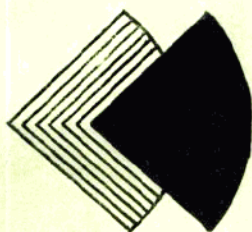


普通物理学辅导

热 学



第二分册

西南师范大学出版社

前 言

本书根据现行电大、职大、夜大、函大热学教材的内容，按热学量的性质，分类介绍其计算方法。为了使读者更容易掌握计算各类热学量的要点，顺利进行热学计算，本书还配有适当的范例和一定数量的自我检查题目。书后附有自我检查题的参考答案和难题的解答要点。

本书有助于正在学习热学课程的高等院校、电视大学、职工大学和函授大学的学生系统掌握热学知识，提高解题能力。也可供青年教师教学参考。

邓御冠同志为本书绘制插图，在此表示感谢。

编 者

1986年9月

目 录

第二篇 分子物理学和热力学

第五章 气体分子运动论

§1 预备知识	2
§2 理想气体状态参量 $p, V, T, M, \mu, \nu, \rho, n, N$ 的计算	6
§3 范德瓦尔斯气体状态参量的计算	31
§4 与麦克斯韦速率分布有关的运算	35
§5 分子碰撞频率 $\bar{Z}$ 、平均自由程 $\bar{\lambda}$ 的计算	45
自我检查题	50

第六章 热力学的物理基础

§1 理想气体内能的计算	56
§2 理想气体热力学关系式的推导和证明	66
§3 理想气体的定容摩尔热容量 $C_{V,0}$ 、定压摩尔热容量 $C_{p,0}$ 和 比热比 γ 的计算	83
§4 热量的计算	87
§5 准静态过程中理想气体对外作功的计算	93
§6 循环效率和致冷系数的计算	105
§7 非准静态绝热过程中理想气体状态参量的计算	113
§8 状态方程、能量方程未知系统的内能变化、功、热量和 循环效率的计算	119
§9 热力学第二定律的证明题	124
自我检查题	127
附录 I 自我检查题的解答要点和参考答案	135
附录 II 热学试题·答案	160

第二篇 分子物理学和热力学

不论热学题目的难易程度如何，它总是计算一个或几个热学量，或者推导某种热学关系式。在普通物理热学范围内，需要计算的是：压强、体积、温度、质量、摩尔质量、摩尔数、密度、单位体积内的分子数、总分子数、内能、定压摩尔热容量、定容摩尔热容量、比热比、功、热量、气体分子的最可几速率、平均速率、方均根速率、分子的平均动能、平均碰撞频率、平均自由程等热学量；需要推导的是：摩尔热容量的关系、理想气体压强公式、准静态过程方程等关系式。因此，只要掌握在不同条件下，计算上述热学量和推导热学关系式的基本方法，遇到具体热学问题就不难解决了。

第五章 气体分子运动论

§ 1 预 备 知 识

一、各热学量的符号、单位和单位换算关系

热学运算主要采用国际单位制。在国际单位制中，各热学量的符号和单位是：

T ：热力学温度，单位为K。

V ：体积，单位为 m^3 。

p ：压强，单位为 Pa ， $1\text{Pa}=1\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

ν ：摩尔数，单位为 mol 。

μ ：摩尔质量，单位为 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

N ：总分子数，单位为个。

ρ ：密度，单位为 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

n ：单位体积内的分子数，单位为 m^{-3} 。

E 和 $\bar{\epsilon}$ ：内能和分子的平均动能，单位为J。

A ：对外作的功，单位为J。

Q ：吸收的热量，单位为J。

C_V 和 C_p ：定容摩尔热容量和定压摩尔热容量，单位为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

v_p 、 $\bar{v}$ 和 $\sqrt{\bar{v}^2}$ ：分子的最可几速率、平均速率和方均根速率，单位为 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

$\bar{Z}$ ：分子的碰撞频率，单位为 s^{-1} 。

$\bar{\lambda}$: 分子平均自由程, 单位为m。

使用国际单位制的优点是: 当计算某个热学量时, 如果表达这个量的数学式中的每一个量, 都采用国际单位制中规定的单位, 则把各量的数值代入数学式中运算, 所得数值的单位直接写成所求热学量在国际单位制中规定的单位。

例1 计算氧分子在320K时的最可几速率。

解

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

使用国际单位制, 这时

$$T = 320\text{K}$$

$$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\mu = 32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入 v_p 的表达式中得

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.31 \times 320}{32 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$
$$= 408 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

答 氧分子在320K时的最可几速率为 $408 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

在实际测量中, 物体的温度用摄氏温度计进行测量, 以 $^{\circ}\text{C}$ 为单位; 压强以 atm、cmHg、mmHg 为单位; 体积常以 L 、 cm^3 为单位; 甚至个别题目中, 热量以 cal 为单位。因此, 使用国际单位制进行计算时, 应注意用以下关系:

$$T = t + 273$$

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ cm Hg} = 1333.2 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ mm Hg} = 133.32 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ cal} = 4.1858 \text{ J}$$

进行变换。

另外，由于历史原因，热学中还流行一种以压强和体积的单位分别为 atm 和 L 为主的辅助单位制（以后简称辅助单位制）。对于压强和体积的单位分别为 atm 和 L 的题目，采用辅助单位制计算，是比较简捷的，但必须注意，使用辅助单位制时，气体普适恒量 R 必须取值 $8.2 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；由辅助单位计算内能、功、热量时，其单位为 $\text{atm} \cdot \text{L}$ 。但这三个量在国际单位制中的单位为 J，因此还需用

$$1 \text{ atm} \cdot \text{L} = 1.013 \times 10^2 \text{ J}$$

进行变换。

二、热学中常用的常数

热学计算式中，经常出现一些常量，记住这些常量才能顺利进行热学计算。这些常量是：

$$\text{标准大气压 } p_0 = 1 \text{ atm} = 76 \text{ cm Hg} = 101325 \text{ Pa}$$

水的冰点（摄氏零度）

$$T_0 = 273.15 \text{ K} = 273 \text{ K}$$

气体在标准状态下的摩尔体积

$$v_0 = 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

亚伏伽德罗常数（1 摩尔气体的分子数）

$$N_0 = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

气体普适恒量

$$R = \frac{P_0 v_0}{T_0} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

玻尔兹曼常数

$$k = \frac{R}{N_0} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

常用气体的摩尔质量 μ , 对于:

$$\text{H}_2: \mu = 2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{He}: \mu = 4 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{N}_2: \mu = 28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{CO}: \mu = 28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{空气}: \mu = 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{O}_2: \mu = 32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Ar}: \mu = 40 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

三、热学运算中单位制的选用和统一单位问题

由于题目中各个热学量的单位并不一定按照某种单位制规定的单位给出;也未强求所有热学题目一定用国际单位制计算。因此,出现了选用单位制和统一单位问题。原则上讲,除特别指明外,各种热学题目均采用国际单位制计算。但为了运算简化,对于压强以 atm 为单位、体积以 L 为单位的系统,也可采用辅助单位制计算。

不论采用何种单位制,在作具体计算之前,都应把计算式中各热学量的单位统一成所采用单位制中规定的单位。但在热学中,对于与系统初、末两态压强、体积、温度有关的计算式,除温度必须采用开尔文(K)为单位之外,如无特别指明,压强和体积的单位可以在初、末两态对应单位相同

的条件下，任意选用。

§2 理想气体状态参量 P 、 V 、 T 、 M 、

μ 、 ν 、 ρ 、 n 、 N 的计算

一、理想气体

理想气体：严格遵从玻-马定律、查理定律（或盖·吕萨克定律）和亚伏伽德罗定律的气体。

理想气体：分子的固有体积和分子之间相互作用力可以不计的气体。

前者称为理想气体的宏观定义，后者称理想气体的微观模型。

二、计算理想气体状态参量的公式

根据理想气体的宏观定义，可以导出理想气体的状态方程

(1) 克拉珀龙方程

$$pV = \frac{M}{\mu} RT = \nu RT \quad (2-1)$$

式中

$$\nu = \frac{M}{\mu} = \frac{N}{N_0} \quad (2-2)$$

(2) 克拉珀龙方程的变形公式

利用 $\nu = \frac{N}{N_0}$ 、 $k = \frac{R}{N_0}$ 、 $n = \frac{N}{V}$ 和 $\rho = \frac{M}{V}$ ，可以由

(2-1) 式得出克拉珀龙方程的变形公式

$$pV = NkT \quad (2-3)$$

$$p = nkT \quad (2-4)$$

$$\rho = \frac{p}{RT} \quad (2-5)$$

(3) 质量一定的理想气体状态方程

把克拉珀龙方程用于同种理想气体的初、末两态，在质量一定的条件下可得：

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (2-6)$$

此式称为质量一定的理想气体状态方程。

2. 混合理想气体状态方程

(1) 混合理想气体的克拉珀龙方程

$$pV = \frac{MRT}{\mu} \quad (2-7)$$

式中 $\bar{\mu}$ 为混合理想气体的平均摩尔质量，且

$$\frac{M}{\mu} = \sum_{i=1}^q \frac{M_i}{\mu_i} \quad (2-8)$$

(2) 道尔顿分压定律

$$p = \sum_{i=1}^q p_i \quad (2-9)$$

式中 p_i 为分压，即混合理想气体中第 i 种气体以纯态存在于与混合气体相同温度和体积时的压强。

3. 摩尔数不变的理想气体体系的状态方程

对于摩尔数不变的理想气体体系，可导出方程

$$\sum_{i=1}^q \frac{p_i V_i}{T_i} = \sum_{j=1}^p \frac{p_j V_j}{T_j} \quad (2-10)$$

现证明如下：

设一个理想气体体系，由 q 个分别处于平衡态的理想气体子系统组成，其中第 i 个子系统的摩尔数、压强、体积和温度分别为 $\frac{M_i}{\mu_i}$ 、 p_i 、 V_i 和 T_i 。体系状态变化后，变成 p 个子系统组成的理想气体体系，其中第 j 个子系统的摩尔数、压强、体积和温度分别为 $\frac{M_j}{\mu_j}$ 、 p_j 、 V_j 和 T_j 。由于理想气体（包括混合理想气体）体系状态变化前、后摩尔数不变，即有：

$$\sum_{i=1}^q \frac{M_i}{\mu_i} = \sum_{j=1}^p \frac{M_j}{\mu_j} \quad (2-11)$$

把克拉珀龙方程

$$pV = \frac{M}{\mu} RT \text{ 或 } \frac{M}{\mu} = \frac{pV}{RT}$$

用于每一个子系统（对于混合理想气体， μ 为平均摩尔质量），则 (2-11) 式可以改写为：

$$\sum_{i=1}^q \frac{p_i V_i}{T_i} = \sum_{j=1}^p \frac{p_j V_j}{T_j}$$

这就是 (2-10) 式的证明。

当体系的初态和末态，只有一个均匀部份时，由 (2-10) 式得：

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

这即质量不变的理想气体状态方程 (2-6) 式。

4. 质量一定的理想气体的准静态过程方程

质量不变的理想气体, 进行特定准静态过程时, 可由准静态过程的热力学第一定律得下列准静态过程方程。

过程名称	过程特点	过程方程
等温过程	$T = C$	$P_1 V_1 = P_2 V_2$
等压过程	$P = C$	$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$
等容过程	$V = C$	$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$
绝热过程	$dQ = 0$	$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ $T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

三、计算理想气体状态参量的注意事项

1. 只有理想气体, 才能应用上面的公式。当题目未指明所讨论的气体是理想气体时, 就应根据理想气体的宏观定义和微观定义来判断题中气体是否可以视为理想气体。一般来讲, 只要气体处于常温常压, 或者高温低压下, 或者题中未提出任何有关分子间的作用力和固有体积修正值, 均可视为理想气体。气体视为理想气体后, 其状态参量之间的关系, 就可利用上面的公式来计算。

2. 理想气体的准静态过程方程，只能用于准静态过程。如果题中未指明过程是否是准静态过程，就根据准静态过程的概念（过程中每一个状态都是平衡态），来判断过程是否是准静态过程。一般情况下，只要题目对于过程有这样的描写：摩擦可以不计，过程缓慢进行；其过程如图所示……，就可以作为准静态过程对待。对于理想气体，除向真空膨胀、扩散、热传导等非准静态过程之外，其余过程均可视为准静态过程。

3. 克拉珀龙方程及其变形公式，用于理想气体处于某一平衡态各个状态参量之间关系的计算；尤其用与 M 、 μ 、 n 、 ρ 、 N 有关的运算。一定质量的理想气体状态方程，用于状态变化时，初、末两态的压强、体积、温度之间关系的运算。

4. 摩尔数一定（包括质量一定）的理想气体状态方程和准静态过程方程，虽然都可计算理想气体初、末两态状态参量之间的关系，但两者是有区别的：应用前者来计算气体初、末两态状态参量之间的关系时，不必考虑系统由初态达到末态时经历什么过程（准静态过程或非准静态过程）；而后者只能用于一定质量的理想气体进行特定的准静态过程中气体初、末两态状态参量之间关系的运算，不能用于其他准静态过程，更不能用于非准静态过程。显然，前者比后者普遍。是但利用一定质量理想气体状态方程进行计算时，需要知道六个量中的五个量（一般情况），而利用准静态过程方程进行计算时，只要知道四个量中三个量就够了。

5. 理想气体的状态方程和过程方程，包含了所要计算的热学量 p 、 V 、 T 、 M 、 μ 、 ν 、 ρ 、 n 、 N 。因此，从原则上

讲，要计算其中任何一个未知量，可以根据题目的已知条件，从理想气体的状态方程或过程方程中，选用一个包含题目已知条件和未知量的方程，进行求解。例如：求温度为 T_0 、压强为 p_0 的氧气的密度 ρ 是多少？就可选用克拉珀龙方程的变形公式 $\rho = \mu p / RT$ 求解。如果所求的未知量不是 p 、 V 、 T 、 M 、 μ 、 ν 、 ρ 、 n 、 N 中任何一个量，但只要这个未知量同上述各量中任何一个量有关，就先建立未知量同这个量的关系式，然后再用上法选用理想气体热学公式求解。

四、解题方法与例题分析

计算理想气体状态参量的题目，可以分为三种类型。

1. 题中的理想气体，处于某个固定状态。

对于这种题目的状态参量的计算，可根据题目的具体条件，选用克拉珀龙方程或它的变形公式求解。如果气体是混合理想气体，还需用混合理想气体状态方程或者道尔顿分压定律求解。

例2 在容积为 $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的容器内，贮存压强为4个大气压、温度为 27°C 的理想气体 $10.41 \times 10^{-3} \text{ Kg}$ ，求单位体积内的气体分子数，并判断此种气体是何种化学性质的气体？

解 气体的化学性质，决定气体的摩尔质量。反之，也可用气体的摩尔质量来判断气体的化学性质。因此，此题是求理想气体的 n 和 μ 。把容器中的理想气体作为研究系统，由于系统处于固定的平衡态，可用与 n 有联系的克拉珀龙方程变形公式 $p = nkT$ 求 n ；用与 μ 有联系的克拉珀龙方程求 μ 。

a. 用 $p=nkT$ 求单位体积内的理想气体分子数

$$\therefore p=nkT$$

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

用国际单位制

$$p=4\text{atm}=4\times 1.013\times 10^5\text{Pa}$$

$$T=273+27=300\text{K}$$

$$k=1.38\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$n=\frac{p}{kT}=\frac{4\times 1.013\times 10^5}{1.38\times 10^{-23}\times 300}\text{m}^{-3}=9.79\times 10^{25}\text{m}^{-3}$$

b. 用克拉珀龙方程求气体的摩尔质量 μ

$$\therefore pV=\frac{M}{\mu}RT$$

$$\therefore \mu=\frac{MRT}{pV}$$

用国际单位制

$$M=10.41\times 10^{-3}\text{kg}$$

$$R=8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$p=4\times 1.013\times 10^5\text{Pa}$$

$$V=2\times 10^{-3}\text{m}^3$$

$$T=300\text{K}$$

$$\begin{aligned}\therefore \mu &= \frac{MRT}{pV} = \frac{10.41\times 10^{-3}\times 8.31\times 300}{4\times 1.013\times 10^5\times 2\times 10^{-3}}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 32.02\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

若用辅助单位制

$$p=4\text{atm}$$

$$V=2 \times 10^{-3} \text{m}^3 = 2 \times 10^{-3} \times 10^3 \text{L} = 2 \text{L}$$

$$R=8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$M=10.41 \times 10^{-3} \text{kg}$$

$$T=273+27=300 \text{K}$$

$$\therefore \mu = \frac{MRT}{pV}$$

$$= \frac{10.41 \times 10^{-3} \times 8.2 \times 10^{-2} \times 300}{4 \times 2} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 32.01 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于此理想气体的摩尔质量 $\mu = 32 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，是氧气。

答 单位体积内的分子数 n 为 $9.79 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ ，气体是氧气。

从本题解答看出：计算的结果与单位制的选用无关。但应注意，不论采用何种单位制，压强、体积和气体常数 R 的单位和数值，应当配套使用，不能混乱。

例3 在容积为2升的容器内，贮存4克氢气和14克氮气，当气体均匀混合后达到平衡态时，温度为27℃，求混合气体的平均摩尔质量 $\bar{\mu}$ 和压强 p 为多少大气压？

解 题目虽然没有指明气体是否理想气体，但从题中看到：讨论的气体是常温下氢气和氮气的混合物。因此，可以作为混合理想气体来处理。

解法一：利用混合理想气体状态方程求解

a. 求 $\bar{\mu} = ?$

$$\therefore \frac{M}{\bar{\mu}} = \sum_{i=1}^n \frac{M_i}{\mu_i}$$

$$\therefore \bar{\mu} = \frac{M}{\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{\mu_i}} = \frac{M_{H_2} + M_{N_2}}{\frac{M_{H_2}}{\mu_{H_2}} + \frac{M_{N_2}}{\mu_{N_2}}}$$

已知: $M_{H_2} = 4 \text{克} = 4 \times 10^{-3} \text{kg}$ $\mu_{H_2} = 2 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M_{N_2} = 14 \text{克} = 14 \times 10^{-3} \text{kg}$ $\mu_{N_2} = 28 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

代入上式得:

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \frac{M_{H_2} + M_{N_2}}{\frac{M_{H_2}}{\mu_{H_2}} + \frac{M_{N_2}}{\mu_{N_2}}} = \frac{4 \times 10^{-3} + 14 \times 10^{-3}}{\frac{4 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-3}} + \frac{14 \times 10^{-3}}{28 \times 10^{-3}}} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 7.2 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

b. 求 $p = ?$

$$\therefore pV = \frac{MRT}{\bar{\mu}}$$

$$\therefore p = \frac{MRT}{\bar{\mu} V}$$

由于题目要求压强用 atm 为单位, 因此用辅助单位制

$$M = M_{H_2} + M_{N_2} = 18 \times 10^{-3} \text{kg}$$

$$\bar{\mu} = 7.2 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$V = 2 \text{L}$$

$$T = 273 + 27 = 300 \text{K}$$

代入上式得:

$$\begin{aligned} p &= \frac{MRT}{\bar{\mu} V} = \frac{18 \times 10^{-3} \times 8.2 \times 10^{-2} \times 300}{7.2 \times 10^{-3} \times 2} \text{atm} \\ &= 30.75 \text{atm} \end{aligned}$$

解法二: