 电子管的真空度约为 1.0×10^{-5} mmHg，设气体分子的有效直径为 3.0×10^{-10} m，求 27 ℃时单位体积内的分子数、平均自由程和碰撞频率.

【解】 单位体积内的分子数

$$\begin{aligned}n&=\frac{p}{kT}\\&=\frac{1.0\times10^{-5}\times1.33\times10^{2}\ \text{Pa}}{1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times(27+273)\ \text{K}}\\&=3.2\times10^{17}\ \text{m}^{-3}.\end{aligned}$$

平均自由程

$$\begin{aligned}\lambda&=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}\\&=\frac{1}{\sqrt{2}\pi\times(3.0\times10^{-10}\ \text{m})^2\times3.2\times10^{17}\ \text{m}^{-3}}\\&=7.8\ \text{m}.\end{aligned}$$

碰撞频率

$$\begin{aligned}Z&=\frac{\bar{v}}{\lambda}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\cdot\frac{1}{\lambda},\\&=\left(\frac{8\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}{\pi\times28.9\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)^{1/2}\times\frac{1}{7.8\ \text{m}}=60\ \text{s}^{-1}.\end{aligned}$$

7. 今测得温度为 15 ℃、压强为 76 cmHg 时氩分子和氖分子的平均自由程分别为 $\lambda_{Ar}=6.7\times10^{-8}$ m 和 $\lambda_{Ne}=13.2\times10^{-8}$ m，问：

(1) 氩分子和氖分子的有效直径之比是多少？

(2) $t=20$ ℃，$p=15$ cmHg 时，λ_{Ar}为多大？

(3) $t=-40$ ℃，$p=75$ cmHg 时，λ_{Ne}为多大？

【解】 (1) 由

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

可得：

$$d^2=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi\lambda p}.$$

在定温和定压时，

$$\frac{d_{Ar}}{d_{Ne}}=\left(\frac{\lambda_{Ne}}{\lambda_{Ar}}\right)^{1/2}=\left(\frac{13.2\times10^{-8}\ \mathrm{m}}{6.7\times10^{-8}\ \mathrm{m}}\right)^{1/2}=1.40.$$

(2) 对同一种气体,假定其分子有效直径与温度无关,则在不同温度、压强下的平均自由程之比

$$\frac{\lambda_{Ar1}}{\lambda_{Ar2}}=\frac{T_1}{T_2}\cdot\frac{p_2}{p_1}. \tag{4-1}$$

在 $t=20\ ℃$, $p=15\ \mathrm{cmHg}$ 时,氩分子的平均自由程为

$$\lambda_{Ar2}=\lambda_{Ar1}\frac{p_1T_2}{p_2T_1}=6.7\times10^{-8}\ \mathrm{m}\times\frac{76\ \mathrm{cmHg}\times293\ \mathrm{K}}{15\ \mathrm{cmHg}\times288\ \mathrm{K}}$$

$$=3.5\times10^{-7}\ \mathrm{m}.$$

(3) 仍利用(4-1)式,则氖在所给状态下的平均自由程

$$\lambda_{Ne2}=13.2\times10^{-8}\ \mathrm{m}\times\frac{76\ \mathrm{cmHg}\times233\ \mathrm{K}}{75\ \mathrm{cmHg}\times288\ \mathrm{K}}=1.1\times10^{-7}\ \mathrm{m}.$$

8. 在气体放电管中,电子不断与气体分子相碰. 因电子的速率远远大于气体分子的平均速率,所以后者可认为是静止不动的. 设电子的"有效直径"比起气体分子的有效直径 d 来可以忽略不计.

(1) 电子与气体分子的碰撞截面 σ 为多大?

(2) 证明:电子与气体分子碰撞的平均自由程为

$$\lambda_e=\frac{1}{\sigma n},$$

n 为气体分子的数密度.

【解】 (1) 以电子的运动轨迹为轴线、以气体分子的有效半径 $\frac{d}{2}$ 为半径作曲折圆柱体. 凡是在此圆柱体内的气体分子都会与电子相碰. 圆柱体的截面积

$$\sigma=\frac{1}{4}\pi d^2$$

就是电子与气体分子的碰撞截面.

(2) 既然认为气体分子是静止不动的,那么,电子与气体分子间的平均相对速率即等于电子的平均速率 $\bar{v}_e$. 而在时间 Δt 内电子走过的路程是 $\bar{v}_e\Delta t$,因此,在上述曲折圆柱体上,体积为 $\sigma\bar{v}_e\Delta t$ 的一段里所含的气体分子数 $n\sigma\bar{v}_e\Delta t$ 就是在 Δt 时间内与电子相碰的气体分子数. 于是碰撞频率为

$$Z=\frac{n\sigma\bar{v}_e\Delta t}{\Delta t}=n\sigma\bar{v}_e,$$

平均自由程则为

$$\lambda_e=\frac{\bar{v}_e}{Z}=\frac{1}{n\sigma}.$$

*9. 设气体分子的平均自由程为 λ，试证明：一个分子在连续两次碰撞之间所走路程至少为 x 的概率是 $e^{-x/\lambda}$.

【解】 方法一：设在 $x=0$ 处遭到碰撞的一组分子共 N_0 个，到 x 处尚有 N 个分子未遭碰撞，这 N 个分子就是自由程至少为 x 的那些分子. 根据分子按自由程的分布，有

$$N=N_0e^{-x/\lambda}.$$

所以，本题所求的概率为

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

方法二：设 W_x 为一分子在某次碰撞后、在某方向行进 x 路程而不遭碰撞的概率；W_{dx} 为行进 dx 路程而不遭碰撞的概率；W_{x+dx} 为行进 $x+dx$ 路程而不遭碰撞的概率. 有

$$W_{x+dx}=W_x\cdot W_{dx}, \tag{4-2}$$

将 W_{x+dx} 作泰勒展开：

$$W_{x+dx}=W_x+\frac{dW}{dx}dx, \tag{4-3}$$

由(4-2)、(4-3)式，可得：

$$W_x+\frac{dW}{dx}dx=W_x\cdot W_{dx}. \tag{4-4}$$

又设平均自由程为 λ，$\frac{dx}{\lambda}$ 即为一分子在某方向行进 dx 后被碰撞的概率；显然，行进 dx 路程不被碰撞的概率

$$W_{dx}=1-\frac{dx}{\lambda},$$

将其代入(4-4)式，有

$$W_x+\frac{dW_x}{dx}dx=W_x\left(1-\frac{dx}{\lambda}\right),$$

则

$$\frac{dW_x}{W_x}=-\frac{dx}{\lambda},$$

即

$$W_x=ce^{-x/\lambda},$$

c 为常数.

由于 $x=0$ 处分子一定未受新的碰撞，即 $W_{x=0}=1$，所以可以定出 $c=1$，于是，

$$W_x=e^{-x/\lambda},$$

这就是所要求的概率.

*10. 某种气体分子的平均自由程为 10 cm. 在 10 000 段自由程中，

(1) 有多少段长于 10 cm?

(2) 有多少段长于 50 cm?

(3) 有多少段长于 5 cm 而短于 10 cm?

(4) 有多少段长度在 9.9 cm 到 10 cm 之间?

(5) 有多少段长度刚好为 10 cm?

【解】 以下两个关于概率的问题是等价的：

“一分子自一次碰撞后又行进某一长度 x 而还不被再次碰撞的概率有多大?”

“在许多段长度不同的自由程中，长度大于某值 x 的自由程出现的概率有多大?”

前者是问：一分子之自由程大于 x 的概率有多大. 根据分子按自由程的分布规律可知，这概率为

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

这也可以理解为：若在 N_0 段自由程中长度大于 x 的段数为 N，那么，$N/N_0=e^{-x/\lambda}$.

所以，

(1) 在 10 000 段自由程中长于 10 cm 的段数有

$$N_1=10\ 000\times e^{-10/10}=3\ 679.$$

(2) 在 10 000 段自由程中长于 50 cm 的段数有

$$N_2=10\ 000\times e^{-50/10}=67.$$

(3) 在 10 000 段自由程中长于 5 cm、短于 10 cm 的段数有：

$$N_3=10\ 000\times(e^{-5/10}-e^{-10/10})=2\ 387.$$

(4) 在 10 000 段自由程中长度介于 9.9 ~ 10 cm 之间的段数有：

$$N_4=10\ 000\times(e^{-9.9/10}-e^{-10/10})=37.$$

(5) 按统计规律，不能确定长度刚好为 10 cm 的自由程有多少段，所以不能这样提问.

*11. 某一时刻氧气中有一组分子都刚与其他分子碰撞过. 问经多长时间后其中还能保留一半未与其他分子相碰. 设氧分子都以平均速率运动，氧气的温度为 300 K. 在给定的压强下氧分子的平均自由程为 2.0 cm.

【解】 设在起始时刻($t=0$)这一组 N_0 个分子位于 $x=0$ 处，经 t 时刻有 N 个分子行进到 x 处尚未经碰撞，根据分子按自由程的分布：

$$N=N_0e^{-x/\lambda},$$

其中，$x=\bar{v}t$. 所以，

$$N=N_0e^{-\bar{v}t/\lambda}.$$

若$\frac{N}{N_0}=\frac{1}{2}$，则

$$e^{-\bar{v}t/\lambda}=\frac{1}{2},$$

$$t=\frac{\lambda \ln 2}{\bar{v}}$$

$$=\lambda\cdot\sqrt{\frac{\pi M}{8RT}}\cdot\ln 2$$

$$=2.0\times10^{-2}\ \text{m}\times\sqrt{\frac{\pi\times32\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{8\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}}\times\ln 2$$

$$=3.1\times10^{-5}\ \text{s}.$$

*12. 需将阴极射线管抽到多高的真空度(用 mmHg 表示)，才能保证从阴极发射出来的电子有 90% 能达到 20 cm 远处的阳极，而在途中不与空气分子相碰？

【解】 设电子与空气分子相碰的平均自由程为 λ_e，从阴极发射出来的电子数目是 N_0，途中无碰撞地到达阳极的电子数目是 N，有(教材上(4.6)式)：

$$\frac{N}{N_0}=e^{-x/\lambda_e},$$

$$\lambda_e=-\frac{x}{\ln\frac{N}{N_0}}. \tag{4-5}$$

按题意，

$$\frac{N}{N_0}=90\%,\ x=20\times10^{-2}\ \text{m},$$

则

$$\lambda_e=-\frac{20\times10^{-2}}{\ln0.90}\text{m}.$$

又根据本章第 8 题

$$\lambda_e=\frac{1}{n\sigma}=\frac{1}{\frac{\pi d^2}{4}n},$$

其中 d 是空气分子的平均有效直径，为 3.0×10^{-10} m. 再利用 $p=nkT$，得(温度取为 27 ℃)：

$$\lambda_e=\frac{4kT}{\pi d^2 p},\ p=\frac{4kT}{\pi d^2\lambda_e}.$$

将数据代入，得：

$$p=\frac{4\times1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\times300\ \mathrm{K}}{\pi\times(3.0\times10^{-10}\ \mathrm{m})^2\times\dfrac{20\times10^{-2}}{(-\ln0.90)}\mathrm{m}}$$

$$=3.1\times10^{-2}\ \mathrm{Pa}$$

$$=2.3\times10^{-4}\ \mathrm{mmHg}.$$

*13. 由电子枪发出一束电子射入压强为 p 的气体. 在电子枪前相距 x 处放置一收集电极,用来测定能自由通过(即不与气体分子相碰)这段距离的电子数. 已知电子枪发射的电子流强度为 100 μA(微安),当气压 $p=100\ \mathrm{N/m^2}$,$x=10\ \mathrm{cm}$时,到达收集极的电子流强度为 37 μA.

(1) 电子的平均自由程为多大?

(2) 当气压降到 50 $\mathrm{N/m^2}$ 时,到达收集极的电子流强度为多大?

【解】 (1) 电子流强度正比于电子数密度. 设 $x=0$ 处电子流强度为 I_0、电子数密度为 n_0;x 处电子流强度为 I、电子数密度为 n. 有

$$\frac{I}{I_0}=\frac{n}{n_0}.$$

设电子平均自由程为 λ,根据 12 题中的(4-5)式:

$$\lambda=\frac{x}{-\ln\dfrac{n}{n_0}}=\frac{x}{-\ln\dfrac{I}{I_0}},$$

代入所给数据,

$$\lambda=\frac{10\ \mathrm{cm}}{-\ln\dfrac{37\ \mu\mathrm{A}}{100\ \mu\mathrm{A}}}=10\ \mathrm{cm}.$$

(2) 在等温条件下,平均自由程反比于压强,即

$$\lambda_2=\lambda_1\frac{p_1}{p_2}.$$

在平均自由程为 λ_2 时,x 处与 $x=0$ 处电子流强度之比:

$$\frac{I}{I_0}=\frac{n}{n_0}=\mathrm{e}^{-x/\lambda_2}=\mathrm{e}^{-\frac{xp_2}{\lambda_1p_1}},$$

所以,

$$I=I_0(\mathrm{e}^{-x/\lambda_1})^{p_2/p_1}.$$

$p_1=100\ \mathrm{Pa}$ 时,$\lambda_1=10\ \mathrm{cm}$,此时有

$$\mathrm{e}^{-x/\lambda_1}=\frac{I}{I_0}=\frac{37\ \mu\mathrm{A}}{100\ \mu\mathrm{A}}=\frac{37}{100},$$

现 $\dfrac{p_2}{p_1}=\dfrac{50\ \mathrm{Pa}}{100\ \mathrm{Pa}}=\dfrac{1}{2}$,则

$$I=100\ \mu\text{A}\times\left(\frac{37\ \mu\text{A}}{100\ \mu\text{A}}\right)^{1/2}=61\ \mu\text{A}.$$

9—13 题利用了分子按自由程分布的定义式 $N=N_0e^{-x/\lambda}$. N_0 是 $x=0$ 处的分子数,N 是经过 x 路程后未被碰撞而剩下的分子数.

14. 今测得氮气在 0 ℃时的黏性系数为 $16.6\times10^{-6}\ \text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$,计算氮分子的有效直径. 已知氮的相对分子质量为 28.

【解】 黏性系数 η、导热系数 κ、扩散系数 D 与状态参量之间有联系,这三个量之间满足一定的关系,本题及以下 15—17 题只要知道这些公式就可求解.

$$\begin{aligned}\eta&=\frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda\\&=\frac{1}{3}nm\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2n}\\&=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{MkT}{N_A\pi}}\cdot\frac{1}{\pi d^2},\end{aligned}$$

则

$$d^2=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{MkT}{N_A\pi}}\cdot\frac{1}{\pi\eta},\tag{4-6}$$

代入数据:

$$d^2=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{28.0\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\times273\ \text{K}}{6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}\times\pi}}\times\frac{1}{\pi\times16.6\times10^{-6}\ \text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}}=9.55\times10^{-20}\ \text{m}^2,$$

所以,$d=3.09\times10^{-10}\ \text{m}$.

15. 今测得氮气在 0 ℃时的导热系数为 $23.7\times10^{-3}\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,摩尔定容热容为 $20.9\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,试计算氮分子的有效直径.

【解】 气体热传导系统

$$\kappa=\frac{1}{3}\rho c_V\bar{v}\lambda,\tag{4-7}$$

气体密度

$$\rho=n\frac{M}{N_A},\tag{4-8}$$

分子热运动平均速率

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}},\tag{4-9}$$

平均自由程

$$\lambda=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}, \tag{4-10}$$

比定容热容

$$c_V=\frac{C_V}{M}, \tag{4-11}$$

由(4-7)—(4-11)式容易得到：

$$\kappa=\frac{1}{3}\cdot n\frac{M}{N_A}\cdot\frac{C_V}{M}\cdot\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

$$=\frac{2C_V}{3\pi N_A}\cdot\sqrt{\frac{RT}{\pi M}}\cdot\frac{1}{d^2}.$$

所以，

$$d^2=\frac{2}{3\pi}\cdot\frac{C_V}{N_A}\cdot\sqrt{\frac{RT}{\pi M}}\cdot\frac{1}{\kappa}$$

$$=\frac{2\times 20.9\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}{3\pi\times 6.02\times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}}\times\left(\frac{8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 273\ \mathrm{K}}{\pi\times 28.0\times 10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\right)^{1/2}\times$$

$$\frac{1}{23.7\times 10^{-3}\ \mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}}$$

$$=4.99\times 10^{-20}\ \mathrm{m^2},$$

故 $d=2.23\times 10^{-10}\ \mathrm{m}$.

说明：由输运过程的实验数据来估算分子有效直径，是被经常采用的重要方法. 虽然公式较繁，但从基本关系(4-7)—(4-11)式出发做几步推导并不困难. 在代入数据进行计算时，必须注意对各量选用适当单位.

16. 氧气在标准状态下的扩散系数为 $1.0\times 10^{-5}\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$，求氧分子的平均自由程.

【解】 由

$$D=\frac{1}{3}\bar{v}\cdot\lambda$$

$$=\frac{1}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\cdot\lambda,$$

可得

$$\lambda=3D\cdot\sqrt{\frac{\pi M}{8RT}}$$

$$=3\times 1.0\times 10^{-5}\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}}\times\sqrt{\frac{\pi\times 32\times 10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{8\times 8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 273\ \mathrm{K}}}$$

$$=7.06\times 10^{-8}\ \mathrm{m}.$$

17. 已知氦气和氩气的相对原子质量分别为 4 和 40，它们在标准状态下的黏性系数分别为 $\eta_{He}=18.8\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$ 和 $\eta_{Ar}=21.0\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$，求：

（1）氩分子与氦分子的碰撞截面之比 σ_{Ar}/σ_{He}；

（2）氩气与氦气的导热系数之比 κ_{Ar}/κ_{He}；

（3）氩气与氦气的扩散系数之比 D_{Ar}/D_{He}.

【解】 （1）由 14 题中公式(4-6)知

$$d^2=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{MkT}{N_A\pi}}\cdot\frac{1}{\pi\eta},$$

而碰撞截面是 πd^2，所以，在相同温度下：

$$\frac{\sigma_{Ar}}{\sigma_{He}}=\frac{\eta_{He}}{\eta_{Ar}}\sqrt{\frac{M_{Ar}}{M_{He}}}=\frac{18.8\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}}{21.0\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}}\times\sqrt{\frac{40\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}{4.0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}}=2.83.$$

（2）导热系数

$$\kappa=\frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda c_V=\eta\frac{C_V}{M}.$$

氦和氩都是单原子分子气体，它们的摩尔定容热容相同. 所以，

$$\frac{\kappa_{Ar}}{\kappa_{He}}=\frac{\eta_{Ar}}{\eta_{He}}\cdot\frac{M_{He}}{M_{Ar}}=\frac{21.0\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}}{18.8\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}}\times\frac{4.0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}{40\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}=0.11.$$

（3）
$$D=\frac{1}{3}\bar{v}\lambda=\eta\frac{1}{\rho}=\eta\frac{RT}{pM},$$

由于氦气和氩气同处标准状态下，则有

$$\frac{D_{Ar}}{D_{Ne}}=\frac{\eta_{Ar}}{\eta_{He}}\cdot\frac{M_{He}}{M_{Ar}}=\frac{\kappa_{Ar}}{\kappa_{He}}=0.11.$$

18. 一长为 2 m、截面积为 $10^{-4}\ \mathrm{m^2}$ 的管子里贮有标准状态下的 CO_2 气体，一半 CO_2 分子中的 C 原子是放射性同位素 ^{14}C. 在 $t=0$ 时，放射性分子密集在管子的左端，其分子数密度沿着管子均匀地减小，到右端减为零.

（1）开始时，放射性气体的密度梯度是多大？

（2）开始时，每秒有多少个放射性分子通过管子中点的横截面从左侧移往右侧？

（3）有多少个从右侧移往左侧？

（4）开始时，每秒通过管子横截面扩散的放射性气体为多少克？

【解】 设管沿 x 轴放置，管之左端恰置于 $x=0$ 处. 则开始时 $x=0$ 及 $x=L$ 处之放射性分子数密度分别是洛施密特常量 $n_0=2.69\times10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}$ 及 0.

（1）既然放射性分子的密度是沿管子的轴向（也即沿 x 方向）均匀减少的，那么，这种分子的数密度梯度 $\dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$ 就是常量，有

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}=-\frac{n_0}{L}=-\frac{2.69\times10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}}{2\ \mathrm{m}}=-1.35\times10^{25}\ \mathrm{m^{-4}}.$$

密度梯度

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x}=-\frac{n_0}{L}\cdot\frac{M}{N_A}=-1.35\times10^{25}\ \mathrm{m^{-4}}\times\frac{46\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}{6.02\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}}$$
$$=-1.03\times10^{3}\ \mathrm{g\cdot m^{-4}}.$$

(2) 设开始时管子中点处放射性分子数密度是 n'，显然，$n'=\frac{n_0}{2}$.

由扩散现象的微观理论，每秒通过管中央处的横截面从左侧移往右侧的放射性分子数是(η 取 $14.0\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$，该条件应在题中给出)：

$$\mathrm{d}N_{\rightarrow}=\left(\frac{1}{6}n'\bar{v}-\frac{1}{6}\lambda\bar{v}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right)S$$

$$=\left(\frac{n_0}{12}\cdot\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}-\frac{1}{2}\frac{\eta}{\rho}\cdot\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right)S$$

$$=\left(\frac{n_0}{12}\cdot\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}-\frac{1}{2}\frac{\eta RT}{pM}\cdot\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right)S$$

$$=\left[\frac{2.69\times10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}}{12}\times\sqrt{\frac{8\times8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times273\ \mathrm{K}}{\pi\times46\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}}-\right.$$
$$\frac{8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times273\ \mathrm{K}\times14.0\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}}{2\times(1.01\times10^{5}\ \mathrm{Pa})\times46\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\times$$
$$\left.(-1.35\times10^{25}\ \mathrm{m^{-4}})\right]\times1.0\times10^{-4}\ \mathrm{m^2}$$
$$=7.95\times10^{22}\ \mathrm{s^{-1}}+4.6\times10^{15}\ \mathrm{s^{-1}}.$$

(3) 类似地，每秒通过管中央处的横截面从右侧移往左侧的放射性分子数是：

$$\mathrm{d}N_{\leftarrow}=\left(\frac{1}{6}n'\bar{v}+\frac{1}{6}\lambda\bar{v}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right)S$$
$$=7.95\times10^{22}\ \mathrm{s^{-1}}-4.6\times10^{15}\ \mathrm{s^{-1}}.$$

(4) 开始时，每秒通过管子中央处的横截面从左向右扩散的放射性分子数为

$$\mathrm{d}N=\mathrm{d}N_{\rightarrow}-\mathrm{d}N_{\leftarrow}=9.2\times10^{15}\ \mathrm{s^{-1}},$$

质量为

$$\mathrm{d}m'=m\mathrm{d}N=\frac{46\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}{6.02\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}}\times9.2\times10^{15}\ \mathrm{s^{-1}}=7.0\times10^{-7}\ \mathrm{g\cdot s^{-1}}.$$

19. 将一圆柱体沿轴悬挂在金属丝上，在圆柱体外面套上一个共轴的圆筒，两者之间充以空气. 当圆筒以一定的角速度转动时，由于空气的黏性作用，圆柱体将受到一力矩 M. 由悬丝的扭转程度可测定此力矩，从而求出空气的黏性系数. 设圆柱体的半径为 R，圆筒的内半径为 $R+\delta(\delta \ll R)$，两者的长度均为 L，圆筒的角速度为 ω，试证明：

$$M=2\pi\eta R^3 L\omega/\delta,$$

η 是待测的黏性系数.

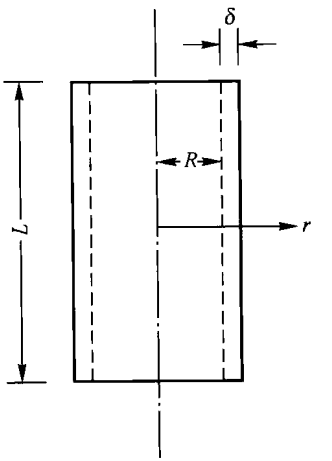


图 4-1

【解】 如图 4-1，两筒之间所夹的空气在圆筒径向上有宏观速度梯度 $\frac{du}{dr}$. 由于两筒间距很近，故可认为：

$$\frac{du}{dr}=\frac{\omega(R+\delta)}{\delta}\approx\omega\frac{R}{\delta}.$$

按牛顿黏性定律，圆柱体受到的黏性力

$$f=\eta\frac{du}{dr}\cdot\Delta S\cdot\eta\cdot\omega\frac{R}{\delta}\cdot 2\pi RL$$
$$=2\pi\eta R^2 L\omega/\delta,$$

力矩

$$G=fR=2\pi\eta R^3 L\omega/\delta,$$

得证.

20. 两个长为 100 cm、半径分别为 10.0 cm 和 10.5 cm 的共轴圆筒套在一起，其间充满氢气. 若氢气的黏性系数为 $\eta=8.7\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$，问外筒的转速多大时才能使不动的内筒受到 1.07×10^{-3} N 的作用力.

【解】 利用 19 题结果，内筒所受的黏性力

$$f=2\pi\eta R^2 L\omega/\delta,$$

所以，

$$\omega=\frac{f\delta}{2\pi\eta R^2 L}$$
$$=\frac{1.07\times10^{-3}\ \mathrm{N}\times(10.5-10.0)\times10^{-2}\ \mathrm{m}}{2\pi\times8.7\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}\times(10.0\times10^{-2}\ \mathrm{m})^2\times1\ \mathrm{m}}$$
$$=9.79\ \mathrm{rad\cdot s^{-1}}.$$

*21. 两个长圆筒共轴套在一起，两筒的长度均为 L，内筒和外筒的半径分别为 R_1 和 R_2. 内筒和外筒分别保持在恒定的温度 T_1 和 T_2，且 $T_1>T_2$. 已知两筒间空气的导热系数为 κ，试证明：每秒由内筒通过空气传到外筒的热量为

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

【解】 这里，温度梯度$\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}R}$绝非等于常量$\dfrac{T_2-T_1}{R_2-R_1}$；否则，按$\mathrm{d}Q=-\kappa\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}R}\cdot 2\pi RL\cdot \mathrm{d}t$，在$\mathrm{d}t$时间内由内筒到外筒通过一系列同轴柱面所传递的热量将越来越多，这是不可能的.

设每秒内由内筒通过空气传到外筒的热量为Q，则

$$Q=-\kappa\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}R}\right)\cdot 2\pi RL,$$

所以

$$\frac{Q\mathrm{d}R}{2\pi\kappa RL}=-\mathrm{d}T,$$

积分得

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

即

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

得证.

18—21 题，必须了解输运过程的宏观规律，知道密度梯度、分子数密度梯度、速度梯度、温度梯度等概念及它们与宏观的量（黏性力、输运质量、传递热量等）之间的关系.

第五章　热力学第一定律

基本概念

一、热力学过程

1. 热力学过程：系统的状态随时间而改变，叫做热力学过程，简称为过程.

2. 非静态过程：系统从一个平衡态开始变化，状态的变化破坏了平衡，必须经过一定时间（称为弛豫时间）后才能够达到新的平衡，在两个平衡态之间的状态是非平衡态，系统经历了一系列非平衡态的过程，称为非静态过程.

3. 准静态过程：外界条件在极其缓慢地连续做微小变化，使得过程进行得极其缓慢，以至于在过程进行的每一时刻，系统都可以认为是处于平衡态. 这种过程称为准静态过程. 显然准静态过程只是一个理想过程，在实际中并不存在，但是在一些条件下可以把实际过程近似地当作准静态过程，以方便分析处理问题. 正如质点、刚体、电荷元的概念一样，真正的质点、刚体、电荷元都是不存在的.

二、功

1. 系统的功包括机械作用所做的功、电磁作用所做的功等.

2. 功是过程量，不是状态量（压强、体积等是状态量）. 系统从一个状态变化到另一状态，才有功（系统对外界做功或者外界对系统做功）. 说某个状态下系统有多少功的说法是错误的.

3. 系统从一个平衡态到另一个平衡态的微小的准静态过程中，压强 p 不变，体积变化为 $\mathrm{d}V$，则外界对系统所做的功为：$đA=-p\mathrm{d}V$. 负号表示 $đA$ 与 $\mathrm{d}V$ 符号相反，当体积减小时，$\mathrm{d}V<0$，$đA>0$，外界对系统做功. 反之，系统对外界做功.

4. 对于由一系列平衡态构成的准静态过程，系统的体积由 V_1 变化到 V_2，则外界对系统做的功为 $A=\int_{V_1}^{V_2} đA=-\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$.

5. 推而广之，对于任何作用所做的元功都可以写成：$đA=Y_1\mathrm{d}y_1$，则所有的作用对系统做功为：$đA=Y_1\mathrm{d}y_1+Y_2\mathrm{d}y_2+\cdots+Y_n\mathrm{d}y_n$，其中 Y 为广义力，$\mathrm{d}y$ 为广义位移.

6. 做功是系统与外界相互作用的一种方式，当系统在广义力作用下，就有了广义位移，就发生了某种做功过程（广义功）. 在做功过程中，外界和系统之间交换能量，从而引起了系统状态的变化.

三、 热量

1. “热”，在热学中有两个意思，其一是温度升高的现象，如摩擦生热. 热是物体内部大量分子无规则运动剧烈程度的体现，运动越剧烈，物体也越热，温度就越高，所以有时热即指物体的内能（热力学能）. 如“功变热”，就是说机械功转变为系统的内能，使得物体的温度升高（温度与内能是紧密联系的，温度越高，则内能越大）；其二是热量的简称.

2. 热量：由于系统各部分之间或者系统与外界之间有温度差别而传递的能量. 一定热量的产生或者消失，总是伴随着等量的其他某种形式的能量如机械能、电能等的消失或产生.

3. 焦耳通过大量实验得到了功与热量相互转化的数值关系（热功当量）.

4. 功、热量、内能、能量之间的区别与联系：

在许多热力学过程中，系统与外界进行能量交换是靠做功和传递热量来实现的. 对物体做一定量的功，或传递给物体一定的热量，都可以使物体的内能发生变化，并伴随着温度的改变，可见，做功和传热是能量交换的方式. 功与热量统一采用“焦耳”作为单位（以前热量曾经用卡作为单位，1 cal=4.18 J）. 做功是在宏观运动中传递能量，传热是通过微观粒子的运动传递能量.

内能是能量中的一种，能量包括机械能、电磁能等. 但是在热力学系统中，只要其他能量不发生变化，一般就不予以考虑.

能量是状态量（态函数），功与热量不是状态量，而是过程量，即只有在状态改变的时候才有功和热量传递.

四、 热力学第一定律

1. 热力学第一定律就是能量转化与守恒定律：自然界一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，能够从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，在转化和传递过程中，能量的数量不变.

2. 第一类永动机：不需要任何动力和燃料，却能够不断对外做功的机器. 显然这是违背能量守恒定律的，因为做功必须从能量转化而来，不能无中生有地创造能量，所以，第一类永动机是不可能造成的，这是热力学第一定律的另外一种表述方式.

3. 绝热系统与绝热过程：系统在状态改变的过程中，不从外界吸热、也不放热，这种系统为绝热系统，这个过程为绝热过程.

4. 当系统处于某平衡态时，其内能是确定的，也就是说，内能是状态的函数（态函数），当系统从确定的平衡态 1 改变到确定的平衡态 2 时，系统的内能的变化只与这两个状态有关，而跟具体的过程无关.

5. 热力学第一定律的数学表达式：$\Delta U=U_2-U_1=Q+A$. 式中 $\Delta U=U_2-U_1$ 表示从平衡态 1 到平衡态 2 的内能增量，$\Delta U>0$，则表示系统的内能增加了，反之则表示内能减少了；Q 是系统与外界交换的热量，$Q>0$ 表示系统吸热，反之则放热；A 是功，$A>0$ 表示外界对系统做功，反之为系统对外做功. 正负符号规则可以这么理解：系统得到了热和功，则取正号，反之为负.

对于一无限小的元过程，热力学第一定律可以写成：

$$\mathrm{d}U=đQ+đA.$$

对于一个各部分不处在平衡态的热力学系统，可以假设系统能够分成很多微小部分（在极限情况下是无限个子系统），每个子系统可以看成处于平衡态，具有内能 U，经历一个准静态过程，其内能变化为 $\mathrm{d}U$. 子系统还具有动能 K，经历一个准静态过程，其动能变化为 $\mathrm{d}K$，则对于这个子系统的准静态过程，有

$$\mathrm{d}U+\mathrm{d}K=đQ+đA.$$

如果系统处于重力场中，则在上式右边的 $đA$ 中要计及重力的功.

五、热容　焓

1. 在一定的过程中，当物体的温度升高 1 度时所吸收的热量称为物体在该给定过程中的热容.

注 1：若过程中系统的体积不变，则为定容热容.

注 2：若过程中系统的压强不变，则为定压热容.

2. 热容的数学公式. 温度升高 ΔT，吸收热量为 ΔQ，则热容为

$$C=\lim_{\Delta T\to 0}\frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

3. 焓：是一个态函数，其定义式为：$H=U+pV$. 焓是一个重要的态函数，在热化学、热力工程学中很有用. 对一些实际问题中很重要的物质，在不同温度和压强下的焓值数据已经制成表以供查阅.

4. 定容热容：过程中体积不变时，外界对系统做功为 0，热量的变化就是内能的变化，此时的热容为定容热容：

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

5. 定压热容：过程中压强不变时，系统所吸收的热量等于焓的增加量. 此时的热容为定压热容：

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

六、 气体的内能 焦耳-汤姆孙实验

1. 焦耳实验与焦耳定律:气体进行绝热自由膨胀过程,“绝热”表示与外界没有任何热量交换,“自由”表示气体向真空中膨胀时没有任何阻碍. 过程中传递的热与所做的功都为零,所以过程前后的内能相同. 虽然体积发生了变化,但是温度没有变化. 该实验表明内能仅是温度的函数而与体积无关,即 $U=U(T)$,这称为焦耳定律. 实际上,实际气体只有在压强趋于零时,内能才只是温度的函数.

2. 焦耳-汤姆孙实验:绝热节流过程,即在绝热条件下,高压气体经过多孔塞流到低压一边的过程. 气体经绝热节流过程后焓不变. 引入焦汤系数:$\alpha=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ 表示在焓不变的情况下,温度随压强的变化率. $\alpha>0$,为正效应(又称制冷效应),反之为负效应. 节流制冷效应可以用来使气体降温和液化.

3. 理想气体:严格遵守 $pV=\nu RT$ 和 $U=U(T)$ 两定律的气体为理想气体. 对于理想气体,

$$C_V=\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T},\quad C_p=\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}.$$

4. 理想气体的内能:

$$U=U_0+\nu\int_{T_0}^{T}C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T,$$

其中 $C_{V,\mathrm{m}}=C_V/\nu$ 为摩尔定容热容.

5. 理想气体的焓:

$$H=H_0+\nu\int_{T_0}^{T}C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T,$$

其中 $C_{p,\mathrm{m}}=C_p/\nu$ 为摩尔定压热容.

6. 迈耶公式:

$$C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}=R.$$

七、 热力学第一定律对理想气体的应用

热力学第一定律的重要应用,是分析理想气体在等体过程、等压过程、等温过程、绝热过程和多方过程中的能量转化情况. 分析中要把握各具体热力学过程的特点,同时要正确运用如下一些关系式:

$$pV=\nu RT,$$

$$\Delta U=\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T,$$

$$C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}=R.$$

以及在准静态过程中气体体积发生变化时的功

$$A=-\int_{V_i}^{V_f} p\mathrm{d}V.$$

所得到的理想气体热力学过程的主要公式，可在热力学教材中查阅.

八、 循环过程与卡诺循环

1. 循环过程：系统从某初始状态，经历任意的一系列过程，最后又回到初始状态，称为经历了一个循环过程.

注 1：若循环中的每一步都是准静态的，则称为准静态循环过程.

注 2：循环过程可以在 $p-V$ 图上用一个闭合曲线来描述，若过程的走向是顺时针的，则称为准静态正循环.

注 3：进行正循环的机械装置叫热机. 内燃机、蒸汽机都属于热机. 热机的工作过程大致如下：工作物质（如水）吸收热量，使内能增加，然后通过机械装置对外做功，将内能转化成机械能，剩余的内能通过放热传给外界. 热机必须有：工作物质、热源、冷源和对外做功的机械装置四个部分.

注 4：热机效率：热机在整个正循环中，系统从外界吸收的热量总和为 Q_1，一部分热量 Q_2 向外界放出，剩余的值 Q_1-Q_2 用于对外做功，即 $Q_1-Q_2=A$. 热机吸收的热量有多少被用来做功，用热机效率来衡量，效率为

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

注 5：与正循环过程相反的是逆循环，反映了制冷机的工作过程. 其过程是这样的：外界对工作物质做功为 A，从外界吸收热量为 Q_2，放热为 Q_1（比如冰箱，电能对制冷剂做功为 A，通过蒸发器吸取了冰箱内物品的热量为 Q_2，通过冷凝器向外放热为 Q_1），则制冷系数为：$\varepsilon=\dfrac{Q_2}{A}$.

2. 卡诺循环：工作物质只与两个恒温热源交换热量的热机叫卡诺热机，其过程由等温膨胀、绝热膨胀、等温压缩、绝热压缩四个过程组成，称为卡诺循环.

设工作物质是理想气体，则理想气体的准静态过程的卡诺循环的效率只由高温热源和低温热源的温度 T_1、T_2 决定，即：$\eta=1-\dfrac{T_2}{T_1}$.

习 题 概 览

本章习题主要围绕热力学第一定律. 针对几个热力学过程（等温过程、等压

过程、等体过程、绝热过程等)的不同特点,利用热力学第一定律和物态方程进行计算求解的习题较多,如1—13题;焓的计算题有14—18题;19—20题结合了大气温度随高度变化的规律对热力学过程进行计算;21—26题是将工程中的一些问题抽象出来,用热力学第一定律进行求解;27—33题是热力学第一定律在循环过程中的应用;最后两题利用热力学第一定律对绝热过程中的公式进行证明.

习题分析与解答

1. 0.020 kg的氦气温度由17 ℃升为27 ℃.若在升温过程中:(1)体积保持不变;(2)压强保持不变;(3)不与外界交换热量,试分别求出气体内能的改变,吸收的热量,外界对气体所做的功.设氦气可看作理想气体,且 $C_{V,m}=\frac{3}{2}R$.

【解】 (1)定容时:

$$A=0,$$

$$\Delta U=Q=\frac{m}{M}C_V(T_2-T_1)$$

$$=\frac{20\ \text{g}}{4\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{3}{2}\times 8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(27-17)\ \text{K}$$

$$=6.23\times10^2\ \text{J}.$$

(2)定压时:

$$Q=\frac{m}{M}C_p(T_2-T_1)$$

$$=\frac{20\ \text{g}}{4\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{5}{2}\times 8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(27-17)\ \text{K}$$

$$=1.04\times10^3\ \text{J},$$

$$\Delta U=\frac{m}{M}C_V(T_2-T_1)=6.23\times10^2\ \text{J}.$$

(3)绝热时:

$$Q=0,$$

$$\Delta U=A=\frac{m}{M}C_V(T_2-T_1)=6.23\times10^2\ \text{J}.$$

用热力学第一定律解题,是本章的一个重点,定容时,做功 $A=0$,等温时,内能变化 $\Delta U=0$,绝热时 $Q=0$.

定容时,热量 $Q=\frac{m}{M}C_V\Delta T$.定压时,$Q=\frac{m}{M}C_p\Delta T$.

掌握了这些概念，并记住公式，此类题目就迎刃而解了，本章 1—3 题就属于此类.

2. 分别通过下列过程把标准状态下的 0.014 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. 设氮气可看作理想气体，且 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$.

【解】 (1) 等温过程：

$$\Delta U=0,$$

$$A=-\frac{m}{M}RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}=-\frac{14\ \text{g}}{28\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 273\ \text{K}\times\ln\frac{1}{2}=786\ \text{J},$$

正号表示外界做功.

$$Q=-A=-786\ \text{J},$$

负号表示气体放热.

(2) 绝热过程：

$$Q=0,$$

$$\begin{aligned}A&=\Delta U\\&=\frac{m}{M}C_V(T_2-T_1)\\&=\frac{m}{M}C_VT_1\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}-1\right]\\&=\frac{14\ \text{g}}{28\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{5}{2}\times 8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 273\ \text{K}(2^{1.4-1}-1)\\&=906\ \text{J},\end{aligned}$$

外界做功、内能增加；

(3) 等压过程：

$$\begin{aligned}\Delta U&=\frac{m}{M}C_V(T_2-T_1)\\&=\frac{m}{M}C_VT_1\left(\frac{V_2}{V_1}-1\right)\\&=\frac{14\ \text{g}}{28\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{5}{2}\times 8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 273\ \text{K}\times\left(\frac{1}{2}-1\right)\\&=-1.42\times10^3\ \text{J},\end{aligned}$$

内能减小.

$$Q=\frac{m}{M}C_p(T_2-T_1)$$

$$=\frac{14\ \text{g}}{28\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{7}{2}\times 8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 273\ \text{K}\times\left(\frac{1}{2}-1\right)$$

$$=-1.98\times10^{3}\ \text{J},$$

气体放热.

$$A=\Delta U-Q=-1.42\times10^{3}\ \text{J}+1.98\times10^{3}\ \text{J}=5.67\times10^{2}\ \text{J}.$$

A 为正,表明外界对系统做功.

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 80 cal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.设氧气可看作理想气体,且 $C_{V,\text{m}}=\frac{5}{2}R$.

【解】 (1) 等温过程:

$$Q=-A=\frac{m}{M}RT_1\ln\frac{V_2}{V_1},$$

$$\ln\frac{V_2}{V_1}=\frac{Q}{\frac{m}{M}RT_1}=\frac{80\ \text{cal}}{\frac{16\ \text{g}}{32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 2.0\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 273\ \text{K}}=0.293,$$

因为给出的热量以 cal 为单位,计算中取 $R=2.0\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;式中 $V_1=\frac{m}{M}V_0$,于是,

$$V_2=\text{e}^{0.293}\times\frac{m}{M}V_0$$

$$=\text{e}^{0.293}\times\frac{16\ \text{g}}{32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 22.4\times10^{-3}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=1.5\times10^{-2}\ \text{m}^3.$$

(2) 等体过程:

$$Q=\frac{m}{M}C_V(T_2-T_1)=\frac{m}{M}C_VT_1\left(\frac{p_2}{p_1}-1\right),$$

由此可得:

$$p_2=p_1\left(\frac{Q}{\frac{m}{M}C_VT_1}+1\right)$$

$$=1\ \text{atm}\times\left(\frac{80\ \text{cal}}{\frac{16\ \text{g}}{32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{5}{2}\times 2.0\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 273\ \text{K}}+1\right)$$

$$=1.11\ \text{atm}.$$

(3) 等压过程:

$$T_2-T_1=\frac{Q}{\frac{m}{M}C_p},$$

$$\Delta U=\frac{m}{M}C_V(T_2-T_1)=C_V\frac{Q}{C_p}=\frac{5}{7}Q=239\ \text{J}.$$

4. 为确定多方过程方程 $pV^n=C$ 中的指数 n，通常取 $\ln p$ 为纵坐标，$\ln V$ 为横坐标作图. 试讨论在这种图中多方过程曲线的形状，并说明如何确定 n.

【解】 对 $pV^n=c$ 两边取对数，得：

$$\ln p+n\ln V=\ln c.$$

令 $\ln p=y$，$\ln V=x$，上式即为：

$$y=-nx+\ln c.$$

可见以 $\ln p$、$\ln V$ 为纵、横坐标时，多方过程曲线是一直线，斜率即为 $(-n)$，如图 5-1 所示. 可由直线斜率求得 n.

多方过程方程有几种形式，可根据实际情况采用其中一种. 由于有指数，在计算中常用取对数的方法，4、5 两题即是如此.

5. 室温下一定量理想气体氧的体积为 2.3 L，压强为 1.0 atm，经过一多方过程后体积变为 4.1 L，压强为 0.5 atm. 试求：(1) 多方指数 n；(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 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$.

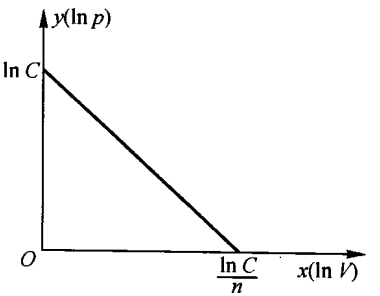


图 5-1

【解】 (1) 对于多方过程，有：

$$p_1V_1^n=p_2V_2^n,$$

两边取对数，则为：

$$\ln p_1+n\ln V_1=\ln p_2+n\ln V_2,$$

所以，

$$n=\frac{\ln\frac{p_1}{p_2}}{\ln\frac{V_2}{V_1}}=\frac{\ln\frac{1.0\ \text{atm}}{0.5\ \text{atm}}}{\ln\frac{4.1\ \text{L}}{2.3\ \text{L}}}=1.2.$$

(2)
$$\Delta U=\frac{m}{M}C_V(T_2-T_1)=\frac{m}{M}\cdot\frac{5}{2}R\cdot(T_2-T_1)$$

$$=\frac{5}{2}(p_2V_2-p_1V_1),$$

代入数据,得:

$$\Delta U=\frac{5}{2}\times(0.5\ \text{atm}\times4.1\ \text{L}-1.0\ \text{atm}\times2.3\ \text{L})\times1.013\times10^{5}\ \text{Pa}\cdot\text{atm}^{-1}\times10^{-3}\ \text{m}^{3}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$=-63\ \text{J},$$

式中 1.013×10^{5} 是将 atm 转化成 Pa. 10^{-3} 是将 L 换成 m^3,以使计算结果为国际单位制.

内能减少.

(3)
$$Q=\frac{m}{M}c(T_2-T_1)$$

$$=\frac{m}{M}\left(C_V-\frac{R}{n-1}\right)(T_2-T_1)$$

$$=-\frac{m}{M}\cdot\frac{5}{2}R(T_2-T_1)$$

$$=63\ \text{J},$$

系统吸热.

(4) 气体对外做功

$$A'=Q-\Delta U=126\ \text{J}.$$

6. 1 mol 理想气体氦,原来的体积为 8.0 L,温度为 27 ℃,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】 绝热过程 $Q=0$,所以

$$A=\Delta U=\nu C_{V,m}(T_2-T_1),$$

其中 $\nu=1$ mol. 绝热过程中有 $T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$,所以

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1},$$

$$\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=\frac{R+C_{V,m}}{C_{V,m}}=\frac{R+\frac{3}{2}R}{\frac{3}{2}R}=\frac{5}{3}.$$

所以

$$A=\frac{3}{2}\nu R\left[T_1\cdot\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}-T_1\right]$$

$$=\frac{3}{2}\times1\ \text{mol}\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\left[300\ \text{K}\times\left(\frac{8\ \text{L}}{1\ \text{L}}\right)^{\frac{5}{3}-1}-300\ \text{K}\right]$$

$$=1.1\times10^{4}\ \text{J}.$$

7. 在标准状态下的 0.016 kg 氧气，经过一绝热过程对外界做功 80 J. 求终态的压强、体积和温度. 设氧气为理想气体. 且 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$，$\gamma=1.4$.

【解】 在绝热过程中，

$$\Delta u=\frac{m}{M}C_V(T_2-T_1)=-A',$$

式中 A' 是气体对外做功. 所以，

$$T_2=-\frac{A'}{\frac{m}{M}C_V}+T_1$$

$$=-\frac{80\ \text{J}}{\frac{16\ \text{g}}{32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{5}{2}\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}+273\ \text{K}$$

$$=265\ \text{K}.$$

又由绝热过程方程及状态方程可得

$$p_2=p_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

$$=1.00\ \text{atm}\times\left(\frac{265\ \text{K}}{273\ \text{K}}\right)^{\frac{1.4}{1.4-1}}$$

$$=0.90\ \text{atm}.$$

$$V_2=\frac{\frac{m}{M}RT_2}{p_2}$$

$$=\frac{\frac{16\ \text{g}}{32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times0.082\ \text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times265\ \text{K}}{0.90\ \text{atm}}$$

$$=12.3\ \text{L}.$$

6、7 两题是绝热过程的问题，要用到绝热时 $Q=0$，及绝热方程和物态方程. 6 题还需要用到 $C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$ 的关系，这类题目使用的公式较多，计算时还要注意单位.

8. 0.008 0 kg 氧气，原来温度为 27 ℃，体积为 0.41 L 若：

(1) 经过绝热膨胀体积增为 4.1 L；

(2) 先经过等温过程再经过等体过程达到与(1)同样的终态.

试分别计算在以上两种过程中外界对气体所做的功. 设氧气可看作理想气

体，且 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$.

【解】 (1) 求绝热膨胀时的功，可以直接利用教材中表 5-1 的结果，但该表中的公式不必死记，因为它们都可以从基本定义导出. 我们这里直接利用公式：

$$A=\frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}-1\right],$$

其中，$p_1V_1=\frac{m}{M}RT$，$\gamma=1.4$（双原子分子气体），$V_1=0.41\ \mathrm{L}$，$V_2=4.1\ \mathrm{L}$，$T_1=300\ \mathrm{K}$.

代入上式，有：

$$A=\frac{\frac{80\ \mathrm{g}}{32\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}\times 8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 300\ \mathrm{K}}{0.4}\times\left[\left(\frac{0.41}{4.1}\right)^{0.4}-1\right]$$

$$=-9.38\times10^{3}\ \mathrm{J};$$

(2) 等容过程的功为零，故等温加等容过程的功就等于等温过程的功，有：

$$A=-\frac{m}{M}RT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$=-\frac{80\ \mathrm{g}}{32\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}\times 8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 300\ \mathrm{K}\times\ln\frac{4.1\ \mathrm{L}}{0.41\ \mathrm{L}}$$

$$=-1.44\times10^{4}\ \mathrm{J}$$

由本题可见，虽然初、终状态相同，但因为过程不同，所做功不相同. 绝热过程仅以气体本身的内能减少对外做功，而等温加等容过程不仅内能减少而且吸热，故做功的值比前者为多.

9. 在标准状态下，1 mol 的单原子理想气体先经过一绝热过程，再经过一等温过程，最后压强和体积均增为原来的两倍，求整个过程中系统吸收的热量. 若先经过等温过程再经过绝热过程而达到同样的状态，则结果是否相同？

【解】 对于先绝热后等温的过程，如图 5-2 所示. 其状态变化是由 1→2→3.

在 2→3 的等温过程中吸热：

$$Q=-A=RT_2\ln\frac{V_3}{V_2}. \tag{5-1}$$

式中 $RT_2=RT_3=p_3V_3=4p_1V_1$，即

$$T_2=T_3=\frac{4p_1V_1}{R}=4T_1. \tag{5-2}$$

又由绝热过程方程得：

$$V_2=\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}V_1=\frac{1}{8}V_1. \quad (\gamma=1.4)$$

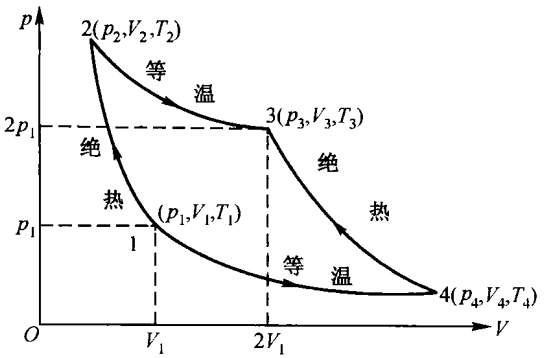


图 5-2

并且已知 $V_3=2V_1$，所以：

$$\frac{V_3}{V_2}=16. \tag{5-3}$$

将(5-2)、(5-3)式代入(5-1)式中，得

$$\begin{aligned} Q &= 4RT_1 \ln 16 \\ &= 4\times 8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 273\ \text{K}\times \ln 16 \\ &= 2.52\times 10^4\ \text{J}. \end{aligned}$$

对于先等温后绝热的过程，如图 5-2 所示，其状态变化是由 1→4→3. 在1→4 的等温过程中吸热：

$$Q=RT_1\ln\frac{V_4}{V_1},$$

其中，

$$V_4=\left(\frac{T_3}{T_4}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}V_3=8V_3=16V_1,$$

故，

$$Q=RT_1\ln 16=6.3\times 10^4\ \text{J}.$$

由以上结果可见，两种情况的吸热量不同，前者较大.

对于循环过程，先注意横、纵坐标是什么(如题目未给出图，则先画出图来)，然后对每一过程逐个分析，根据等温、绝热、等体(定容)、等压或多方过程的特点，计算出题目中要求求出的 Q、ΔV、A 或 C_p、C_V 等参量.

10. 一定量的氧气在标准状态下体积为 10.0 L，求下列过程中气体所吸收的热量；

(1) 等温膨胀到 20.0 L；

(2) 先等体冷却再等压膨胀到(1)中所达到的终态.设氧气可看作理想气体,且 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$.

【解】 (1) 设在 $p-V$ 图 5-3 上等温膨胀的初态为 A、末态为 B,该过程吸收的热量 Q_1 等于气体对外做的功 A_1:

$$Q_1=A_1=\nu RT\ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$=p_AV_A\ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$=1.01\times10^5\times10.0\times10^{-3}\times\ln\frac{20.0}{10.0}\ \text{J}$$

$$=7.00\times10^2\ \text{J}.$$

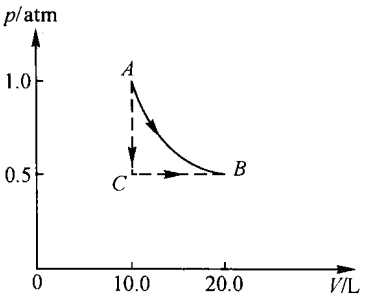


图 5-3

(2) 等体过程 AC 中放出的热量

$$Q_2=\nu C_{V,m}(T_A-T_C)=\frac{C_{V,m}(p_A-p_C)V_A}{R}=\frac{5}{2}(p_A-p_B)V_A,$$

等压过程 CB 中吸收的热量

$$Q_3=\nu C_{p,m}(T_B-T_C)=\frac{C_{p,m}(V_B-V_C)p_B}{R}=\frac{7}{2}(V_B-V_A)p_B.$$

过程 $A\to C\to B$ 中净吸收的热量

$$Q_4=Q_3-Q_2=\frac{7}{2}(V_B-V_A)p_B-\frac{5}{2}(p_A-p_B)V_A.$$

上式中 $p_AV_A=p_BV_B$(由等温过程的玻意耳定律),且 $p_A=2p_B$,得

$$Q_4=\frac{1}{2}p_AV_A=\frac{1}{2}\times1.01\times10^5\times10.0\times10^{-3}\ \text{J}=5.05\times10^2\ \text{J}.$$

还可用更简捷的方法求解:

在 $A\to C\to B$ 过程中,初、末态温度相等,故 $\Delta U=0$;净吸收的热量 Q_4 等于对外所做的功,由 $p-V$ 图上功的图示,得

$$Q_4=p_B(V_B-V_C)=\frac{1}{2}p_AV_A=5.05\times10^2\ \text{J}.$$

11. 图 5-4 中的实线表示一任意形状系统的界面.设当系统的界面由实线膨胀到虚线的微元过程中,系统总体积增加 $\mathrm{d}V$,而在这过程界面上各处均受到与界面垂直的外界均匀压强 p_e.试证明:外界对系统所做体积功为 $-p_e\mathrm{d}V$;若过程为准静态的.则此功又可表示为 $-p\mathrm{d}V$,其中 p 表示系统内部均匀压强.

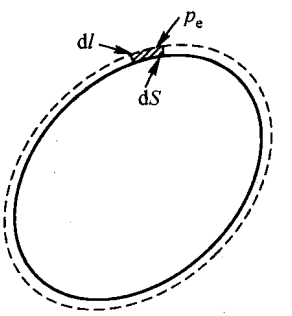


图 5-4

【解】 取一小面积 dS. 外界压强在此面上的作用力为 $-p_e dS\boldsymbol{n}$，$\boldsymbol{n}$ 为外法线方向，故界面膨胀时外界对 dS 做功为

$$-p_e dS\boldsymbol{n}\cdot d\boldsymbol{l}=-p_e d\boldsymbol{S}\cdot d\boldsymbol{l}$$

$d\boldsymbol{S}\cdot d\boldsymbol{l}$ 为图中虚线部分体积.

对整个界面做功为

$$\int -p_e d\boldsymbol{S}\cdot d\boldsymbol{l}=-p_e dV.$$

若为准静态过程，则 $p=p_e$，故此功可表示为 $-pdV$.

通过本题，我们可以加深对准静态过程及其做功的理解.

*12. 证明：当 γ 为常数时，若理想气体在某一过程中的热容也是常量，则这个过程一定是多方过程.

【解】 设理想气体在此过程中摩尔热容为 C_m，则有 $du=đQ-pdV$，即

$$\frac{m}{M}C_{V,m}dT=\frac{m}{M}C_m dT-pdV \tag{5-4}$$

将 $pV=\frac{m}{M}RT$ 微分：

$$pdV+Vdp=\frac{m}{M}RdT$$

即

$$\frac{m}{M}dT=\frac{pdV+Vdp}{R}. \tag{5-5}$$

由(5-4)、(5-5)式得：

$$\frac{pdV+Vdp}{R}(C_{V,m}-C_m)+pdV=0,$$

利用 $C_{p,m}-C_{V,m}=R$，则上式为

$$\frac{dp}{p}+\frac{C_{p,m}-C_m}{C_{V,m}-C_m}\frac{dV}{V}=0.$$

令 $n=\frac{C_{p,m}-C_m}{C_{V,m}-C_m}$，则上式为

$$\frac{dp}{p}+n\frac{dV}{V}=0.$$

积分后可得

$$pV^n=\text{常数}.$$

可见这是一个多方过程.

本题需要利用热力学第一定律的微观下的表达式及物态方程，并利用 $C_p-C_V=R$，及多方指数的公式 $n=\frac{C_{p,m}-C_m}{C_{V,m}-C_m}$.

13. 1 mol 某气体服从状态方程 $p(V_m-b)=RT$，内能为

$$U_m=C_{V,m}T+U_{m0},$$

$C_{V,m}$、U_{m0}为常量. 试证明，在准静态绝热过程中，这气体满足方程：

$$p(V_m-b)^{\gamma}=常量,$$

其中 $\gamma=C_{p,m}/C_{V,m}$.

【解】 首先求出该气体的摩尔定压、定容热容 $C_{p,m}$、$C_{V,m}$之间的关系：

因为摩尔焓

$$h=u+pV_m=C_{V,m}T+u_0+RT+pb,$$

所以，

$$C_{p,m}=\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p=C_{V,m}+R. \tag{5-6}$$

其次，求证该气体的准静态绝热过程方程：

在绝热过程中，

$$\mathrm{d}u=-p\mathrm{d}V_m;$$

而由所给之内能表达式，又得：

$$\mathrm{d}u=C_{V,m}\mathrm{d}T,$$

所以，

$$C_{V,m}\mathrm{d}T=-p\mathrm{d}V_m. \tag{5-7}$$

再对状态方程 $p(V_m-b)=RT$ 取微分：

$$(V_m-b)\,\mathrm{d}p+p\mathrm{d}V_m=R\mathrm{d}T. \tag{5-8}$$

从(5-7)、(5-8)式中消去 $\mathrm{d}T$，并利用(5-6)式，可得：

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}+\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}\cdot\frac{\mathrm{d}V_m}{V_m-b}=0,$$

令 $C_{p,m}/C_{V,m}=\gamma$，当 γ 为常数时，则有：

$$p(V_m-b)^{\gamma}=常量,$$

得证.

14. 在 24 ℃时水蒸气的饱和气压为 0.029 824 bar. 若已知在这条件下水蒸气的焓是 2 545.0 kJ·kg^{-1}，水的焓是 100.59 kJ·kg^{-1}，求在这条件下水蒸气的凝结热.

【解】 定压下，吸热

$$\begin{aligned}Q&=H_{水}-H_{气}\\&=100.59\ \mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}-2\,545.0\ \mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}\\&=-2\,444.4\ \mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}.\end{aligned}$$

即水蒸气的凝结热为 2 444.4 J·g^{-1}. 负号表示水蒸气凝结时放热.

计算中并没有用到水饱和蒸气压的数据，题中给出这一数据，只不过是把定

压条件具体化了.

15. 分析实验数据表明,在 1 atm 下,从 300 K 到 1 200 K 范围内,铜的摩尔定压热容 $C_{p,\mathrm{m}}$ 可表示为

$$C_{p,\mathrm{m}}=a+bT,$$

其中 $a=2.3\times10^{4}$, $b=5.92$, $C_{p,\mathrm{m}}$ 单位是 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}K^{-1}}$. 试由此计算在 1 atm 下,当温度从 300 K 增到 1 200 K 时铜的焓的改变.

【解】 铜的焓的改变等于定压下吸收的热量. 此时,

$$\begin{aligned}\Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T\\ &= \int_{T_1}^{T_2} (a+bT)\,\mathrm{d}T\\ &= a(T_2-T_1)+\frac{1}{2}b(T_2^2-T_1^2)\\ &= 2.47\times10^{7}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}.\end{aligned}$$

16. 设 1 mol 固体的物态方程可写作

$$V_{\mathrm{m}}=V_{\mathrm{m0}}+aT+bp;$$

内能可表示为

$$U_{\mathrm{m}}=cT-apT,$$

其中 a、b、c 和 V_{m0} 均是常量. 试求:

(1) 摩尔焓的表达式;

(2) 摩尔热容 $C_{p,\mathrm{m}}$ 和 $C_{V,\mathrm{m}}$.

【解】 本题所给状态方程及内能表达式不符合 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$(此式见第六章 §6). 姑且不顾这一问题,只按原题由基本公式求焓 H_{m} 及摩尔热容 $C_{p,\mathrm{m}}$ 和 $C_{V,\mathrm{m}}$.

(1)
$$\begin{aligned}H_{\mathrm{m}} &= U_{\mathrm{m}}+pV_{\mathrm{m}}\\ &= cT-apT+p(V_{\mathrm{m0}}+aT+bp)\\ &= cT+pV_{\mathrm{m0}}+bp^2.\end{aligned}$$

(2)
$$C_{p,\mathrm{m}}=\left(\frac{\partial H_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p=c,$$

$$\begin{aligned}C_{V,\mathrm{m}} &= \left(\frac{\partial U_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_V=c-a\left[\frac{\partial(pT)}{\partial T}\right]_V\\ &= c-ap-aT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.\end{aligned}$$

由物态方程可得 $p=\frac{1}{b}(V_{\mathrm{m}}-V_{\mathrm{m0}}-aT)$,故

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

将它们代入前式，得

$$\begin{aligned}C_{V,m}&=c-ap-\frac{a^2T}{b}\\&=c-\frac{a}{b}(V_m-V_{m0}-aT)-\frac{a^2T}{b}\\&=c-\frac{a}{b}(V_m-V_{m0})+\frac{2a^2T}{b}.\end{aligned}$$

17. 若把氮气、氢气和氨气都看作理想气体($p\to0$)，由气体热力学性质表可查到它们在 298 K 的焓值分别为 8 669 J·mol^{-1}，8 468 J·mol^{-1} 和 −29 154 J·mol^{-1}. 试求在定压下氨的合成热. 氨的合成反应为

$$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2\longrightarrow NH_3.$$

【解】 温度为 298 K 时定压吸热：

$$\begin{aligned}Q&=\Delta H\\&=h_{NH_3}-\left(\frac{1}{2}h_{N_2}+\frac{3}{2}h_{H_2}\right)\\&=-29\ 154\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}-\left(\frac{1}{2}\times8\ 669\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}+\frac{3}{2}\times8\ 468\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\right)\\&=-46\ 190.5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

负号表示合成反应时放热.

18. 燃料电池是把化学能直接转化为电能的装置. 图 5-5 所示是燃料电池一例. 把氢气和氧气连续通入多孔 Ni 电极，Ni 电极是浸在 KOH 电解液中的. 在两极进行的化学反应如图所示. 这燃料电池反应的总效果是

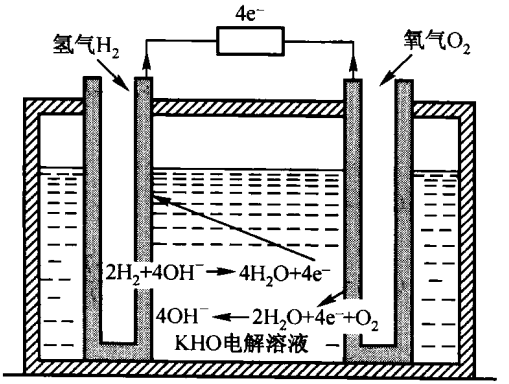


图 5-5

$$H_2(气)+\frac{1}{2}O_2(气)\longrightarrow H_2O(液)$$

若一燃料电池工作于298 K定压下,在反应前后焓的改变为

$$\Delta H=-285.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$

两极电压为1.229 V.试求这燃料电池的效率.

【解】 反应前后的焓差($-\Delta H$)相当于氢燃烧时释放的总能量,设燃料电池输出的电功是We,则定义可逆燃料电池的效率

$$\eta=\frac{We}{Q}=\frac{We}{-\Delta H}. \tag{5-9}$$

由反应式可见,每一个氢分子参与反应则对应有两个电子被迁移,故当1 molH_2参与反应时共迁移了$2\times6.023\times10^{23}$个电子.输出的电功:

$$We=2N_Aeu$$

将$N_A=6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}$,$e=1.6\times10^{-19}$ C,$U=1.229$ V,代入得到,

$$We=2.37\times10^5\ \text{J}.$$

由(5-9)式,则可得:

$$\eta=\frac{2.37\times10^5\ \text{J}}{2.86\times10^5\ \text{J}}=83\%,$$

可见,该电池的效率是很高的.本题是指理想情况,实际效率只有60%左右.

以上13—18题都与焓有关,这部分最主要的两个公式是$H=U+pV$(焓的定义式)与$Q=\int_{T_1}^{T_2}C_{p,m}\mathrm{d}T=\Delta H$.

19. 大气温度随高度z降低的主要原因是,低处与高处各层间不断发生空气交换.由于空气的导热性能不好,所以空气在升高时的膨胀(及下降时的压缩)可认为是绝热过程.若假设过程是准静态的,并注意到大气达到稳定机械平衡时压强差与高度差的关系,证明空气的温度梯度为

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}=-\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{T}{p}\rho g.$$

其中p为空气压强,ρ、T分别为密度与温度、γ是空气的$C_{p,m}/C_{V,m}$.

【解】 大气达到稳定机械平衡,则重力场中气体分子在热运动和重力两种互相对立的作用下达到平衡.此时分子数密度随高度的变化规律可由下式给出:

$$p=p_0e^{-Mgz/kT}=p_0e^{-Mgz/RT},$$

两边微分后得

$$\mathrm{d}p=p_0e^{-Mgz/RT}\left(-\frac{Mg}{QT}\right)\mathrm{d}z=-p\frac{Mg}{RT}\mathrm{d}z.$$

由$pV=\frac{m}{M}RT$,$\rho=\frac{m}{V}$得到

$$\rho=\frac{pM}{RT},$$

代入上式：

$$\mathrm{d}p=-\rho g\mathrm{d}z. \tag{5-10}$$

由题意，空气上升时，是理想气体的准静态绝热膨胀，即 $p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=C$（常量），取对数：

$$(\gamma-1)\ln p=\gamma\ln T+\ln C,$$

微分后得

$$\mathrm{d}T=\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{T}{p}\mathrm{d}p, \tag{5-11}$$

将(5-10)式代入(5-11)式：

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}=-\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{T}{p}\rho g.$$

得证.

20. 利用大气压随高度变化的微分公式

$$\mathrm{d}p=-\frac{Mgp}{RT}\mathrm{d}z,$$

证明：

$$h=\frac{C_{p,\mathrm{m}}T_0}{Mg}\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right],$$

其中 T_0 和 p_0 为地面的温度和压强，p 是高度 h 处的压强. 假设上升空气的膨胀是准静态绝热过程.

【解】 由绝热过程方程可得

$$T=T_0p_0^{-(\gamma-1)/\gamma}p^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

于是

$$\mathrm{d}p=\frac{Mg}{RT_0}p_0^{(\gamma-1)/\gamma}p^{1/\gamma}\mathrm{d}z.$$

即

$$\mathrm{d}z=\frac{RT_0}{Mg}p_0^{-(\gamma-1)/\gamma}p^{-1/\gamma}\mathrm{d}p.$$

两边积分

$$\int_0^h\mathrm{d}z=\frac{RT_0}{Mg}p_0^{-(\gamma-1)/\gamma}\int_{p_0}^{p}p^{-1/\gamma}\mathrm{d}p,$$

得

$$h=-\frac{RT_0}{Mg}p_0^{-(\gamma-1)/\gamma}\frac{\gamma}{\gamma-1}(p^{(\gamma-1)/\gamma}-p_0^{(\gamma-1)/\gamma})$$

$$=\frac{RT_0}{Mg}\frac{\gamma}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right],$$

其中$\frac{\gamma}{\gamma-1}=\frac{C_{p,m}}{R}$. 故

$$h=\frac{C_{p,m}T_0}{Mg}\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right],$$

得证.

21. 图 5-6 有一除底部外都是绝热的气筒,被一位置固定的导热板隔成相等的两部分 A 和 B,其中各盛有 1 mol 的理想气体氮. 今将 80.0 cal的热量缓慢地由底部供给气体,设活塞上的压强始终保持为 1.00 atm,求 A 部和 B 部温度的改变以及各吸收的热量(导热板的热容可以忽略).

若将位置固定的导热板换成可以自由滑动的绝热隔板,重复上述讨论.

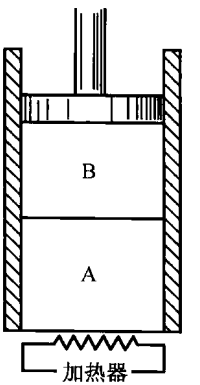


图 5-6

【解】 (1) 当隔板位置固定时,在 A 部分发生的是等容过程、B 部分发生的是等压过程;又隔板导热,故 A、B 两部分的温度变化相同,设均为 ΔT. 并设外界供热为 Q,则有

$$Q=\nu(C_{p,m}\Delta T+C_{V,m}\Delta T)$$

所以

$$\Delta T=\frac{Q}{\nu(C_{p,m}+C_{V,m})}=\frac{Q}{\nu(7R/2+5R/2)}=\frac{Q}{6R\nu}=\frac{80.0\times4.18}{6\times8.31\times1}\ \text{K}=6.71\ \text{K}.$$

A 部分吸收的热量

$$Q_A=\nu C_{V,m}\Delta T=\frac{C_{V,m}}{C_{p,m}+C_{V,m}}Q=\frac{5}{12}Q=\frac{5}{12}\times80.0\times4.18\ \text{J}=139.3\ \text{J}.$$

B 部分吸收的热量

$$Q_B=\nu C_{p,m}\Delta T=\frac{C_{p,m}}{C_{p,m}+C_{V,m}}Q=\frac{7}{12}Q=195.1\ \text{J}.$$

(2) 当是位置活动的绝热隔板时,B 部分体积、温度及压强均不变化,隔板与活塞将以同等速度上移;A 部分经历等压吸热、体积膨胀过程,其吸收的热量为

$$Q=80.0\ \text{cal}=334.4\ \text{J}.$$

温度变化

$$\Delta T=\frac{Q}{\nu C_{p,m}}=\frac{Q}{7\nu R/2}=11.5\ \text{K}.$$

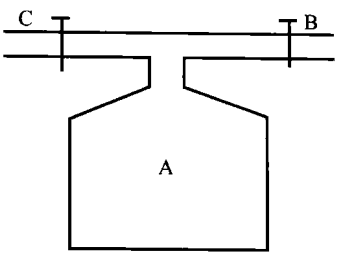


图 5-7

22. 图 5-7 所示是一种测定 γ 的装置. 经活塞 B 将气体压入容器 A 中,使压强略高于大气压(设

为 p_1). 然后迅速开启再关闭活塞 C,此时气体绝热膨胀到大气压强 p_0. 经过一段时间,容器中气体的温度又恢复到与室温相同,压强变为 p_2,假设开启 C 后关闭 C 前气体经历的是准静态绝热过程,试定出求 γ 的表达式.

【解】 方法一,考虑容器 A 内压强为 p_1 的气体处于室温 T_0,当 C 开启时,这些气体进行绝热膨胀,温度降低至 T_2,应有如下关系式:

$$\frac{T_2}{T_0}=\left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}. \tag{5-12}$$

关闭 C 后,容器内所剩气体等容升温至室温,应有

$$\frac{T_2}{T_0}=\frac{p_0}{p_2},$$

将此式代入(5-12)式,得

$$\frac{p_0}{p_2}=\left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

取对数:

$$\ln\frac{p_0}{p_2}=\frac{\gamma-1}{\gamma}\ln\frac{p_0}{p_1},$$

整理得

$$\gamma=\frac{\ln(p_1/p_0)}{\ln(p_1/p_2)}.$$

方法二,我们着眼于最后剩于容器中的那部分气体. 设容器体积为 V_0. 开启 C 后,那部分气体经历绝热膨胀,膨胀前、后压强分别为 p_1、p_0,有

$$p_0V_0^{\gamma}=p_1V^{\gamma}, \tag{5-13}$$

其中 V 是设想在压强为 p_1 时该部分气体的体积,$V<V_0$. 经过一段时间,气体温度恢复为室温,即与未绝热膨胀时的气体温度相同,按照玻意耳定律,有

$$p_2V_0=p_1V,$$

由此解出 V,代入(5-13)式,可得

$$p_0V_0^{\gamma}=p_1\left(\frac{p_2}{p_1}V_0\right)^{\gamma},$$

两边取对数并整理,得出:

$$\gamma=\frac{\ln p_1/p_0}{\ln p_1/p_2}.$$

与方法一的结果相同.

用这种方法测定 γ,最早是由 Clément 和 Desormes 采用的.

23. 如图 5-8 所示,瓶内盛有气体,一横截面为 A 的玻璃管通过瓶塞插入瓶

内.玻璃管内放有一质量为 m 的光滑金属小球(像一个活塞).设小球在平衡位置时,气体的体积为 V,压强为 $p=p_0+\frac{mg}{A}$(p_0 为大气压强).再将小球稍向下移,然后放手,则小球将以周期 T 在平衡位置附近做简谐运动.假定在小球上下振动的过程中,瓶内气体进行的过程可看作准静态绝热过程,试证明:

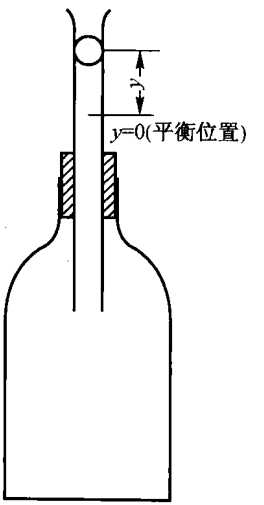


图 5-8

(1) 使小球进行简谐运动的准弹性力为

$$F=-\frac{\gamma pA^2}{V}y,$$

这里 $\gamma=C_{p,m}/C_{V,m}$,y 为位移.

(2) 小球进行简谐运动周期为

$$T=2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma pA^2}}.$$

(3) 由此说明如何利用这现象测定 γ.

【解】 (1) 当小球由平衡位置向上或向下位移时,瓶内气体膨胀或压缩,这将引起其压力的改变,设此改变量用 $\Delta p\cdot A$ 表示.

由于瓶内气体的膨胀或压缩可以看成是绝热的,故有

$$pV^{\gamma}=\text{常量},$$

$$V^{\gamma}\Delta p+\gamma pV^{\gamma-1}\Delta V=0,$$

其中 $\gamma=C_p/C_V$.可以得出:

$$\Delta p\cdot A=-\frac{\gamma p}{V}\Delta V\cdot A=-\frac{\gamma p}{V}A^2y.$$

此力与位移 y 的大小成正比、方向相反,正是推动小球做简谐运动的准弹性力 F.

(2) 小球的简谐运动方程为

$$m\ddot{y}=-\frac{\gamma p}{V}A^2y,$$

其振动周期为

$$T=2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma pA^2}};\tag{5-14}$$

(3) 从这实验装置测得 m、V、P、A,并测定小球的振动周期 T,代入(5-14)式,即得

$$\gamma=\frac{4\pi^2mV}{A^2PT^2}.$$

上述测量 γ 的方法是 1929 年由 Rüchhardt 所设计的.

24. 仍如前题装置,设开始实验时,维持小球所在的位置正好使得瓶内气体压强为大气压强 p_0. 然后让小球在其重力作用下下落,它下落一段距离 L 后又开始上升.

(1) 证明:在这过程中小球克服准弹性力所做的功为

$$\frac{\gamma p_0 A^2 L^2}{2V}.$$

(2) 上述的功由小球重力势能转化而来,试由此证明:

$$\gamma=\frac{2mgV}{p_0A^2L}.$$

【解】 (1) 如图 5-9,取 y 轴正向沿铅直方向朝上. 设瓶中气体压强为 p_0 时小球在 $y=0$ 处,并设在小球下落过程中当瓶中气体体积为 $V+yA$ 时对应压强为 p',则根据绝热过程方程,有

$$p_0V^\gamma=p'(V+yA)^\gamma,$$

解出:

$$p'=p_0\left(1-\gamma\frac{yA}{V}\right).$$

在小球下落过程中,外界(大气及小球)压缩瓶中气体所做的功为

$$A=\int_0^{-L}-p'A\mathrm{d}y,$$

而小球压缩气体所做的功则为

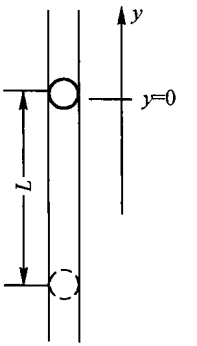


图 5-9

$$A-\int_0^{-L}(-p_0A)\,\mathrm{d}y=\int_0^{-L}\frac{\gamma p_0A^2}{V}y\mathrm{d}y$$

$$=\frac{\gamma p_0A^2L^2}{2V},$$

得证.

(2) 有

$$mgL=\frac{\gamma p_0A^2L^2}{2V},$$

所以,

$$\gamma=\frac{2mgV}{p_0A^2L}.$$

此种测 γ 的方法是 Rinkel 对 23 题中所述方法的改进. 此法优点在于:测 L 可以比测振动周期 T 更精密,并且 γ 仅与 L 的一次方成比例,而由 23 题的结果可知,γ 与 T 的二次方有关,这样,T 的测量误差对最后结果的影响更大;改进后

则使测得的 γ 误差较小.

上面两题来源于历史上用来测量绝热系数 γ 的装置. 通过测量一些可观测量,再利用公式,计算出 γ. 题目中结合了力学、热学知识.

25. 如图 5-10 所示,用绝热壁作成一圆柱形的容器. 在容器中间放置一无摩擦的、绝热的可动活塞. 活塞两侧各有 n mol 的理想气体,开始状态均为 p_0、V_0、T_0. 设气体摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 为常量,$\gamma=1.5$.

将一通电线圈放到活塞左侧气体中,对气体缓慢地加热,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 $\frac{27}{8}p_0$. 问:

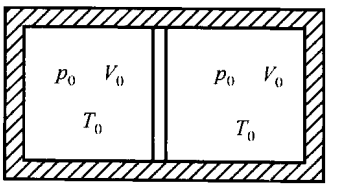


图 5-10

(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】 (1) 右侧气体经历一绝热压缩过程,它对活塞(即外界)做功为

$$A'=\frac{p_0V_0}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]$$

$$=\frac{p_0V_0}{1.5-1}\left[1-\left(\frac{\frac{27}{8}p_0}{p_0}\right)^{\frac{1.5-1}{1.5}}\right]$$

$$=-p_0V_0$$

$$=-nRT_0,$$

负号表示活塞对右侧气体做正功,这正功也就是左侧气体对右侧气体实际做的功.

(2) $$T_{右}=T_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}=T_0\left(\frac{27}{8}\right)^{\frac{1.5-1}{1.5}}=\frac{3}{2}T_0.$$

(3) 可通过求左侧气体的终了压强、体积,进而求得其终温.

因活塞可移动,所以活塞两侧的气体压强在同一时刻应相同,故过程终了时,左侧气体的压强应为 $p=\frac{27}{8}p_0$. 左侧气体的体积应为

$$V_{左}=2V_0-V_{右}=2V_0-V_0\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$=2V_0-V_0\left(\frac{8}{27}\right)^{\frac{1}{1.5}}=\frac{14}{9}V_0.$$

所以,根据状态方程可得:

$$\frac{pV_{左}}{T_{左}}=\frac{p_0V_0}{T_0},$$

$$T_{左}=\frac{pV_{左}}{p_0V_0}T_0$$

$$=\frac{\left(\frac{27}{8}p_0\right)\times\left(\frac{14}{9}V_0\right)}{p_0V_0}T_0$$

$$=\frac{21}{4}T_0.$$

(4)
$$Q=\Delta U-A$$

$$=nC_V(T_{左}-T_0)+nRT_0$$

$$=nC_V\left(\frac{21}{4}T_0-T_0\right)+nRT_0$$

$$=n\cdot\frac{R}{\gamma-1}\cdot\frac{17}{4}T_0+nRT_0$$

$$=\frac{19}{2}nRT_0.$$

*26. 图 5-11 中方框表示一能对外输出机械功的设备，在这设备中有流体做稳定流动. 在设备入口处取一小块流体，其压强为 p_1、体积为 V_1，流速为 v_1，离地面的高度为 z_1. 在出口时该流块的相应各量变为 p_2、V_2、v_2 和 z_2.

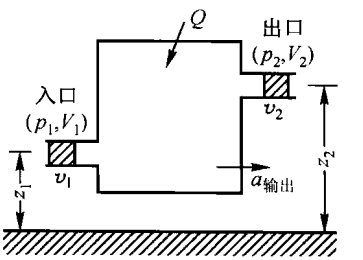


图 5-11

(1) 根据(5.11)式写出这小流块热力学第一定律的表达式.

(2) 以小流块入口处为初态，出口处为终态，证明小流块在从流进到流出这一有限过程中热力学第一定律的表达式为

$$(U_2-U_1)+\left(\frac{1}{2}mv_2^2-\frac{1}{2}mv_1^2\right)+(mgz_2-mgz_1)=Q+A.$$

(3) 证明上式又可写为

$$q=\left[(h_2-h_1)+\left(\frac{1}{2}v_2^2-\frac{1}{2}v_1^2\right)+g(z_2-z_1)\right]+a_{输出}.$$

以上是对单位质量流体写出的公式，q 是单位质量流块从外界吸收的热量，h 是单位质量流块的焓，$a_{输出}$ 表示就单位质量流体而言机器对外部所做的功(注意若机器输出的功为正，则 $a_{输出}>0$).

【解】 (1) 对于稳定流动的流体，虽然整个系统处于非平衡态，但任一微小流块可近似为处于平衡态，其内能为 U，设其质量为 m，则动能 $K=\frac{1}{2}mv^2$.

对于小流块的微元过程,其热力学第一定律的表达式为

$$\mathrm{d}U+\mathrm{d}K=đQ+đA^*$$

由于小流块处于重力场中,外部对小流块做的功 $đA^*$ 中还应包括重力对小流块做的功 $-mg\mathrm{d}z$,即 $đA^*=đA-mg\mathrm{d}z$,其中 $đA$ 是除重力外外部对小流块做的微功.

小流块在微元过程中热力学第一定律的表达式为

$$\mathrm{d}U+\mathrm{d}K=đQ+đA-mg\mathrm{d}z.$$

(2) 由(1),得

$$\mathrm{d}U+\mathrm{d}K+mg\mathrm{d}z=đQ+đA \tag{5-15}$$

注意到 $K=\frac{1}{2}mv^2$,由初态到终态积分(5-15)式即得小流块从流进到流出这一有限过程中热力学第一定律的表达式为

$$(U_2-U_1)+\left(\frac{1}{2}mv_2^2-\frac{1}{2}mv_1^2\right)+mg(z_2-z_1)=Q+A \tag{5-16}$$

(3) (5-16)式中的 A 包括两部分:① 周围液体对小流块做的功 $p_1V_1-p_2V_2$,其中 p_1V_1 是流入时外界对小流块做的正功,$-p_2V_2$ 是流出时外界对流块做的负功;② 小流块对外做功 $A_{输出}$,故 A 中包括 $-A_{输出}$.

综上可知

$$A=p_1V_1-p_2V_2-A_{输出}.$$

代入(5-16)式中,

$$Q=(U_2+p_2V_2)-(U_1+p_1V_1)+\left(\frac{1}{2}mv_2^2-\frac{1}{2}mv_1^2\right)+(mgz_2-mgz_1)+A_{输出}$$

注意到 $H=U+pV=mh$,$A_{输出}=ma_{输出}$,$Q=mq$,以 m 除上式,则有

$$q=\left[(h_2-h_1)+\left(\frac{1}{2}v_2^2-\frac{1}{2}v_1^2\right)+g(z_2-z_1)\right]+a_{输出}.$$

得证.

27. 图 5-12 所示为 1 mol 单原子理想气体所经历的循环过程,其中 AB 为等温线. 已知 $V_{mA}=3.00\ \mathrm{L}$,$V_{mB}=6.00\ \mathrm{L}$,求效率. 设气体的 $C_{V,m}=\frac{3}{2}R$.

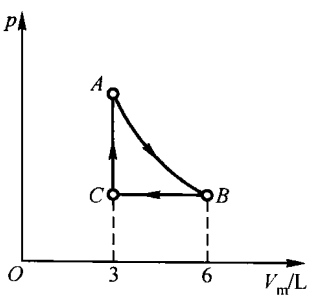


图 5-12

【解】 $A\to B$ 等温膨胀吸热 Q_1,$B\to C$ 等压压缩放热 Q_2,$C\to A$ 等容升温吸热 Q_3. 则:

$$\eta=1-\frac{Q_2}{Q_1+Q_3}$$

$$=1-\frac{C_p(T_B-T_C)}{RT_A\ln\frac{V_{mB}}{V_{mA}}+C_V(T_A-T_C)}$$

$$=1-\frac{\frac{5}{2}R(T_B-T_C)}{RT_A\ln\frac{V_{mB}}{V_{mA}}+\frac{3}{2}R(T_A-T_C)}$$

$$=1-\frac{\frac{5}{2}p_B(V_{mB}-V_{mC})}{p_AV_{mA}\ln\frac{V_{mB}}{V_{mA}}+\frac{3}{2}V_{mA}(P_A-P_C)}.$$

由玻意耳定律可知 $p_A=2p_B$，并依据过程曲线上 A、B、C 三点对应的状态参量，不难得出：

$$\eta=1-\frac{\frac{5}{2}(V_{mB}-V_{mC})}{2V_{mA}\ln\frac{V_{mB}}{V_{mA}}+\frac{3}{2}V_{mA}}=1-\frac{\frac{5}{2}\times3}{6\times\ln 2+\frac{9}{2}}=13.4\%.$$

28. 图 5-13(T-V 图)所示为一理想气体(γ 已知)的循环过程. 其中 CA 为绝热过程. A 点的状态参量(T、V_1)和 B 点的状态参量(T、V_2)均为已知.

(1) 气体在 $A\to B$，$B\to C$ 两过程中各和外界交换热量吗？是放热还是吸热？

(2) 求 C 点的状态参量.

(3) 这个循环是不是卡诺循环？

(4) 求这个循环的效率.

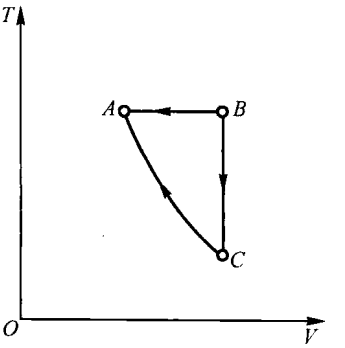


图 5-13

【解】 (1) $A\to B$ 是等温膨胀过程，气体从外界吸热，$B\to C$ 是等体降温过程，气体向外界放热.

(2) $V_C=V_2$，从 $T_CV_2^{\gamma-1}=TV_1^{\gamma-1}$，得

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

(3) 不是卡诺循环.

(4) $Q_1=\nu RT\ln\frac{V_1}{V_2}$，$Q_2=\nu C_{V,m}(T-T_C)=\nu\frac{R}{\gamma-1}\left[T-T\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]$

故：

$$\eta=1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}{(\gamma-1)\ln\frac{V_2}{V_1}}.$$

29. 设燃气涡轮机内工质进行如图 5-14 的循环过程，其中 1—2，3—4 为绝热过程；2—3，4—1 为等压过程. 试证明这循环的效率 η 为

$$\eta=1-\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2},$$

又可写为

$$\eta=1-\frac{1}{\varepsilon_p^{(\gamma-1)/\gamma}},$$

其中 $\varepsilon_p=\frac{p_2}{p_1}$ 是绝热压缩过程的升压比. 设工作物质为理想气体，C_p 为常量.

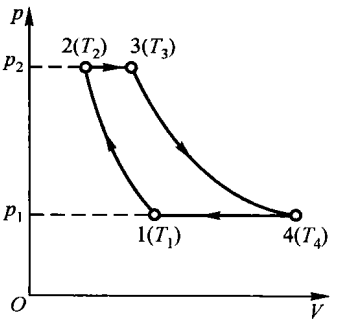


图 5-14

【解】 2—3 过程为等压膨胀，吸热 Q_1；4—1 过程为等压压缩，放热 Q_2. 效率为

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

$$=1-\frac{\frac{m}{M}C_p(T_4-T_1)}{\frac{m}{M}C_p(T_3-T_2)},$$

式中 T_3-T_2 可根据绝热过程方程化作：

$$T_4\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}-T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma},$$

于是：

$$\eta=1-\frac{1}{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}}=1-\frac{1}{\varepsilon_p^{(\gamma-1)/\gamma}},$$

30. 图 5-15 所示为理想气体经历的循环过程，这循环由两个等体过程和两个等温过程组成. 设 p_1，p_2，p_3，p_4 为已知，试证明：

$$p_1p_3=p_2p_4.$$

【解】 如图 5-15，由两个等温过程可得

$$p_1V_1=p_2V_2,\quad p_4V_1=p_3V_2,$$

两式相除，即得

$$\frac{p_1}{p_4}=\frac{p_2}{p_3},$$

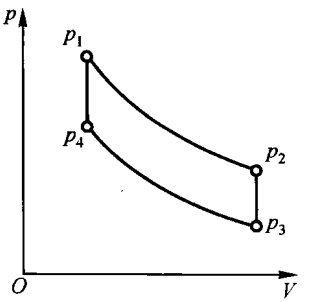


图 5-15

即

$$p_1p_3=p_2p_4.$$

说明:若本题由两等体和绝热过程组成循环,结论不变.

31. 图 5-16 中 $ABCD$ 为 1 mol 理想气体氦的循环过程,整个过程由两条等压线和两条等体线所组成.设已知 A 点的压强为 $p_A=2.0$ atm,体积 $V_{mA}=1.0$ L,B 点体积为 $V_{mB}=2.0$ L,C 点压强为 $p_C=1.0$ atm,求循环效率.设 $C_{V,m}=\frac{3}{2}R$.

【解】 本题可利用矩形 $ABCDA$ 所围的面积方便地求出循环过程对外做的功:

$$\begin{aligned}A&=p_A(V_B-V_A)-p_B(V_C-V_D)\\&=(p_A-p_B)(V_B-V_A).\end{aligned}$$

而效率 $\eta=\frac{A}{Q_1}$,其中

$$\begin{aligned}Q_1&=C_V(T_A-T_D)+C_p(T_B-T_A)\\&=\frac{3}{2}(p_AV_A-p_DV_D)+\frac{5}{2}(p_BV_B-p_AV_A).\end{aligned}$$

因此有

$$\eta=\frac{(2\text{ atm}-1\text{ atm})\times(2\text{ L}-1\text{ L})}{\frac{3}{2}(2\text{ atm}\times1\text{ L}-1\text{ atm}\times1\text{ L})+\frac{5}{2}(2\text{ atm}\times2\text{ L}-2\text{ atm}\times1\text{ L})}=15.4\%.$$

32. 图 5-17 所示的循环过程中.设

$$T_1=300\text{ K},\quad T_2=400\text{ K},$$

问燃烧 50 kg 汽油可得到多少功.已知汽油的燃烧值为 $4.69\times10^7\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$,气体可看作理想气体.

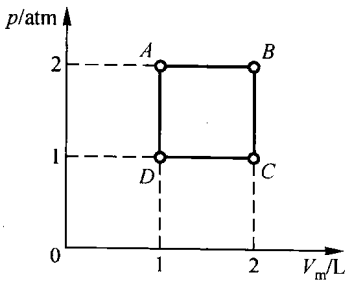


图 5-16

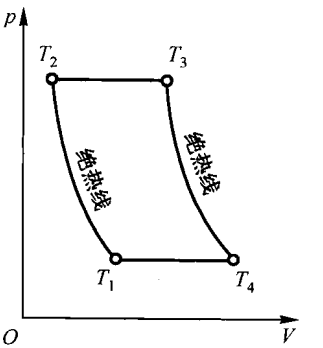


图 5-17

【解】 由 29 题知

$$\eta=1-\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2},$$

而

$$\frac{T_4}{T_3}=\frac{T_1}{T_2}=\left(\frac{p_2}{p_3}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

故

$$\eta=1-\frac{T_1}{T_2}=1-\frac{300\ \mathrm{K}}{400\ \mathrm{K}}=25\%.$$

燃烧 50 kg 汽油,放出的热量为

$$Q_1=4.69\times10^7\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}\times50\ \mathrm{kg}=2.345\times10^9\ \mathrm{J}.$$

则可做的功为

$$A=\eta Q_1=5.84\times10^8\ \mathrm{J}.$$

33. 一制冷机工作物质进行如图 5-18 所示的循环过程,其中 AB、CD 分别是温度为 T_2、T_1 的等温过程;BC、DA 为等压过程. 设工作物质为理想气体,证明这制冷机的制冷系数为

$$\varepsilon=\frac{T_1}{T_2-T_1}.$$

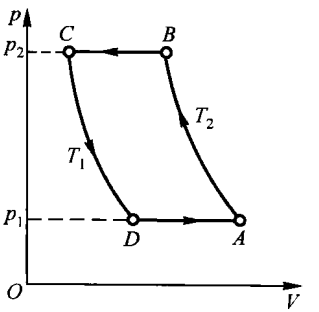


图 5-18

【解】 AB,BC 两过程放热,

$$Q_{放}=Q_{AB}+Q_{BC},$$

其中 $Q_{AB}=\nu RT_2\ln\frac{p_2}{p_1}$, $Q_{BC}=\nu C_p(T_2-T_1)$.

CD,DA 两过程吸热,

$$Q_{吸}=Q_{CD}+Q_{DA}$$

其中

$$Q_{CD}=\nu RT_1\ln\frac{p_2}{p_1}, Q_{DA}=\nu C_p(T_2-T_1).$$

则循环中外界对系统做功

$$A=Q_{放}-Q_{吸}=Q_{AB}-Q_{CD}.$$

从低温热源(被制冷物体)T_1 吸收的热量为 Q_{CD}.

制冷系数为

$$\varepsilon=\frac{Q_{CD}}{A}=\frac{Q_{CD}}{Q_{AB}-Q_{CD}}=\frac{T_1}{T_2-T_1}.$$

证明过程中注意到 $Q_{DA}=Q_{BC}$,故计算 ε 时可以不必考虑 BC 及 DA 过程.

*34. 绝热压缩率 κ_S 的定义是 $\kappa_S\equiv-\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)_S$,其中 ΔV、Δp 表示物质的 p、

V 经过绝热过程的微量改变(变为 $p+\Delta p$、$V+\Delta V$).设物质为理想气体,且服从绝热过程方程 $pV^{\gamma}=C$.略去二级无穷小量,证明该理想气体的 $\kappa_S=\dfrac{1}{\gamma p}$.

【解】 由绝热过程方程

$$pV^{\gamma}=(p+\Delta p)(V+\Delta V)^{\gamma}$$

可解出:

$$\frac{V^{\gamma}}{(V+\Delta V)^{\gamma}}=1+\frac{\Delta p}{p}, \tag{5-17}$$

该式左边可写作:

$$\frac{1}{\left(1+\dfrac{\Delta V}{V}\right)^{\gamma}}\approx 1-\gamma\frac{\Delta V}{V}, \tag{5-18}$$

将(5-18)式代入(5-17)式,得

$$-\gamma\frac{\Delta V}{V}=\frac{\Delta p}{p},$$

于是:

$$\kappa_S=-\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)_s=\frac{1}{\gamma p}.$$

*35. 理论上可以证明,在液体或气体中传播的声速 $v=\dfrac{1}{\sqrt{\rho\kappa_S}}$,其中 ρ 为物质密度,κ_S 为绝热压缩率.由这式并利用上题的结果证明对理想气体有 $v=\sqrt{\dfrac{\gamma p}{\rho}}$,并有 $v=\sqrt{\dfrac{\gamma RT}{M}}$.试讨论由声速测定 γ 的可能性及误差的来源.

【解】

$$v=\frac{1}{\sqrt{\rho\kappa_S}}=\frac{1}{\sqrt{\rho\dfrac{1}{\gamma p}}}=\sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}.$$

由于 $p=\dfrac{m}{M}\dfrac{RT}{V}$,$\rho=\dfrac{m}{V}$,故

$$v=\sqrt{\frac{\gamma\dfrac{m}{M}\dfrac{RT}{V}}{\dfrac{m}{V}}}=\sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}.$$

讨论:对已知其摩尔质量的物质,测得声音在此物质中的传播速度 v 及相应的温度 T,便可求得该物质的比热比:

$$\gamma=\frac{M}{RT}v^2.$$

在测量中,误差主要来自声速的测定.

第六章　热力学第二定律

基本概念

一、热力学第二定律的文字表述

1. 第二类永动机：从第五章的热机循环过程来看，如果有一种热机，所吸收的热都用来做功，不对外放热，则效率显然是最高的. 这种热机能从单一热源吸热，使之完全变成有用的功而不产生其他影响，并不违反热力学第一定律（能量守恒与转化定律），称为第二类永动机. 但是大量事实和实践表明，这类永动机是不可能存在的.

2. 热力学第二定律的开尔文表述：不可能从单一热源吸收热量，使之完全变成有用的功而不产生其他影响. 或者说，第二类永动机是不可能造成的. 这里的其他影响指除了从单一热源吸热，把所吸收的热量全部用来做功之外的其他任何变化，如体积变化等.

3. 热力学第二定律的克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化. 也就是说，制冷机不可能不消耗外功而将热量从低温物体传到高温物体.

4. 热力学第二定律是从大量实践中总结得到的. 其适用于有限范围的宏观过程，对于少量分子的微观体系或无限的宇宙，则不适用.

5. 从热力学第二定律可知，功可以完全转化成热，反过来，热却不能在不产生其他影响的条件下完全转变成功. 可见，热力学第二定律实际上是一个反映过程进行方向的规律.

二、与热现象有关的过程的不可逆性

1. 可逆过程与不可逆过程：

（1）狭义地说，一个系统，从某一状态出发，经过某一过程 1 达到另外一个状态，如果存在另外一个过程 2，在反向进行中的每一步（与过程 1 的路径相同，只是反向进行），系统及外界的状态都是过程 1 进行时状态的重演，能够使系统和外界完全复原，即系统回到原来的状态，同时消除了原来过程 1 对外界引起的一切影响，则过程 1 称为可逆过程. 反之，则称为不可逆过程.

(2) 广义地说,一个系统,从某一状态出发,经过某一过程 1 达到另外一个状态,如果存在另外一个过程 3(不要求完全与过程 1 的路径相同),能够使系统和外界完全复原,即系统回到原来的状态,同时消除了原来过程 1 对外界引起的一切影响,则过程 1 称为可逆过程. 反之,如果用任何方法都不可能使系统与外界复原,则称为不可逆过程.

2. 不可逆过程的基本特征:

(1) 没有达到力学平衡,系统与外界或系统内部不同部分存在着有限大小的压强差;

(2) 没有达到热平衡,系统与外界或系统内部不同部分存在着有限大小的温度差,从而有热传导;

(3) 存在摩擦力、黏性力、非弹性力、电阻、磁滞等耗散因素;

(4) 当过程有化学反应时,没有达到化学平衡,还有化学结构、密度、物相等的变化.

3. 功变热的不可逆性:自然界中,功可以变成热(如摩擦生热),但是,反过来,热力学第二定律的开尔文表述指出,在不引起其他变化或不产生其他影响的条件下,热是不能完全变成功的. 也就是说,功变热的过程是不可逆的.

4. 热传导的不可逆性:自然界中,两个温度不同的物体相互接触时,热量将从高温物体自发地向低温物体传递,这就是热传导过程. 反过来,要想把热量从低温物体传到高温物体,则必须有外界的影响,比如通过外界对系统做功,可以让低温物体的热量传递给高温物体. 也就是说,不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化. 这就是热力学第二定律的克劳修斯表述.

5. 热力学第二定律的两种表述,其实就是挑选了两个典型的不可逆过程:功变热、热传导,进行了表述. 可以证明,这两种表述是等效的,其等效性反映了自然界与热现象有关的宏观过程的一个总的特征.

6. 事实表明:一切与热现象有关的宏观过程都是不可逆的. 这其实是热力学第二定律所揭示的实质.

7. 自然界中各种不可逆过程都是相互关联的,由某一过程的不可逆性可以推导出另外一个过程的不可逆性.

8. 在力学中,所有的物体都有体积,但是为了研究方便,我们抽象出“质点”的概念,类似地,在热学中,虽然所有的热现象都是不可逆过程,但是,我们还是需要利用“可逆过程”来分析问题. 在无摩擦的准静态过程中的每一步都达到了平衡且无耗散,我们可以控制条件,使得其在逆向过程中,让系统回到原来的状态,同时消除所有的外界影响,这样就是一个可逆过程了. 所以,无摩擦的准静态过程是可逆过程.

注:真正的可逆过程是不存在的,只是抽象出来的一个概念. 但是在热学实

际问题中，可以做到非常接近于可逆过程，然后用可逆过程的概念在理论和计算上进行研究.

三、 热力学第二定律的统计意义

一个不受外界影响的孤立系统，其内部发生的过程，总是由概率小的状态向概率大的状态进行，由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行.

四、 卡诺定理

1. 卡诺定理包括两点：

(1) 工作于相同高温恒温热源和相同低温恒温热源中的一切可逆卡诺热机，其工作效率相同，而与工作物质无关.

(2) 工作于相同高温恒温热源和相同低温恒温热源中的一切不可逆热机，其效率不可能大于可逆热机的效率.

注 1：若一可逆热机，只在高温热源吸热，只在低温热源放热从而对外做功，则该可逆热机一定是卡诺热机，其循环是由两条等温线和两条绝热线组成的卡诺循环.

注 2：利用热力学第一、第二定律可以证明卡诺定理.

注 3：由卡诺定理可以得到很多重要结果，如建立开尔文热力学温标、推导一级相变的克拉珀龙方程、证明克劳修斯关系式，并引进态函数熵等.

2. 制冷机的效能：对于制冷机，可以仿照卡诺定理的讨论，将制冷机分为可逆制冷机和不可逆制冷机. 相应地，有如下结论：

(1) 工作于相同高温恒温热源和相同低温恒温热源中的一切可逆制冷机，其制冷系数相等，为 $\varepsilon=\frac{Q_2}{A}=\frac{Q_2}{Q_1-Q_2}=\frac{T_2}{T_1-T_2}$，而与工作物质无关.

(2) 工作于相同高温恒温热源和相同低温恒温热源中的一切不可逆制冷机，其制冷系数不可能大于可逆制冷机的制冷系数.

五、 热力学温标

根据卡诺定理，引进一个与测温物质属性无关的温标，即用任何测温物质按这种温标定出的温度数值都是一样的，这种温标称为热力学温标. 确定温度时根据以下两个规定：(1) 把两个不同温度的物体作为两个恒温源，一个可逆热机在高温热源处吸热 Q_1，向低温热源放热 Q_2，其效率 $\eta=1-\frac{Q_2}{Q_1}$ 与工作物质无关. 开尔文定义热力学温度的比值 $\frac{T_2}{T_1}$ 等于工作于这两个热源之间的可逆卡诺热机与两热

源所交换热量的比值，即$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2}{T_1}$.（2）规定水的三相点的热力学温度是273.16 K，K是热力学温度的单位. 1 K就是水的三相点的热力学温度的1/273.16.

注1：在理想气体温标中，工作物质是理想气体，而热力学温标中，温标与工作物质无关，或者说任何工作物质都可以.

注2：在理想气体温标所能够确定的范围内，热力学温标与理想气体温标的测量值是相同的. 因此，用理想气体温度计可以用来测定热力学温度. 用实际气体温度计测量时，需要进行修正.

六、 应用卡诺定理的例子

1. 利用卡诺定理可以证明：

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

2. 利用卡诺定理可以证明液体的单位表面积的表面内能u、表面张力系数α及α随温度变化率之间的关系：

$$u=\alpha-T\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}.$$

七、 熵

1. 克劳修斯等式：系统在一个无穷小过程中（温度为T）所吸收的热量为$đQ$，对于任意的可逆循环过程，有

$$\oint\frac{đQ}{T}=0,$$

$\oint$表示沿任一可逆循环过程求积分.

2. 态函数熵：对于任一给定的热力学系统，从某平衡态x_0经由任意可逆路径到达另一平衡态x时，积分$\int_{x_0}^{x}\frac{đQ}{T}$的值与所取的路径无关，只由初、末两个平衡态$x_0$、$x$决定. 引入态函数熵$S$，定义两个平衡态的熵差为

$$S-S_0=\int_{x_0}^{x}\frac{đQ}{T},$$

其中S_0是初态x_0的熵.

注1：当系统的两个平衡态确定后，熵差就完全确定了，与通过什么路径（过程）由初态到达末态无关.

注2：熵是描述温度T和平衡态参量（p、V等）的函数，是状态量，不是过

程量.

注 3:在用上式求熵值时,可以选取适当的 x_0 态,使得 $S_0=0$. 例如在热力工程中制定水蒸气性质表时,取 0 ℃时的饱和水的熵值为 0.

3. 可逆元过程中熵的微小增量为

$$\mathrm{d}S=\frac{đQ}{T}.$$

4. 由上式,有 $T\mathrm{d}S=đQ$,结合热力学第一定律:

$$đQ=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V,$$

则有

$$T\mathrm{d}S=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V,$$

这是热力学第二定律的基本微分方程.

5. 结合热力学第一定律:$đQ=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V$,则熵差为

$$S-S_0=\int_{x_0}^{x}\frac{\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V}{T}.$$

6. 广延量:与总质量成正比的量,如熵、热容、体积、内能、焓. 强度量:与总质量无关的量,如压强、温度、密度、比热等.

7. 如何求熵差:

(1) 设计一个连接同样初、末两态的任一可逆过程,进行计算.

(2) 把熵作为状态参量的函数计算出来,再以初、末两态的状态参量值代入,计算熵的改变.

(3) 对于某些系统,已经制出一系列平衡态的熵值图表,可以查表得到两平衡态之间的熵差.

8. 温熵图(T-S 图):以 S 为横坐标,T 为纵坐标,做出的 T 随 S 变化的图,也叫做示热图. 在 T-S 图上,每一个点代表一个平衡态,每一条曲线代表一个可逆过程(如与 T 轴垂直的线代表可逆等温过程,与 T 轴平行的线代表可逆绝热过程),曲线下方的面积代表可逆过程中系统所吸收的热量(这就是温熵图也叫示热图的原因),一个闭合曲线内所包围的面积等于系统经历一可逆循环过程后从外界吸收的热量,而这也就等于在循环过程中系统对外所做的功.

八、 熵增加原理

热力学系统从一个平衡态经绝热过程到达另外一个平衡态,它的熵永不减少. 如果过程是可逆的,则熵的数值保持不变,如果过程是不可逆的,则熵的数值增加.

注 1:依据熵增加原理,可以判断:不可逆绝热过程总是向着熵增加的方向进行的,而可逆绝热过程则总是沿着等熵线进行的.

注2:熵增加原理还可以描述为:一个孤立系统的熵永不减少.所谓孤立系统,是与外界不发生任何相互作用的系统,它不从外界吸热,在孤立系统内进行的过程一定是绝热过程.

九、 熵与热力学概率

1. 每一个宏观状态都对应着多个微观状态.而对于孤立系统(总能量、分子数一定),所有微观运动状态是等概率的.与任一给定的宏观状态相对应的微观状态数,称为该宏观状态的热力学概率 W.

2. 熵与热力学概率之间的关系是:$S=k\ln W$,k 是玻耳兹曼常量.该式叫玻耳兹曼关系.

3. 熵增加原理的微观实质是:孤立系统内部发生的过程总是从热力学概率小的状态向热力学概率大的状态过渡.熵是微观粒子热运动所引起的无序性的定量度量.

习 题 概 览

计算热机与制冷机的效能是本章要掌握的一个重要内容,习题1—7主要是利用公式进行热机效率或制冷机制冷系数及相关的热量和功的计算和证明,其中第7题则强调了卡诺循环的效率是最高的.利用第五章中学到的几种热力学过程(等温、等压、绝热、等容、多方过程)中做功与放热吸热的关系,结合循环过程,进行热量、内能、效率、热容等的证明与计算是本章习题的另外一个主要内容,如习题8—19,其中不少题目要考虑到范德瓦耳斯气体的一些特性.熵或熵差的计算也是本章的重点,如20—30题.

习题分析与解答

1. 一制冷机工作在 $t_2=-10\ ℃$ 和 $t_1=11\ ℃$ 之间,若其循环可看作可逆卡诺循环的逆循环,则每消耗 $1.00\ kJ$ 的功可由冷库中取出多少热量?

【解】 无论是什么工作物质,所有可逆机的制冷系数均为

$$\varepsilon=\frac{Q_2}{A}=\frac{T_2}{T_1-T_2},$$

所以,

$$Q_2=A\frac{T_2}{T_1-T_2}=1\ 000\times\frac{263}{11-(-10)}\ J=1.25\times10^4\ J.$$

求解热机与制冷机的效率是常见的习题,首先要分清是热机还是制冷机.对

热机，是从高温热源（温度为 T_1）吸收了热量 Q_1，Q_1 的用途有两个：其中一部分用来做功 A，剩下来的部分用来向低温热源（温度为 T_2）放热 Q_2，总能量守恒，$Q_1=A+Q_2$，可见，吸收了 Q_1，有用的部分为 A，效率是

$$\eta=\frac{A}{Q_1}=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1}.$$（对于可逆热机，最后一个等号成立）

对制冷机，则是先从系统外部取一部分能量，用来给系统做功，这部分功的大小为 A，A 的用途也有两个，其一被用于从低温热源（温度为 T_2）吸取热量 Q_2，其二则被用于向高温热源（温度为 T_1）放热 Q_1，即 $A=Q_1+Q_2$，制冷效率为 $q=Q_2/A$.

本题是一个制冷机，所以用 $\varepsilon=\frac{Q_2}{A}$ 进行求解.

2. 设一动力暖气装置由一个热机和一个制冷机组合而成. 热机靠燃料燃烧时放出的热量工作，向暖气系统中的水放热，并带动制冷机. 制冷机自天然蓄水池中吸热，也向暖气系统放热. 设热机锅炉的温度为 $t_1=210$ ℃，天然水的温度为 $t_2=15$ ℃，暖气系统的温度为 $t_3=60$ ℃，燃料的燃烧热为 5 000 kcal · kg^{-1}，试求燃烧 1.00 kg 燃料，暖气系统所得的热量. 假设热机和制冷机的工作循环都是理想卡诺循环.

【解】 图 6-1 所示为动力装置循环过程，Ⅰ为热机，Ⅱ为制冷机，

$$T_1=(273+210)\ \text{K}=483\ \text{K},$$

$$T_2=(273+15)\ \text{K}=288\ \text{K},$$

$$T_3=(273+60)\ \text{K}=333\ \text{K}.$$

热机效率为 η，故

$$A=\eta Q_1=\left(1-\frac{T_3}{T_1}\right)Q_1, \qquad (6-1)$$

制冷机制冷系数

$$\varepsilon=\frac{Q_2}{A}=\frac{T_2}{T_3-T_2}, \qquad (6-2)$$

故

$$Q_2=A\varepsilon.$$

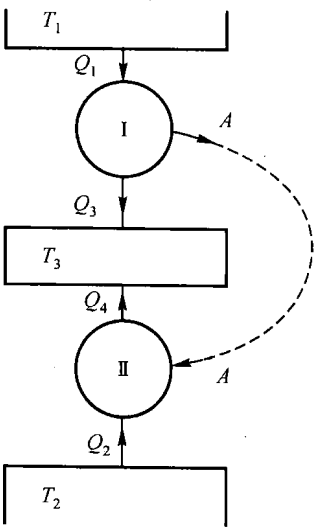


图 6-1

将数据代入(6-1)、(6-2)式得

$$Q_2=1.984Q_1.$$

而

$$Q_1=qm=5\ 000\ \text{kcal}\cdot\text{kg}^{-1}\times 1\ \text{kg}$$

暖气系统得到的热量为

$$Q_3+Q_4=(Q_1-A)+(A+Q_2)=Q_1+Q_2$$

$$=Q_1+1.984Q_1=2.984\times5\ 000\ \text{kcal}$$
$$=1.492\times10^4\ \text{kcal}$$
$$=6.24\times10^7\ \text{J}.$$

本题是热机与制冷机结合,在解题时要注意不要把公式用混。

3. 一理想气体准静态卡诺循环,当热源温度为 100 ℃,冷却器温度为 0 ℃时,做净功 800 J. 今若维持冷却器温度不变,提高热源温度,使净功增为 1.60×10^3 J,则这时(1) 热源的温度为多少? (2) 效率增大到多少? 设这两个循环都工作于相同的两绝热线之间.

【解】 (1) 两个循环过程处于同样两条绝热线之间,且低温热源温度 T_2 不变,故工作物质向低温热源放热相同,即有

$$Q_2=Q_2'.$$

又

$$Q_2=A\frac{T_2}{T_1-T_2},\quad Q_2'=A'\frac{T_2}{T_1'-T_2},$$

所以,

$$T_1'=\frac{A'}{A}(T_1-T_2)+T_2=\frac{1.60\times10^3\ \text{J}}{800\ \text{J}}\times(373-273)\ \text{K}+273\ \text{K}$$
$$=473\ \text{K}.$$

(2) 提高热源温度后的效率:

$$\eta'=1-\frac{T_2}{T_1'}=1-\frac{273\ \text{K}}{473\ \text{K}}=42.3\%.$$

4. 一热机工作于 50 ℃与 250 ℃之间,在一循环中对外输出的净功为 1.05×10^5 J,求这热机在一循环中所吸入和放出的最小热量.

【解】 在功和热源一定的条件下,当循环可逆时,循环中吸入和放出的热量都最小. 可逆循环效率为

$$\eta=\frac{A}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1},$$

则

$$Q_1=\frac{A}{1-\frac{T_2}{T_1}}=2.75\times10^5\ \text{J},$$

这就是循环中吸入的最小热量. 放出的最小热量是

$$Q_2=Q_1-A=1.70\times10^5\ \text{J}.$$

5. 一可逆卡诺热机低温热源的温度为 7.0 ℃,效率为 40%. 若要将其效率提高到 50%,则高温热源的温度需提高几摄氏度?

【解】 因 $\eta=1-\frac{T_2}{T_1}$，所以当 $\eta=40\%$ 时，高温热源的温度：

$$T_1=T_2\frac{1}{1-\eta}=280\ \text{K}\times\frac{1}{1-0.40}=467\ \text{K}.$$

而当 $\eta'=50\%$ 时，

$$T_1'=280\ \text{K}\times\frac{1}{1-0.50}=560\ \text{K}.$$

所以，高温热源需增加的温度为

$$T_1'-T_1=93\ \text{K}.$$

6. 一制冰机低温部分的温度为 -10 ℃，散热部分的温度为 35 ℃，所耗功率为 1 500 W，制冰机的制冷系数是逆向卡诺循环制冷机制冷系数的 $\frac{1}{3}$. 今用此制冰机将 25℃ 的水制成 -10℃ 的冰，问制冰机每小时能制冰多少千克（冰的熔化热为 80 cal · g^{-1}，冰的比热为 0.50 cal · g^{-1} · K^{-1}）.

【解】 一切实际热机（或制冷机）的效率都不可能大于可逆热机（或制冷机）的效率，本题中给出的为卡诺热机制冷机效率的 1/3. 计算吸热 Q_2 时，要把从 25 ℃ 水到 0 ℃ 水，和 0 ℃ 冰到 -10 ℃ 冰的热量以及水到冰的吸热都计算在内. 此制冰机制冷系数

$$\varepsilon=\frac{1}{3}\frac{T_2}{T_1-T_2},$$

其中 $T_1=(273+35)\ \text{K}=308\ \text{K}$，$T_2=(273-10)\ \text{K}=263\ \text{K}$. 当消耗的功为 A 时，从低温热源吸收热量 $Q_2=\varepsilon A$.

设每小时能将 25 ℃ 质量为 m 的水制成 -10 ℃ 的冰，则

$$Q_2=Q_{25℃水\to0℃水}+Q_{0℃水\to0℃冰}+Q_{0℃冰\to-10℃冰}=m(1\times25+80+0.5\times10)\times4.18\ \text{J},$$

$$m=\frac{Q_2}{110\times4.18}\ \text{g}=\frac{\varepsilon A}{110\times4.18}\ \text{g}$$

$$=\frac{1}{3}\times\frac{263}{(308-263)}\times1\ 500\times3\ 600\times\frac{1}{110\times4.18}\ \text{g}$$

$$=22.9\ \text{kg}.$$

7. 试证明：任意循环过程的效率，不可能大于工作于它所经历的最高热源温度与最低热源温度之间的可逆卡诺循环的效率.

（提示：先讨论任一可逆循环过程，并以一连串微小的可逆卡诺循环代替这循环过程. 如以 T_m 和 T_n 分别代表这任一可逆循环所经历的最高热源温度和最低热源温度. 试分析每一微小卡诺循环效率与 $1-\frac{T_n}{T_m}$ 的关系.）

【解】

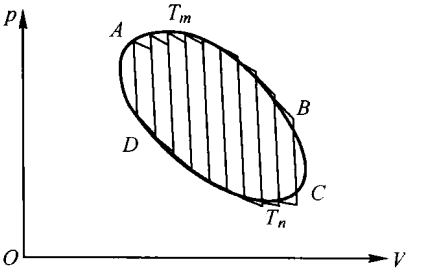


图 6-2

(1) 设有一任意的可逆热机,它所完成的循环用 $p-V$ 图上的闭合曲线 $ABCDA$ 表示(如图 6-2).用一系列可逆绝热线及可逆等温线将此循环划分成 N 个可逆的微小卡诺循环.沿所有各小循环进行的结果,在每一绝热线上均是沿彼此相反的方向各进行一次,效果互相抵消.若各等温线均很短,在 N 取很大值的极限情形下,这极多个可逆小卡诺循环的总和即是 $ABCDA$ 循环.

设此循环中所经历的最高与最低温度分别为 T_m 和 T_n,上述任一小卡诺循环的效率

$$\eta_i \leqslant 1-\frac{T_n}{T_m}, \quad (i=1,2,\cdots,N)$$

而 $\eta_i = 1-\dfrac{Q_{i吸}}{Q_{i放}}$,故

$$\frac{Q_{i吸}}{Q_{i放}} = 1-\eta_i \geqslant \frac{T_n}{T_m},$$

即

$$Q_{i吸} \geqslant Q_{i放}\frac{T_n}{T_m}.$$

循环 $ABCDA$ 的总吸热 $Q_{吸}$ 与总放热 $Q_{放}$ 之间,应满足:

$$Q_{吸} = \sum_{i=1}^{N} Q_{i吸} \geqslant \left(\sum_{i=1}^{N} Q_{i放}\right)\frac{T_n}{T_m} = Q_{放}\frac{T_n}{T_m},$$

即

$$Q_{吸} \geqslant Q_{放}\frac{T_n}{T_m}.$$

于是,$ABCDA$ 循环的总效率

$$\eta=1-\frac{Q_{吸}}{Q_{放}}\leqslant 1-\frac{T_n}{T_m}.$$

即任意可逆循环过程的效率，不可能大于工作于它所经历的最高热源温度与最低热源温度之间的可逆卡诺循环的效率.

(2) 若 $ABCDA$ 是任意一不可逆循环. 仍可仿前用可逆绝热线族来分割它，但连接相邻绝热线的微小等温过程可能是不可逆的了. 这样，凡含有不可逆等温过程的小循环过程的效率将比相同高、低温热源温度下的可逆小卡诺循环的效率低，于是不可逆循环 $ABCDA$ 的总效率将比可逆循环时效率低，应较其更小于 $1-\frac{T_n}{T_m}$. 综合上述(1)、(2)，本题得证.

*8. 若准静态卡诺循环中的工作物质不是理想气体而服从物态方程 $p(V_m-b)=RT$. 试证明这卡诺循环的效率公式仍为 $\eta=1-\frac{T_2}{T_1}$(参考第五章习题 13).

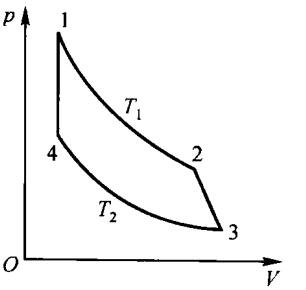


图 6-3

【解】 循环过程如图 6-3 所示. 等温膨胀过程 1—2 中，工作物质从高温热源 T_1 吸热：

$$Q_1=\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=\int_{V_1}^{V_2}\frac{RT_1}{V-b}\mathrm{d}V=RT_1\ln\frac{V_2-b}{V_1-b}. \tag{6-3}$$

等温压缩过程 3—4 中，工作物质向低温热源 T_2 放热：

$$Q_2=RT_2\ln\frac{V_3-b}{V_4-b}. \tag{6-4}$$

由第五章习题 13，知道该工作物质的绝热方程为

$$p(V_m-b)^{\gamma}=\text{常量}.$$

将物态方程 $p(V_m-b)=RT$ 代入得到

$$T(V_m-b)^{\gamma-1}=\text{常量}.$$

由绝热线 23 及 14 得到：

$$T_1(V_2-b)^{\gamma-1}=T_2(V_3-b)^{\gamma-1},$$

$$T_1(V_1-b)^{\gamma-1}=T_2(V_4-b)^{\gamma-1},$$

两式相除，得到

$$\frac{V_2-b}{V_1-b}=\frac{V_3-b}{V_4-b}, \tag{6-5}$$

卡诺循环效率为 $\eta=1-\frac{Q_2}{Q_1}$. 将其代入(6-3)、(6-4)、(6-5)式，有

$$\eta=1-\frac{T_2}{T_1},$$

可见效率与工作物质无关.

注意,若不讲本章带 * 各节,以下习题均可不做.

9. (1) 利用(6.7)式证明,对 1 mol 范德瓦耳斯气体有

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T=\frac{a}{V_m^2}.$$

(2) 由(1)证明:

$$U_m=U_{m0}+\int_{T_0}^{T}C_{V,m}\mathrm{d}T+a\left(\frac{1}{V_{m0}}-\frac{1}{V_m}\right).$$

(3) 设 $C_{V,m}$ 为常量,证明上式可写为

$$U_m=U'_{m0}+C_{V,m}T-\frac{a}{V_m},$$

其中 $U'_{m0}=U_{m0}-C_{V,m}T_0+\frac{a}{V_{m0}}$.

【解】 对 1 mol 范德瓦耳斯气体,有:

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}.$$

(1) 对上式在定容下求 T 的偏微商:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}=\frac{R}{V_m-b},$$

所以,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T&=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}-p\\&=T\cdot\frac{R}{V_m-b}-\left(\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}\right)\\&=\frac{a}{V_m^2},\end{aligned}$$

得证.

(2) $\mathrm{d}U_m=\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T\mathrm{d}V_m+\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_{V_m}\mathrm{d}T=\frac{a}{V_m^2}\mathrm{d}V_m+C_{V,m}\mathrm{d}T_m.$

积分得:

$$\begin{aligned}\int_{U_{m0}}^{U_m}\mathrm{d}U_m&=U_m-U_{m0}\\&=\int_{V_{m0}}^{V_m}\frac{a}{V_m^2}\mathrm{d}V_m+\int_{T_0}^{T}C_{V,m}\mathrm{d}T\\&=-\frac{a}{V_m}+\frac{a}{V_{m0}}+\int_{T_0}^{T}C_{V,m}\mathrm{d}V_m,\end{aligned}$$

所以,

$$U_m = U_{m0} + \int_{T_0}^{T} C_{V,m}\mathrm{d}T + a\left(\frac{1}{V_{m0}} - \frac{1}{V_m}\right),$$

得证.

(3) 若 $C_{V,m}$ 为常量,则有

$$U_m = U_{m0} + C_{V,m}(T - T_0) + a\left(\frac{1}{V_{m0}} - \frac{1}{V_m}\right)$$

$$= C_{V,m}T - \frac{a}{V_m} + U'_{m0},$$

其中 $U'_{m0} = U_{m0} - C_{V,m}T_0 + \frac{a}{V_{m0}}$,得证.

本题利用范德瓦耳斯方程,在定容下求温度 T 的偏微分,再利用公式

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p,$$

可求出 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T$,即可证明(1)。对(2),利用 U_m 和全微分,即 $\mathrm{d}U_m$ 随 $\mathrm{d}V_m$、$\mathrm{d}T$ 的关系式,积分后可证。(3)可利用 C_V 为常数时,$U_m = U_0 + C_V\Delta T$ 进行证明,10 题,12—14 及 16 题都利用此题的结论。11,15,17,18 题其实也是利用了本题结论。

10. 设有 1 mol 范德瓦耳斯气体,证明其准静态绝热过程方程为

$$T(V_m - b)^{\frac{R}{C_{V,m}}} = 常量.$$

设该气体的摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 为常量.

(提示:利用习题 9 的结果)

【解】 绝热过程中,

$$đQ = 0,$$

$$\mathrm{d}U_m = đA. \tag{6-6}$$

对于范德瓦耳斯气体,有:

$$\mathrm{d}U_m = C_{V,m}\mathrm{d}T + \frac{a}{V_m^2}\mathrm{d}V_m, \tag{6-7}$$

(见 9 题.)

$$đA = -p\mathrm{d}V_m = -\left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right)\mathrm{d}V_m. \tag{6-8}$$

将(6-7)、(6-8)式代入(6-6)式并整理,得

$$\frac{C_{V,m}}{T}\mathrm{d}T = -\frac{R}{V_m - b}\mathrm{d}V_m.$$

对上式积分,得

$$\ln T = -\frac{R}{C_{V,m}}\ln(V_m - b) + 常量,$$

所以，

$$T(V_m-b)^{\frac{R}{C_{V,m}}}=常量.$$

利用绝热时，$đQ=0$，有 $dU_m=dA$，再用上题结论可证明出，11 题则直接利用此题的结果。

11. 接上题，证明范德瓦耳斯气体准静态绝热过程方程又可写为

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)^{\frac{C_{V,m}+R}{C_{V,m}}}=常量.$$

【解】 由 10 题知：

$$T(V_m-b)^{\frac{R}{C_{V,m}}}=常量; \tag{6-9}$$

又有范德瓦耳斯方程：

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT. \tag{6-10}$$

(6-9)、(6-10)两式联立消去 T，整理得出：

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)^{\frac{C_{V,m}+R}{C_{V,m}}}=常量,$$

式中常量与(6-9)式中的常量差 R 倍.

注意，此时 $C_{V,m}+R\neq C_{p,m}$(非理想气体).

12. 证明：范德瓦耳斯气体进行准静态绝热过程时，气体对外做功为

$$C_{V,m}(T_1-T_2)-a\left(\frac{1}{V_{m1}}-\frac{1}{V_{m2}}\right).$$

设 $C_{V,m}$ 为常量.

【解】 由 9 题，1 mol 范德瓦耳斯气体有

$$U_m=U_{m0}+\int_{T_0}^{T}C_{V,m}dT+a\left(\frac{1}{V_{m0}}-\frac{1}{V_m}\right),$$

当 $C_{V,m}$ 为常量时，范德瓦耳斯气体从态 (T_1,V_{m1}) 变到态 (T_2,V_{m2})，内能从 U_{m1} 变到 U_{m2}，则由上式可得

$$U_{m2}-U_{m1}=C_{V,m}(T_2-T_1)+a\left(\frac{1}{V_1}-\frac{1}{V_2}\right).$$

由热力学第一定律：

$$U_{m2}-U_{m1}=Q+A.$$

绝热过程中 $Q=0$. 所以气体对外做功为

$$-A=U_{m1}-U_{m2}=C_{V,m}(T_1-T_2)-a\left(\frac{1}{V_1}-\frac{1}{V_2}\right)$$

13. 证明：对 1 mol 服从范德瓦耳斯方程的气体有下列关系：

$$C_{p,m}-C_{V,m}=\frac{R}{1-\dfrac{2a(V_m-b)^2}{RTV_m^3}}.$$

(提示:要利用范德瓦耳斯气体的如下关系:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p=\frac{R}{\dfrac{RT}{V_m-b}-\dfrac{2a(V_m-b)}{V_m^3}}.\ )$$

【解】 物质摩尔内能的微分量可写成:

$$dU_m=\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_{V_m}dT+\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T dV_m,$$

其中 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_{V_m}=C_{V,m}$. 对于范德瓦耳斯气体,有

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T=\frac{a}{V_m^2},\quad (\text{见本章习题 9})$$

故

$$dU_m=C_{V,m}dT+\frac{a}{V_m^2}dV_m. \tag{6-11}$$

由于 V_m 是 T、p 的函数,在无穷小等压($dp=0$)过程中,

$$dV_m=\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dT, \tag{6-12}$$

$$\begin{aligned}đQ_p&=C_{p,m}dT=dU_m+pdV_m\\&=dU_m+\left(\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}\right)dV_m,\end{aligned} \tag{6-13}$$

将(6-11)、(6-12)式代入(6-13)式,得

$$\begin{aligned}C_{p,m}dT&=C_{V,m}+\frac{a}{V_m^2}dV_m+\left(\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}\right)dV_m\\&=C_{V,m}dT+\frac{RT}{V_m-b}\cdot\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dT,\end{aligned}$$

即

$$C_{p,m}-C_{V,m}=\frac{RT}{V_m-b}\cdot\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p.$$

利用题中之提示,得

$$\begin{aligned}C_{p,m}-C_{V,m}&=\frac{RT}{V_m-b}\cdot\frac{R}{\dfrac{RT}{V_m-b}-\dfrac{2a(V_m-b)}{V_m^3}}\\&=\frac{R}{1-\dfrac{2a(V_m-b)^2}{RTV_m^3}}.\end{aligned}$$

得证.

14. 若用范德瓦耳斯气体模型,试求在焦耳测定气体内能实验中气体温度

的变化.设气体摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 为常量,摩尔体积在气体膨胀前后分别为 V_{m1}、V_{m2}.

【解】 当 1 mol 范德瓦耳斯气体由(T_1,V_{m1})变到(T_2,V_{m2}),而 $C_{V,m}$ 为常量时,由题 9 结果知其内能的变化为:

$$U_{m2}-U_{m1}=C_{V,m}(T_2-T_1)+a\left(\frac{1}{V_{m1}}-\frac{1}{V_{m2}}\right). \tag{6-14}$$

焦耳自由膨胀实验中,$A=0$,且气体向真空的膨胀过程极其短暂,可以认为气体来不及与外界热交换,是绝热过程,即 $Q=0$,由热力学第一定律得:

$$U_{m2}-U_{m1}=0.$$

因此,对于 1 mol 范德瓦耳斯气体,由(6-14)式得

$$T_2-T_1=\frac{a}{C_{V,m}}\left(\frac{1}{V_{m2}}-\frac{1}{V_{m1}}\right).$$

15. 利用上题公式,求 CO_2 在焦耳实验中温度的变化.设气体的摩尔体积在膨胀前是 2.0 L·mol^{-1},在膨胀后为 4.0 L·mol^{-1}.已知 CO_2 的摩尔定容热容为 $3.38R$,$a=3.6$ atm·L^2·mol^{-2}.

【解】 由上题公式,代入已知数据

$$a=3.6\ \text{atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2},$$

$$C_{V,m}=3.38R=3.38\times8.2\times10^{-2}\ \text{atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2},$$

$$V_{m1}=2.0\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1},\qquad V_{m2}=4.0\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1},$$

得到

$$T_2-T_1=\frac{a}{C_{V,m}}\left(\frac{1}{V_{m2}}-\frac{1}{V_{m1}}\right)=-3.25\ \text{K}.$$

负号表示范德瓦耳斯气体自由膨胀后气体温度下降了.

16. 对于 1 mol 范德瓦耳斯气体,证明经节流膨胀后其温度的变化 T_2-T_1 为

$$T_2-T_1=\frac{1}{C_{V,m}+R}\left[\left(\frac{2a}{V_{m2}}-\frac{2a}{V_{m1}}\right)-\left(\frac{RT_2b}{V_{m2}-b}-\frac{RT_1b}{V_{m1}-b}\right)\right],$$

设气体的摩尔热容为常量.

【解】 在节流膨胀过程中焓不变,有

$$\Delta U_m=p_1V_{m1}-p_2V_{m2}, \tag{6-15}$$

又由 1 mol 范德瓦耳斯气体状态方程得:

$$pV_m=RT+\frac{RTb}{V_m-b}-\frac{a}{V_m}, \tag{6-16}$$

从本章习题 9 知:

$$U_m=U'_{m0}+C_{V,m}T-\frac{a}{V_m}, \tag{6-17}$$

于是利用(6-16)、(6-17)式,由(6-15)式可得:

$$-C_{V,m}(T_2-T_1)+a\left(\frac{1}{V_{m2}}-\frac{1}{V_{m1}}\right)$$

$$=R(T_2-T_1)+\frac{RT_2b}{V_{m2}-b}-\frac{RT_1b}{V_{m1}-b}-a\left(\frac{1}{V_{m2}}-\frac{1}{V_{m1}}\right),$$

整理得:

$$T_2-T_1=\frac{1}{C_{V,m}+R}\left[\left(\frac{2a}{V_{m2}}-\frac{2a}{V_{m1}}\right)-\left(\frac{RT_2b}{V_{m2}-b}-\frac{RT_1b}{V_{m1}-b}\right)\right].$$

得证.

17. 假设 1 mol 气体在节流膨胀前可看作范德瓦耳斯气体,而在节流膨胀后可看作理想气体,气体的摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 为常量. 试用上述模型证明,气体节流膨胀前后温度的变化为

$$\Delta T=T_2-T_1=\frac{1}{C_{V,m}+R}\left(RT_1\frac{b}{V_{m1}-b}-\frac{2a}{V_{m1}}\right).$$

试在 T_1-V_{m1} 图上画出 $\Delta T=0$ 的曲线(即转换温度曲线),并加以讨论.

【解】 若将节流膨胀后的气体看作理想气体,则在习题 16 证明的结果中 V_{m2} 很大,$\frac{2a}{V_{m2}}$ 可略去,$\frac{RT_2b}{V_{m2}-b}$ 也可略去,则得

$$\Delta T=T_2-T_1=\frac{1}{C_{V,m}+R}\left(\frac{RT_1b}{V_{m1}-b}-\frac{2a}{V_{m1}}\right),$$

得证.

令 $\Delta T=0$,则

$$\frac{RT_1b}{V_{m1}-b}=\frac{2a}{V_{m1}},$$

即

$$1-\frac{Rb}{2a}T_1=\frac{b}{V_{m1}}.$$

设 $T_B=\frac{a}{Rb}$,有

$$1-\frac{T_1}{2T_B}=\frac{b}{V_{m1}}.$$

绘出 T_1-V_{m1} 图如图 6-4 所示.

通过横轴上 $T_1/2T_B=1$ 的点,做纵轴的平行线(即图中虚线),以此虚线及横轴为渐近线、穿过纵轴上 $V_{m1}=b$ 的一点 N,做双曲线之一支 MNL. 因 $V_{m1}>0$、$T_1>0$,故 T_1-V_{m1} 平面上有物理意义的区域是在图中点虚线 Np 之上、纵轴以右的区域,故 MN 段曲线应舍去. 曲线 NL 上的点给出节流膨胀前后 $\Delta T=0$ 时、初态

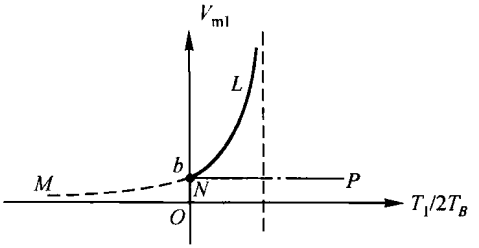


图 6-4

(V_{m1},T_1)的对应值.若由 NL 左侧区域中的状态代表点出发,经节流膨胀,应有 $\Delta T<0$(制冷);而由 NL 右侧区域中的状态代表点出发,经节流膨胀,应有 $\Delta T>0$.

18. 接上题,从上题作图来看,$T^\circ=\dfrac{2a}{Rb}$具有什么意义?(称 T°为上转换温度).若已知氮气 $a=1.35\times10^6$ atm · cm^6 · mol^{-2},$b=39.6$ cm^3 · mol^{-1},氦气 $a=0.033\times10^6$ atm · cm^6 · mol^{-2},$b=23.4$ cm^3 · mol^{-1},试求氮气和氦气的上转换温度.

【解】 $T^\circ=\dfrac{2a}{Rb}$即是上题解中的 $2T_B$、由上题中的 T_1-V_{m1} 曲线图可知,T°是绝热节流膨胀前后 $\Delta T=0$ 时的初态之最高温度.若要经绝热节流膨胀而制冷,初态温度必须低于 T°,故称 T°为"上转换温度."

分别将氮及氦的 a、b 数值代入,取 $R=8.2\times10^{-2}$ atm · L · mol^{-1} · K^{-1},得:

$$T^\circ_{N_2}=\frac{2\times1.35\times10^6}{8.2\times10^{-2}\times10^3\times39.6}\ \mathrm{K}=831\ \mathrm{K},$$

$$T^\circ_{He}=\frac{2\times0.033\times10^6}{8.2\times10^{-2}\times10^3\times23.4}\ \mathrm{K}=34.4\ \mathrm{K}.$$

19. 在焦耳测定气体内能的实验装置中,当开关未打开前,一边容器内盛有 n_A 摩尔的范德瓦耳斯气体,另一边容器内盛有 n_B 摩尔的同一种范德瓦耳斯气体,容器两边体积均为 V,初态温度均为 T_1.当开关打开后,设气体经历一绝热过程最后这 n_A+n_B 摩尔的气体充满整个容器达到新的平衡态,求在这过程中气体温度的变化.设气体的 $C_{V,m}$ 为常量.

【解】

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p. \tag{6-18}$$

对于物质的量为 n 摩尔的范德瓦耳斯气体,有

$$\left(p+n^2\frac{a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT,$$

由此物态方程可得

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

故

$$p=\frac{nRT}{V-nb}-n^2\frac{a}{V^2}.$$

将其代入(6-18)式,得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=n^2\frac{a}{V^2},\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V=nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T+n^2\frac{a}{V^2}\mathrm{d}V.$$

于是,

$$U=U_0+nC_{V,\mathrm{m}}T-n^2\frac{a}{V},\tag{6-19}$$

在本题所述实验中,$đQ=0$,$đA=0$,故 $\Delta U=0$.

初态内能

$$U_1=U_0+(n_\mathrm{A}+n_\mathrm{B})C_{V,\mathrm{m}}T_1-(n_\mathrm{A}^2+n_\mathrm{B}^2)\frac{a}{V},$$

末态内能

$$U_2=U_0+(n_\mathrm{A}+n_\mathrm{B})C_{V,\mathrm{m}}T_2-(n_\mathrm{A}+n_\mathrm{B})^2\frac{a}{2V},$$

令 $U_2-U_1=0$,得

$$\Delta T=T_2-T_1=\frac{(n_\mathrm{A}+n_\mathrm{B})^2-2(n_\mathrm{A}^2+n_\mathrm{B}^2)}{(n_\mathrm{A}+n_\mathrm{B})C_{V,\mathrm{m}}}\cdot\frac{a}{2V}$$

$$=-\frac{(n_\mathrm{A}-n_\mathrm{B})^2}{2(n_\mathrm{A}+n_\mathrm{B})C_{V,\mathrm{m}}}\cdot\frac{a}{V}<0,$$

可见 $\Delta T<0$.

20. 利用第五章习题14的数据,计算在24 ℃,0.029 824 bar(饱和蒸气压)条件下水蒸气凝结为水时熵的变化.

【解】 将题中数据代入得

$$\Delta S=\frac{Q}{T}=-\frac{2\,444.4\ \mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}}{297\ \mathrm{K}}=-8.23\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}.$$

熵差的计算主要有三种方法,在本章知识概览中已经总结了,本题直接利用公式 $\Delta S=\frac{Q}{T}$ 计算.

21. 设有1 mol的过冷水蒸气.其温度和压强分别为24 ℃和1 bar.当它转化为24 ℃下的饱和水时,熵的变化是多少?计算时假定可把水蒸气看作为理想气体,并可利用上题数据.

(提示:设计一个从初态到终态的可逆过程进行计算,如图 6-5 所示.)

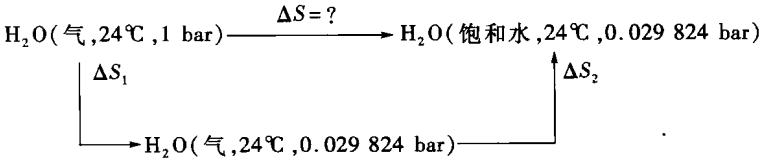


图 6-5

【解】 由上题已求得饱和蒸气压为 0.029 824 bar、温度为 24 ℃时,水蒸气转变为水的熵变.因此,需把过冷水蒸气先由 1.00 bar 降压至 0.029 824 bar 再转变为水.根据题意,所求的熵变应为如下两步熵变之和:

(1) 把蒸气看作理想气体,等温降压的熵变为

$$\Delta S_1=\frac{1}{T}\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=\frac{1}{T}\int_{p_1}^{p_2}p\mathrm{d}\left(\frac{RT}{p}\right)=R\ln\frac{p_1}{p_2}.$$

代入数据,得

$$\Delta S_1=8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times\ln\frac{1.00\ \mathrm{bar}}{0.029\ 824\ \mathrm{bar}}=29.2\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

(2) 利用 20 题的结果,等温、等压下 1 mol 饱和蒸气凝成水的熵变:

$$\Delta S_2=18\times10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}\times(-8.23\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}})=-148.1\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}.$$

于是,可得熵的总改变量:

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=-118.9\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}.$$

由于 $đQ=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V$,在温度不变时,$\mathrm{d}U=0$,所以 $đQ=p\mathrm{d}V$,再利用熵差公式计算 $\Delta S=\int\frac{đQ}{T}=\frac{1}{T}\int p\mathrm{d}V$. 23—26 题计算方法相似,只是利用了 $đQ=C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$.

22. 根据第六章图 6-18 中空气的焓、熵图,对下列问题作出估算:(1) 空气由 $p_1=40$ atm,$T_1=260$ K,节流膨胀到 $p_2=1$ atm,温度降低多少?(2) 若等熵膨胀到 $p_2=1$ atm,温度降低多少?试比较之.

【解】 (1) 节流膨胀是等焓过程,由焓、熵图查到:$p_1=40$ atm,$T_1=260$ K 时,焓较 $H=110$ 线略高.节流膨胀到 $p_2=2$ atm 时,在此等焓线上对应温度约为 250 K.

(2) 当等熵膨胀(准静态绝热膨胀)到 $p_2=1$ atm 时,由该图查得对应温度约为 95 K.

23. 设有 1 mol 理想气体从平衡态 1 变到平衡态 2(见图 6-6).试利用图中虚线所示的可逆过程计算其熵的变化,并证明所得结果与(6.21)式计算的结果相同.设理想气体的摩尔热容 $C_{p,\mathrm{m}}$ 和 $C_{V,\mathrm{m}}$ 均为常量:

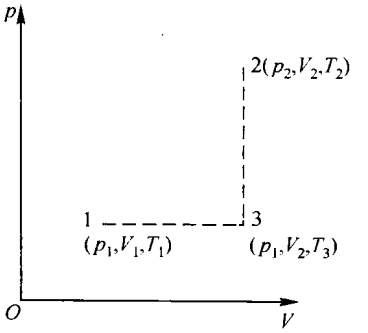


图 6-6

【解】 1—3、3—2、1—2 过程的熵变分别为

$$\Delta S_{13}=\int_{(1)}^{(3)}\frac{đQ_{13}}{T}=\int_{T_1}^{T_3}\frac{C_{p,m}dT}{T}=C_{p,m}\ln\frac{T_3}{T_1},$$

$$\Delta S_{32}=\int_{(3)}^{(2)}\frac{đQ_{32}}{T}=\int_{T_3}^{T_2}\frac{C_{V,m}dT}{T}=C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_3},$$

$$\Delta S_{12}=\Delta S_{13}+\Delta S_{32}=C_{p,m}\ln\frac{T_3}{T_1}+C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_3}$$

$$=C_{p,m}\ln\frac{T_3}{T_1}+(C_{p,m}-R)\ln\frac{T_2}{T_3}$$

$$=C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}-R\ln\frac{T_2}{T_3},\tag{6-20}$$

其中$\frac{T_2}{T_3}=\frac{p_2}{p_3}=\frac{p_2}{p_1}$. 故

$$\Delta S_{12}=C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}-R\ln\frac{p_2}{p_1}.$$

教材中(6.21)式给出理想气体熵的表达式为

$$S_m=C_{p,m}\ln T-R\ln p+S_{m0}\quad(\text{对 1 mol 理想气体}).$$

熵的变化

$$\Delta S_m=C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}-R\ln\frac{p_2}{p_1}.$$

其结果与(6-20)式相同.

24. 在一绝热容器中,质量为 m,温度为 T_1 的液体和相同质量但温度为 T_2 的液体在一定压强下混合后达到新的平衡态;求系统从初态到末态熵的变化,并说明熵增加. 设已知液体比定压热容 c_p 为常量.

【解】 混合后的平衡温度 T 可通过下式求得：

$$mc_p(T_1-T)=mc_p(T-T_2),$$

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

两温度不同的液体相混合为一不可逆过程，求它的熵变可用如下两可逆过程熵变之和得到.

(1) 质量为 m 的液体准静态地由 T_1 等压降温至 T，熵变为

$$\Delta S_1=\int_{(1)}^{(2)}\frac{đQ}{T}=\int_{T_1}^{T}\frac{mc_p\mathrm{d}T}{T}=mc_p\ln\frac{T}{T_1}.$$

(2) 质量为 m 的液体准静态地由 T_2 等压升温至 T，熵变为

$$\Delta S_2=\int_{(3)}^{(2)}\frac{đQ}{T}=\int_{T_2}^{T}\frac{mc_p\mathrm{d}T}{T}=mc_p\ln\frac{T}{T_2}.$$

总熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S&=\Delta S_1+\Delta S_2\\&=mc_p\left(\ln\frac{T}{T_1}+\ln\frac{T}{T_2}\right)\\&=mc_p\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}.\end{aligned}$$

下面判断 ΔS 的正负. 因为

$$(T_1-T_2)^2=(T_1+T_2)^2-4T_1T_2>0,$$

所以，

$$(T_1+T_2)^2>4T_1T_2,$$

$$\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}>0,$$

可见，总熵变 $\Delta S>0$，即熵增加了.

25. 由第五章习题 15 的数据. 计算 1 mol 的铜在一大气压下，温度由 300 K 升到 1 200 K 时熵的变化.

【解】 借助给定初、末态间的可逆等压吸热过程，计算熵的变化. $T_1=300\ \mathrm{K}$，$T_2=1\ 200\ \mathrm{K}$，并代入 15 题的数据，有

$$\begin{aligned}\Delta S&=\int_{T_1}^{T_2}\frac{đQ}{T}=\int_{T_1}^{T_2}\frac{mC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T}{T}\\&=3.72\times10^4\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}.\end{aligned}$$

26. 如图 6-7 所示，1 mol 理想气体氢($\gamma=1.4$)在状态 1 的参量为 $V_{\mathrm{m}1}=20\ \mathrm{L}$，$T_1=300\ \mathrm{K}$；在

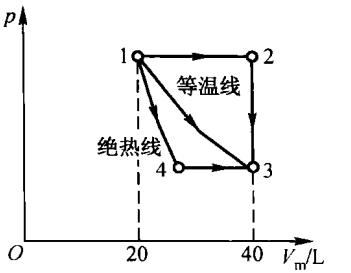


图 6-7

状态3的参量为 $V_{m3}=40\ \text{L}$，$T_3=300\ \text{K}$. 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，试分别由三条路径计算 $S_{m3}-S_{m1}$：

(1) 1—2—3；

(2) 1—3；

(3) 1—4—3.

【解】 (1) $S_{m3}-S_{m1}=(S_{m2}-S_{m1})+(S_{m3}-S_{m2})$

$$=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_{p,m}\mathrm{d}T}{T}+\int_{T_2}^{T_3}\frac{C_{V,m}\mathrm{d}T}{T}$$

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

式中 $\frac{T_2}{T_1}=\frac{V_{m2}}{V_{m1}}$，$\frac{T_3}{T_2}=\frac{P_3}{P_1}=\frac{V_{m1}}{V_{m2}}$，于是，

$$S_{m3}-S_{m1}=(C_{p,m}-C_{V,m})\ln\frac{V_{m2}}{V_{m1}}=R\ln 2.$$

(2) $S_{m3}-S_{m1}=\frac{1}{T_1}\int_{V_{m1}}^{V_{m3}}p\mathrm{d}V_m=\frac{1}{T_1}\int_{V_{m1}}^{V_{m3}}\frac{RT}{V_m}\mathrm{d}V_m=R\ln\frac{V_{m3}}{V_{m1}}=R\ln 2.$

(3) $S_{m3}-S_{m1}=(S_{m4}-S_{m1})+(S_{m3}-S_{m4})$

$$=0+C_{p,m}\ln\frac{T_3}{T_4},$$

式中 $\frac{T_3}{T_4}=\frac{T_1}{T_4}=\left(\frac{p_1}{p_4}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$，于是，

$$S_{m3}-S_{m1}=C_{p,m}\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)\ln\frac{p_1}{p_4}=C_{p,m}\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)\ln\frac{V_{m3}}{V_{m1}}=R\ln 2.$$

以上三种过程所求得的熵变均为

$S_{m3}-S_{m1}=R\ln 2=5.76\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，

这说明熵变只由初、末两态所决定，而与过程无关.

27. 在第六章图6-12中，我们曾用一连串微小可逆卡诺循环去代替一任意可逆循环. 如图6-8所示，设在一微小卡诺循环的 APB 段，系统吸收热量 Q'，而在任意循环的相应段 MPN 系统吸收热量 Q，试证明 $Q'-Q$ 等于 MAP 的面积减去 PNB 的面积. 由此可见，$Q'-Q$ 为二级无穷小量.

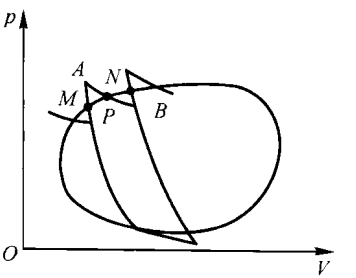


图 6-8

【解】 在正循环 PNB 中，

面积 PNB = 对外做的功 = ($P\to N$ 吸收热量) − ($B\to P$ 放出热量)

$$=(P\to N\text{ 吸收热量})-(P\to B\text{ 吸收热量}),$$

在正循环 MAP 中，同样可写出：

$$\text{面积 }MAP=\text{对外做的功}=(A\to P\text{ 吸收热量})-(M\to P\text{ 吸收热量}).$$

故

$$\begin{aligned}Q'-Q&=[(A\to P\text{ 吸收热量})+(P\to B\text{ 吸收热量})]-\\&\quad[(M\to P\text{ 吸收热量})+(P\to N\text{ 吸收热量})]\\&=\text{面积 }MAP-\text{面积 }PNB.\end{aligned}$$

为二级无穷小量.

得证.

28. 一实际制冷机工作于两恒温热源之间，热源温度分别为 $T_1=400\text{ K}$，$T_2=200\text{ K}$. 设工作物质在每一循环中，从低温热源吸收热量为 200 cal，向高温热源放热 600 cal.

(1) 在工作物质进行的每一循环中，外界对制冷机做了多少功？

(2) 制冷机经过一循环后，热源和工作物质熵的总变化(ΔS)是多少？

(3) 如设上述制冷机为可逆机，则经过一循环后，热源和工作物质熵的总变化应是多少？

(4) 若(3)中的可逆制冷机在一循环中从低温热源吸收热量仍为 200 cal，试用(3)中结果求该可逆制冷机的工作物质向高温热源放出的热量以及外界对它所做的功.

【解】 (1) 根据热力学第一定律，外界做功

$$A=Q_1-Q_2=600\text{ cal}-200\text{ cal}=400\text{ cal}=1.67\times10^3\text{ J}.$$

(2) 经过一循环，工作物质回到原状态，所以它的熵不变. 而热源的熵变是高温热源熵变 ΔS_1 与低温热源熵变 ΔS_2 之和：

$$\Delta S_1+\Delta S_2=\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}=\frac{600\text{ cal}}{400\text{ K}}-\frac{200\text{ cal}}{200\text{ K}}=0.5\text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}=2.09\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

总熵变为

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=0.5\text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}.$$

(3) 对于可逆机，把热源和工作物质看成一绝热系统，其总熵变 $\Delta S=0$，所以 $\Delta S_1+\Delta S_2$ 即为零. 或者说，对可逆卡诺机，有 $\dfrac{Q_1}{T_1}=\dfrac{Q_2}{T_2}$，故 $\Delta S_1+\Delta S_2=0$.

(4) 对于可逆机，热源熵变

$$\Delta S_1+\Delta S_2=\frac{Q'_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}=0,$$

所以，

$$Q'_1=T_1\frac{Q_2}{T_2}=400\text{ K}\times\frac{200\text{ cal}}{200\text{ K}}=400\text{ cal}=1.67\times10^3\text{ J}.$$

外界做功为

$$A=Q'_1-Q_2=200\ \text{cal}=836\ \text{J}.$$

与本题(1)中结果比较,可见,用同样的热源,从低温热源吸取同样的热量(836 J),可逆制冷机比实际制冷机所需的外功少.

29. 接上题,(1) 试由计算数值证明:实际制冷机比可逆制冷机额外需要的外界功值恰好等于 $T_1\Delta S$(T_1、ΔS 见上题).

(2) 实际制冷机额外多需的外界功最后转为高温热源的内能.设想利用在这同样的两恒温热源之间工作的一可逆热机,把这内能中一部分再变为有用的功,问能产生多少有用的功.

【解】 (1) 实际制冷机比可逆机额外需要的功

$$\Delta A=Q_1-Q'_1=Q_1-T_1\frac{Q_2}{T_2}$$

$$=T_1\left(\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}\right)=T_1\Delta S,$$

得证.

(2) 在 T_1、T_2 两热源之间工作的可逆热机效率及所做的有用功为

$$\eta=1-\frac{T_2}{T_1}=1-\frac{200\ \text{K}}{400\ \text{K}}=50\%,$$

$$A=\eta\cdot\Delta A=\eta T_1\Delta S=0.50\times400\times0.5\times4.18\ \text{J}=418\ \text{J}.$$

以上几题是计算循环过程的熵差及其他量的,注意经过一个循环,工作物质回到原态,熵不变。

30. 如图 6-7(a)所示,在边长为 L 的立方形盒内盛有单原子分子理想气体.设每一分子的质量为 m.由量子力学可以证明,每一个分子的能量只能取下列一系列间断值 ε:

$$\varepsilon=\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2),$$

其中 $n_x,n_y,n_z=1,2,3,\cdots$,$\hbar=1.054\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$.

如图 6-9(b)所示,取 n_x、n_y、n_z 为坐标轴,则在这图中每一组(n_x、n_y、n_z)对应于一个点,亦即分子的一种力学运动状态.试证明:

(1) 在 $\varepsilon\leqslant E$ 内的点数(即状态数)为

$$\frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right),$$

其中 $R^2\equiv\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2(2mE)$.(设 E 所对应的 n_x、n_y、n_z 数值很大.)

(2) 在 E 和 $E+\delta E$ 能量范围内的点数(即状态数)为

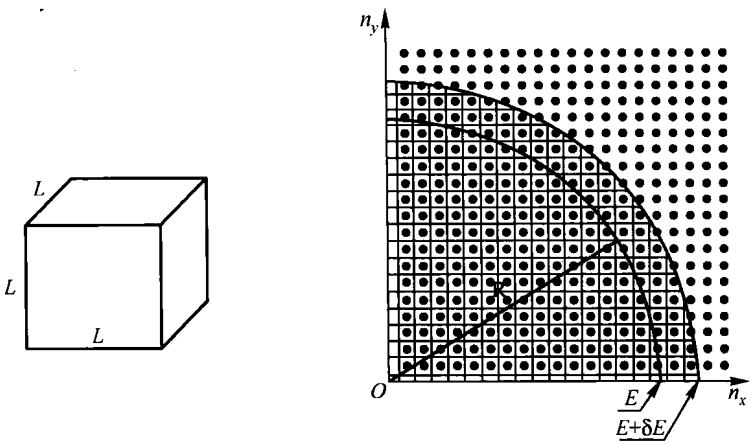


图 6-9

$$\frac{V}{4\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}E^{1/2}\delta E.$$

由此可见,每一分子的力学运动状态数与体积 V 成正比.

【解】 (1) 设对应 $\varepsilon=E$ 时的 $n_x^2+n_y^2+n_z^2=N_E^2$,则

$$N_E^2=\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2(2mE)\equiv R^2.$$

所以,在 n_x、n_y、n_z 空间内,$\varepsilon\leqslant E$ 的状态点所占的体积为 $\frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)R$,就是状态点所占球体的半径. 而每一状态点占体积为 1 的单位立方体,故状态点数即为 $\frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)$.

(2) 设 $\varepsilon\leqslant E+\delta E$ 时状态点所占球体的半径为 $R+\delta R$,则

$$\begin{aligned}\delta R&=\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2\frac{m}{R}\delta E\\&=\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2\frac{m}{\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)(2mE)^{1/2}}\delta E\\&=\frac{L}{\pi\hbar}m^{1/2}(2E)^{-1/2}\delta E.\end{aligned}$$

在 n_x、n_y、n_z 空间,能量在 $E\sim E+\delta E$ 之间的状态点所占 $\frac{1}{8}$ 球壳的体积为:

$$\frac{1}{8}\times 4\pi R^2\times \delta R$$

$$=\frac{1}{2}\pi\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2(2mE)\cdot\frac{L}{\pi\hbar}m^{1/2}(2E)^{-1/2}\delta E$$

$$=\frac{1}{2}\frac{L^3}{\pi^2\hbar^3}m^{3/2}(2E)^{1/2}\delta E$$

$$=\frac{V}{4\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}E^{1/2}\delta E.$$

每一状态点在 n_x、n_y、n_z 空间占一单位立方体，所以状态点数就是

$$\frac{V}{4\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}E^{1/2}\delta E.$$

第七章　固　　体

基本概念

一、晶体

1. 晶体的宏观特性

(1) 有规则外形且各向异性的单个大晶体叫做单晶体，由许多单晶微粒构成的晶体叫做多晶体.

(2) 单晶体的外形都是由若干平面围成的凸多面体，围成这样一个凸多面体的面称为晶面，晶面的交线称为晶棱，晶棱的汇集点称为顶点.

(3) 晶面角守恒定律：单晶体各相应晶面间的夹角恒定不变.

(4) 单晶体在各个不同的方向上具有不同的物理性质，如力学、电学、热学、光学性质等，这叫做各向异性.

(5) 无论是单晶体还是多晶体，都具有确定的熔点，这是晶体与非晶体的本质区别.

2. 晶体的微观结构

(1) 结点、点阵：晶体中粒子(分子、原子、离子或原子集团)是有规则地、周期地排列的，用点表示这些粒子的质心，则这些点在空间的排列就具有周期性，表示晶体粒子质心所在位置的这些点称为结点(或称为阵点或格点)，结点的总体叫空间点阵(空间格子或晶格).

(2) 平移周期性：从点阵的任何一个结点出发，向任何方向延展，经一定距离后，遇到第二个结点，再经过相同距离后，必遇到第三个结点. 这个距离叫做平移周期.

(3) 原胞：由于空间点阵的平移周期性，可取一个结点为顶点、边长等于平移周期的平行六面体作为一个基本的几何单元，称为原胞. 原胞的重复排列，可以形成整个点阵. 结晶学上为了突出反映晶体的对称性，所选原胞不一定是最小的重复单元. 原胞各边的尺寸称为点阵常量.

(4) 旋转对称性：晶体中存在旋转对称轴，晶体绕此轴转动$\frac{2\pi}{n}$角度后能与自身重合，这称作晶体具有 n 次旋转对称性.

(5) 准晶:内部原子不是呈现严格的周期排列,而是呈所谓的准周期排列,其性质类似于晶体但也有所不同.

(6) 晶体分类:根据原胞各边所夹角度、各边长短,以及结点在原胞中排列的情况,可以将晶体分成七个晶系,将空间点阵分为十四种类型.

二、 晶体中粒子的结合力和结合能

1. 结合力——化学键:晶体中粒子之间存在着相互作用力,即结合力.结合力是决定晶体性质的一个主要因素.这种结合力称为化学键.大多数晶体,结合力不是单一的,而可能是几种化学键共同作用的结果.

(1) 离子键:正电性元素和负电性元素组成晶体时,前者失去电子成为正离子,后者得到电子成为负离子,正负离子之间的相互作用的静电力,叫离子键,它使得离子结合起来.

(2) 共价键:当构成点阵的粒子是原子时,相邻两个原子各出一个电子配成一对,它俩围绕相应的两个原子核旋转而为两个原子所共有.这种因共有电子而产生的结合力叫共价键.

(3) 范德瓦耳斯键:当构成点阵的粒子是分子或者是外层电子已饱和的原子(如氩、氪、氖、氙、氡等)时,粒子间微弱的吸引力与气体分子间的吸引力性质相同,这种结合力叫作范德瓦耳斯键.

(4) 金属键:组成金属的原子都是正电性元素,原子失去部分价电子以正离子的形式排列在点阵的结点上,脱离原子的那些电子在点阵间自由运动,为所有正离子所共有,形成电子气.电子气与正离子之间的力叫金属键.

(5) 氢键:是一种由氢原子参与的特殊类型的化学键.氢原子核外只有一个电子,该电子与负电性原子的外层电子形成共价键后,氢原子的原子核完全暴露在外,还可以与其他负电性原子互相吸引,这种在共价键以外的氢原子所独有的与其他负电性原子的吸引力称为氢键.

2. 结合力的普遍特征:上述五种化学键起源不同、性质不同,但是具有相同的特征:可以分为排斥力与吸引力两部分,在两相邻粒子间距离大时,吸引力大于排斥力,因而粒子间相互吸引;随着距离减少,吸引与排斥力都增大,但排斥力比吸引力增大得更快,在某一距离 r_0 时,吸引力等于排斥力,合力为零;当距离继续缩小,则排斥力大于吸引力,粒子间表现为相互排斥.根据结合力的特点,可以从微观上解释晶体的弹性和胡克定律.

3. 结合能

某些情况下,晶体内的相互作用能可以写成:

$$E_{\mathrm{p}}=\frac{A_m}{r^m}-\frac{A_n}{r^n},$$

第一、二项分别表示斥力和引力所引起的相互作用能，r 是相邻两粒子之间的距离. A_m、A_n、m、n 是由晶体结构和作用力的性质决定的常量，$m>n$（因为排斥能随距离的变化比吸引能迅速）. 当 $r=r_0$ 时，相互作用力为零，此时能量 $E_p=-E_{p0}$ 为最低，如果供给晶体的能量等于 E_{p0}，就可以将组成晶体的粒子拆开，E_{p0} 越大，说明粒子的结合能力越强，能量 E_{p0} 称为结合能.

三、 晶体中粒子的热运动

1. 热振动：晶体中，粒子的相互作用能远远大于平均热运动能，所以粒子只能在其平衡位置附近做微小振动，称为热振动. 1 mol 晶体中，总的振动能量为 $U_0=3RT$.

2. 杜隆-珀蒂定律：对固体来说，定压热容和定容热容几乎一样，可以不加区分，笼统地称为热容，固体的摩尔热容就是升高或降低 1 ℃时 1 mol 固体增加或减少的振动能量，

$$C_m=\frac{dU_0}{dT}=3R=25\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}.$$

该论断被称为杜隆-珀蒂定律. 实际上只有在充分高的温度下与实验符合.

3. 热膨胀：由于晶体中粒子相互作用能曲线相对于平衡位置是不对称的，导致热振动时粒子间的平均距离发生变化，温度越高，平均距离越大，这就是热膨胀. 当温度改变不大时，固体单位长度的改变量近似地和温度改变量 Δt 成正比，即

$$\frac{\Delta l}{l}=\alpha\Delta t,$$

α 称为线胀系数.

4. 热缺陷：晶体中的一些粒子具有足够高的能量脱离平衡位置而形成缺陷，温度越高，缺陷越多，这种由于粒子热运动而产生的缺陷叫热缺陷. 热缺陷可分为空位和填隙粒子两种. 根据统计理论，在一定温度 T 时，空位数与填隙粒子数分别为

$$n'=Ne^{-u'/kT},$$

$$n''=Ne^{-u''/kT}.$$

N 是点阵中结点的总数，u' 是粒子由结点移到表面所需要的能量，u'' 是粒子由表面移到间隙中所需要的能量.

5. 扩散：由于热缺陷的存在及其在晶体中的运动，固体中的粒子能够从一处移到另一处，产生了扩散. 在室温时扩散进行得很缓慢，在高温时，扩散可以变得很显著. 扩散可以分为自扩散（同种粒子在点阵中的扩散）和异扩散（如铜在铅晶体中的扩散）两类.

四、 晶体的范性形变和位错

1. 范性形变:外力撤出后形变不消失,是永久的形变,但是不破坏材料的晶体结构.

2. 位错:晶体的缺陷分为点缺陷和线缺陷,点缺陷指空位和填隙原子.线缺陷就是指位错,它是由于晶格中的原子平面发生相对移动而产生的.

3. 滑移:晶体的一部分相对于另一部分,沿着一定的平面(滑移面)和一定的方向(滑移方向)发生了滑动,叫做滑移.滑移是位错这种缺陷在晶体中传播运动后的结果.

4. 孪生:晶体受到外力的作用,可以使各层粒子相对于某一晶面移动到镜面对称的位置.在对称性比较低的金属里发生得比较普遍.

习 题 概 览

本章主要要求掌握晶体的一些基本概念,如原胞、结点、旋转对称等,本章习题1—3就是用来了解这些概念的习题.晶体中粒子的结合力与结合能的计算是另外一个要求了解的内容,如习题4—8.9题则是晶体中粒子的热运动中的空位、能量等概念和计算.

习题分析与解答

1. 立方点阵的点阵常量为 a,在体心立方点阵情况下,求:

(1) 原胞的体积;

(2) 原胞的结点数;

(3) 最邻近结点间距离;

(4) 最邻近结点的数目;

(5) 以顶点到体心连线为边所形成的菱面体[教材图7-8(b)]作为原胞,此原胞的体积和包含的结点数.

【解】 学习本章首先要弄清七种晶系和十四种空间点阵类型,这是晶体学的基础而且是非常重要的.在计算原胞结点时要注意:原胞的结点数并不是图中的结点总数,因为大多数结点都为多个原胞所共有,所以每个结点要乘以 $1/n$,n 为同一结点共有晶胞数.

用坐标表示结点有利于计算原胞的体积、结点距离等量.平行六面体的体积公式为同一结点处三条边的矢量混合积.$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 的混合积为 $\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})$,其值等于以三个矢量坐标为行的三阶行列式的值.

(1) 体心立方晶胞的体积为 a^3.

(2) 体心立方晶胞每一顶角上的结点都属于八个晶胞所共有,原胞共有 8 个顶角及 1 个体心结点,故结点数为

$$\frac{1}{8}\times 8+1=2.$$

(3) 最邻近的结点也就是顶点与相邻的体心,如图 7-1 所示,在 AC 连线中点上有一体心,故最邻近的距离 d 就是直角三角形 ABC 斜边的一半,

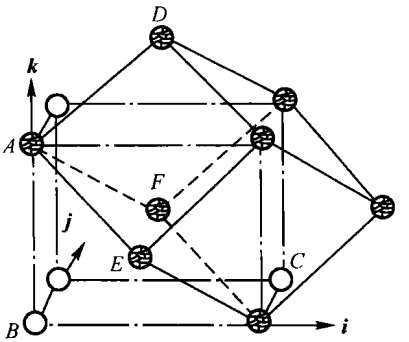


图 7-1

$$d=\frac{1}{2}\times\sqrt{a^2+(\sqrt{2}a)^2}=\frac{\sqrt{3}}{2}a.$$

(4) 原胞任一顶角上结点的最邻近的结点是八个体心结点;任一体心的最邻近结点是八个顶角上的结点. 所以,最邻近结点的数目是 8.

(5) 这样形成的菱面体是空间点阵的最小几何重复单元,是固体物理学上所选取的原胞.

如图 7-1,若取 B 点坐标为 $(0,0,0)$,则 A、D、E、F 坐标分别是 $(0,0,a)$, $\left(\frac{a}{2},\frac{a}{2},\frac{3a}{2}\right)$, $\left(\frac{a}{2},\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)$, $\left(\frac{a}{2},-\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right)$,菱面体的体积:

$$V=\overrightarrow{AD}\cdot(\overrightarrow{AF}\times\overrightarrow{AE})$$

$$=\begin{vmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \end{vmatrix}$$

$$=\frac{a^3}{2}.$$

由于菱面体每一顶点都属于8个菱面体所共有，故每一菱面体包含的结点数为

$$8\times\frac{1}{8}=1.$$

*2. n 重旋转对称指的是，晶体绕旋转轴转动 $2\pi/n$ 后晶体与自身完全重合这种对称性. 证明一个晶体不可能有五重旋转对称.

（提示：设 a 为点阵最小的平移周期，A、B、C 为三个相邻结点，如图7-2所示. 使晶体绕通过结点 B 并垂直于纸面的旋转轴逆时针方向转过 $2\times\frac{2\pi}{5}$ 角度，这时 C 点转到 C' 点的位置. 如晶体有五重旋转对称，因要使晶体经旋转 $\frac{4\pi}{5}$ 后能与自身完全重合，那么 C' 点必须是结点，证明 $AC'<a$.）

【解】 我们采用反证法来证明：

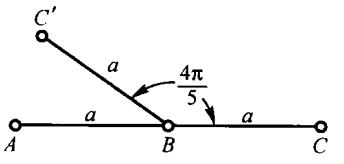


图7-2

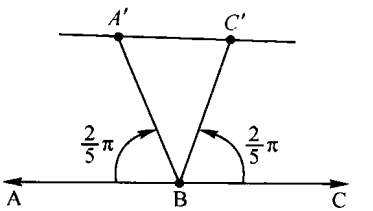


图7-3

如图7-3所示，设 ABC 为晶体中某一晶面上的一个晶列（即包含着无限个结点的直线），此晶列上的平移周期为 a. 先假设存在有垂直于此晶面的五重旋转对称轴，可令此轴通过 B 点. 绕此轴逆、顺时针各转 $\frac{2}{5}\pi$ 角，$C\to C'$，$A\to A'$，$BC'=BA'=a$，且应 A'、C' 均为结点方可使晶体旋转后完全与自身重合；另一方面，因 $A'C'$ 与 ABC 属同方向晶列，故 $A'C'$ 上的平移周期也应是 a. 但在三角形 $A'BC'$ 中，$\angle A'BC'=\frac{\pi}{5}$，$A'C'$ 小于另外两边，即 $A'C'<a$，这与 $A'C'$ 上平移周期等于 a 的要求相矛盾，所以，先前假设有五重旋转对称轴是不对的.

*3. 证明一个晶体不可能有七重旋转对称.

【解】 同2题的方法可证晶体不可能存在七重旋转对称轴. 如图7-4，先假设过 B 点有一垂直某晶面的七重旋转对称轴. 绕此轴逆、顺时针各转 $\frac{2}{7}\pi$ 角，$A\to A'$，$C\to C'$，$A'B=C'B=a$，而且 C、A 转动

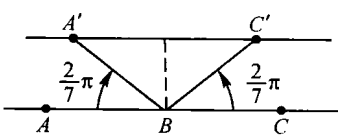


图7-4

后的位置 C'、A' 均应是结点方可使晶体旋转后与自身重合；同时 $A'C'$ 上的平移周期也应是 a，即 $A'C'$ 必须是 a 的整数倍. 但 $A'C'=2\cos\frac{2\pi}{7}$，并非 a 的整数倍，所以先前的假设不对，故不存在七重旋转对称轴.

2、3 两题都采用反证法，基本思想是先假设有五重或者七重对称性，那么绕轴旋转后得到的新位置 A'，C' 应该是结点，两新位置上的平移周期也应该是 a，然后计算证明 $A'C'$ 不可能是 a 或 a 的整数倍，即平移周期不可能是 a，这样就发现了矛盾，从而反证得到结论.

4. 由例题 2 中讨论，知离子晶体的相互作用能为

$$E_p=\frac{A_m}{r^m}-\frac{A_n}{r^n}=N\left(\frac{a_m}{r^m}-\frac{\alpha e_1 e_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right),$$

已知对 NaCl 来说，$m=9.4$，$\alpha=1.75$，$e_1=e_2=e$，并知平衡状态时相邻离子间距离为 $r_0=2.81$ Å，求常量 a_m 的值.

【解】 当 $r=r_0$ 时，相互作用力 $F=-\frac{dE_p}{dr}=0$，即相互作用能最小，利用 $\left(\frac{dE_p}{dr}\right)_{r=r_0}=0$，这是解题的关键.

已知 NaCl 晶体中粒子的相互作用能

$$E_p=N\left(\frac{a_m}{r^m}-\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right),$$

在平衡状态时，相互作用能 E_p 应取极小值，即

$$\left(\frac{dE_p}{dr}\right)_{r=r_0}=0,$$

由此可解出：

$$\frac{-ma_m}{r_0^{m+1}}+\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}=0.$$

$$a_m=\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 m}r_0^{m-1}. \tag{7-1}$$

代入数据，得

$$a_m=\frac{1.75\times(1.6\times10^{-19}\ \mathrm{C})^2}{4\pi\times8.9\times10^{-12}\ \mathrm{C^2\cdot N^{-1}\cdot m^{-2}}\times9.4}\times(2.81\times10^{-10}\ \mathrm{m})^{9.4-1}$$

$$=2.50\times10^{-109}\ \mathrm{J\cdot m^{9.4}}.$$

5. 已知 NaBr 晶体在平衡状态时相邻两离子间距离为 $r_0=2.98$ Å，马德隆常数 $\alpha=1.75$，排斥能幂指数 $m=9.6$，求 NaBr 的结合能.

【解】 注意先利用上题方法求出 a_m.

NaBr 晶体中粒子的相互作用能其形式与题 4 中的 NaCl 晶体相同：

$$E_p = N\left(\frac{a_m}{r^m} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right).$$

当 $r=r_0$ 时，相互作用能为

$$E_p(r_0) = N\left(\frac{a_m}{r_0^m} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\right).$$

按定义，结合能 $E_{p0} = -E_p(r_0)$.

由题 4 解中的(7-1)式，可求 E_p 中的 a_m，并取 $N=N_A$(阿伏伽德罗常量)，则得 1 mol NaBr 晶体的结合能为

$$E_{p0} = -N_A\left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 m}\cdot\frac{r_0^{m-1}}{r_0^m} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\right)$$

$$= \frac{N_A\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{m}\right). \tag{7-2}$$

代入数据得

$$E_{p0} = \frac{6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}\times1.75\times(1.6\times10^{-19}\ \text{C})^2}{4\pi\times8.9\times10^{-12}\ \text{C}^2\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\times2.98\times10^{-10}\ \text{m}}\times\left(1-\frac{1}{9.6}\right)$$

$$= 7.25\times10^5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

*6. 已知 KCl 晶体在平衡状态时相邻两离子间距为 $r_0=3.14$ Å，马德隆常数 $\alpha=1.75$，等熵压缩率为 $\kappa_S=4.8\times10^{-11}\ \text{m}^2/\text{N}$，求 KCl 晶体排斥能的幂指数 m.

【解】 绝热压缩率定义为在绝热过程中，每单位压强(如 1 atm)所引起的物体体积变化的百分比.

绝热过程中 $đQ=0$，由 $đQ=T\text{d}S$ 可得 $\text{d}S=0$，即绝热过程中熵不变，所以绝热压缩率即为等熵压缩率，$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$，另外，可以直接采用公式 $\frac{1}{\kappa_S} = V\frac{\text{d}^2E_p}{\text{d}V^2}$.

利用数学公式变换将 $\frac{\text{d}^2E_p}{\text{d}V^2}$ 表示为 $\frac{\text{d}E_p}{\text{d}r}, \frac{\text{d}r}{\text{d}V}$ 的函数是很重要且有技巧性的一步，只有这样才能将 κ_S 与相互作用能公式联系起来.

晶体中相互作用能为 E_p，在绝热过程中，有

$$\text{d}E_p = -p\text{d}V,$$

可推导出：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{\text{d}^2E_p}{\text{d}V^2}, \tag{7-3}$$

下标 S 代表绝热. 而绝热压缩率(即等熵压缩率)

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S, \tag{7-4}$$

由(7-3)、(7-4)式可得

$$\frac{1}{\kappa_S}=V\frac{d^2E_p}{dV^2}. \tag{7-5}$$

而

$$\frac{dE_p}{dV}=\frac{dE_p}{dr}\cdot\frac{dr}{dV},$$

$$\frac{d^2E_p}{dV^2}=\frac{dE_p}{dr}\cdot\frac{d^2r}{dV^2}+\frac{d^2E_p}{dr^2}\cdot\left(\frac{dr}{dV}\right)^2. \tag{7-6}$$

这里,V 是晶体的总体积.

KCl 晶体结构如图 7-5 所示,若相邻离子间距为 r,则每一个体积为 r^3 的小立方体有四个顶角上是 K^+ 离子、四个顶角上是 Cl^- 离子,每个离子都属于 8 个同样的小立方体所共有,因此,每个小立方体平均包含 $\frac{1}{2}$ 个 K^+、$\frac{1}{2}$ 个 Cl^-. 如果晶体中总共有 N 个分子,那么,应当分布在 $2N$ 个小立方体中,所以:

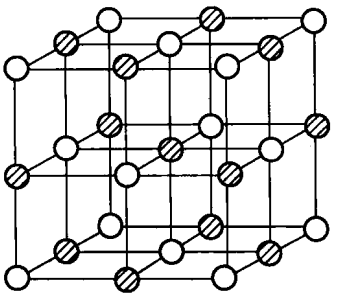


图 7-5

$$V=2Nr^3,$$

$$\frac{dr}{dV}=\frac{1}{6Nr^2}.$$

而题中所给的是平衡状态时的数据,在平衡状态时,有

$$\left(\frac{dE_p}{dr}\right)_{r=r_0}=0,$$

再结合(7-5)、(7-6)两式,可得

$$\begin{aligned}\frac{1}{\kappa_S}&=V\frac{d^2E_p}{dr^2}\cdot\left(\frac{dr}{dV}\right)^2\Bigg|_{r=r_0}\\&=2Nr_0^3\cdot\left(\frac{d^2E_p}{dr^2}\right)_{r=r_0}\cdot\frac{1}{36N^2r_0^4}\\&=\frac{1}{18Nr_0}\left(\frac{d^2E_p}{dr^2}\right)_{r=r_0}.\end{aligned} \tag{7-7}$$

又由 4 题知,KCl 离子晶体的相互作用能

$$E_p=N\left(\frac{a_m}{r^m}-\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right),$$

于是,

$$\left(\frac{d^2E_p}{dr^2}\right)_{r=r_0}=\frac{N\alpha e^2(m-1)}{4\pi\varepsilon_0 r_0^3},$$

代入(7-7)式,得

$$\frac{1}{\kappa_S}=\frac{1}{18Nr_0}\cdot\frac{N\alpha e^2(m-1)}{4\pi\varepsilon_0 r_0^3}$$

$$=\frac{\alpha e^2(m-1)}{72\pi\varepsilon_0 r_0^4}, \tag{7-8}$$

所以，

$$m=1+\frac{72\pi\varepsilon_0 r_0^4}{\kappa_S\alpha e^2}$$

$$=1+\frac{72\pi\times 8.9\times10^{-12}\ \mathrm{C^2\cdot N^{-1}\cdot m^{-2}}\times(3.14\times10^{-10}\ \mathrm{m})^4}{4.8\times10^{-11}\ \mathrm{m^2\cdot N^{-1}}\times 1.75\times(1.6\times10^{-19}\ \mathrm{C})^2}$$

$$=10.1.$$

7. 在排斥势不变的情形下，使离子的电荷加倍，问

(1) 点阵常量发生什么变化？

(2) 绝热压缩系数发生什么变化？

(3) 结合能发生什么变化？

【解】 已知 $E_{\mathrm{p}}=N\left(\frac{a_m}{r^m}-\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)$.

(1) 平衡状态时，相邻离子之距离 r_0 即对应 $\frac{\mathrm{d}E_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}r}=0$ 时的 r，点阵常量正比于 r_0. 令

$$\frac{\mathrm{d}E_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}r}=N\left(-\frac{ma_m}{r_0^{m+1}}+\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}\right)=0,$$

解出：

$$r_0^{m-1}=\frac{4\pi a_m\varepsilon_0 m}{\alpha e^2}.$$

若电荷 e 变化到 $2e$，便对应有 r_0^{m-1} 变化到：

$$(r'_0)^{m-1}=\frac{1}{4}r_0^{m-1},$$

因此，

$$r'_0=\left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{m-1}}\cdot r_0.$$

因 $m>1$，故 $r'_0<r_0$. 点阵常量变小了.

(2) 由 6 题解中(7-8)式，知

$$\frac{1}{\kappa_S}=\frac{\alpha e^2(m-1)}{72\pi\varepsilon_0 r_0^4},$$

已求出电荷 e 变化到 $2e$ 时，对应有 r_0 变化到 $r'_0=\left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{m-1}}r_0$，于是，由(7-8)式

知：

$$\frac{1}{\kappa_S'}=\frac{4}{\left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{4}{m-1}}}\cdot\frac{1}{\kappa_S}=4^{\frac{m+3}{m-1}}\cdot\frac{1}{\kappa_S},$$

$$\kappa_S'=4^{\frac{m+3}{1-m}}\kappa_S,$$

因为 $m>1$，故 $\kappa_S'<\kappa_S$.

(3) 结合能 $E_{p0}=\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{m}\right)$（见5题中(7-2)式）.

当电荷 e 变化到 $2e$、r_0 变化到 $r_0'=\left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{m-1}}r_0$ 时，E_{p0} 变化到：

$$E_{p0}'=\frac{4}{\left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{m-1}}}E_{p0}=4^{\frac{m}{m-1}}E_{p0},$$

因 $m>1$，故 $E_{p0}'>E_{p0}$.

4—7 题都利用了离子晶体相互作用能公式 $E_p=N\left(\frac{a_m}{r^m}-\frac{\alpha e_1 e_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)$ 和平衡状态时 $\left(\frac{dE_p}{dr}\right)_{r=r_0}=0$ 这一条件. 可见它们在本章中的重要性. 另外还要知道点阵常量正比于 r_0 才能解答(1).

*8. 由于平衡位置附近相互作用能曲线的不对称性，可以设相对于平衡位置（在这位置时 $E_p=-E_{p0}$）的势能为

$$V(x)=E_p-(-E_{p0})=E_p+E_{p0}=cx^2-gx^3-fx^4,$$

式中 x 表示离开平衡位置的位移. 利用玻耳兹曼分布律，在小位移的情形下，证明位移 x 的平均值 $\bar{x}$ 为

$$\bar{x}=\frac{3kTg}{4c^2},$$

从而说明 $\bar{x}$ 与温度 T 成正比，即说明了热膨胀现象.

提示：

$$\bar{x}=\frac{\int_{-\infty}^{\infty}x e^{-V(x)/kT}dx}{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-V(x)/kT}dx},$$

求积分时可以将指数函数用幂级数展开，在考虑小位移的情况下只取前几项就可以了.

【解】 在小位移的情况下，略去势能 $V(x)$ 中的 $-fx^4$ 项，得

$$\bar{x}=\frac{\int_{-\infty}^{\infty}x\mathrm{e}^{-(cx^2-gx^3)/kT}\mathrm{d}x}{\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-(cx^2-gx^3)/kT}\mathrm{d}x}.$$

先计算分母：

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-(cx^2-gx^3)/kT}\mathrm{d}x\\=&\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-cx^2/kT}\mathrm{e}^{gx^3/kT}\mathrm{d}x\\\approx&\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-cx^2/kT}\left(1+\frac{gx^3}{kT}\right)\mathrm{d}x\\=&\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-cx^2/kT}\mathrm{d}x\\=&\left(\frac{\pi kT}{c}\right)^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

计算中，考虑了被积函数的奇偶性，当为 x 的奇函数时积分为零；还利用了书中附录 3-1 积分表中的公式.

再计算分子：

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty}x\mathrm{e}^{-(cx^2-gx^3)/kT}\mathrm{d}x\\=&\int_{-\infty}^{\infty}x\mathrm{e}^{-cx^2/kT}\cdot\mathrm{e}^{gx^3/kT}\mathrm{d}x\\\approx&\int_{-\infty}^{\infty}x\mathrm{e}^{-cx^2/kT}\left(1+\frac{gx^3}{kT}\right)\mathrm{d}x\\=&\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-cx^2/kT}\frac{gx^4}{kT}\mathrm{d}x\\=&\frac{2g}{kT}\cdot\frac{3}{2^3}\left(\frac{kT}{c}\right)^2\left(\frac{\pi kT}{c}\right)^{\frac{1}{2}},\end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}\bar{x}=&\frac{3}{4}\frac{gkT}{c^2}\left(\frac{\pi kT}{c}\right)^{\frac{1}{2}}\Big/\left(\frac{\pi kT}{c}\right)^{\frac{1}{2}}\\=&\frac{3kTg}{4c^2}.\end{aligned}$$

得证.

在积分过程中，将指数函数 $\mathrm{e}^{gx^3/kT}$ 用幂级数展开取前两项，即 $\mathrm{e}^{gx^3/kT}=1+\frac{gx^3}{kT}+\frac{(gx^3/kT)^2}{2!}+\cdots+\frac{(gx^3/kT)^n}{n!}+\cdots$，取前两项 $\mathrm{e}^{gx^3/kT}\approx1+\frac{gx^3}{kT}$.

另外注意利用积分函数的奇偶性可以大大简化运算,这也是高等数学中的一个重要的积分运算技巧.

9. 已知将一个钠原子从钠晶体的内部移到表面上所需要的能量为 $u'=1$ eV.

(1) 计算室温(300 K)下空位的数目占粒子总数的百分比;

(2) 如邻近空位的钠原子跳到空位上去所需要的能量为

$$\Delta u'=0.5\ \text{eV},$$

原子的振动频率为 $10^{12}\ \text{s}^{-1}$ 相邻两钠原子之间距离为 3.71 Å,计算室温下钠的自扩散系数.

【解】 本题只需将相关量代入公式计算即可.在填隙的情况下:$\frac{n''}{N}=\mathrm{e}^{-\frac{u''}{kT}}$,$u''$ 为将粒子由表面移到间隙中所需要的能量,自扩散系数 $D=\frac{\delta^2}{6\tau_0}\mathrm{e}^{-\frac{u''+\Delta u''}{kT}}$,$\Delta u''$ 为填隙粒子激活能.

(1) 空位数目占粒子总数的百分比为

$$\frac{n'}{N}=\mathrm{e}^{-\frac{u'}{kT}},$$

已知 $u'=1\ \text{eV}=1.6\times10^{-19}\ \text{J}$,$T=300\ \text{K}$,所以,

$$\frac{n'}{N}=\exp\left(-\frac{1.6\times10^{-19}\ \text{J}}{1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}\right)=1.64\times10^{-17}.$$

(2) 自扩散系数

$$D=\frac{\delta^2}{6\tau_0}\mathrm{e}^{-\frac{u'+\Delta u}{kT}},$$

又已知 $\Delta u'=0.5\ \text{eV}=0.8\times10^{-19}\ \text{J}$,$\nu=\frac{1}{\tau_0}=10^{12}\ \text{s}^{-1}$,$\delta=3.71\ \text{Å}=3.71\times10^{-10}\ \text{m}$,所以,

$$D=\frac{1}{6}\times(3.71\times10^{-10}\ \text{m})^2\times10^{12}\ \text{s}^{-1}\times\exp\left[-\frac{(1.6+0.8)\times10^{-19}\ \text{J}}{1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}\right]$$

$$=1.53\times10^{-33}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}.$$

第八章　液　　体

基本概念

一、液体的微观结构

1. 液体分子的排列：液体的性质介于固体和气体之间，它像固体那样具有一定的体积、不易压缩，又像气体那样没有一定的形状、具有流动性，在物理性质上是各向同性的. 液体分子在很小范围内（线度与分子距离同一个数量级），在一个短暂时间内，排列保持一定的规则性，即具有近程有序的特点.

2. 液体分子的热运动：液体分子主要在平衡位置附近做微小振动，但是平衡位置不断转移.

3. 液体分子处于每一平衡位置附近的平均时间称为定居时间，其数量级在 10^{-10} s. 定居时间的长短与分子热运动的剧烈程度、分子间相互作用力的强弱有关.

4. 某些有机化合物在加热时，并不直接由固态变为液态，而是要经过一个或几个介于固态与液态之间的过渡状态，这种在特定温度范围内处在过渡状态的物质称为液晶. 液晶的力学性质像是液体，具有流动性，液晶的光学性质像晶体，具有有序性和各向异性. 从某个方向看，液晶分子排列具有远程有序性，从另一个方向看，则分子排列较杂乱，只有近程有序性. 液晶只能存在于一定的温度范围内.

5. 液晶的分类：向列型、胆甾型、近晶型.

二、液体的彻体性质

液体的彻体性质介于固体与气体之间，液体的热容、热膨胀、热传导、扩散都与固体的相似，液体的黏性系数比气体的大.

1. 热容：固体熔化前后，固体的热容和液体的热容相差很小，但气态物质的热容和液态物质的热容相差很大. 对液体来说，定压热容和定容热容相差较大.

2. 热膨胀：温度改变量 Δt 不大时，体积的相对增量为

$$\frac{\Delta V}{V}=\beta\Delta t,$$

β 为液体的体膨胀系数.

3. 热传导:液体的热传导机制和固体的相似,也是靠热振动,将热量逐层传递的.液体的导热系数一般很小.

4. 扩散:液体中物质的扩散系数比固体中的稍大,而只有气体的扩散系数的十万分之一.

5. 黏性:液体的黏性系数比气体的大得多,与温度的关系也与气体的截然不同,温度越低,黏性系数越大,正好与气体相反.

三、 液体的表面性质

1. 表面张力:液体表面有收缩的趋势,存在着一种力,称为表面张力.表面张力不是由于弹性形变引起的而是表面内分子力作用的结果.

2. 表面张力系数:作用在一线段(长度为 L)的拉力 F,方向与线段垂直,大小与线段长度成正比:

$$F=\alpha L,$$

α 为液体的表面张力系数.

注 1:从做功的角度来看,表面张力系数就等于增加单位表面积时外力所需做的功.

注 2:从能量角度看,表面张力系数就是增加单位表面积所增加的表面自由能(表面自由能是在等温条件下能够转化为机械能的表面内能).

注 3:表面张力系数随温度升高而减小.杂质可以显著改变表面张力系数.

3. 弯曲液面内外的压强差:由于表面张力的存在,来自液面外部和内部所施加的压强有一定差额,称为附加压强.

注 1:凸液面的附加压强是正的,凹液面的附加压强是负的.

注 2:如果液面是球形(半径为 R),则附加压强的大小为

$$p=\frac{2\alpha}{R}.$$

4. 液面与固体接触面的表面现象

(1) 润湿与不润湿:当液体对固体的附着力(液体、固体分子间的相互吸引力)大于液体分子之间的内聚力(液体分子之间的相互吸引力)时,液体润湿固体,反之,液体不润湿固体.可以从能量的观点来定性解释润湿现象.

(2) 接触角:液体与固体接触处,分别作液体和固体表面的切线,两条切线通过液体内部所形成的角度叫接触角.当接触角为 0 时,液体对固体完全润湿;接触角等于 π 时,完全不润湿;接触角在 $0\sim\frac{\pi}{2}$ 时,润湿;在 $\frac{\pi}{2}\sim\pi$

时，不润湿.

5. 毛细现象：在细管和细缝里，由于液面对固体管壁的润湿（或不润湿），使得液面呈凹（或凸）状、附加压强小于（或大于）0，液体必然在细管或细缝中升高（或降低），这种现象称为毛细现象. 升高或降低的高度为

$$h=\frac{2\alpha\cos\theta}{\rho g r},$$

α 为表面张力系数，θ 为接触角，ρ 为液体密度，g 为重力加速度，r 为毛细管半径.

习题概览

液体的彻体性质和表面性质是本章习题中的一个重点，如何计算能量、表面张力、压强、体积等物理量，以及毛细现象、润湿等是需要掌握的内容，本章 11 道习题都与这些内容相关.

习题分析与解答

1. 在 20 km^2 的湖面上，下了一场 50 mm 的大雨，雨滴半径

$$r=1.0\ \text{mm}.$$

设温度不变，求释放出来的能量.

【解】 从能量角度看，表面张力系数就是增加单位表面积所增加的表面自由能. 因此 $\Delta E=\alpha\Delta S$，ΔS 为前后状态表面积的变化. 在本题中，增加的表面积为全部雨滴表面积的和，把雨滴看成是球形，总个数为增加的体积除以每个球形雨滴的体积.

湖表面积为 $S=20\ km^2$，下雨使湖水面升高 $h=50$ mm，雨滴总个数为

$$N=\frac{hS}{\frac{4}{3}\pi r^3}.$$

现考虑由于雨滴及湖面的液表面积的变化而释放的能量：

$$\Delta E=\alpha\cdot(4\pi r^2 N+S-S),$$

式中 $\alpha=7.3\times10^{-2}\ N\cdot m^{-1}$ 为水的表面张力系数，可查表得到.

$$\begin{aligned}\Delta E&=\alpha\cdot\frac{3hS}{r}\\&=7.3\times10^{-2}N\cdot m^{-1}\times\frac{3\times50\times10^{-3}m\times20\times10^{6}m^2}{1.0\times10^{-3}m}\\&=21.7\times10^{7}\ J.\end{aligned}$$

2. 图 8-1 是测表面张力系数的一种装置，先将薄铜片放入待测液体中，慢慢提起铜片，使它绝大部分都露出液面，刚要离开但还没有离开液面，测得此时所用的上提力 F，即可测得表面张力系数. 设待测液体与铜片的接触角 $\theta=0$，铜片的质量 $m=5.0\times10^{-4}$ kg，铜片的宽度 $l=3.977\times10^{-2}$ m，厚度 $d=2.3\times10^{-4}$ m，$F=1.07\times10^{-2}$ N，求液体的表面张力系数.

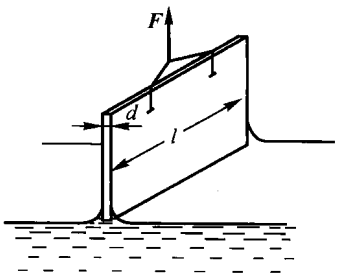


图 8-1

【解】 上提力等于铜片的重力与表面张力的和. 铜片与液体的接触面为一个长为 l、宽为 d 的矩形，因此表面张力为 $2\alpha(l+d)$.

设液体的表面张力系数为 α，有

$$F=mg+2\alpha(l+d)$$

故

$$\begin{aligned}\alpha&=\frac{F-mg}{2(l+d)}\\&=\frac{1.07\times10^{-2}\text{N}-5.0\times10^{-4}\text{kg}\times9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}}{2\times(3.977\times10^{-2}+2.3\times10^{-4})\text{m}}\\&=7.25\times10^{-2}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}.\end{aligned}$$

3. 一球形泡，直径等于 1.0×10^{-5} m，刚处在水面下，如水面上的气压为 1.0×10^{5} N/m^2，求泡内压强. 已知水的表面张力系数 $\alpha=7.3\times10^{-2}$ N/m.

【解】 注意附加压强的计算. 凸液面的附加压强是正的，凹液面的附加压强是负的. 球形泡的附加压强的大小为 $p=2\alpha/R$.

可认为泡外周围压强都是 $p_0=1.0\times10^{5}$ Pa，泡内压强：

$$\begin{aligned}p&=p_0+\frac{2\alpha}{R}\\&=1.0\times10^{5}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-2}+\frac{2\times7.3\times10^{-2}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}}{\frac{1}{2}\times1.0\times10^{-5}\ \text{m}}\\&=1.3\times10^{5}\ \text{Pa}.\end{aligned}$$

4. 一个半径为 1.0×10^{-2} m 的球形泡，在压强为 $1.013\ 6\times10^{5}$ N/m^2 的大气中吹成. 如泡膜的表面张力系数 $\alpha=5.0\times10^{-2}$ N/m，问周围的大气压强多大，才可使泡的半径增为 2.0×10^{-2} m？设这种变化是在等温情况下进行的.

【解】 等温情况下，密闭容器中的定量气体的压强和体积成反比关系，即玻意耳定律. 本题中球形泡中的气体符合这一定律. 计算时同样注意上题中提到的附加压强的计算. 5 题情况与之类似.

在大气压 $p_0=1.013\ 6\times10^5$ Pa 时，泡半径为 $R_1=1.0\times10^{-2}$ m，泡内压强为 $p=p_0+\frac{4\alpha}{R_1}$；设在大气压为 p'_0 时，泡半径为 $R_2=2.0\times10^{-2}$ m，此时泡内压强为 $p'=p'_0+\frac{4\alpha}{R_2}$. 按玻意耳定律，有 $pV_1=p'V_2$，即

$$\left(p_0+\frac{4\alpha}{R_1}\right)\cdot R_1^3=\left(p'_0+\frac{4\alpha}{R_2}\right)\cdot R_2^3,$$

所以，

$$\begin{aligned}p'_0&=\left(p_0+\frac{4\alpha}{R_1}\right)\cdot\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3-\frac{4\alpha}{R_2}\\&=\left(1.013\ 6\times10^5\ \mathrm{N\cdot m^{-2}}+\frac{4\times5.0\times10^{-2}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}}{1.0\times10^{-2}\ \mathrm{m}}\right)\times\\&\quad\left(\frac{1.0\times10^{-2}\ \mathrm{m}}{2.0\times10^{-2}\ \mathrm{m}}\right)^3-\frac{4\times5.0\times10^{-2}\ \mathrm{N\cdot m^{-2}}}{2.0\times10^{-2}\ \mathrm{m}}\\&=1.27\times10^4\ \mathrm{Pa}.\end{aligned}$$

5. 在深为 $h=2.0$ m 的水池底部产生许多直径为 $d=5.0\times10^{-5}$ m 的气泡，当它们等温地上升到水面上时，这些气泡的直径多大？水的表面张力系数 $\alpha=7.3\times10^{-2}$ N/m.

【解】 设气泡上升到紧靠水面处时，其直径为 d'. 在水底，泡内压强 $p=p_0+\rho gh+\frac{4\alpha}{d}$，在紧靠水面处，泡内压强 $p'=p_0+\frac{4\alpha}{d'}$. 按玻意耳定律，有

$$p\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3=p'\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d'}{2}\right)^3,$$

即

$$\left(p_0+\rho gh+\frac{4\alpha}{d}\right)\cdot d^3=\left(p_0+\frac{4\alpha}{d'}\right)\cdot d'^3. \tag{8-1}$$

由于 $\frac{4\alpha}{d}<<(p_0+\rho gh)$，$\frac{4\alpha}{d'}<<p_0$，所以可略去附加压强项，有

$$(p_0+\rho gh)\cdot d^3=p_0\cdot d'^3,$$

解得

$$d'=\left(1+\frac{\rho gh}{p_0}\right)^{\frac{1}{3}}\cdot d.$$

取 $p_0=1.01\times10^5$ Pa，并代入其他数据，得

$$\begin{aligned}d'&=\left(1+\frac{1.0\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}\times2.0\ \mathrm{m}}{1.01\times10^5\ \mathrm{Pa}}\right)^{\frac{1}{3}}\times5.0\times10^{-5}\ \mathrm{m}\\&=5.3\times10^{-5}\ \mathrm{m}.\end{aligned}$$

此题求解时，若不略去附加压强，由(8-1)式，代入数据整理得

$$d'^3+2.88\times10^{-6}d'^2-1.57\times10^{-13}=0,$$

该方程有3个根,其有物理意义的一个根为 $d'=5.3\times10^{-5}$ m. 可见,略去附加项是合理的.

6. 将少量水银放在两块水平的平玻璃板间. 问什么负荷加在上板时,能使两板间的水银厚度处处都等于 1.0×10^{-4} m,并且每板和水银的接触面积都为 4.0×10^{-3} m^2? 设水银的表面张力系数 $\alpha=0.45$ N/m,水银与玻璃的接触角 $\theta=135°$.

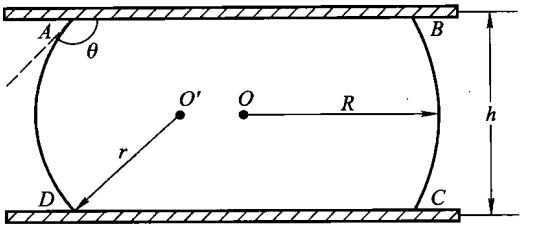


图 8-2

【解】 如图8-2所示,设水银滴厚度为 h. 通过水银滴中央点 O、垂直于玻璃板作纵剖面 $ABCD$. 已知水银与玻璃接触角 $\theta=135°$,易计算出弧 $\overset{\frown}{AO'D}$ 的曲率半径 $r=\dfrac{\sqrt{2}}{2}h$.

玻璃板与水银之接触面可视为圆,由接触面积 $S=4.0\times10^{-3}$ m^2 可求得其对应半径 $R=\left(\dfrac{4.0\times10^{-3}}{\pi}\right)^{1/2}$ m $=3.57\times10^{-2}$ m.

因 $R\gg h$,故可认为水银滴表面之横向曲率半径基本不随高度变化,均为 R. 这样,就求得了在水银滴侧面上过 O' 点的一对正截口之曲率半径 r 及 R.

在水银滴内,由于水银自重产生的平均压强 $p_{Hg}=\dfrac{1}{2}\rho_{Hg}gh$.

设在上板所加负荷对应的压强为 p,则弯曲水银面之附加压强 Δp 应满足:

$$\Delta p=\alpha\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{R}\right)=\alpha\left(\frac{\sqrt{2}}{h}+\frac{1}{R}\right)=p+p_{Hg}.$$

得

$$p=\alpha\left(\frac{\sqrt{2}}{h}+\frac{1}{R}\right)-\frac{1}{2}\rho_{Hg}gh.$$

其中 $\rho_{Hg}=13.6\times10^3$ kg/m^3. 因 h 很小,$\dfrac{1}{2}\rho_{Hg}gh$ 与前附加压强项相比可略去.

故外加负荷 $pS=\alpha\left(\dfrac{\sqrt{2}}{h}+\dfrac{1}{R}\right)S$

$$=0.45\text{N/m}\times\left(\frac{\sqrt{2}}{1.0\times10^{-4}\text{m}}+\frac{1}{3.57\times10^{-2}\text{m}}\right)\times4.0\times10^{-3}\text{m}^2$$

$$=25.5\text{ N}.$$

7. 在图 8-3 所示的 U 形管中注水. 设半径较小的毛细管 A 的内径为 $r=5.0\times10^{-5}$ m，半径较大的毛细管 B 的内径为 $R=2.0\times10^{-4}$ m，求两管水面的高度差 h. 水的表面张力系数 $\alpha=7.3\times10^{-2}$ N/m.

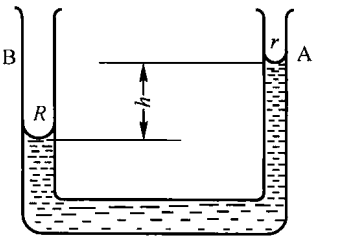


图 8-3

【解】 水与空气界面为凹液面，附加压强为负值，可以认为水完全润湿玻璃，则接触角为 0，凹面半径与毛细管半径相等. B 管液面处压强等于 A 管液面处压强加上高度差 d 的水的压强.

在液体中靠近两管弯月面处的压强分别是

$$p_A=p_0-\frac{2\alpha}{r},$$

$$p_B=p_0-\frac{2\alpha}{R}.$$

并且有

$$p_B=p_A+\rho gh.$$

由以上三式可得：

$$\frac{2\alpha}{r}-\frac{2\alpha}{R}=\rho gh,$$

即

$$h=\frac{2\alpha}{\rho g}\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{R}\right).$$

代入数据：

$$h=\frac{2\times7.3\times10^{-2}\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}}{1.0\times10^{3}\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\times9.8\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}}\times\left(\frac{1}{5.0\times10^{-5}\text{ m}}-\frac{1}{2.0\times10^{-4}\text{ m}}\right)$$

$$=0.22\text{ m}.$$

8. 在内径为 $R_1=2.0\times10^{-3}$ m 的玻璃管中，插入一半径为 $R_2=1.5\times10^{-3}$ m 的玻璃棒，棒与管壁间的距离是到处一样的，求水在管中上升的高度. 已知水的密度 $\rho=1.00\times10^{3}$ kg/m^3，表面张力系数 $\alpha=7.3\times10^{-2}$ N/m 与玻璃的接触角 $\theta=0$.

【解】 如图 8-4 所示，通过玻璃棒与管的公共轴作一竖直平面，棒与管壁间的液面是半圆，半径 $|R|=\frac{1}{2}(R_1-R_2)$，取半圆的最低点为 A 点，这半圆也就是液面过 A 点的一个正截口. 由环面方程可计算出过 A 点与这截口垂直的另一正

截口曲率为零，对应曲率半径为 $R'=\infty$．因此，按拉普拉斯公式，此弯曲液面的附加压强

$$|\Delta p|=\left|\alpha\cdot\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R'}\right)\right|=\frac{2\alpha}{R_1-R_2}.$$

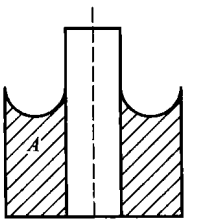


图 8-4

设水在管中上升的高度是 h，有 $|\Delta p|=\rho gh$，所以，

$$h=\frac{2\alpha}{\rho g(R_1-R_2)}$$

$$=\frac{2\times7.3\times10^{-2}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}}{1.0\times10^{3}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}\times(2.0-1.5)\times10^{-3}\ \mathrm{m}}$$

$$=2.98\times10^{-2}\ \mathrm{m}.$$

9．玻璃管的内直径 $d=2.0\times10^{-5}$ m，长为 $l=0.20$ m，垂直插入水中，管的上端是封闭的．问插入水面下的那一段的长度应为多少，才能使管内外水面一样高？已知大气压 $p_0=1.013\times10^{5}\ \mathrm{N/m^2}$，水的表面张力系数 $\alpha=7.3\times10^{-2}\ \mathrm{N/m}$，水与玻璃的接触角 $\theta=0$．

【解】 研究对象为管内空气，起初管内气体压强与大气压相等，长度为 l，插入水中后气体长度缩短，体积减小，但是压强增大，具体数值可通过玻意耳定律计算．气体界面为凸面，附加压强为正值．

按玻意耳定律：

$$p_0\cdot\frac{\pi}{2}d^2\cdot l=\left(p_0+\frac{4\alpha}{d}\right)\cdot\frac{\pi}{2}d^2\cdot h,$$

解得

$$h=\frac{p_0 l}{p_0+\dfrac{4\alpha}{d}}=\frac{1.013\times10^{5}\mathrm{N\cdot m^{-2}}\times0.20\ \mathrm{m}}{1.013\times10^{5}\mathrm{N\cdot m^{-2}}+\dfrac{4\times7.3\times10^{-2}\mathrm{N\cdot m^{-1}}}{2.0\times10^{-5}\mathrm{m}}}=0.175\ \mathrm{m}.$$

插入水中的那一段管长为

$$l-h=0.20\ \mathrm{m}-0.175\ \mathrm{m}=0.025\ \mathrm{m}.$$

10．将一充满水银的气压计下端浸在一个广阔的盛水银的容器中，读数为 $p=0.950\times10^{5}\ \mathrm{N/m^2}$．

（1）求水银柱高度．

（2）考虑到毛细现象后，真正的大气压强多大？已知毛细管的直径 $d=2.0\times10^{-3}$ m，接触角 $\theta=\pi$，水银的表面张力系数 $\alpha=0.49\ \mathrm{N/m}$．

（3）若允许误差 0.1%，求毛细管直径所能允许的极小值．

【解】 （1）气压计的读数为一定高度水银柱产生的压强，故水银柱高度为

$$h=\frac{p}{\rho g}=\frac{0.950\times10^{5}\mathrm{Pa}}{13.6\times10^{3}\mathrm{kg/m^3}\times9.8\mathrm{m/s^2}}=0.713\ \mathrm{m}$$

(2) 接触角为 π,完全不润湿,水银面为凸面,附加压强为正的,而且水银面上方压强算作零,所以真正的大气压为附加压强加上 h 高度的水银产生的压强.若管内水银柱高 h,则真正的大气压

$$p_0=\rho gh+\frac{4\alpha}{d}.$$

气压计读数是 0.950×10^5 Pa,即 $\rho gh=0.950\times10^5$ Pa,所以,

$$p_0=0.950\times10^5\ \text{Pa}+\frac{4\times0.49\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}}{2.0\times10^{-3}\ \text{m}}=0.960\times10^5\ \text{Pa}.$$

(3) 误差为考虑毛细现象后产生的附加压强与实际大气压值的比值.气压计由于表面效应所引起的相对误差是:

$$\frac{4\alpha/d}{p_0}=\frac{4\alpha}{p_0 d}.$$

当 $\rho gh=0.950\times10^5$ Pa 时,若令此时相对误差 $\leqslant0.1\%$,则应:

$$d\geqslant\frac{4\times0.49\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}}{0.960\times10^5\ \text{Pa}\times0.1\%}=2.04\times10^{-2}\ \text{m}.$$

11. 一均匀玻璃管的内径为 $d=4.0\times10^{-4}$ m,长为 $l_0=0.20$ m,水平地浸在水银中,其中空气全部留在管中,如果管子浸在深度为 $h=0.15$ m 处,问管中空气柱的长度 l 等于多少?已知大气压强 $p_0=76$ cmHg,水银的表面张力系数 $\alpha=0.49$ N/m,与玻璃的接触角 $\theta=\pi$.

【解】 水银与玻璃的接触角为 π,所以液面为凸的,水银的压强比管内空气的大,管内空气的压强比深度为 h 的水银的小,差值为附加压强.

水平浸在深度 $h=0.15$ m 处的毛细管,其管内气体压强

$$p=p_0+\rho gh-\frac{4\alpha}{d}.$$

按玻意耳定律,有

$$p_0l_0=\left(p_0+\rho gh-\frac{4\alpha}{d}\right)l,$$

(计算体积时,将弯月形气液分界面近似看成平面),所以:

$$\begin{aligned}l&=\frac{p_0l_0}{p_0+\rho gh-\frac{4\alpha}{d}}\\&=\frac{76\ \text{cmHg}\times0.20\ \text{m}}{76\ \text{cmHg}+15\ \text{cmHg}-\frac{4\times0.49\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}}{4.0\times10^{-4}\text{m}}\times\frac{1}{1.33\times10^{-3}\text{Pa/cmHg}}}\\&=0.174\ \text{m}.\end{aligned}$$

第九章　相　　变

基本概念

一、单元系一级相变的普遍特征

1. 相：系统中物理性质均匀的部分称作一个“相”，不同“相”之间有明确的分界面隔离开来. 如冰水混合物就有两个相. 金刚石与石墨是碳的两个相.

2. 元：系统中化学成分不同的物质称为不同的“元”. 酒精与水的混合物只有一个相但是有两个元，是一个二元系. 纯金属是单元系，合金是多元系.

注 1：相是从物理性质的角度来考虑的，元则是从化学成分角度来考虑的.

注 2：单元复相系：指单一物质，但是有两个以上的相. 如冰水混合物的化学成分相同，但有两个相，属于单元复相系.

3. 相变：在一定条件下（一定压强和一定温度下），不同相之间发生的转变叫相变.

注 1：一级相变：相变时体积会发生变化，同时要吸收或放出热量（称为相变潜热）.

注 2：二级相变：相变时体积不变，也没有潜热，只有热容、体膨胀系数、等温压缩率等发生变化.

注 3：潜热又可分为内潜热（两相的内能之差）和外潜热（相变时克服外部压强所做的功. 相变潜热等于两个相的焓之差：$l=h_2-h_1$.

二、气液相变

1. 汽化与凝结：物质由液相转变为气相的过程叫汽化，相反的过程叫凝结.

2. 饱和蒸气：与液体保持动态平衡的蒸气叫作饱和蒸气. 有时蒸气压超过平面上饱和蒸气压几倍以上也不凝结，这种现象叫过饱和，这种蒸气叫过饱和蒸气.

3. 沸腾：在一定压强下，加热液体达到某一温度时，液体内部和器壁上涌现出大量的气泡，整个液体上下翻滚剧烈汽化，这种现象叫沸腾. 相应的温度称为沸点.

注 1：沸腾时，液体内部和器壁上的小气泡起着汽化核的作用，它使液体在

其周围汽化.

注 2:久经煮沸的液体,因缺乏气泡,即缺少汽化核,可以加热到沸点以上还不沸腾,这种液体称为过热液体.

注 3:当过热液体继续加热而使温度大大高于沸点时,极小气泡中的饱和蒸气压能够超过外界压强,使气泡胀大,同时饱和蒸气压也迅速增大,使气泡膨胀得非常快,甚至发生爆炸而将容器打破.这种现象叫暴沸.

4. 等温相变:在一定温度(即临界温度)以下,通过等温压缩总能使气体液化,并且这一过程可以是准静态的(可逆的).

注 1:温度为某一值时,$p-V$ 平面图上气液等温压缩线的平台部分消失而出现一个拐点(称为临界点),该温度就是临界温度.相应的等温线叫临界等温线.临界点对应的状态叫临界状态,这是气液差别完全消失的一种特殊状态.

注 2:在 $p-T$ 平面图上表示气液两相平衡共存状态的曲线叫汽化曲线.这种图叫作气液二相图.

三、 克拉珀龙方程

克拉珀龙方程:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{l}{T(v_2-v_1)},$$

$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$是相平衡曲线的斜率,$l$ 是相变潜热,T 是相变温度,v_2-v_1 是相变时体积的变化.

注 1:克拉珀龙方程是从热力学第二定律直接推导出来的,方程中的各式都是可以直接测量的,通过实验,可以直接验证热力学第二定律的正确性.

注 2:由克拉珀龙方程可以得到沸点与压强的关系.水的沸点随着海拔高度的增加而降低,利用 $p-T$ 图上的相平衡曲线,可以从测量水的沸点来测得当地的大气压,再得到当地的海拔高度.

注 3:由克拉珀龙方程也可以得到熔点与压强的关系.冰的熔点随压强的增大而降低.

四、 临界温度很低的气体的液化, 低温的获得

节流膨胀法、绝热膨胀法可以使气体液化,林德机就是可以让气体液化的机器.

可以采用降低蒸气压、绝热去磁风方法获得低温.

五、 范德瓦耳斯等温线 对比物态方程

范德瓦耳斯方程考虑了分子之间的力的作用,它还可以在一定程度上描述

液体的状态和气液相变的某些特点. 对比物态方程是在范德瓦耳斯方程基础上推导出来的,是适用于气体的普适方程.

六、 固液相变

1. 熔化与结晶:物质从固相转变为液相的过程称为熔化. 相反的过程称为结晶或凝固.

2. 熔点:在一定压强下,晶体发生熔解的温度叫熔点.

注 1:大多数物质在熔解时,体积要膨胀,熔点随压强增大而升高,少数物质熔解时体积减小,熔点随压强的增大而降低.

注 2:在熔点时,固液两相共存,在 $p-T$ 图上画出熔点与压强的关系曲线,就可以表示固液两相存在的区域,该曲线叫熔化曲线.

3. 三相点:熔化曲线与汽化曲线可以画在一个 $p-T$ 图上,两条曲线的交点为三相点,此时三相可以平衡共存.

七、 固汽相变 三相图

1. 升华与凝华:物质从固相直接转变为气相的过程叫作升华,反之为凝华. 升华时需要吸收的热量叫升华热.

注:在 $p-T$ 图上可以画出升华曲线.

2. 三相图:在 $p-T$ 图上,画出汽化曲线、熔化曲线和升华曲线,称为三相图. 由三相图可以知道固、液、气三相中任意两相平衡共存和相互转变的条件. 三条曲线的共同交点为三相点. 它对应着一个确定的温度和确定的压强,是固、液、气三相共存的唯一状态.

八、 同素异晶转变

固体从一种固相转变为另一种固相的过程,即从一种点阵结构变为另一种点阵结构的过程,称为同素异晶转变. 属于一级相变.

习 题 概 览

本章习题主要有计算相变时候的潜热和内能变化、质量体积等,如 1—3 题;用克拉珀珑方程计算沸点、汽化热、压力,或者证明内能变化、蒸气压,如 4—11 题及 13 题;利用范德瓦耳斯方程求解压强与温度,如 12 题.

习题分析与解答

1. 在大气压强 $p_0=1.013\times10^5\ \mathrm{N/m^2}$ 下，$4.0\times10^{-3}\ \mathrm{kg}$ 酒精沸腾化为蒸气. 已知酒精蒸气比体积为 $0.607\ \mathrm{m^3/kg}$，酒精的汽化热为 $l=8.63\times10^5\ \mathrm{J/kg}$，酒精的比体积 v_1 与酒精蒸气的比体积 v_2 相比可以忽略不计，求酒精内能的变化.

【解】 汽化热包括内潜热和外潜热两部分，内潜热即内能的变化. 酒精蒸气的比体积相对酒精的比体积要大得多，因此后者可忽略不计.

汽化热 = 内潜热 + 外潜热，即

$$L=u_2-u_1+p_0(v_2-v_1)\approx u_2-u_1+p_0v_2,$$

这一等式是对单位质量的物质而言；对质量为 m 的物质，其汽化时内能的变化为

$$\begin{aligned}m(u_2-u_1)&=m(L-p_0v_2)\\&=4.0\times10^{-3}\ \mathrm{kg}\times(8.63\times10^5\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}-1.013\times10^5\ \mathrm{N\cdot m^{-2}}\\&\quad\times0.607\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}})\\&=3.2\times10^3\ \mathrm{J}.\end{aligned}$$

2. 质量为 $m=0.027\ \mathrm{kg}$ 的气体占有体积为 $1.0\times10^{-2}\ \mathrm{m^3}$，温度为 300 K. 已知在此温度下液体的密度为 $\rho_1=1.8\times10^3\ \mathrm{kg/m^3}$，饱和蒸气的密度为 $\rho_g=4.0\ \mathrm{kg/m^3}$. 设用等温压缩的方法可将此气体全部压缩成液体，问：

(1) 在什么体积时开始液化？

(2) 在什么体积时液化终了？

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

【解】 (1) 当把 $m=0.027\ \mathrm{kg}$ 气体压缩成 300 K 下的饱和蒸气时，开始液化. 此时饱和蒸气所占体积

$$V_2=\frac{m}{\rho_g}=\frac{0.027\ \mathrm{kg}}{4.0\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}}=6.75\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}.$$

(2) 当 $m=0.027\ \mathrm{kg}$ 的气体全部变成液体时，即物质密度为液体密度时，液化结束. 设液体密度随压强的变化可以忽略，则全部液化时所占体积

$$V_1=\frac{m}{\rho_1}=\frac{0.027\ \mathrm{kg}}{1.8\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}}=1.5\times10^{-5}\ \mathrm{m^3}.$$

(3) (1)中结果与气体所占质量比例乘积加上(2)中结果与液体所占质量比例乘积等于总的体积，由此可以算出气、液各自的比例. 设液、气质量占全部质量 m 的比例分别为 x 和 $(1-x)$，总体积 V 为

$$V=V_1x+V_2(1-x)$$

则

$$x=\frac{V_2-V}{V_2-V_1}=\frac{\frac{m}{\rho_g}-V}{\frac{m}{\rho_g}-\frac{m}{\rho_l}},$$

V_1 为气体全部液化时的体积，V_2 为刚液化时饱和蒸气的体积.

则两相平衡时，液相体积为

$$V_{液}=V_l x=\frac{m}{\rho_l}\cdot\frac{\frac{m}{\rho_g}-V}{\frac{m}{\rho_g}-\frac{m}{\rho_l}}$$

$$=\frac{m-\rho_g V}{\rho_l-\rho_g}.$$

代入数据，

$$V_{液}=\frac{0.027\ \text{kg}-1.0\times10^{-3}\times4.0\ \text{kg}}{1.8\times10^{3}\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}-4.0\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}=1.28\times10^{-5}\ \text{m}^3.$$

气相所占体积：

$$V_{气}=V-V_{液}=1.0\times10^{-3}\ \text{m}^3-1.28\times10^{-5}\ \text{m}^3$$

$$=9.87\times10^{-4}\ \text{m}^3.$$

3. 一密封容器的体积为 $V=6.0\times10^{-3}\ \text{m}^3$，其中水的温度为 $T_1=393\ \text{K}$，相应的饱和蒸气压为 $p_1=1.96\times10^{5}\ \text{N/m}^2$. 如在其中喷进 10 ℃的水，则水的温度降为 $T_2=373\ \text{K}$，相应的饱和蒸气压为 $p_2=9.81\times10^{4}\ \text{N/m}^2$，求喷进去的水的质量. 已知水的比热容为 $4.186\times10^{3}\ \text{J/kg}$，汽化热为 $2.26\times10^{6}\ \text{J/kg}$，水蒸气的摩尔定容热容 $C_{V,\text{m}}=3R$，R 为普适气体常量.

【解】 要注意分析过程中的各相组分的变化，喷进一定水后，温度降低，因此一部分饱和蒸气凝结成水，蒸气质量下降，水的质量上升. 首先前后两状态中可以对水蒸气列出两个理想气体方程，然后还可以写出一个过程中热量变化的能量方程，可以进行求解.

一开始容器内全是饱和蒸气，设其质量为 m，喷进质量为 m' 的水之后，温度降低，相应的饱和蒸气压减小，故应当有一部分原来的蒸气凝结成水，设这部分水的质量为 Δm；最后，373 K 时，容器内蒸气的质量为 $m-\Delta m$、水的质量为 $m'+\Delta m$.

取温度为 T_2 时水的比容为

$$v=1.0\times10^{-3}\ \text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1},$$

并将蒸气近似看作理想气体，摩尔质量为 M，则有：

$$\frac{m}{M}RT_1=p_1V, \tag{9-1}$$

$$\frac{m-\Delta m}{M}RT_2=p_2[V-(m'+\Delta m)v], \tag{9-2}$$

设喷入水的温度为 $T'=(273+10)\,\mathrm{K}=283\ \mathrm{K}$，水的比热容为 $c=4.186\times10^3\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}$，则

$$m'c(T_2-T')=\frac{C_{V,m}}{M}\cdot m\cdot(T_1-T_2)+L\cdot\Delta m. \tag{9-3}$$

$L=2.26\times10^6\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}$ 为汽化热. 利用(9-1)式，将(9-2)、(9-3)式中的 m 消去，得

$$\left(p_1\frac{T_2}{T_1}-p_2\right)V=\Delta m\left(\frac{RT_2}{M}-p_2v\right)-p_2m'v, \tag{9-4}$$

及

$$m'c(T_2-T')=C_{V,m}\frac{p_1V}{RT_1}\cdot(T_1-T_2)+L\cdot\Delta m. \tag{9-5}$$

再从(9-4)、(9-5)式中消去 Δm，得

$$m'=\frac{\left(p_1\frac{T_2}{T_1}-p_2\right)VL+C_{V,m}\frac{p_1V}{RT_1}(T_1-T_2)\left(\frac{RT_2}{M}-p_2v\right)}{c(T_2-T')\left(\frac{RT_2}{M}-p_2v\right)-p_2vL},$$

代入数据：

$$m'=18.9\ \mathrm{g}.$$

4. 压强为 760 mmHg 时水在 100 ℃ 沸腾，此时水的汽化热为 $2.26\times10^6\ \mathrm{J/kg}$，比体积为 $1.671\ \mathrm{m^3/kg}$. 求压强为 770 mmHg 时水的沸点.

【解】 利用克拉珀龙方程直接计算. 后面题目多数用到克拉珀龙方程，因此需对其有清晰的认识，对其中各量要理解，灵活运用. 用克拉珀龙方程可求出压强变化 Δp 时对应沸点的变化 ΔT，令 v_2、v_1 分别为饱和蒸气及水的比容，有

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{l}{T(v_2-v_1)}\approx\frac{l}{Tv_2},$$

所以，

$$\begin{aligned}\Delta T&=\frac{Tv_2\Delta p}{l}\\&=\frac{373.15\ \mathrm{K}\times1.671\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}\times(770-760)\times1.33\times10^2\ \mathrm{Pa}}{2.26\times10^6\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}}\\&=0.367\mathrm{K}.\end{aligned}$$

(上式中，已将 mmHg 换算成 Pa)，即此时沸点为

$$T=373.15\ \mathrm{K}+0.367\ \mathrm{K}=373.52\ \mathrm{K}.$$

5. 接近 100 ℃ 时，水的沸点每当压强增大 3 mmHg 时升高 0.11 ℃，求水的汽化热.

【解】 直接利用克拉珀龙方程将微分近似为差值进行计算.同4题,有

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\approx\frac{l}{Tv_2},$$

在沸点温度变化范围不大时,可将 l 看成与 T 无关,于是,上式积分得:

$$l=\left(\ln\frac{T_2}{T_1}\right)^{-1}\cdot\Delta p\cdot v_2,$$

此处,$\Delta p=3\ \mathrm{mmHg}=3\times1.33\times10^2\ \mathrm{Pa}$,$\frac{T_2}{T_1}=\frac{373.26\ \mathrm{K}}{373.15\ \mathrm{K}}$,所以,

$$\begin{aligned}l&=\left(\ln\frac{373.26\ \mathrm{K}}{373.15\ \mathrm{K}}\right)^{-1}\times3\times1.33\times10^2\ \mathrm{Pa}\times1.671\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}\\&=2.26\times10^6\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}.\end{aligned}$$

如将$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$近似为$\frac{\Delta p}{\Delta T}$,取 $\Delta T=0.11\ \mathrm{K}$,用 $\lambda=\frac{\Delta p}{\Delta T}\cdot Tv_2$ 计算,也可得出与上面相同的结果.

上面两题中,因为温度的变化量很小,如5题,仅为0.11 ℃,所以在换算成国际单位制时,要用 $T/\mathrm{K}=t/℃+273.15$,而不是 $T/\mathrm{K}=t/℃+273$,否则计算误差较大.

6. 要使冰的熔点降低1 ℃,需要加多大的压力?已知冰的熔化热为 $l=3.34\times10^5\ \mathrm{J/kg}$,冰的比体积为 $1.090\ 5\times10^{-3}\ \mathrm{m^3/kg}$,水的比体积为 $1.000\times10^{-3}\ \mathrm{m^3/kg}$.

【解】 克拉珀龙方程:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{l}{T(v_2-v_1)},$$

式中 l 为熔化热,T 为熔点,v_2、v_1 分别是水与冰的比体积.

$$\frac{\Delta p}{\Delta T}\approx\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{l}{T(v_2-v_1)},$$

所以,当熔点降低1 ℃,即 $\Delta T=-1\ \mathrm{K}$ 时,

$$\begin{aligned}\Delta p&=\frac{l}{T(v_2-v_1)}\cdot\Delta T\\&=\frac{3.34\times10^5\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}\times(-1\ \mathrm{K})}{273.15\ \mathrm{K}\times(1.000-1.090\ 5)\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}}\\&=1.35\times10^7\ \mathrm{Pa}.\end{aligned}$$

即外界压力应是

$$1.35\times10^7\ \mathrm{Pa}+1.01\times10^5\ \mathrm{Pa}=1.36\times10^7\ \mathrm{Pa}.$$

类似于,只是将气化过程换为熔化过程.

7. 证明相变时内能的变化为

$$u_2-u_1=l\left[1-\frac{\mathrm{d}(\ln T)}{\mathrm{d}(\ln p)}\right].$$

【解】 克拉珀龙方程是关于相变的方程，其中涉及相变潜热，而相变潜热又分为内潜热和外潜热，内潜热即内能的变化，外潜热可以表示为对外做功情况. 因此由克拉珀龙方程可以导出结果.

由克拉珀龙方程：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{l}{T(v_2-v_1)},$$

及热力学第一定律：

$$l=(u_2-u_1)+p(v_2-v_1),$$

可得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{l}{T\left[\dfrac{l-(u_2-u_1)}{p}\right]},$$

即

$$\frac{\dfrac{\mathrm{d}p}{p}}{\dfrac{\mathrm{d}T}{T}}=\frac{l}{l-(u_2-u_1)},$$

也即

$$\frac{\mathrm{d}(\ln p)}{\mathrm{d}(\ln T)}=\frac{l}{l-(u_2-u_1)}.$$

因此，

$$u_2-u_1=l\left[1-\frac{\mathrm{d}(\ln T)}{\mathrm{d}(\ln p)}\right].$$

注意，(u_2-u_1)及 l 应同时指单位质量物质而言，或同时指 1 mol 物质而言. 其单位是 J/kg 或 J/mol.

8. 假定饱和蒸气为理想气体，并假定蒸气的比体积 v_2 比 v_1 大很多，在汽化热 l 看作常量的条件下，证明蒸气压方程为

$$\ln p=-\frac{l}{RT}+\text{const.}$$

【解】 一级相变的克拉珀龙方程：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{l}{T(v_2-v_1)}\approx\frac{l}{Tv_2},\tag{9-6}$$

其中$\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$可以是汽化曲线的斜率，也是饱和蒸气压随温度的变化率.

另外，当把饱和蒸气当作理想气体时，应满足理想气体物态方程：

$$pv_2 = RT \quad (\text{对 1 mol 气体}), \tag{9-7}$$

但其中 p、T 并不独立变化，而应满足(9-6)式. (9-6)、(9-7)两式联立，可得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{lp}{RT^2},$$

即

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{l}{R}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}.$$

积分得

$$\ln p = -\frac{l}{RT} + \text{const.}$$

即为所求证的蒸气压方程.

注意，以上求证过程中将 l 视为常量，若不然，蒸气压方程应有更复杂些的形式.

与上题类似，本题是将克拉珀龙方程与理想气体物态方程联系起来进行推导，因此可以看出要熟悉克拉珀龙方程，并与其他重要公式相互联系. 9 题可利用本题结果，列出两个蒸气压与温度的方程进行求解. 10 题的解法与本题相似，把蒸气看成理想气体，结合克拉珀龙方程和理想气体物态方程. 由表中数据可以算出 -20℃ 附近饱和蒸气压随温度的变化率，然后可由算得结果得出升华热，注意进行饱和蒸气压随温度的变化率时对两次计算求平均. 11 题也是这类问题.

9. 已知在 100 ℃ 时水的饱和蒸气压为 $9.81\times10^4\ \mathrm{N/m^2}$，由习题 8 中的蒸气压方程求 15 ℃ 时水的饱和蒸气压.

【解】 设温度为 T_1、T_2 时相应的饱和蒸气压分别是 p_1、p_2，由题 8 结论，可列出如下的蒸气压方程：

$$\ln p_1 = -\frac{l}{RT_1} + \text{const.}$$

$$\ln p_2 = -\frac{l}{RT_2} + \text{const.}$$

式中 l 为摩尔汽化热. 两式相减，得

$$\ln\frac{p_1}{p_2} = \frac{l}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

将 $l = 2.26\times10^6\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}$，$R = 8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，$T_1 = 373\ \mathrm{K}$，$T_2 = 288\ \mathrm{K}$ 代入，解得

$$p_2 = 2.04\times10^3\ \mathrm{Pa}.$$

10. 假定蒸气可看作理想气体，由下表所列数据计算 -20 ℃ 时冰的升华热.

温　　度/℃	-19.5	-20.0	-20.5
蒸气压/mmHg	0.808	0.770	0.734

【解】 按克拉珀龙方程，升华时与固相平衡的饱和蒸气压随温度的变化率为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{l}{T(v_2-v_1)},$$

式中 l 为摩尔升华热，v_2、v_1 分别是气相与固相的摩尔比体积. 由于 $v_2>>v_1$，故

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\approx\frac{l}{Tv_2}.$$

当把蒸气看成理想气体时，$v_2=\dfrac{RT}{p}$，所以，

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{lp}{RT^2}. \tag{9-8}$$

由所给数据，从-20.0 ℃至-19.5 ℃，

$$\frac{\Delta p_1}{\Delta T}=\frac{0.808\ \mathrm{mmHg}-0.770\ \mathrm{mmHg}}{0.5\ \mathrm{K}}=0.076\ \mathrm{mmHg\cdot K^{-1}},$$

从-20.5 ℃至-20.0 ℃，

$$\frac{\Delta p_2}{\Delta T}=\frac{0.770\ \mathrm{mmHg}-0.734\ \mathrm{mmHg}}{0.5\ \mathrm{K}}=0.072\ \mathrm{mmHg\cdot K^{-1}},$$

所以，在-20.0 ℃附近，

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta p_1}{\Delta T}+\frac{\Delta p_2}{\Delta T}\right)=0.074\ \mathrm{mmHg\cdot K^{-1}}.$$

利用(9-8)式：

$$\begin{aligned}l&=\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\cdot\frac{RT^2}{p}\\&=0.074\ \mathrm{mmHg\cdot K^{-1}}\times\frac{8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times(253.15\ \mathrm{K})^2}{0.770\ \mathrm{mmHg}}\\&=5.12\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}.\end{aligned}$$

注：此题也可先对(9-8)式积分，得

$$\ln p=-\frac{l}{RT}+\mathrm{const},$$

然后仿照题 9 的做法，用-19.5 ℃、-20.0 ℃及-20.0 ℃、-20.5 ℃对应的两组数据求出两个 l，再求平均值.

11. 假定蒸气可看作理想气体，由下表所列数据计算 27 ℃时水的汽化热.

温　　度/℃	27.1	27.0	26.9
蒸气压/mmHg	26.905	26.747	26.590

【解】 题中所给温度间隔为 0.1 ℃，在这样小的温度间隔 ΔT 内，饱和蒸气压的变化 Δp 与 ΔT 之比 $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ 可以近似认为等于 $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$.

与 10 题类似，可导出：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{lp}{RT^2},$$

不过式中 l 为摩尔汽化热.

由所给数据，从 26.9 ℃到 27.0 ℃，

$$\frac{\Delta p_1}{\Delta T}=\frac{26.747\ \mathrm{mmHg}-26.590\ \mathrm{mmHg}}{0.1\ \mathrm{K}}=1.57\ \mathrm{mmHg\cdot K^{-1}},$$

从 27.0 ℃到 27.1 ℃，

$$\frac{\Delta p_2}{\Delta T}=\frac{26.905\ \mathrm{mmHg}-26.747\ \mathrm{mmHg}}{0.1\ \mathrm{K}}=1.58\ \mathrm{mmHg\cdot K^{-1}}.$$

所以，在 27℃附近，

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\approx\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta p_1}{\Delta T}+\frac{\Delta p_2}{\Delta T}\right)=\frac{pl}{RT^2},$$

解出：

$$\begin{aligned}l&=\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta p_1}{\Delta T}+\frac{\Delta p_2}{\Delta T}\right)\cdot\frac{RT^2}{p}\\&=\frac{1}{2}\times(1.57\ \mathrm{mmHg\cdot K^{-1}}+1.58\ \mathrm{mmHg\cdot K^{-1}})\times\frac{8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times(300.15\ \mathrm{K})^2}{26.747\ \mathrm{mmHg}}\\&=4.41\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}.\end{aligned}$$

12. 已知范德瓦耳斯方程中的常量，对氧来说为 $a=1.35\times10^{-6}\ \mathrm{atm\cdot m^6/mol^2}$，$b=3.1\times10^{-5}\ \mathrm{m^3/mol}$，求氧临界压强 p_k 和临界温度 T_k.

【解】 范德瓦耳斯方程中的常量 a、b 与临界压强 p_k、临界温度 T_k 的关系如下：

$$p_k=\frac{a}{27b^2},\quad T_k=\frac{8a}{27bR}.$$

代入数据得：

$$p_k=\frac{1.35\times10^{-6}\ \mathrm{atm\cdot m^6\cdot mol^{-2}}}{27\times(3.1\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}})^2}=52\ \mathrm{atm},$$

$$T_k=\frac{8\times1.35\times10^{-6}\ \mathrm{atm\cdot m^6\cdot mol^{-2}}}{27\times3.1\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}\times0.082\ \mathrm{atm\cdot L\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}=1.6\times10^2\ \mathrm{K}.$$

根据临界点状态参量与常数 a、b 的关系直接代入计算.

13. 固态氨的蒸气压方程和液态氨的蒸气压方程分别为

$$\ln p=23.3-\frac{3\ 754}{T},$$

和

$$\ln p=19.49-\frac{3\ 063}{T},$$

式中 p 是以 mmHg 表示的蒸气压. 求:

(1) 三相点的压强和温度;

(2) 三相点处汽化热、熔化热和升华热.

【解】 (1) 在三相点处,气、液、固三相平衡、共存,故求解以下联立方程,即得三相点处的压强及温度:

$$\begin{cases}\ln p=23.03-\dfrac{3\ 754}{T};\\ \ln p=19.49-\dfrac{3\ 063}{T},\end{cases}$$

解得:

$$T=195.20\ \text{K},\quad p=44.63\ \text{mmHg}.$$

(2) 由 8 题:当把蒸气作为理想气体处理、汽化热作为常量时,蒸气压方程为

$$\ln p=-\frac{l_1}{RT}+C_1.$$

式中 l_1 为摩尔汽化热,C_1 为常数.

同理,若把升华热看做常量,则可得固态物质的蒸气压方程:

$$\ln p=-\frac{l_2}{RT}+C_2$$

式中 l_2 为摩尔升华热,C_2 为常数.

与本题所给的两个蒸气压方程相比,可得:

$$\frac{l_1}{RT}=\frac{3\ 063}{T},\quad \frac{l_2}{RT}=\frac{3\ 754}{T}.$$

所以,氨的汽化热与升华热分别为

$$l_1=3\ 063\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=2.55\times10^4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$l_2=3\ 754\times8.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=3.12\times10^4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

又在三相点处,升华热等于汽化热与熔化热之和,所以,熔化热

$$l_3=l_2-l_1=5.7\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

(1) 三相点处,三相共存,可联立题中所给两方程,直接解得压强和温度;

(2) 将题中所给方程与 8 题的结论对比直接解出汽化热,同理可得出升华热,而升华热是汽化热和熔化热的和,亦可得到熔化热. 要求对三相点有一定了解.

封面
书名
版权
目录
绪论
基本概念
第一章　温度
基本概念
习题概览
习题分析与解答
第二章　气体分子动理论的基本概念
基本概念
习题概览
习题分析与解答
第三章　气体分子热运动速率和能量的统计分布律
基本概念
习题概览
习题分析与解答
第四章　气体内的输运过程
基本概念
习题概览
习题分析与解答
第五章　热力学第一定律
基本概念
习题概览
习题分析与解答
第六章　热力学第二定律
基本概念
习题概览
习题分析与解答
第七章　固体
基本概念
习题概览
习题分析与解答
第八章　液体
基本概念

习题概览
习题分析与解答
第九章　相变
基本概念
习题概览
习题分析与解答