

中国科学技术大学

2026年春热学(A) 期末考试试卷

考试时间：2026年6月28日 14:30–16:30

作者：Liuk 邮箱：liuk08@mail.ustc.edu.cn

本试卷为回忆版，表述和原题可能有出入，仅供复习参考。

一、单选题（每题3分，共15分）

1.

1 mol 理想气体，从1 L 绝热自由扩散到4 L，求熵变。

A. $R \ln 2$ B. $k \ln 4$ C. $R \ln 4$ D. 0

【解答】

绝热自由扩散过程中气体对外不做功， $Q = 0$ ，内能不变（理想气体内能只与温度有关），故温度不变。熵变可用等温可逆过程计算：

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \cdot R \ln \frac{4}{1} = R \ln 4$$

故选 C。

2.

两相同物体，热容为 C ，初始温度分别为 T_1 、 T_2 （ $T_1 > T_2$ ）。现有一卡诺热机在两物体之间工作，当两个物体共温时，求热机输出的功。

A. $C(T_1 - T_2)$ B. $C(T_1 + T_2)/2$
C. $C(T_1 + T_2)$ D. $C(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2$

【解答】

设最终共同温度为 T_f 。卡诺热机可逆运行，总熵变为零：

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = C \ln \frac{T_f}{T_1} + C \ln \frac{T_f}{T_2} = 0 \implies \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} = 0 \implies T_f = \sqrt{T_1 T_2}$$

热机输出功等于两物体内能减少量：

$$W = C(T_1 - T_f) + C(T_2 - T_f) = C(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}) = C(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2$$

故选 D。

3.

根据热力学第二定律，下列说法正确的是：

- A. 热量只能从高温物体传给低温物体，不能从低温物体传给高温物体。
- B. 功可以全部转化成热，热不能全部转化成功。
- C. 气体只能自由膨胀，不能自动收缩。
- D. 有规则运动的能量能转化成无规则运动的能量，无规则运动的能量不能转化成有规则运动的能量。

【解答】

A错：热量可以从低温传向高温，但需要外界做功（如制冷机）。

B错：热可以全部转化为功，但需伴随其他变化（如等温膨胀）。

C正确：自由膨胀是自发过程，自动收缩违背第二定律。

D错：无规则运动（热能）可通过热机部分转化为有规则运动（功），只是不能全部转化。

故选 ☐ C ☐.

4.

一个分子由四个原子构成，四个原子按照正四面体排列，求出其等体摩尔热容。

- A. $6R$ B. $7R$ C. $9R$ D. $12R$

【解答】

正四面体分子是非线性多原子分子，原子数 $N = 4$ 。

平动自由度3，转动自由度3，振动自由度 $= 3N - 6 = 6$ 。

每个振动自由度贡献 R （对 $C_{V,m}$ ），故

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + 6R = 9R$$

故选 ☐ C ☐.

5.

如图为某种物质的三相图，记 T_r 为三相点， C 为临界点。

- A. 当 $T < T_r$ 时，物质可以发生升华现象。
- B. 当 $p > p_c$ 时，物质一定是液体。
- C. 当 $T > T_c$ 时，物质可以沸腾。
- D. 以上说法均不正确。

【解答】 ☐ D ☐

二、简答题（共10分）

1. （5分）

氢气球体积随外界气压变化而变化。不考虑空气的温度以及平均分子质量变化，忽略气球表面张力产生的附加压强，请你求出浮力随高度的变化关系。

【解答】

浮力公式 $F = \rho_{\text{空气}} V g$ ，其中 V 为气球体积。

气球内气体物质的量 n 恒定，内部压强始终等于外界大气压 p （忽略张力），由理想气体状态方程

$$pV = nRT \implies V = \frac{nRT}{p}$$

空气密度

$$\rho_{\text{空气}} = \frac{pM}{RT}$$

（ M 为空气摩尔质量）。代入浮力

$$F = \frac{pM}{RT} \cdot \frac{nRT}{p} \cdot g = nMg$$

与高度无关，浮力恒为常数。

2. （5分）

两相共存的时候，物质的等压摩尔热容、等温压缩系数、等压膨胀系数趋于无穷，请你简要解释。

【解答】

- 等压摩尔热容 $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ ：两相共存时，等压加热不改变温度，全部热量用于相变（潜热），故 $dT = 0$ 时 $dS \neq 0$ ，导数发散。
- 等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ ：等温压缩时，压强不变而体积因相变发生突变，导数发散。
- 等压膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ ：等压加热时，温度不变而体积因相变突变，导数发散。

三、计算题（共75分）

1. （10分）

已知气体的物态方程为 $pV = f(T)$ ，且 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = bp$ ，请你求出 $f(T)$ 的具体表达式。

【解答】

由热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$ ，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

利用麦克斯韦关系 $(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V$ ，故

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

已知物态方程 $p = \frac{f(T)}{V}$ ，则

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{f'(T)}{V}$$

代入上式：

$$bp = T \cdot \frac{f'(T)}{V} - p = \frac{Tf'(T)}{V} - \frac{f(T)}{V}$$

两边乘以 V ：

$$bf(T) = Tf'(T) - f(T) \implies Tf'(T) = (b+1)f(T)$$

分离变量：

$$\frac{df}{f} = \frac{b+1}{T} dT \implies \ln f = (b+1) \ln T + C$$

得

$$f(T) = CT^{b+1}$$

C 为积分常数。

2. （15分）

对于 1 mol 范德瓦尔斯气体，请你证明，在经历多方过程的时候，状态方程可以写为

$$T^{C_{V,m}-C_{n,m}}(V-b)^R = \text{const}$$

【解答】

多方过程定义 $dQ = C_{n,m}dT$ (1 mol)。

热力学第一定律 $dU = dQ - pdV = C_{n,m}dT - pdV$ 。

又 $dU = C_{V,m}dT + \frac{a}{V^2}dV$ ，故

$$(C_{V,m} - C_{n,m})dT = -pdV$$

范德瓦尔斯方程 $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$, 解得

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

代入上式:

$$(C_{V,m} - C_{n,m})dT + \frac{RT}{V - b} dV = 0$$

整理:

$$\frac{C_{V,m} - C_{n,m}}{T} dT + \frac{R}{V - b} dV = 0$$

积分得

$$T^{C_{V,m} - C_{n,m}}(V - b)^R = \text{const}$$

证毕。

3. (14分)

我们认为范德瓦尔斯状态方程可用于描述物体的相变过程。对于1 mol 范德瓦尔斯气体, 沿着一条等温线 $T = T_1$ ($T_1 < T_c$), 被外界压缩进行相变。初始体积为 v_0 (不饱和蒸汽), 最终完全变为液态, 体积为 v_l 。

1. 请你求出整个过程中的熵变。
2. 若已知气体变为饱和蒸汽时的体积为 v_g , 求出温度 T_1 。
3. 求出整个过程中的外界做功以及气体内能变化。

【解答】

(1) 熵变沿范氏方程的 p - V 图计算:

$$\Delta S = \int_{v_0}^{v_l} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \int_{v_0}^{v_l} \frac{R}{V - b} dV = R \ln \frac{v_l - b}{v_0 - b}$$

(2) 液化时的压强满足:

$$p = \frac{RT_1}{v_g - b} - \frac{a}{v_g^2} = \frac{RT_1}{v_l - b} - \frac{a}{v_l^2}$$

解得:

$$T_1 = \frac{a \left(\frac{1}{v_l^2} - \frac{1}{v_g^2} \right)}{R \left(\frac{1}{v_l - b} - \frac{1}{v_g - b} \right)}$$

(3) 外界做功:

$$W = - \int_{v_0}^{v_l} \left(\frac{RT_1}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = RT_1 \ln \left(\frac{v_0 - b}{v_l - b} \right) - a \left(\frac{1}{v_l} - \frac{1}{v_0} \right)$$

内能变化:

$$\Delta U = \int_{v_0}^{v_l} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \int_{v_0}^{v_l} \frac{a}{V^2} dV = \boxed{-a \left(\frac{1}{v_l} - \frac{1}{v_0} \right)}$$

4. (12分)

当不考虑玻尔兹曼分布的时候, 在高为 L 的容器里面分子的平均势能为 $\frac{1}{2}mgL$ 。

1. 现在考虑玻尔兹曼分布, 从而得到一个修正的平均势能 $\varepsilon = \frac{1}{2}mgL(1 - \delta)$, 请你求出这个 δ 与 mgL 、 kT 的关系, 并估计其大小。
2. 如果我们拿另一个相同容器, 注入前一个容器一半的气体, 并将这个容器叠放到前一个容器的上面, 请你求出现在整个系统的平均势能。

【解答】

(1) 考虑玻尔兹曼分布, 分子数密度 $n(h) \propto e^{-mgh/kT}$ 。令 $\alpha = \frac{mgL}{kT}$, 平均高度:

$$\bar{h} = \frac{\int_0^L h e^{-\alpha h/L} dh}{\int_0^L e^{-\alpha h/L} dh} = \frac{L}{\alpha} - \frac{L}{e^\alpha - 1}$$

当 $\alpha \ll 1$ 时, 展开到一阶:

$$\bar{h} = \frac{L}{2} \left(1 - \frac{1}{6}\alpha + \dots \right)$$

平均势能 $\varepsilon = mg\bar{h} = \frac{1}{2}mgL \left(1 - \frac{mgL}{6kT} \right)$, 故

$$\boxed{\delta = \frac{mgL}{6kT}}$$

常温下 $mgL \ll kT$, δ 很小。

(2) 下方容器 (底面在 $z = 0$): 分子数 $N/2$, 平均高度 $\bar{h}$, 绝对平均势能 $\frac{1}{2}mgL(1 - \delta)$ 。

上方容器 (底面在 $z = L$): 分子数 $N/2$, 绝对平均高度:

$$L + \bar{h} = L + \frac{L}{2}(1 - \delta) = \frac{L}{2}(3 - \delta)$$

绝对平均势能 $\frac{1}{2}mgL(3 - \delta)$ 。

总平均势能 (对 N 个分子平均):

$$\bar{E} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2}mgL(1 - \delta) + \frac{1}{2}mgL(3 - \delta) \right] = \frac{1}{2}mgL(2 - \delta) = mgL \left(1 - \frac{\delta}{2} \right)$$

代入 δ :

$$\boxed{\bar{E} = mgL \left(1 - \frac{mgL}{12kT} \right)}$$

5. (10分)

压强为 p ，温度为 T ，摩尔质量为 M 的稀薄气体中有两块以 u_a 、 u_b 速度平行运动的板，可以认为平行板无限大。请求出单位面积受到的粘滞力。

【解答】

稀薄气体 ($\lambda \gg d$)，分子直接从一板飞到另一板，无碰撞。单位时间撞击单位面积板面的分子数为 $\frac{1}{4}n\bar{v}$ ，其中

$$n = \frac{p}{kT}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

每个分子撞击板面时水平动量变化为 $m(u_b - u_a)$ (从下板角度)，故单位面积粘滞力

$$\tau = \frac{1}{4}n\bar{v} \cdot m(u_b - u_a) = \frac{1}{4}\rho\bar{v}(u_b - u_a)$$

其中 $\rho = nm = \frac{pM}{RT}$ ，代入得

$$\tau = \frac{1}{4} \cdot \frac{pM}{RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot (u_b - u_a) = p\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}(u_b - u_a)$$

6. (14分)

初始状态：冰、水、水蒸气各1 g，密封在容器内。初始状态为三相点 (4.58 mmHg, 0.01 °C)。现在往里面加入热量150 cal，系统经过一段时间之后达到新的平衡态，请你求出新的平衡态时，冰、水、水蒸气的质量，系统的温度以及压强。(冰的升华热为676 cal/g，水的气化热为596 cal/g。)

【解答】

初始三相共存，温度 $T_0 = 273.16 \text{ K}$ (0.01°C)，压强 $P_0 = 4.58 \text{ mmHg}$ 。加入热量后，系统经历两个阶段。

第一阶段：冰完全熔化

冰的熔化潜热 L_f 由升华热与气化热的差值计算：

$$L_f = 676 - 596 = 80 \text{ cal/g}$$

1 g 冰完全熔化成水需吸收热量：

$$Q_1 = m_i \times L_f = 1 \times 80 = 80 \text{ cal}$$

阶段末状态：冰 0 g，水 2 g，水蒸气 1 g。

剩余热量

$$Q_2 = 150 - 80 = 70 \text{ cal}$$

第二阶段：液-汽两相等容升温

设水蒸气质量为 m_v ，水质量为 m_w ，总质量 $M = 3 \text{ g}$ 。
等容条件下，汽化速率近似满足

$$\frac{dm_v}{dT} \approx m_v \left(\frac{L_v \mu}{RT^2} - \frac{1}{T} \right)$$

其中 $\mu = 18 \text{ g/mol}$ 为水的摩尔质量， $R = 1.987 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ， $L_v = 596 \text{ cal/g}$ 。代入 $T_0 = 273.16 \text{ K}$ ， $m_v = 1 \text{ g}$ 得

$$\frac{dm_v}{dT} \approx 0.0689 \text{ g/K}$$

系统等效热容（考虑汽化吸热和水蒸气内能变化）：

$$C_V = M c_w - m_v \frac{R}{\mu} + \left(L_v - \frac{RT}{\mu} \right) \frac{dm_v}{dT}$$

取水的比热 $c_w = 1 \text{ cal}/(\text{g} \cdot \text{K})$ ， $R/\mu \approx 0.110 \text{ cal}/(\text{g} \cdot \text{K})$ ，代入得

$$C_V = 3 \times 1 - 0.11 + (596 - 0.11 \times 273.16) \times 0.0689 \approx 41.88 \text{ cal/K}$$

温度升高：

$$\Delta T = \frac{Q_2}{C_V} = \frac{70}{41.88} \approx 1.67 \text{ K}$$

最终温度：

$$T_f = 273.16 + 1.67 = 274.83 \text{ K} \quad (\text{约 } 1.68^\circ \text{C})$$

水蒸气质量增加 $\Delta m_v = 0.0689 \times 1.67 \approx 0.115 \text{ g}$ ，因此

$$m_v = 1 + 0.115 = 1.115 \text{ g},$$

$$m_w = 3 - 1.115 = 1.885 \text{ g},$$

$$m_i = 0 \text{ g}.$$

利用克劳修斯-克拉佩龙方程的积分形式：

$$\ln \frac{P_f}{P_0} \approx \frac{L_v \mu}{RT_0^2} \Delta T$$

代入数值：

$$\ln \frac{P_f}{4.58} = \frac{596 \times 18}{1.987 \times (273.16)^2} \times 1.67 \approx 0.122$$

故最终压强：

$$P_f = 4.58 \times e^{0.122} \approx 5.17 \text{ mmHg}$$

最终结果：

$$\boxed{\text{冰 } 0 \text{ g}, \quad \text{水 } 1.885 \text{ g}, \quad \text{水蒸气 } 1.115 \text{ g}, \quad T_f \approx 1.68^\circ \text{C}, \quad P_f \approx 5.17 \text{ mmHg}}$$