

热力学学习题选讲

一、热力学第零定律

1, 温标相关问题

例1, 某气体的定压温标和定容温标测得的温度相等, 证明该气体的状态方程为 $\theta = \alpha(p+a)(V+b)+c$ 。其中 θ 为该气体的定压温度计和定容温度计所测得的共同温度, α, a, b, c 都是常数。(定压温标中温度和体积呈线性关系, 定容温标中温度和压强呈线性关系)

解: 先看定压温标, 取参考点为水的冰点 (θ_i, V_i) 和沸点 (θ_s, V_s) , 显然任一体积 V 和对应的温度 θ_p 有关系:

$$\frac{\theta_p - \theta_i}{V - V_i} = \frac{\theta_s - \theta_i}{V_s - V_i}$$


$$\theta_p = \frac{\theta_s - \theta_i}{V_s - V_i} V - \frac{\theta_s - \theta_i}{V_s - V_i} V_i + \theta_i = A(p)V + B(p)$$

对于定容温标同样有

$$\theta_v = D(V)p + E(V)$$

由题设，两种温标的温度相等，即 $\theta = \theta_p = \theta_v$ ，有

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial \theta_p}{\partial V}\right)_p = A(p)$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial \theta_v}{\partial p}\right)_v = D(V)$$

所以以 p, V 为自变量有

$$d\theta = A(p)dV + D(V)dp$$

由 $d\theta$ 的全微分条件得

$$\frac{dA(p)}{dp} = \frac{dD(V)}{dV} = \alpha$$

对上式积分（ α 是常数），得

$$A(p) = \alpha(p + a)$$

$$D(V) = \alpha(V + b)$$

带入温度的表达式

$$d\theta = \alpha(p + a)dV + \alpha(V + b)dp = d[\alpha(p + a)(V + b)]$$

完成积分得

$$\theta = \alpha(p + a)(V + b) + c$$

2, 物态方程相关问题

常见题型:

(1) 已知 $f(V, T, p) = 0$, 求 α , β , κ

✓ 方法: 直接求偏导数

(2) 已知 α , β , κ , 求 $f(V, T, p)$

✓ 方法1: 常数变易法 (固定一个变量, 积分, 然后利用另一偏导数, 来确定积分常数。)

✓ 方法2: 凑全微分法

例2（课件中的例题）已知 $\alpha = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2} \right)$, $\kappa = \frac{1}{p} \left(1 + \frac{a}{VT^2} \right)$ ，其中 a 是常数，求物态方程。

解：选 T , V 做自变量，物态方程为 $p = p(T, V)$ ，且

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV = \frac{\alpha}{\kappa} dT - \frac{1}{V\kappa} dV$$

带入 α , κ 的表达式，得

$$\frac{dp}{p} = \frac{1 + \frac{3a}{VT^2}}{T \left(1 + \frac{a}{VT^2} \right)} dT - \frac{1}{V \left(1 + \frac{a}{VT^2} \right)} dV = \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} - \frac{d \left(\frac{a}{VT^2} \right)}{1 + \frac{a}{VT^2}}$$

直接积分得（容易积分，相当于“凑全微分”）

$$\ln p = \ln T - \ln V - \ln \left(1 + \frac{a}{VT^2} \right) + \ln C$$



$$p = \frac{CT}{V \left(1 + \frac{a}{VT^2} \right)}$$

二、热力学第一定律

1, C_V , C_p 的计算

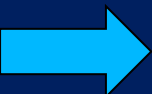
例3, 1mol服从范德瓦尔斯方程 $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ 的气体, 如果它的内能由式 $u = cT - \frac{a}{V}$ (V 是摩尔体积, c 是常数) 给出, 计算摩尔比热容 c_V , c_p 。

解: $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = c$

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = c + \left(\frac{a}{V^2} + p\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

由物态方程得

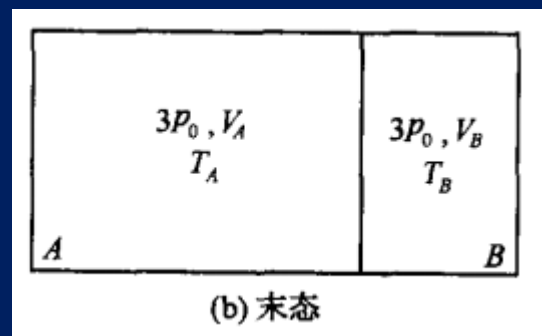
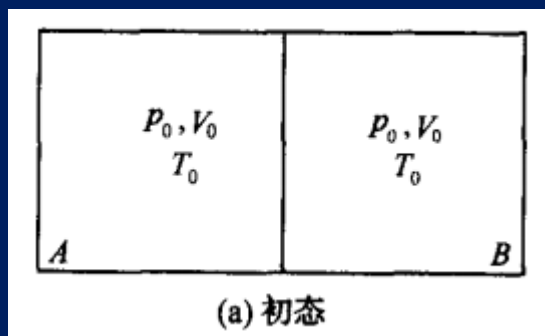
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}$$



$$c_p = c + \frac{R\left(p + \frac{a}{V^2}\right)}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = c + \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}$$

2, 过程吸热、做功

例4, 一绝热活塞将两端封闭的绝热气缸分成A、B两部分, A和B装有等量的单原子理想气体 ($C_v = \frac{3}{2}R$), 活塞可在气缸内无摩擦地自由滑动。开始时A、B两边气体的体积均为 V_0 , 压强均为 p_0 , 温度均为 T_0 。现通过某种装置对A中气体缓慢加热, 使活塞向右移动。当B中气体的压强为 $3p_0$, 且A、B气体均达到平衡时, 停止加热。设活塞移动的过程可视为准静态过程, 试计算加热过程中传给A中气体的热量 Q 。



解：整个气缸作为整体

$$Q = \Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B$$

B中气体经历绝热过程，得B末态体积和温度

$$V_B = V_0 \left(\frac{p_0}{p_B} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 3^{-\frac{3}{5}} V_0$$

$$T_B = T_0 \left(\frac{p_0}{p_B} \right)^{\frac{1}{\gamma}-1} = 3^{\frac{2}{5}} T_0$$

所以A末态体积为

$$V_A = 2V_0 - V_B = \left(2 - 3^{-\frac{3}{5}} \right) V_0$$

由理想气体物态方程得A末态温度

$$\frac{T_A}{T_0} = \frac{p_A V_A}{p_0 V_0} = 3 \left(2 - 3^{-\frac{3}{5}} \right) = 6 - 3^{\frac{2}{5}}$$

由理想气体内能与温度的关系得

$$\Delta U_A = \frac{3}{2} nR (T_A - T_0) = \frac{3}{2} p_0 V_0 \left(\frac{T_A}{T_0} - 1 \right) = \frac{3}{2} p_0 V_0 \left(5 - 3^{\frac{2}{5}} \right)$$

$$\Delta U_B = \frac{3}{2} nR (T_B - T_0) = \frac{3}{2} p_0 V_0 \left(\frac{T_B}{T_0} - 1 \right) = \frac{3}{2} p_0 V_0 \left(3^{\frac{2}{5}} - 1 \right)$$

最后得到A的吸热量

$$Q = \Delta U_A + \Delta U_B = 6 p_0 V_0$$

例5，某种磁性材料的总磁矩 M 和磁场强度 H 的关系为
 $\frac{M}{V} = \chi_m H$ ，其中 V 为材料的体积， χ_m 为磁化率。在弱磁场中，
在某一温度区间内 $\chi_m = \frac{C}{T}$ ， C 为常数。今欲通过如下两个
过程使 M 增加至 $2M$ ：

(1) 等温准静态地使 H 增加至 $2H$ ；

(2) H 恒定，使温度由 T 变为 $\frac{1}{2}T$ 。

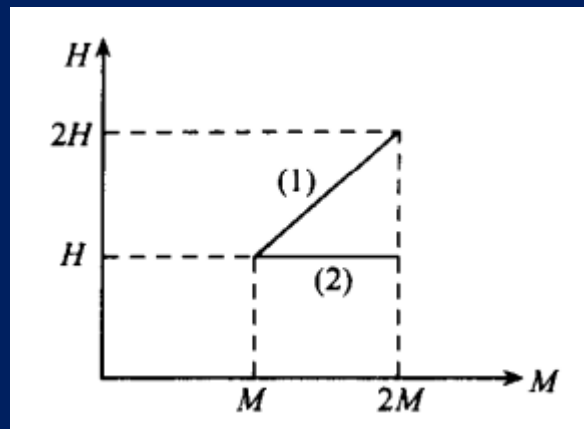
在以上两个过程中均保持体积 V 不变，试在 $H - M$ 图上画出
过程曲线，并求出外界所做的功。

解： 体积不变，磁性材料物态方程为

$$M = CV \frac{H}{T}$$

外界对系统所做的元功为

$$dW = \mu_0 H dM$$



(1) 等温过程

$$dM = \frac{CV}{T} dH$$

$$dW = \mu_0 \frac{CV}{T} H dH$$

$$W = \mu_0 \frac{CV}{T} \int_H^{2H} H dH = \frac{3}{2} \mu_0 \frac{CV}{T} H^2 = \frac{3}{2} \mu_0 H M$$

(2) 恒磁场过程

$$dM = - \frac{VCH}{T^2} dT$$

$$dW = - \mu_0 CV H^2 \frac{dT}{T^2}$$

$$W = - \mu_0 CV H^2 \int_T^{\frac{T}{2}} \frac{dT}{T^2} = \mu_0 CV H^2 \frac{1}{T} = \mu_0 H M$$

三、热力学第二定律

1, 计算熵变

常见题型:

(1) 准静态过程的熵变

✓ 方法: 利用熵的定义直接积分计算 $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

(2) 给定初末态计算熵变 (如理想气体自由膨胀)

✓ 方法1: 设计准静态过程, 再利用上面的方法

✓ 方法2: 直接利用理想气体熵变公式, 例如以 T, p 为自变量

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

(3) 初态是非平衡态的熵变

✓ 方法: 利用局部平衡假设, 微元的初末态都是平衡态

例6（作业）一个绝热的圆柱形容器被一个导热率很差的活塞分为两部分，开始两边装有等量气体，温度分别为 T_0 和 $3T_0$ ，活塞可以自由无摩擦地滑动，最后达到平衡态。设气体热容量为常数，求系统的总熵变。

解：系统绝热，可以立即得出初末态分别为：

$$(T_0, V_0) + (3T_0, 3V_0) \rightarrow (2T_0, 2V_0) + (2T_0, 2V_0)$$

理想气体熵变（以 T 、 V 为变量）：

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

得到：

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(nC_{V,m} \ln \frac{2T_0}{T_0} + nR \ln \frac{2V_0}{V_0} \right) + \left(nC_{V,m} \ln \frac{2T_0}{3T_0} + nR \ln \frac{2V_0}{3V_0} \right) \\ &= n(C_{V,m} + R) \ln \frac{4}{3} = nC_{p,m} \ln \frac{4}{3} \end{aligned}$$

例7（作业）均匀杆的温度一端为 T_1 ，另一端为 T_2 ，试计算达到均匀温度 $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ 后的熵增。

解：如图，取微元 dx ，初末温度为

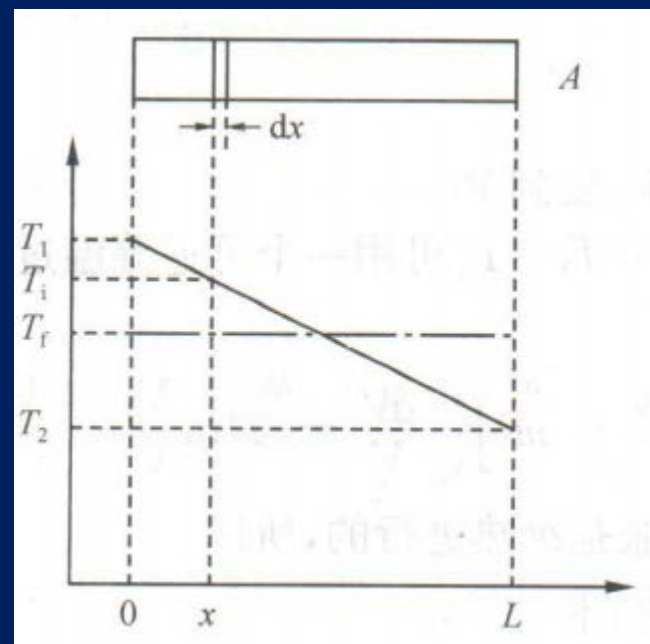
$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad T_i = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{L}x$$

设计准静态等压过程，求微元熵变

$$dS = C_{p1}\rho A dx \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_{p1}\rho A dx \ln \frac{T_f}{T_i}$$

对棒积分得总熵变

$$\begin{aligned} \Delta S &= -C_{p1}\rho A \int_0^L \ln\left(\frac{T_1}{T_f} - \frac{T_1 - T_2}{LT_f}x\right) dx \\ &= C_{p1}\rho AL \left(1 + \ln T_f + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln T_2 - \frac{T_1}{T_1 - T_2} \ln T_1\right) \end{aligned}$$

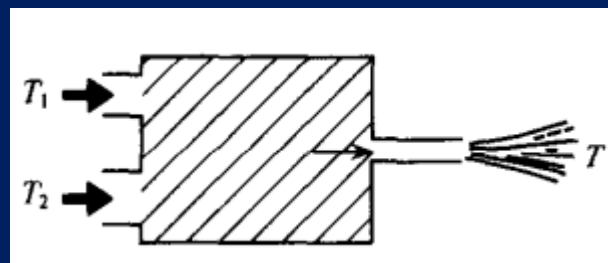


2, 最大功问题

例8, 水力机: 一自足的机器, 仅输入温度为 T_1 和 T_2 的等量冷、热水稳流。唯一的输出是水的喷流。假设谁的比热容 c 与温度无关。机器处于稳定工作状态, 其输入水流的动能可忽略不计。

(1) 用 T_1 , T_2 和 T 表示出喷水的速率, 其中 T 为喷口出水的温度;

(2) 最大可能的喷出速率是多大?



解: (1) 能量守恒: $\frac{1}{2}v^2 = \Delta Q = \frac{1}{2}[c(T_1 - T) - c(T - T_2)]$

(2) 由熵变

$$\Delta S = \frac{1}{2}c \left[\ln \frac{T}{T_1} + \ln \frac{T}{T_2} \right] \geq 0 \quad \text{得} \quad T \geq \sqrt{T_1 T_2}$$



$$v \leq v_{\max} = \sqrt{c(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})}$$

3, 卡诺循环, 循环效率、制冷机问题

常见题型

(1) 求给定循环的效率

✓ 方法: 用热力学第一定律相关知识, 分段求吸热和做功

(2) 制冷机相关问题

例9, 一实际制冷机工作在两个恒温热源 ($T_1 = 400K$, $T_2 = 250K$) 之间, 设每个循环中从 T_2 热源吸热 $Q_2 = 500J$, 热源和工作物质的总熵变 $\Delta S = 2.1J/K$, 试求:

(1) 每个循环外界对制冷机做的功 W 和制冷机制冷系数 ε ;

(2) 若制冷机可逆, 求相应的 W' 和 ε' ;

(3) $\Delta W = W - W'$ 转化为高温热源的内能。若再利用这部分能量在 T_1 和 T_2 间装一个不可逆热机, 循环后的熵变 $\Delta S' = 0.3J/K$, 则这部分能量对外做功多少? 如果装的是可逆热机, 对外做功又为多少?

解：（1）一个循环后工作物质恢复原来状态

$$\Delta S = \Delta S_{\text{热源}} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

由此得制冷机向热源 T_1 放热为 $Q_1 = T_1 \left(\Delta S + \frac{Q_2}{T_2} \right) = 1640\text{J}$

外界对制冷机做功为 $W = Q_1 - Q_2 = 1140\text{J}$

所以制冷系数为 $\epsilon = \frac{Q_2}{W} = 0.439$

（2）同第（1）问，只不过可逆制冷机有 $\Delta S' = 0$

类似可求得： $Q_1' = \frac{T_1}{T_2} Q_2 = 800\text{J}$

$$W' = Q_1' - Q_2 = 300\text{J}$$

$$\epsilon' = \frac{Q_2}{W'} = 1.67$$

（3）装的不可逆热机从 T_1 吸热为 $Q_1 = \Delta W = W - W' = 840\text{J}$

利用

可求得向 T_2 放热

以及对外做功

$$\Delta S' = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$$

$$Q_2 = T_2 \left(\Delta S' + \frac{\Delta W}{T_1} \right) = 600\text{J}$$

$$A = \Delta W - Q_2 = 240\text{J}$$

如果热机是可逆的，则 $\Delta S' = 0$

$$Q_2' = \frac{T_2}{T_1} \Delta W = 525\text{J}$$

$$A' = \Delta W - Q_2' = 315\text{J}$$

四、热力学函数

1, 由物态方程和比热求热力学函数

例10,

设某种气体的状态方程为

$$\left(p + \frac{a}{T^n V^2}\right)(V - b) = NRT$$

式中, a, b, n 为常数, N 为气体的摩尔数. 证明该气体的自由能为

$$F(T, V) = -NRT \ln(V - b) - \frac{a}{T^n V} - T \int \frac{dT}{T^2} c_v^0 dT - TS_0 + U_0$$

式中, c_v^0 为 c_v 在 $V \rightarrow \infty$ 时的极限值, 并由此导出 U, S, H 和 G 的表达式.

解: 选 T, V 为自变量

$$dF = -SdT - pdV$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

保持 T 不变:

$$\begin{aligned} F(T, V) &= - \int p dV + \varphi(T) = - \int \left(\frac{NRT}{V - b} - \frac{a}{T^n V^2} \right) dV + \varphi(T) \\ &= -NRT \ln(V - b) - \frac{a}{T^n V} + \varphi(T) \end{aligned}$$

另一方面当 $V \rightarrow \infty$ 时, 气体趋向于理想气体, 由理想气体的自由能表达式

$$\begin{aligned} F^{\circ}(T, S) &= U^{\circ} - TS^{\circ} = \int c_v^{\circ} dT + U_0 - T \left(\int \frac{c_v^{\circ}}{T} dT + NR \ln V \right) - TS_0 \\ &= -T \int \frac{dT}{T^2} \int c_v^{\circ} dT - NRT \ln V + U_0 - TS_0 \end{aligned}$$

与上式比较得

$$\varphi(T) = -T \int \frac{dT}{T^2} \int c_v^{\circ} dT + U_0 - TS_0$$

代入 $F(T, V)$ 表达式, 得

$$F(T, V) = -NRT \ln(V - b) - \frac{a}{T^n V} - T \int \frac{dT}{T^2} \int c_v^{\circ} dT + U_0 - TS_0$$

熵

$$S(T,V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = NR \ln(V-b) - \frac{na}{T^{n+1}V} + \int \frac{dT}{T^2} \int c_v^\circ dT + \frac{1}{T} \int c_v^\circ dT + S_0$$

压强

$$p(T,V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NRT}{V-b} - \frac{a}{T^n V^2}$$

内能

$$U(T,V) = F + TS = \int c_v^\circ dT - \frac{(n+1)a}{T^n V} + U_0$$

焓

$$H(T,V) = U + pV = \int c_v^\circ dT + \frac{NRTV}{V-b} - \frac{(n+2)a}{T^n V} + U_0$$

吉布斯函数

$$G(T,V) = F + pV$$

$$= -NRT \ln(V-b) + \frac{NRTV}{V-b} - \frac{2a}{T^n V} - T \int \frac{dT}{T^2} \int c_v^\circ dT + U_0 - TS_0$$

2, 重要公式的运用

重要公式包括:

✓ 热力学函数的全微分, 麦克斯韦关系

✓ 雅可比行列式的性质

✓ 偏微分性质 $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1$, $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1$

✓ 能态方程 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

✓ 焓态方程 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$

✓ 两个比热 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

注意: 要能根据题目的要求正确选择自变量。

✓ 如推导能态方程时选 T, V 为自变量。

例11, 以 α_s 表示绝热膨胀系数 $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s$, α 表示等压膨胀系数 $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, β_s 表示绝热压力系数 $\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s$, β 表示等容压力系数 $\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$, κ_s 表示绝热压缩系数 $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s$, κ 表示等温压缩系数 $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, 证明

$$\frac{\alpha}{\alpha_s} = 1 - \gamma; \quad \frac{\beta}{\beta_s} = 1 - \frac{1}{\gamma}; \quad \frac{\kappa}{\kappa_s} = \gamma$$

式中, $\gamma = c_p/c_v$ 为绝热指数.

证: (以第一个等式为例)

(1) 令 $V = V(T, p) = V(T, S(T, p))$, 则有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{\alpha_s} &= \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s} = 1 + \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s} = 1 - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s} \\ &= 1 - s_p/c_v = 1 - \gamma \end{aligned}$$

例12, 原长为 l_0 的弹性弦, 其弹性系数为 $k(T)$, 线膨胀系数为 α , 长度恒定时的比热容为 c_l , 试求:

(1) 弦的热力学基本方程;

(2) 当将弦可逆等温地从 l_0 拉伸到 l' 时的 W 、 ΔF 、 ΔS 、 ΔU 和 Q .

解: (1) 取 l 和 T 为独立变量, 由胡克定律, 弹性力

$$f = k(T)(l - l_0(T))$$

拉伸时对弦所做的功 $dW = fdl$. 热力学基本方程为

$$TdS = dU - fdl$$

熵方程为

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{f}{T}dl = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_l dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - f \right] dl$$

由 dS 的全微分条件得

$$\frac{\partial}{\partial l} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_l \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - f \right) \right]_l$$

求出偏导数, 化简得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l = - \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - f \right]$$

由 $f=k(T)(l-l_0(T))$ 求偏导数,得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = (l-l_0) \frac{dk}{dT} - k(T) \frac{dl_0}{dT} = (l-l_0) \frac{dk}{dT} - k\alpha l_0$$

式中,已利用了 $\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{dl_0}{dT}$, k 和 l_0 只是 T 的函数,并注意到 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l = c_l$,把上述结果代入 dS 方程,得

$$dS = \frac{1}{T} c_l dT - \left[(l-l_0) \frac{dk}{dT} - k\alpha l_0 \right] dl$$

由此得弦的热力学基本方程

$$T dS = c_l dT - T \left[(l-l_0) \frac{dk}{dT} - k\alpha l_0 \right] dl$$

(2) 将弦可逆等温地从 l_0 拉伸到 l' , 对弦做功

$$W = \int_{l_0}^{l'} f dl = \int_{l_0}^{l'} k(l - l_0) dl = \frac{1}{2} k (l' - l_0)^2$$

按最大功原理, 自由能的增量

$$\Delta F = W = \frac{1}{2} k (l' - l_0)^2$$

弦的熵增加, 内能增量和吸收的热量分别为

$$\Delta S = \Delta \left[- \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l \right] = - \left[\frac{\partial (\Delta F)}{\partial T} \right]_l = k (l' - l_0) \alpha l_0 - \frac{1}{2} (l' - l_0)^2 \frac{dk}{dT}$$

$$\Delta U = \Delta F + T \Delta S = \frac{1}{2} (l' - l_0)^2 \left(k - T \frac{dk}{dT} \right) + T k (l' - l_0) \alpha l_0$$

$$Q = T \Delta S = T k (l' - l_0) \alpha l_0 - \frac{1}{2} T (l' - l_0)^2 \frac{dk}{dT}$$

3, 辐射问题

✓ 常用: 基尔霍夫定律, 斯特藩定律

例13, 处在真空中的两块平行板, 间距远小于板的线度, 两板的温度分别为 T_1 和 T_2

(1) 如果板对辐射不透明, 辐射本领各为 e_1 和 e_2 , 试证在单位时间内单位面积上两板间净传递能量为

$$W = \frac{E_1 - E_2}{\frac{E_1}{e_1} + \frac{E_2}{e_2} - 1}$$

其中, E_1 和 E_2 分别为黑体在 T_1 和 T_2 下的发射率;

(2) 如果 $T_1 = 300\text{K}$, $T_2 = 4.2\text{K}$, 板为黑体, 求 W ;

(3) 如在(2)中的条件下, 两板间再插入 n 块同样的黑体板, 求 W (斯特藩常数 $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{W/m}^2\text{K}^4$).

解:

(1) 设 f_1 和 f_2 分别为两板的总辐射本领(热辐射和反射辐射之和), 则有

$$f_1 = e_1 + \left(1 - \frac{e_1}{E_1}\right) f_2, \quad f_2 = e_2 + \left(1 - \frac{e_2}{E_2}\right) f_1$$

式中 $1 - \frac{e_1}{E_1}$ 和 $1 - \frac{e_2}{E_2}$ 分别为两板的反射率. 上述两方程联立解得

$$f_1 = \frac{\frac{E_1 E_2}{e_1 e_2} (e_1 + e_2) - E_2}{\frac{E_1}{e_1} + \frac{E_2}{e_2} - 1}$$

$$f_2 = \frac{\frac{E_1 E_2}{e_1 e_2} (e_1 + e_2) - E_1}{\frac{E_1}{e_1} + \frac{E_2}{e_2} - 1}$$

故

$$W = f_1 - f_2 = \frac{E_1 - E_2}{\frac{E_1}{e_1} + \frac{E_2}{e_2} - 1}$$

(2) 对于黑体, $e_1 = E_1, e_2 = E_2, W = E_1 - E_2 = \sigma(T_1^4 - T_2^4) = 460 \text{ W/m}^2$.

(3) 设中间插入的 n 块板, 平衡时温度分别为 $t_1, t_2, \dots, t_n$. 当有一块板插入时, 有 $T_1^4 - t_1^4 = t_1^4 - T_2^4$, 解得

$$t_1^4 = \frac{T_1^4 + T_2^4}{2}, W = \sigma(T_1^4 - t_1^4) = \frac{\sigma}{2}(T_1^4 - T_2^4)$$

当有两块板插入时, 有 $T_1^4 - t_1^4 = t_1^4 - t_2^4 = t_2^4 - T_2^4$, 解得

$$t_1^4 = \frac{4}{3} \left(\frac{T_1^4}{2} + \frac{T_2^4}{4} \right), \quad W = \frac{\sigma}{3}(T_1^4 - T_2^4)$$

当有 n 块板插入时, 有 $T_1^4 - t_1^4 = t_1^4 - t_2^4 = \dots = t_n^4 - T_2^4$, 可求得

$$t_1^4 = \frac{n}{n+1} T_1^4 + \frac{1}{n+1} T_2^4$$

$$W = \sigma(T_1^4 - t_1^4) = \frac{\sigma}{n+1}(T_1^4 - T_2^4)$$

5, 电磁介质问题

✓ 与简单系统的方程及过程类比, 注意元功的表达式

例14, 在一个无限小的准静态过程中, 外界对磁介质做功可表示为

$$dW = \mu_0 H dM$$

式中, H 为外磁场, M 为介质的总磁矩, $M = mV$, m 为介质的磁化强度, μ_0 为真空磁导率. 磁介质的总磁矩 M 和内能 U 分别为

$$M = aH/T$$

$$U = C_M T$$

式中, a 和 C_M 为常数, T 为绝对温度.

- (1) 求磁场不变时的热容量 C_H , 用 C_M 、 a 、 H 和 T 表示之;
- (2) 在温度保持不变时, 磁场从 H_0 变到 H_1 , 求熵的变化;
- (3) 如果 a 是温度 T 的函数, 则 C_M 将依赖于 M , 证明

$$\left(\frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_T = \mu_0 \frac{TM}{a^2} \frac{da}{dT}$$

解 (1) 热力学基本方程为

$$TdS = dU - \mu_0 H dM = C_M dT - \mu_0 H d\left(\frac{aH}{T}\right) = \left(C_M + \frac{a\mu_0 H^2}{T^2}\right) dT - \frac{a\mu_0 H}{T} dH$$

由此得

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = C_M + \frac{\mu_0 a H^2}{T^2}$$

即

$$C_H = C_M + \frac{\mu_0 a H^2}{T^2}$$

(2) 由熵方程得

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{a\mu_0 H}{T}$$

当 T 保持不变, 磁场从 H_0 变到 H_1 , 其熵变

$$\Delta S = -\frac{a\mu_0}{T^2} \int_{H_0}^{H_1} H dH = \frac{a\mu_0}{2T^2} (H_0^2 - H_1^2)$$

·
(3) 如果 $a=a(T)$, 则由热力学基本方程

$$dU = TdS + \mu_0 HdM = C_M dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T + \mu_0 H \right] dM$$

由麦克斯韦关系式得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = - \mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M$$

代入上式, 并注意 $H = \frac{MT}{a(T)}$, 得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = \mu_0 \left[H - T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \right] = \mu_0 \frac{MT^2}{a^2} \frac{da}{dT}$$

由 $U = C_M T$ 得 $C_M = \frac{U}{T}$, 所以

$$\left(\frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = \mu_0 \frac{MT}{a^2} \frac{da}{dT}$$

五、单元系相变

1, 克拉珀龙方程的运用

例15, 100℃的水的汽化热为 $2.44 \times 10^6 \text{J/kg}$; 蒸汽密度为 0.598kg/m^3 . 以 $^\circ\text{C/km}$ 为单位求海平面附近沸点随高度的变化率. 假设空气温度为 300K. 在 0°C 及 1atm 时空气密度为 1.29kg/m^3 .

解 由玻耳兹曼分布得等温大气压下的压强随高度的分布为

$$p(z) = p(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

式中, $p(0)$ 为 $z=0$ 处海平面上的压强, m 为空气分子的质量, $T=300\text{K}$ 为空气的温度. 克劳修斯-克拉珀龙方程为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T_v(V_2 - V_1)} = \frac{L}{T_v\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}\right)} = \frac{\alpha}{T_v}$$

式中, T_v 为蒸汽温度 $\rho_1 = 1000 \text{kg/m}^3$, $\rho_2 = 0.598 \text{kg/m}^3$, $L = 2.44 \times 10^6 \text{J/kg}$, $\alpha = \frac{L\rho_1\rho_2}{(\rho_1 - \rho_2)} = 1.46 \times 10^6 \text{J/m}^3$. 沸点随高度的变化率

$$\frac{dT}{dz} = \frac{dT}{dp} \cdot \frac{dp}{dz} = \frac{T_v}{\alpha} \cdot \left(-\frac{mg}{kT}\right) p(z) = -\frac{mg}{\alpha k} \frac{T_v}{T} p(z)$$

在海平面附近，

$$\frac{dT}{dz} \approx - \frac{mg}{\alpha k} \frac{T_v(0)}{T} p(0) = - \frac{\rho g}{\alpha} T(0)$$

式中, $\rho = 1.29 \text{ kg/m}^3$ 为大气密度, $g = 9.8 \text{ m/s}^2$, $T(0) = 373 \text{ K}$. 因此

$$\frac{dT}{dz} = - 3.2^\circ\text{C/km}$$

2, 饱和蒸气问题

例16, 两个体积均为 1L 的容器 A 和 B 充有温度 $t=20^{\circ}\text{C}$ 的干空气, 它们由一个装有活门 r 的细管相连, 如图 4.5 所示. 细管的体积可以忽略不计, 现进行如下操作:

(1) 关闭 r , 将 50mg 的水引入 A, 并将 B 的温度降到 $t'=5^{\circ}\text{C}$;

(2) B 保持在 t' 不变, 缓慢地打开活门 r , 等两边气体达到平衡后再关闭 r ;

(3) 再令 B 恢复到原来温度 t .

在整个操作过程中, A 的温度 t 保持不变, 计算在实验终了时 A 和 B 容器中蒸气压和液态水的质量各为多少?

设水在 20°C 时的饱和蒸气压 $p_v = 2.3 \times 10^3 \text{Pa}$, 在 5°C 时饱和蒸气压 $p'_v = 8.7 \times 10^2 \text{Pa}$. 在这样低的压强下, 水蒸气可看作为理想气体. 已知在标准状态下水蒸气的密度 $\rho_0 = 0.804 \text{kg/m}^3$.

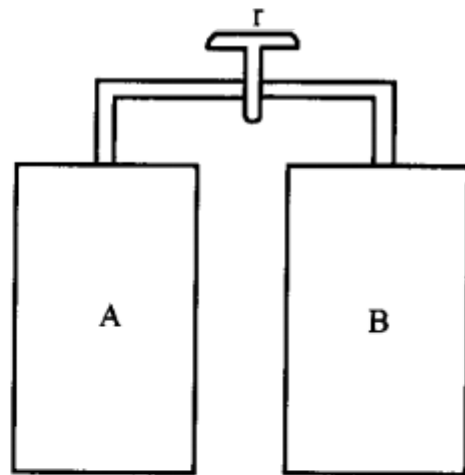


图 4.5

解 在本题中,我们只需考虑容器 A、B 内的蒸气压及其平衡问题.

(1) A 的温度 $t=20^{\circ}\text{C}$, 引入 50mg 水后, 如果 A 中的水蒸气为饱和蒸汽, 它的饱和蒸气压为 p_v , 设水蒸气的密度为 ρ_v , 则水蒸气的质量

$$m_1 = V\rho_v \quad (1)$$

按题意, 水蒸气可看作理想气体, 其状态方程为

$$p = \frac{\rho RT}{\mu} \quad (2)$$

所以, 与标准状态相比, 可得

$$\rho_v = \rho_0 \frac{p_v}{p_0} \frac{T_0}{T} \quad (3)$$

将式(3)代入式(1), 得

$$m_1 = V\rho_0 \frac{p_v}{p_0} \frac{T_0}{T} = 17.2\text{mg}$$

由于 $m_1 < 50\text{mg}$, A 中尚有 32.8mg 水, 所以 A 中的水蒸气为饱和蒸汽.

(2) 打开活门 r 后, 由于 B 的空气温度 $t' = 5^\circ\text{C}$, 小于 A 的温度 t , B 中水的饱和蒸汽压 p'_v 小于 A 中水的饱和蒸汽压 p_v , 因此, A 中的水蒸气流入 B 中, 为了保持 A 中的水和水蒸气的相平衡, A 中的水不断蒸发, 不断地流入 B, 并在 B 中凝结成水, 直到 A 中的水全部蒸发, A 和 B 容器中的蒸汽压均为 p'_v 为止. 关闭活门 r 后, A 中为未饱和的水蒸气, B 中为液态水和饱和水蒸气共存. A 和 B 两容器中水的蒸汽压和水蒸气的质量分别为

$$A: p'_{vA} = p'_v = 8.7 \times 10^2 \text{Pa}$$

$$m'_A = V\rho'_A = V\rho_0 \frac{p'_v T_0}{p_0 T} = 6.4 \text{mg}$$

$$B: p'_{vB} = p'_v = 8.7 \times 10^2 \text{Pa}$$

$$m'_B = V\rho'_B = V\rho_0 \cdot \frac{p'_v}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T'} = 6.8 \text{mg}$$

$$B \text{ 中液态水的质量 } m'_{B\text{水}} = m_0 - m'_A - m'_B = 36.8 \text{mg}$$

(3) 当 B 的温度升高到 $t = 20^\circ\text{C}$ 时, B 中的水蒸发, 直到蒸汽压达到 $t = 20^\circ\text{C}$ 的饱和蒸汽压 p_v . 此时 B 中为水和饱和蒸汽共存, 其蒸汽压、水蒸气的质量和液态水的质量分别为

$$p_{vB} = p_v = 2.3 \times 10^3 \text{Pa}$$

$$m_B = m_1 = 17.2 \text{mg}$$

$$m_{B\text{水}} = m_0 - m_B - m'_A = 26.4 \text{mg}$$

A 中无液态水, 未饱和水蒸气的压强和质量与(b)时相同。

$$p'_{vA} = p'_v = 8.7 \times 10^2 \text{Pa}$$

$$m'_A = 6.4 \text{mg}$$

3, 电磁介质问题

例17 一物质有 N 和 S 两相。在正常态(N 相), 磁化强度 M 可以忽略. 对给定温度 $T < T_c$, 当外场 H 小于一临界值

$$H_c(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

时, 正常态(N 相)经过相变转到一个新态(S 相). 在 S 相, $B=0$, 相图如图 4.9(a)所示.

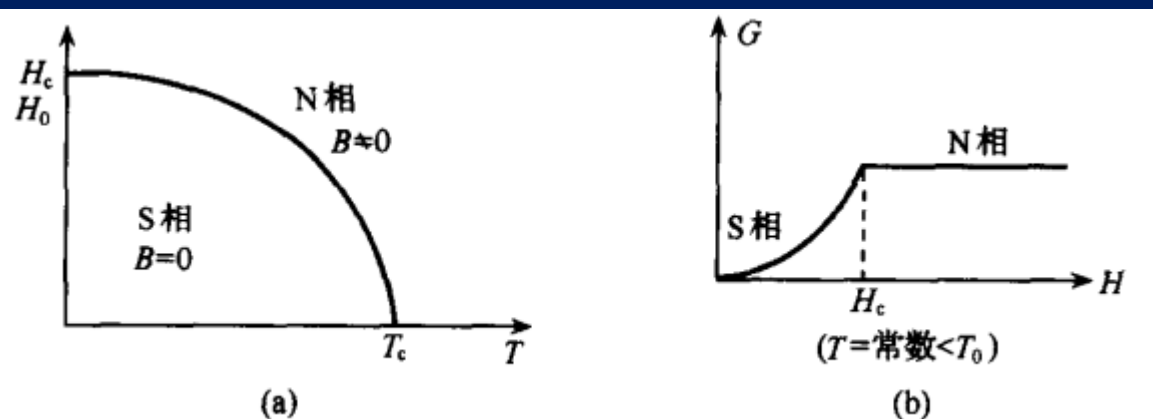
(1) 证明, 在 $T \leq T_c$ 时, 这两态的吉布斯自由能之差为(MKSA 制)

$$G_S(T, H) - G_N(T, H) = \frac{\mu_0}{2} [H^2 - H_c^2(T)]$$

(2) 在 $H \leq H_0$ 时, 求从 N 到 S 的相变潜热 L ;

(3) 在 $H=0$ 时, 求从 N 到 S 的比热跃变;

(4) $H=0$ 处, 相变是一阶的还是二阶的?



证 (1) 在 MKSA 制下

$$B = \mu_0(H + M), dG = -SdT - \mu_0 M dH$$

如图 4.9(b)所示:当 $T < T_c$, 且固定不变时, N 相和 S 相的吉布斯自由能分别为:

$$N \text{ 态: } M = 0, G_N = G_0(T)$$

$$S \text{ 态: } B = 0, M = -H$$

因而

$$G_S = \mu_0 \frac{H^2}{2} + \text{常数}$$

注意到, 当 $H = H_c$ 时,

$$G_S(H_c T) = G_0(T)$$

有

$$G_S = G_0(T) + \frac{\mu_0}{2}(H^2 - H_c^2)$$

即

$$G_S - G_N = \frac{\mu_0}{2}(H^2 - H_c^2)$$

(2) 因为

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H,$$

所以

$$L = T(S_N - S_S) = T \cdot \left[\frac{\partial(G_S - G_N)}{\partial T} \right]_H = 2\mu_0 H_0^2 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

(3)

$$C_S - C_N = T \left[\frac{\partial(S_S - S_N)}{\partial T} \right]_H = \mu_0 T \left[\left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 + H_c \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right] = 2\mu_0 H_0^2 \frac{T}{T_c^2} \left[3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 - 1 \right]$$

在 $T=T_c$ 处, $H_c=0$, 在零磁场下从 N 态到 S 态的比热容跃变为

$$c_S - c_N = 4\mu_0 \frac{H_0^2}{T_c}$$

(4) 在 $T=T_c$ 处, $H_c=0$, 即在零磁场下发生的相变 $L=0$, $\Delta c = c_S - c_N \neq 0$, 所以相变是二阶的.

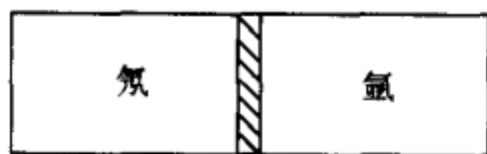
五、多元系相变

1, 混合理想气体问题

考点:

- ✓ 混合理想气体的热力学函数, 尤其是混合理想气体的熵
- ✓ 注意同种气体混合与不同种气体混合的区别

例18, 一圆柱形容器被一固定活塞分成等体积的两部分(图 3.3). 左边充有 1mol 氖气, 压力为 4atm, 温度为 300K; 右边充有氩气, 压力为 1atm, 温度为 300K. 气体可当作理想气体来处理. 整个系统与外界绝热, 容器与活塞的比热容是 c (c 为常数). 现在让活塞无摩擦地沿着圆柱形容器滑动. 由于耗散, 活塞最终静止在一平衡位置. 计算:



动态

图 3.3

- (1) 新的平衡温度(活塞是导热的);
- (2) 新的氖氩体积比;
- (3) 系统的熵增;
- (4) 这时把活塞去掉, 附加的熵增;
- (5) 如果开始左边是 1mol 氩气, (1)、(2)、(3)、(4) 的答案是否会变化?

解 (1) 理想气体的内能只是温度的函数, 整个系统内能未变, 故温度亦未变, 新平衡温度为 300K.

(2) 新的体积比, 即是分子数之比, 也即开始时的压力比, 故有

$$V_{\text{Ne}} : V_{\text{Ar}} = 4 : 1 = 1 : n$$

$n = 1/4$ 是氩气(Ar)的摩尔数. 又 $V_{\text{Ne}} + V_{\text{Ar}} = V_0$, 故有 $V_{\text{Ne}} = 4V_0/5, V_{\text{Ar}} = V_0/5$.

(3) 系统的熵增

$$\Delta S = N_{\text{Ne}} R \ln \left(\frac{V_{\text{Ne}}}{V_1} \right)_{\text{Ne}} + N_{\text{Ar}} R \ln \left(\frac{V_{\text{Ar}}}{V_1} \right)_{\text{Ar}} = R \ln \frac{4/5}{1/2} + \frac{R}{4} \ln \frac{1/5}{1/2} = 2.0 \text{ J/K}$$

式中, $V_1 = V_0/2$.

(4) 附加熵增为

$$\Delta S' = R \ln(1 + n) + n R \ln \frac{1 + n}{n} = 5.2 \text{ J/K}$$

(5) 如果开始左边是 1mol 氩气, (1)、(2)、(3) 的答案不变, (4) 中 $\Delta S' = 0$. 因为活塞两边为同种气体, 活塞去掉后气体的状态不变, 所以附加熵增加为 0.

2, 理想溶液问题

例19,

理想溶液中各组元的化学势为

$$\mu_i = g_i(T, p) + RT \ln x_i$$

(1) 假设溶质是非挥发性的, 试证明: 当溶液与溶剂的蒸汽达到平衡时, 相平衡条件为

$$g_1' = g_1 + RT \ln(1 - x)$$

其中 g_1' 是蒸汽的摩尔吉布斯函数, g_1 是纯溶剂的摩尔吉布斯函数, x 是溶质在溶液中的摩尔分数;

(2) 求证: 在一定温度下, 溶剂的饱和蒸汽压随溶液浓度的变化率

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T = - \frac{p}{1 - x}$$

(3) 将上式积分, 得

$$p(x) = p_0(1 - x)$$

其中 p_0 是该温度下纯溶剂的饱和蒸汽压, $p(x)$ 是溶质浓度为 x 时的饱和蒸汽压. 这一公式称为拉乌定律;

(4) 求证: 在压强恒定时, 溶剂的沸点随溶液浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_p = \frac{RT^2}{L(1 - x)}$$

式中 L 是溶剂的摩尔汽化热。

解 (1) 溶质在溶液中的摩尔分数为 x , 则溶剂在溶液中的摩尔分数为 $1-x$, 它的化学势为

$$\mu_1 = g_1(T, p) + RT \ln(1-x)$$

由于溶质是非挥发性的, 所以溶剂的蒸汽的化学势为

$$\mu_1' = g_1'$$

平衡时, 溶剂的汽液两相的化学势相等, $\mu_1' = \mu_1$, 即

$$g_1' = g_1(T, p) + RT \ln(1-x)$$

(2) 在保持 T 不变的条件下, 上式对 x 求偏导数(平衡时的压强 $p = p(T, x)$), 有

$$\left(\frac{\partial g_1'}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T = \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T - \frac{RT}{1-x}$$

式中 $\left(\frac{\partial g_1'}{\partial p} \right)_T = V_1'$, $\left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T = V_1$ 分别是溶剂蒸汽和纯溶剂的摩尔体积, 故有

$$(V_1' - V_1) \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T = - \frac{RT}{1-x}$$

由于 $V_1' \gg V_1$, 忽略 V_1 , 并利用理想气体状态方程 $pV_1' = RT$, 则上式可表示为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T = - \frac{p}{1-x}$$

可见 $\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T < 0$, 即在 T 不变时, 随着 x 的增大, p 将降低。

(3) 在保持 T 不变时, 上式对 x 从 0 到 x 积分, 得

$$p(x) = p_0(1 - x)$$

式中 p_0 为纯溶剂 ($x=0$) 的饱和蒸汽压; $p(x)$ 为溶质浓度为 x 时的饱和蒸汽压, 上式称为拉乌定律. 它表明, 在稀溶液中, 溶剂的饱和蒸汽压等于纯溶剂的饱和蒸汽压乘以溶液中溶剂的摩尔分数.

(4) 在恒压时 (1) 中的平衡条件对 x 求偏导数得

$$\left(\frac{\partial g_1'}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p - \frac{RT}{1-x} + R \ln(1-x) \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p$$

或

$$(S_1' - S_1) \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p + R \ln(1-x) \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT}{1-x}$$

式中 $S_1' = -\left(\frac{\partial g_1'}{\partial T}\right)_p$, $S_1 = -\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p$ 分别为溶剂蒸汽和纯溶剂的摩尔熵. 由此求得溶剂的沸点随溶液浓度的变化率

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT^2}{1-x} \frac{1}{T(S_1' - S_1) + RT \ln(1-x)}$$

$T(S_1' - S_1) = L$ 为溶剂的汽化热, 对于稀溶液 $x \ll 1$, 与 L 相比可略去 $RT \ln(1-x)$, 故得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT^2}{L(1-x)}$$

$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p > 0$, 在 p 不变时, 溶剂的沸点随 x 的增大而增大.