第七次习题课

4.4.2

【解】（1）由已知方程可知

$$\begin{aligned} W' &= \int_{V_{1,m}}^{V_{2,m}} p\,\mathrm{d}V_m \\ &= \int_{V_{1,m}}^{V_{2,m}} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right) \mathrm{d}V_m \\ &= RT\ln\frac{V_{2,m} - b}{V_{1,m} - b} + \frac{a}{V_{2,m}} - \frac{a}{V_{1,m}}. \end{aligned}$$

（2）因为在定体下做的功为零，由热力学第一定律知升高 ΔT 温度所吸收的热量为

$$\Delta Q = \Delta U = c(T + \Delta T) - \frac{a}{V_m^2} + d - \left(cT - \frac{a}{V_m^2} + d\right) = c \cdot \Delta T.$$

4.4.6

以下所有表示摩尔的角标皆省略。比如 U 表示原题中的 U_m等。

摩尔焓为

$$H = U + pV = cT + pV + bp^2$$

要求得定压热容，需要把焓写为压强 p 与温度 T 的函数：

$$H(p,T) = U(p,T) + pV(p,T) = cT + pV_0 + bp^2$$

求导得到定压热容

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c$$

同样，要求得定体热容，需要把内能写为体积 V 与温度 T 的函数。

$$U(T,V) = cT + p(T,V)V_0 + bp^2(T,V)$$

期中原内能表达式中出现的压强先写为体积 V 与温度 T 的函数为

$$p(T,V) = \frac{V - V_0 - aT}{b}$$

于是可得内能

$$U(T,V)=cT-aT\frac{V-V_0-aT}{b}$$

从而得定体热容

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=c-a\frac{V-V_0}{b}+\frac{2a^2T}{b}$$

因为定体热容是内能求导而来，其仍然是体积 V 与温度 T 的函数。上面的定压热容也该是压强 p 与温度 T 的函数，不过此题中恰为常数。

4.4.8

每摩尔反应释放的化学能为

$$Q=\Delta H=571.6\mathrm{kJ}$$

而电源做功为

$$W=qU=4N_\mathrm{A}eU=473.5\mathrm{kJ}$$

于是效率为

$$\eta=\frac{W}{Q}=82.8\%$$

4.5.2

- 绝热过程，压缩气体，外界对其做功，又因热量无法散发（$Q=0$），故气体内能增加，且增量为外界做功量，$\Delta U=W$。压缩过程中压强增大，温度升高。
- 等温过程，体积压缩为原来一半，压强增大到原来两倍。气体正欲像绝热过程里一样升温，但由于与外界有良好热接触，对气体做的功又被气体以热量的形式放出很多，于是气体未能升温。理想气体这一特殊情况，内能只与温度相关，也就是外界对气体做功刚好全以热量形式释放，丝毫未留与内能。即有 $W=Q$ 并 $\Delta U=0$.
- 等压过程。等温过程好歹压强有升高。而等压过程中压缩体积压强却未能升高，所以要比等温过程捐弃更多能量。外界做功不够，反要内能来凑，$\Delta U<0$.气体放出热量，$Q<0$，但放热量一部分来自于外界做功，一部分来自于内能贡献，所以 $|Q|=W+|\Delta U|$.

【解】（1）等温过程： $\Delta U = 0.$

外界对气体做的功为

$$W = -\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1} = 7\ 862\ \text{J};$$

气体放热 7 862 J.

（2）绝热过程： $Q = 0;$

按照 $TV^{\gamma-1} = C$，有

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\cdot T_1.$$

$$\Delta U = \nu C_{V,\text{m}}(T_2 - T_1) = \nu C_{V,\text{m}}T_1\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1\right] = 9\ 061\ \text{J}.$$

按照热力学第一定律，外界对气体做的功也是 9 061 J.

（3）等压过程： $T_2 = \frac{V_2}{V_1}\cdot T_1,$

则 $$\Delta U = \nu C_{V,\text{m}}(T_2 - T_1) = \nu C_{V,\text{m}}T_1\left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right) = -1.41\times 10^4\ \text{J}.$$

同时， $$Q = \nu C_{p,\text{m}}(T_2 - T_1) = -1.97\times 10^4\ \text{J}.$$

按照热力学第一定律有

$$W = \Delta U - Q = 5.6\times 10^3\ \text{J},$$

说明气体放热，外界对它做功，内能减少.

4.5.8

理想气体准静态绝热过程中温度与压强的关系为

$$\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \frac{T_0^\gamma}{p_0^{\gamma-1}}$$

借此把大气压随高度变化的微分关系式中的温度换掉，得到

$$\frac{1}{p}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\mathrm{d}p = -\frac{Mg}{RT_0}\mathrm{d}z$$

积分并化简后得到

$$p = p_0\left(1 - \frac{Mgh}{\frac{\gamma}{\gamma-1}RT_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = p_0\left(1 - \frac{Mgh}{C_{p,\text{m}}T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

其中用到理想气体定压热容（记得为什么是这个式子吗）

$$C_{p,\mathrm{m}}=\frac{\gamma}{\gamma-1}R$$

4.5.9

独立参量（注意这里边的几何）

先明确一件事，到底有几个独立的宏观参量？三个吗？压强 p、体积 V 和温度 T？这三个不是独立的，由状态方程联系。独立参量只有两个。随你用什么方法描述，独立的参量只能是两个。若画三维的 $p-V-T$ 图，表示系统的点限制在一个二维的面上。下图为赵凯华、罗蔚茵《热学》截图。

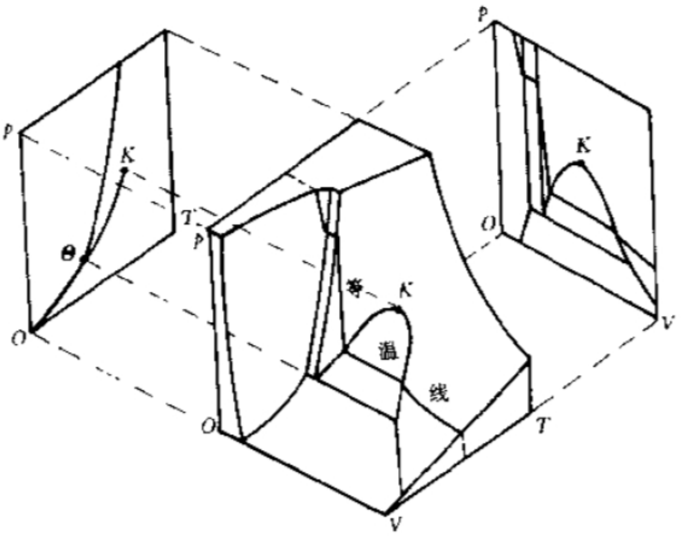

图 1－17 p–V–T 曲面及其投影

体积 V 等于 S 乘它的高度 l（见图），其大小由活塞的上下移动来控制。温度由恒温器来改变，用某种温度计来测量。所以，被封存物质的三个状态参量 p、V、T 都是可调节和可测量的。不过，当我们实地去做实验时就会发现，上述三个参量并不能完全独立地设置，譬如在一定的温度下压强的增减必导致体积的缩胀，在一定的压强下温度的升降也会引起体积的变化。亦即，在三个状态参量之中只有两个是独立的，第三个与它们之间有一定的函数关系，它在以 p、V、T 为轴的直角坐标系中表达为一个曲面，即 p–V–T 曲面，如图 1－17 所示。

若画二维的 $p-V$ 图或者 $V-T$ 图等等，表示系统的点则可以随意移动。无论如何，系统可处状态的点组成的几何图形（构形流形）为二维。

但在某个具体的过程中，表示系统状态的这个点的移动始终是画出一条一维的线。（质点动力学中亦如此。可以在三维空间中任意运动的质点，构形空间为三维。但某个具体的运动中，其轨迹也只是条一维的线。）描述一维线上的点，只需要一个独立坐标。此处我们选为温度 T。也就是在题目所描述的膨胀过程中，知道温度就可以确定其他参量。（质点的类比里，比如抛体运动的轨迹，确定高度就可以确定其余坐标了。甚至这个参数可以不用动力学变量，比如选为时间，其余坐标全用这个参数表示，$\vec{x}(t)$）

应用于此问题

吸热量可以表示为

$$C\mathrm{d}T = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V$$

结合此膨胀过程的规律和理想气体状态方程，可以把此过程中压强和体积都用单一参数 T 表示出来

$$p(T) = \frac{R^2T^2}{a_0^2}, V(T) = \frac{a_0^2}{RT}, \mathrm{d}V = -\frac{a_0^2}{RT^2}\mathrm{d}T$$

代入吸热量的表达式，消去 $\mathrm{d}T$，得到

$$C = C_V - R$$

（不知道为啥题目要画蛇添足把后一项写成 $\frac{a_0^2}{VT}$）

与定体热容比较

膨胀过程中温度降低，于是内能减小。内能去哪里了？一部分以热量形式放出，一部分用于对外做功。

热力学第一定律的原始形式写为

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

可以理解为所有量都以系统为参考。即 ΔU 表示系统（比如研究的气体）内能变化，或者说成增加，则 $-\Delta U$ 可以说成内能的减少量；ΔQ 说成外界给予系统的热量，则 $-\Delta Q$ 可以说成系统放出的热量；而 $\Delta W = -p\Delta V$ 说成外界对系统做的功（注意这里本来就有个负号），则 $-\Delta W$ 说成系统对外界做的功。于是内能用于放热与对外做功这句话的数学式为

$$-\Delta U = (-\Delta Q) + (-\Delta W)$$

若是等体过程，系统不对外做功，内能减小全以热量形式释放。此过程热容为 $C_V = \frac{|\Delta Q|}{|\Delta T|}$. 假设考虑题目中过程与等体过程减小相同的温度，也就是取用相同量的内能；由于此题中还要对外做功，则放热量比等体过程小，所以热容比等体过程小。

4.5.13

分析——

- 平衡时，向下的重力和大气压力与气缸内气体造成的向上压力相抵。
- 偏离平衡位置，活塞位置变化，气缸内气体体积变化，压强变化，于是其对活塞产生的向上压力变化，而重力与大气压力都没变，于是活塞与重物所受合力变化。此合力方向与偏离方向相反，作用为回复。低阶近似下，回复力的线性部分造成简谐运动。
- 于是最核心步骤只在于用气体的方程计算出偏离平衡位置后的压强。

设处于平衡态时，气体压强为 p_i，于是平衡条件为

$$p_\mathrm{i}A = p_0A + mg$$

设活塞向上移动距离 h，气缸内气体经绝热过程体积变为 $V_0 + hA$，压强变为 p. 由绝热方程有

$$p(V_0+hA)^\gamma = p_\mathrm{i}V_0^\gamma \Rightarrow p = p_\mathrm{i}\left(1+\frac{hA}{V_0}\right)^{-\gamma}$$

此时活塞与重物受力为

$$F = pA - mg - p_0A = p_\mathrm{i}\left(1+\frac{hA}{V_0}\right)^{-\gamma} - mg - p_0A$$

振幅较小时（$h \ll V_0/A$），取最低阶近似

$$\left(1+\frac{hA}{V_0}\right)^{-\gamma} = 1-\gamma\frac{hA}{V_0}+\mathcal{O}(\gamma^2)$$

于是得到合力为**线性回复力**

$$F = -p_\mathrm{i}\frac{\gamma A}{V_0}h$$

负号表示指向运动的相反方向。

线性回复力 $F=-kx$ 中劲度系数与角频率的关系为 $k=m\omega^2$，于是得到反过来用频率表示绝热系数的式子：

$$\gamma = \frac{m\omega^2V_0}{A^2p_\mathrm{i}}$$

其实到这里已经差不多了。不过为了按照题目要求，要把角频率用频率表示：$\omega=2\pi\nu$，还有平衡压强为 $p_\mathrm{i}=mg/A+p_0$，最后得到

$$\gamma = \frac{4\pi^2\nu^2mV_0}{A^2(mg/A+p_0)}$$

4.6.3

先标记三点状态 (p,V,T)：

- a 点，(p_0,V_0,T_0)，且有 $p_0V_0=RT_0$
- b 点，$(9p_0,V_0,9T_0)$，毕竟要满足理想气体状态方程 $9p_0V_0=R\cdot 9T_0$
- c 点，$(9p_0,3V_0,27T_0)$，由连接 a 与 c 两点曲线方程求得。

用 ΔW 表示外界对系统做功（如果其数值为负则实际为系统对外界做功），用 ΔQ 表示系统吸收热量（如果数值为负则实际为系统放出热量）。则热力学第一定律写作

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

即，求出 ΔU 与 ΔW 就可求出 ΔQ.

a->b

$$\Delta U = \frac{3}{2}R\cdot(9-1)T_0, \Delta W = 0, \Delta Q = 12RT_0$$

b->c

$$\Delta U=\frac{3}{2}R\cdot(27-9)T_0,\Delta W=-9p_0\cdot 2V_0,\Delta Q=45RT_0$$

上式中用到 $p_0V_0=RT_0$.

c->a

$$\Delta U=\frac{3}{2}R\cdot(27-1)T_0,\Delta W=-\int_{3V_0}^{V_0}\frac{p_0}{V_0^2}V^2\mathrm{d}V=\frac{26}{3}p_0V_0,\Delta Q=-\frac{143}{3}RT_0$$

此循环吸收总热量为 a->b 过程与 b->c 过程吸收热量之和。这些热量并不能全部用于做功，因 c->a 过程放出了热量，即废了的能量。故而效率为

$$\eta=\frac{|\Delta Q_{a\to b}|+|\Delta Q_{b\to c}|-|\Delta Q_{c\to a}|}{|\Delta Q_{a\to b}|+|\Delta Q_{b\to c}|}\approx 16.4\%$$

4.7.3

【解】 热泵就是一个冬天用的制冷机，它从温度比较低的热源（即外界环境）取得热量 Q_2 和外界对制冷机做的功 W 合在一起输送给温度比较高的热源，例如房屋，这样房屋取得的热量已经不是 W，而是 Q_2+W，取暖效率明显提高.

我们知道可逆卡诺制冷机的制冷系数公式为

$$\eta_{卡冷}=\frac{Q_2}{W}=\frac{T_2}{T_1-T_2} \tag{1}$$

对(1)式等号两边的比例关系应用合比定律，则

$$\frac{Q_2+W}{W}=\frac{T_2+(T_1-T_2)}{T_1-T_2}$$

得到

$$\frac{Q_1}{W}=\frac{T_1}{T_1-T_2} \tag{2}$$

理想热泵就是一可逆卡诺制冷机，(2)式应该能够适用. 现在建筑物一方面从热泵取得热量 Q_1，同时向外界（它的温度为 T_0）散失热量. 按照题意，该建筑物的散热率即单位时间内向外散的热为

$$\frac{đQ'}{\mathrm{d}t}=-a(T-T_0) \tag{3}$$

其上标“′”号是考虑到系统是放热而不是吸热而加上的. 当建筑物单位时间内从热泵获得的热量等于单位时间内向外界散失的热量时，能量收支平衡，温度不再改变. 也就是

$$Q'+Q_1=0 \tag{4}$$

这时建筑物温度为 T_1. 由于(3)式中的 a 是不变的，达到热平衡的温度 T_1 也是不变的，所以在建立热平衡以后，t 时间内建筑物散失的热量为

$$Q'=-a(T_1-T_0)t \tag{5}$$

而经过 t 时间制冷机所获得的功为

$$W=Pt \tag{6}$$

(1) 考虑到高温热源温度为 T_1，低温热源温度为 T_0，这时(2)式应该被表示为

$$\frac{Q_1}{W}=\frac{T_1}{T_1-T_0} \tag{7}$$

将(4)式、(5)式、(6)式代入(7)式，得到

$$\frac{a(T_1-T_0)t}{Pt}=\frac{T_1}{T_1-T_0}$$

$$a(T_1-T_0)^2-PT_1=0$$

$$a(T_1-T_0)^2-P(T_1-T_0)-PT_0=0$$

由此解得建筑物的平衡温度

$$T_1=T_0+\frac{P+\sqrt{P^2+4aT_0P}}{2a} \tag{8}$$

(2) 若换成相同功率的加热器供热，(4)式应该改为

$$Q'+Pt=0 \tag{9}$$

设建筑物达到平衡时的温度为 T_2，将(5)式代入(9)式，

$$-a(T_2-T_0)t+Pt=0$$

则平衡温度

$$T_2=T_0+\frac{P}{a}$$

等压加等容过程的熵变

选温度 T 与体积 V 为独立参量表示其他热力学量。其中有 $S=S(T,V)$. 定体热容可表示为

$$C_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

若选温度 T 与压强 p 为独立参量表示其他热力学量。此时有 $S=S(T,p)$. 定压热容可表示为

$$C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

于是在等压过程中用 $S=S(T,p)$，熵变化只对温度积分即可

$$\Delta S_1=\int_{T_0}^{T_1}\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T$$

其中 T_0 为初始温度：$p_0V_0=\nu RT_0$，T_1 为等压过程结束时温度，也即等容过程开始时温度。 在等体过程中采用 $S=S(T,V)$，熵变化也只对温度积分即可

$$\Delta S_1=\int_{T_1}^{T}\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T$$

其中 T 为末态温度：$pV=\nu RT$. 于是末态熵为

$$S=S_0+\Delta S_1+\Delta S_2$$

原则上式中热容也可以是函数。比如选温度 T 与压强 p 为独立参量，可以有 $C_p(T,p)$. 不过若考虑理想气体过程，则热容与温度无关。熵的总变化为

$$\Delta S_1+\Delta S_2=C_p\ln\frac{T_1}{T_0}+C_V\ln\frac{T}{T_1}=C_p\ln\frac{V}{V_0}+C_V\ln\frac{p}{p_0}$$

5.3.4

忽略摩擦如何能静止于新的平衡位置？

(1)

系统绝热，气体对外界做功，克服重力提起重物，内能减少，温度降低。

(2)

不可逆绝热过程，气体的熵增加。

（不是准静态绝热过程，也就是说初态与末态不在同一条绝热线上。不能套用准静态绝热过程熵不变的结论。更简单的不可逆绝热过程，气体绝热自由膨胀。）

(3)

气体对活塞做功

$$W=\frac{mg}{A}(V-V_0)$$

内能变化量为

$$\Delta U=-W=-\frac{mg}{A}V+\frac{mg}{A}V_0=-RT+\frac{mg}{A}V_0$$

同样内能变化量由热容表示应该为

$$\Delta U=C_{V,\mathrm{m}}(T-T_0)$$

由上两式可得

$$T=\frac{1}{C_{V,\mathrm{m}}+R}\left(C_{V,\mathrm{m}}T_0+\frac{mg}{A}V_0\right)$$

5.3.7

【解】 (1)B 经历的是准静态绝热过程，设 B 的末态温度与体积分别为 T_B，V_B；A 的末态温度与体积分别为 T_A，V_A. 双原子分子理想气体的 $\gamma=\frac{7}{5}$，则应该有

$$\frac{(2p_0)^{\gamma-1}}{T_B^{\gamma}}=\frac{p_0^{\gamma-1}}{T_0^{\gamma}}.$$

所以 B 室气体温度为

$$T_B=2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}T_0=2^{\frac{2}{7}}T_0\approx 1.22T_0.$$

另外，$p_0V_0^{\gamma}=2p_0\cdot V_B^{\gamma}$，可以得到

$$V_B=2^{-\frac{5}{7}}V_0=0.61V_0,$$

而

$$V_A=2V_0-V_B=2V_0-0.61V_0=1.39V_0.$$

对 A 应用理想气体物态方程，得到 A 室气体温度为

$$T_A=\frac{2p_0V_A}{p_0V_0}\cdot T_0=2\times 1.39T_0=2.78T_0.$$

(2) 由于气缸和活塞都是绝热的，A 室气体对 B 室气体做的功就是 B 室气体内能的增加(注意 A 室气体和 B 室气体都是 1 mol)

$$\begin{aligned}W&=\Delta U_B\\&=C_{V,m}(T_B-T_0)\\&=\frac{5}{2}R\times(1.22T_0-T_0)\\&=0.55RT_0.\end{aligned}$$

(3) 加热器传给 A 室的热量等于 A 室气体和 B 室气体内能增量的和

$$\begin{aligned}\Delta Q&=\Delta U_A+\Delta U_B\\&=C_{V,m}(2.78T_0-T_0)+0.55RT_0\\&=5RT_0.\end{aligned}$$

(4) 按照理想气体熵变公式，可以知道

$$\Delta S_A=C_{p,m}\ln\frac{T_A}{T_0}-R\ln\frac{2p_0}{p_0}=2.885R,$$

$$\Delta S_B=C_{p,m}\ln\frac{T_B}{T_0}-R\ln\frac{2p_0}{p_0}=2.88\times 10^{-3}R,$$

则其总熵变为 $\Delta S=\Delta S_A+\Delta S_B=2.89R.$