热力学例题解析

填空题

例题1

已知 $1\,\mathrm{mol}$ 的某种理想气体（其分子可视为刚性分子），在等压过程中温度上升 $1\,\mathrm{K}$，内能增加了 $20.78\,\mathrm{J}$，则气体对外做功为 ______，气体吸收热量为 ______。

解:

理想气体的内能是温度的单值函数

$$\Delta E = \mu C_{V,m} \Delta T = 20.78\,\mathrm{J}$$

在等压膨胀过程中，系统吸收的热量为

$$Q = \mu C_{p,m} \Delta T = \mu (C_{V,m} + R) \Delta T = \Delta E + \mu R \Delta T$$

根据热力学第一定律

$$Q = \Delta E + W$$

气体对外做功大小为

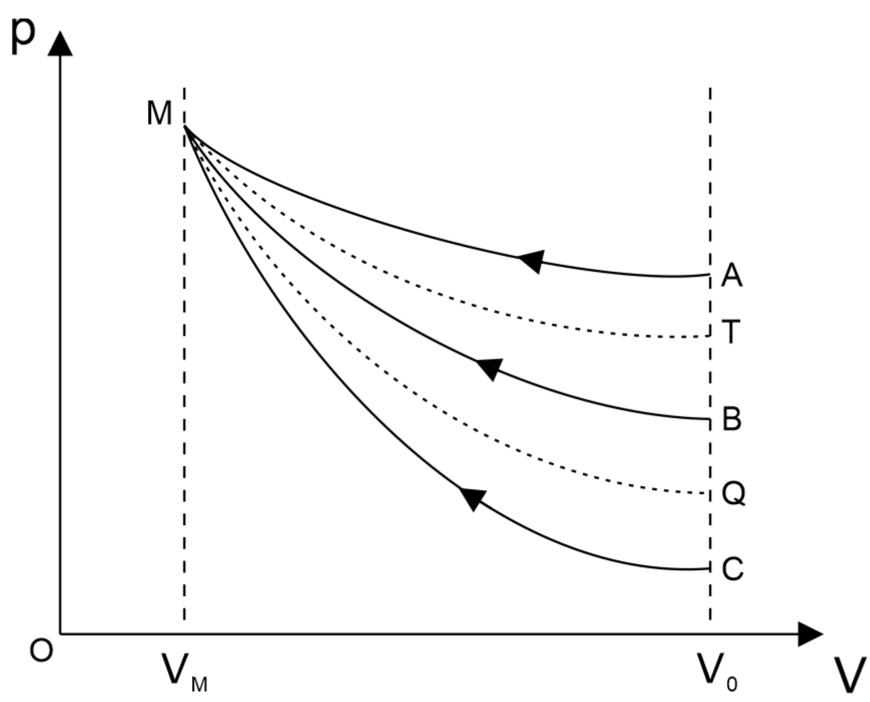
$$W = Q - \Delta E = \mu R \Delta T \approx 8.31\,\mathrm{J}$$

故气体吸收热量为

$$\Delta E + W \approx 29.09\,\mathrm{J}$$

例题2

如图所示为一理想气体几种状态变化过程的 $p-V$ 图，其中 MT 为等温线，MQ 为绝热线，在 AM、BM、CM 三种准静态过程中：温度升高的是 ______ 和 ______ 过程，其中气体吸热的是 ______ 过程。



解:

考虑温度的时候，以等温线 TM 为参照。

当理想气体 $V=V_0$ 时，根据物态方程

$$pV=\mu RT$$

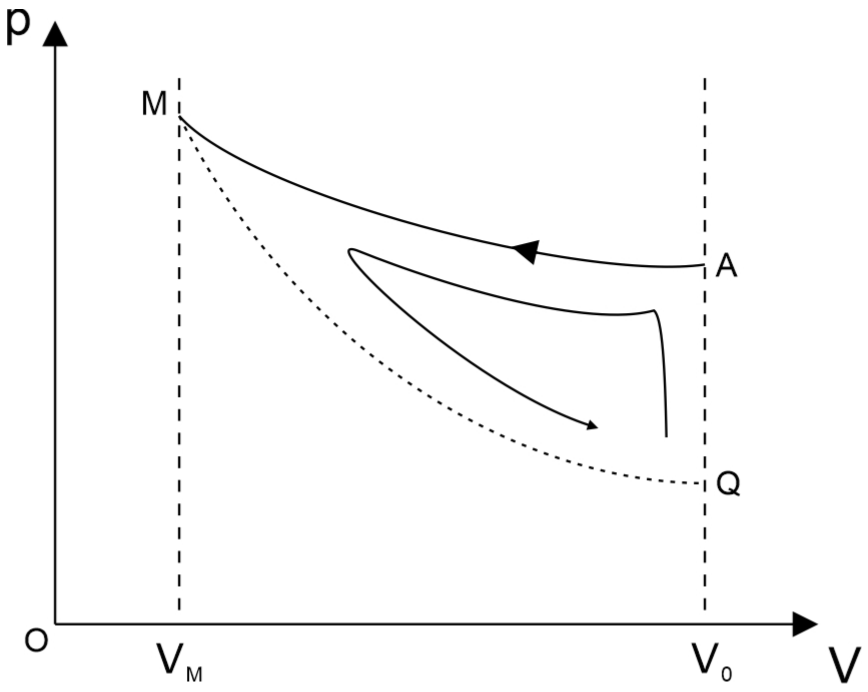
可知此时压强与温度成正比，此时

$$T_A>T_T>T_B>T_C$$

而在 M 点处，所有曲线上的温度与等温线上的温度相等，因此在气体体积从 V_0 过渡到 V_M 的过程中，曲线 AM 上的温度是下降的，曲线 BM 和 CM 上的温度是上升的。

考虑系统吸放热的时候，以绝热线 QM 为参照。

这里仅对 AM 曲线的吸放热状况做详细的解读



首先构造如图所示的逆循环 $QAMQ$ ，设它的净功为 W ，则

$$W = Q_{QA} + Q_{AM} + Q_{MQ} < 0$$

（特意选择和AM方向一致的循环，方便理解）

其中绝热线上没有热量变化，$Q_{MQ} = 0$ ，而 $Q_{QA} > 0$

(内能增量与温度成正比，等体过程中温度和气压成正比)

因此必有 $Q_{AM} < 0$ ，该曲线是**放热过程**

类似的，对于 Q_{CM} 可以建立正循环进行分析，最终可以的到 $Q_{CM} > 0$ ，因此该过程为**吸热过程** 。

例题3

有一卡诺热机，用 $290\,\mathrm{g}$ 空气为工作物质（空气的摩尔质量为 $29 \times 10^{-5}\ \mathrm{kg/mol}$ ），工作在 $27\,^{\circ}\mathrm{C}$ 的高温热源与 $-73\,^{\circ}\mathrm{C}$ 的低温热源之间，此热机的效率 η = ________ 。

解：

理想的卡诺热机效率仅与高温热源和低温热源的温度有关

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{200\,\mathrm{K}}{300\,\mathrm{K}} \approx 33.3\%$$

(注意此处的温度是热力学温度，而非摄氏温度)

例题4

2 mol 单原子分子理想气体，从平衡态 1 经一等体过程后达到平衡态 2，温度从 200 K 上升到 500 K ，若该过程为准静态过程，气体吸收的热量为 _______ 。

解：

等体过程不做功

$$Q = \Delta E = \mu C_{V,m} \Delta T = \mu \frac{i}{2} R \Delta T = 7479\,\mathrm{J}$$

(式中自由度 i 取3，因为单原子分子有三个位移方向上的自由度)

例题5

设热源的热力学温度是冷源的热力学温度的 n 倍，则在一个卡诺循环过程中，气体将把从热源得到的热量 Q_1 中的 _______ 传递给冷源。

解：

该热机效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{nT_2} = 1 - \frac{1}{n}$$

剩下的热量 Q_2 传递给冷源，而 $W = Q_1 + Q_2$ (这里是代数和，Q 可正可负)

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

得到

$$\frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \eta = \frac{1}{n}$$

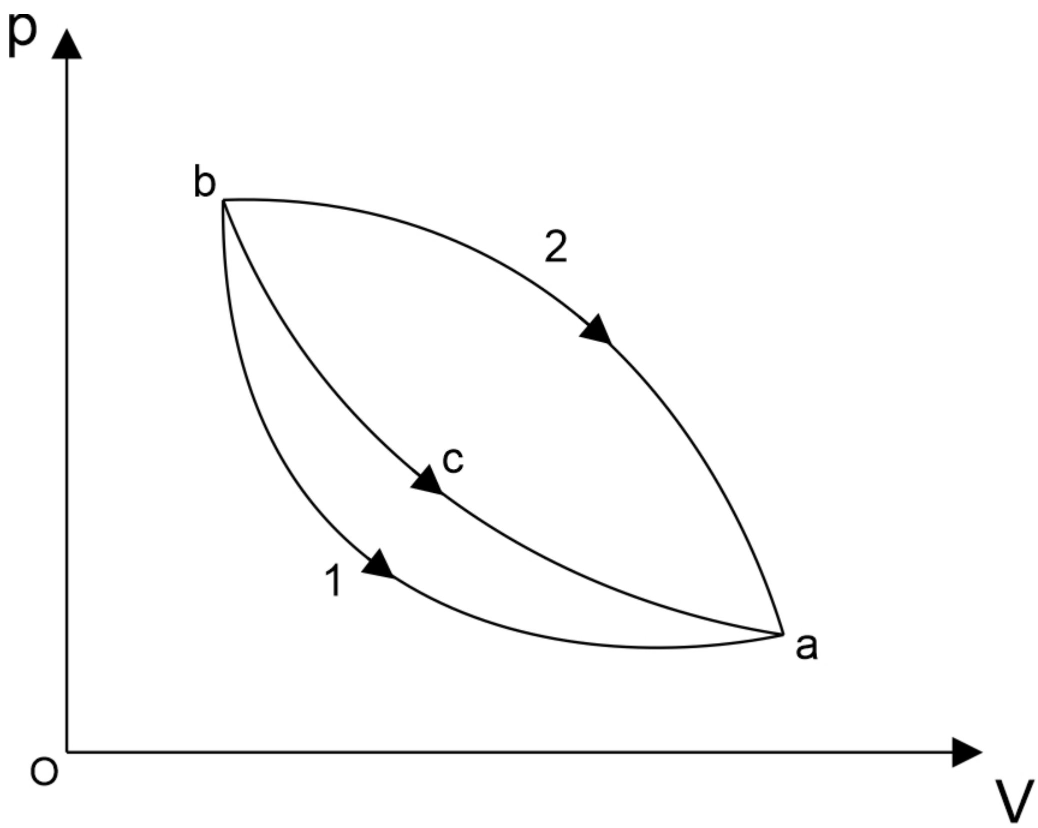
$$Q_2 = \frac{1}{n} Q_1$$

即气体把从热源得到的热量 Q_1 中的 $\frac{1}{n}$ 传递给冷源。

选择题

例题1

如图所示，bca为理想气体绝热过程，b1a 和 b2a 是任意过程，则上述两过程中气体做功与吸收热量的情况是?



解:

首先两个过程气体都是对外做功，因为沿箭头方向是正方向

（从左到右，积分上限大于下限，同时被积函数 p 恒大于0 ）

但是吸热放热不好判断，这里可以通过热力学第一定律来理解

$$Q = \Delta E + W$$

该题主要区分**状态量**和**过程量**的概念

ΔE 是一个状态量，它的大小只取决于初末温度，与路径无关

W 是一个过程量，它的大小和路径有关

Q 为前两者的和，因此也是一个过程量，其大小与路径有关

假设从 b 到 a (无论经过哪条路径)，系统内能的变化为 ΔE

先考虑 bca 的情况

$$Q_{bca} = \Delta E + W_{bca} = 0$$

因此

$$\Delta E = -W_{bca}$$

如此一来，判断吸放热的问题可以转换为面积大小的比较问题

例如考虑 b1a 过程

$$Q_{b1a} = \Delta E + W_{b1a} = (-W_{bca}) + W_{b1a} < 0$$

考虑 b2a 过程

$$Q_{b2a} = \Delta E + W_{b2a} = (-W_{bca}) + W_{b2a} > 0$$

因此 b1a 过程放热，而 b2a 过程吸热。

例题2

对于室温下的刚性双原子分子气体为具有一定的摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 的理想气体，在等压膨胀的情况下，系统对外做功与从外界吸收的热量之比 W/Q 等于?

解：

等压膨胀过程中

$$\frac{W}{Q}=\frac{\mu R\Delta T}{\mu C_{p,m}\Delta T}=\frac{R}{C_{V,m}+R}=\frac{R}{\frac{i}{2}R+R}=\frac{2}{i+2}=\frac{2}{7}$$

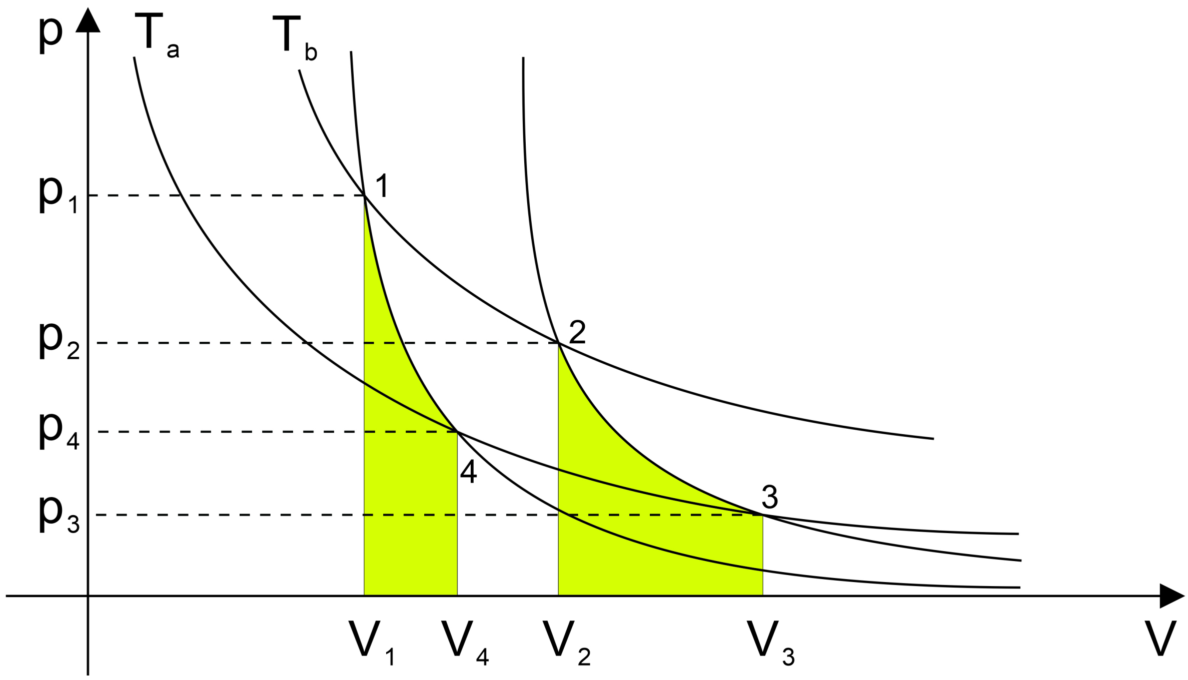
（刚性双原子分子 i 取5，三个方向位移自由度，两个方向旋转自由度）

例题3

理想气体卡诺循环过程的两条绝热线下的面积大小（如图阴影部分）分别为 S_1 和 S_2 ，则二者的大小关系是？

答：相等

解析：



如图所示为卡诺循环，其中12和34是等温过程，23和41为绝热过程

在等温过程中

$$\begin{aligned}T_1&=T_2=T_b\\T_3&=T_4=T_a\end{aligned}$$

在绝热过程中

$$\Delta E+W=0$$

即

$$W = -\Delta E$$

对于过程23的情况

$$W_{23} = -\Delta E_{23} = -\mu C_{V,m}(T_a - T_b)$$

对于过程41的情况

$$W_{41} = -\Delta E_{41} = -\mu C_{V,m}(T_b - T_a)$$

因此

$$|W_{23}| = |W_{41}|$$

例题4

“理想气体和单一热源接触做等温膨胀时，吸收的热量全部用来对外做功。” 对此说法有如下几评论，哪种是正确的？试辨析

```
1. 不违反热力学第一定律，但违反热力学第二定律
```

2. 不违反热力学第二定律，但违反热力学第一定律
3. 不违反热力学第一定律，也不违反热力学第二定律
4. 违反热力学第一定律，也违反热力学第二定律

解：

热力学第一定律，即

$$Q = \Delta E + W$$

等温膨胀过程温度不变，所以系统内能增量为零，吸收的热量全部用来对外做功，因此不违反热力学第二定律。

热力学第二定律的描述为

“不可能制成一种循环动作的热机，只从单一热源吸取热量，使之全部变成有用的功，而不引起其它变化。”

虽然理想的卡诺循环从单一热源吸取热量，使之全部变成有用的功，但是引起了体积变化，因此并不违背热力学第二定律。

例题5

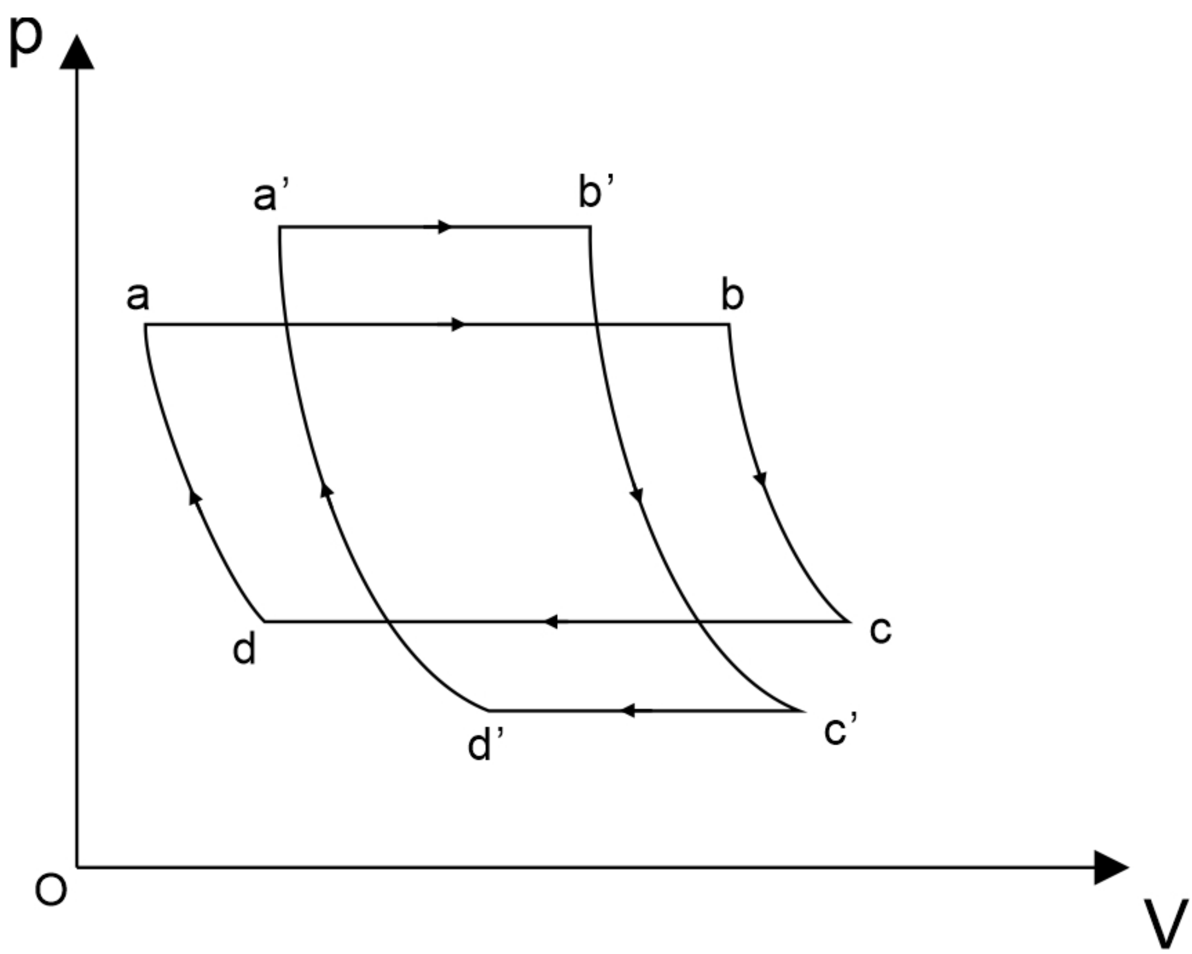
某理想气体分别进行了如图所示两个卡诺循环 $I(a'b'c'd'a')$ 和 $II(abcda)$ ，且两个想你换曲线所围面积相等。设循环 I 的效率为 η ，每次循环在高温热源处吸收的热量为 Q ，循环 II 的效率为 η' ，每次在高温热源处吸收的热量为 Q' ，则?

A. $\eta < \eta'$, $Q < Q'$

B. $\eta > \eta'$, $Q > Q'$

C. $\eta < \eta'$, $Q > Q'$

D. $\eta > \eta'$, $Q < Q'$



解：

对于理想的卡诺热机，其热机效率仅仅与高温、低温热源温度相关，即

$$\eta = 1 - \frac{T_{低温}}{T_{高温}}$$

温度差越大的，热机效率越高。

因此

$$\eta' > \eta$$

又有

$$\frac{W'}{Q'} = \eta' > \eta = \frac{W}{Q}$$

由于曲线所围成的面积相等，因此两种循环做的净功相等，即

$$W = W'$$

因此

$$Q > Q'$$

计算题

例题1

理想气体由初状态 (p_1, V_1) 经绝热膨胀至末状态 (p_2, V_2) 。试证：此过程中气体所做的功为

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

式中 γ 为气体的热容比。

证：

先由迈耶公式与热容比的定义

$$\begin{cases} C_{p,m} = C_{V,m} + R \\ \gamma = C_{p,m}/C_{V,m} \end{cases}$$

因此可以用热容比 γ 来表示摩尔定体热容 $C_{V,m}$ 如下

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

绝热过程中，系统与外界不交换热量

$$Q = \Delta E + W = 0$$

因此

$$W = -\Delta E = -\mu C_{V,m} \Delta T = \frac{-\mu R \Delta T}{\gamma - 1}$$

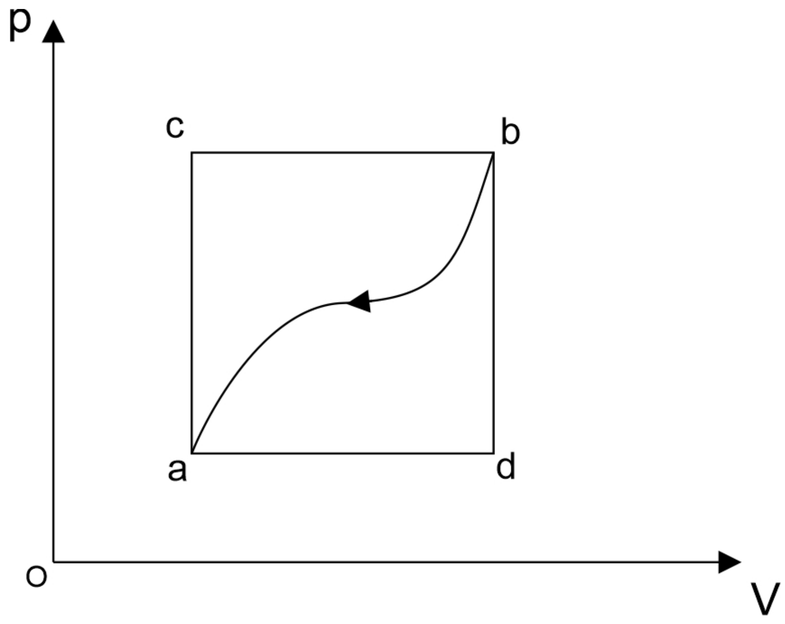
其中 $\Delta T = T_2 - T_1$ 为末状态与初状态的温度差，用理想气体的状态方程进行化简

$$W = \frac{-\mu R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = \frac{\mu R T_1 - \mu R T_2}{\gamma - 1} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

证毕

例题2

一系统由状态 a 沿 acb 到达状态 b 的过程中，有 $350\,\mathrm{J}$ 的热量传入系统，而系统做功 $126\,\mathrm{J}$ 。



(1). 若沿 adb 时，系统做功 $42\,\mathrm{J}$ ，问有多少热量传入系统?

(2). 若系统由状态 b 沿曲线 ba 返回状态 a 时，外界对系统做功为 $84\,\mathrm{J}$ ，试问系统是吸热还是放热？热量传递是多少?

本题重点在于对热力学第一定律的运用，细节在于对表达式中各个量的符号辨析。

解:

根据热力学第一定律

$$Q = \Delta E + W$$

从状态 a 出发沿 acb 到达状态 b 的过程中

$$350\,\mathrm{J} = \Delta E + 126\,\mathrm{J}$$

因此该过程系统内能的增量为

$$\Delta E = 224\,\mathrm{J}$$

1、沿着 adb 系统做功，此时传入系统的热量为

$$Q_{adb} = \Delta E + 42\,\mathrm{J} = 266\,\mathrm{J}$$

2、系统由状态 b 沿曲线 ba 返回状态 a 的过程，系统对外做功，此时传入系统的热量

$$Q_{ba} = (-\Delta E) + (-84\,\mathrm{J}) = -308\,\mathrm{J}$$

（内能的增量只和初末温度有关，与路径无关，但有正负之分）

（从 a 到 b 是温度上升的过程，而从 b 回到 a 是温度下降的过程）

（表达式中的 W 是系统对外做功，这里规定了一个参考方向，因此外界对系统做功时 $W < 0$ ）

例题3

如果一定量的理想气体，其体积和压强依照 $V = a/\sqrt{p}$ 的规律变化，其中 a 为已知常量，试求：

(1). 气体从体积 V_1 膨胀到 V_2 所做的功

(2). 气体体积为 V_1 时的温度 T_1 与体积为 V_2 时的温度 T_2 之比

解：

1、由题意可知

$$p = \left(\frac{a}{V}\right)^2$$

由气体做功的积分表达式可得

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{a}{V}\right)^2 dV = a^2(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2})$$

2、由题中体积压强的变化关系，可得

$$V_1 = a/\sqrt{p_1}$$
$$V_2 = a/\sqrt{p_2}$$

两式相除，并带入理想气体的物态方程

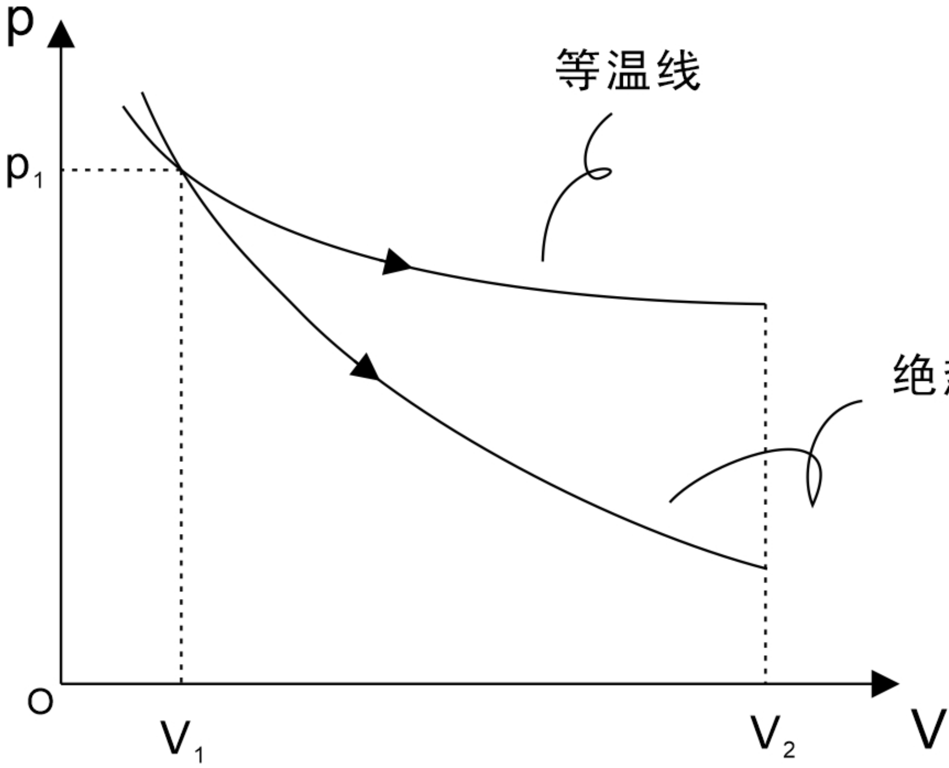
$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^2 = \frac{\mu R T_1/V_1}{\mu R T_2/V_2} = \frac{T_1 V_2}{T_2 V_1}$$

因此

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

例题4

如图所示，体积为 $V_1 = 1\,\mathrm{L}$ 的双原子分子理想气体，压强 $p_1 = 1.013 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$，使之在下述条件下膨胀到 $V_2 = 2\,\mathrm{L}$。



(1). 等温膨胀

(2). 绝热膨胀

并分别计算两种情况下气体吸收的热量，所做的功及内能的变化。

解:

1、等温过程中系统内能保持不变

$$Q = W = \mu RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = p_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \approx 70.2\,\mathrm{J}$$

$$\Delta E = 0$$

2、绝热过程中，气体初末状态的压强和体积满足

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$$

即

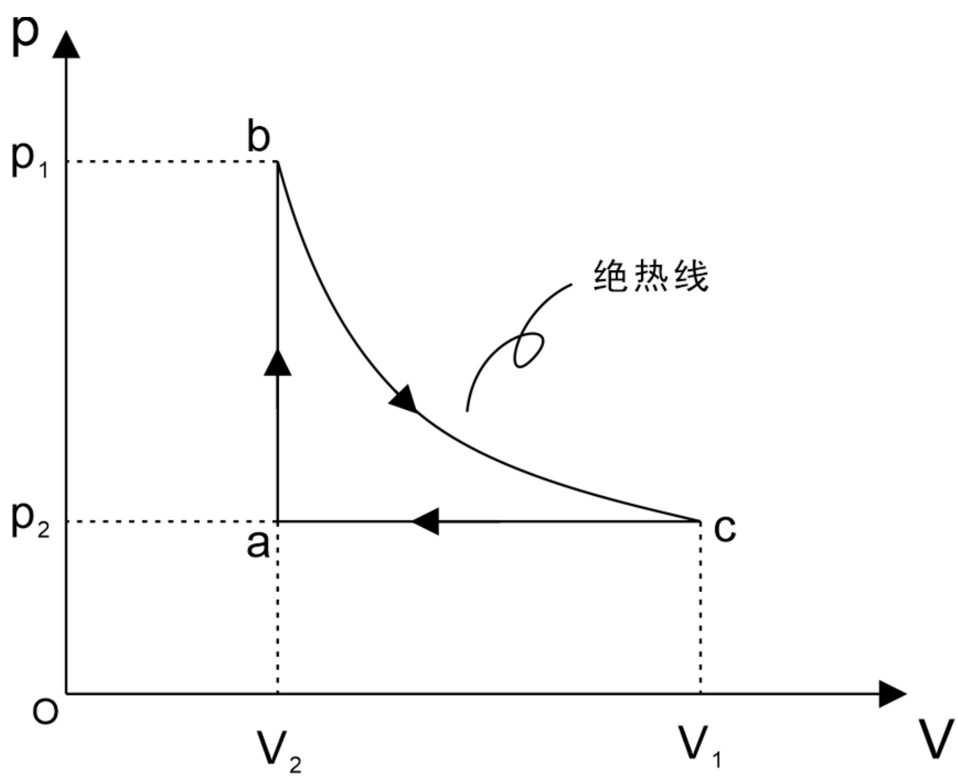
$$p_2 = p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

此时

$$Q = -W = -\frac{p_1 V_1 - \left[p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma\right] V_2}{\gamma - 1} \approx -61.3\,\mathrm{J}$$

（双原子分子，取自由度 $i = 5$ ，因此 $\gamma = 1.4$ ）

例题5



设有一个以理想气体为工质的热机循环，过程如图所示，试证其循环效率为

$$\eta = 1 - \gamma\frac{\frac{V_1}{V_2} - 1}{\frac{p_1}{p_2} - 1}$$

解：

经分析，ab 是等体增压过程，该过程系统吸热；ca 是等压收缩过程，该过程系统放热。

热机效率为

$$\eta=\frac{W}{Q_{ab}}=\frac{Q_{ab}+Q_{bc}+Q_{ca}}{Q_{ab}}=1+\frac{Q_{ca}}{Q_{ab}}$$

其中，对于等压过程 ca ，传入系统的热量满足

$$Q_{ca}=\mu C_{p,m}(T_a-T_c)=\frac{i+2}{2}\mu R(T_a-T_c)=\frac{i+2}{2}p_2(V_2-V_1)$$

同理，对于等体过程 ab ，传入系统的热量满足

$$Q_{ab}=\mu C_{V,m}(T_b-T_a)=\frac{i}{2}\mu R(T_b-T_a)=\frac{i}{2}V_2(p_1-p_2)$$

因此

$$\begin{aligned}\eta&=1+\frac{\frac{i+2}{2}p_2(V_2-V_1)}{\frac{i}{2}V_2(p_1-p_2)}\\&=1+\gamma\frac{p_2V_2-p_2V_1}{p_1V_2-p_2V_2}\\&=1-\gamma\frac{p_2V_1-p_2V_2}{p_1V_2-p_2V_2}\\&=1-\gamma\frac{\frac{V_1}{V_2}-1}{\frac{p_1}{p_2}-1}\end{aligned}$$

证毕

例题6

$1\,\mathrm{mol}$ 双原子分子理想气体，原来压强为 $2.026\times10^5\ \mathrm{Pa}$ ，体积为 $20\,\mathrm{L}$ ，首先等压地膨胀到原体积的 2 倍，然后等容冷却到原温度，最后等温压缩到初状态，

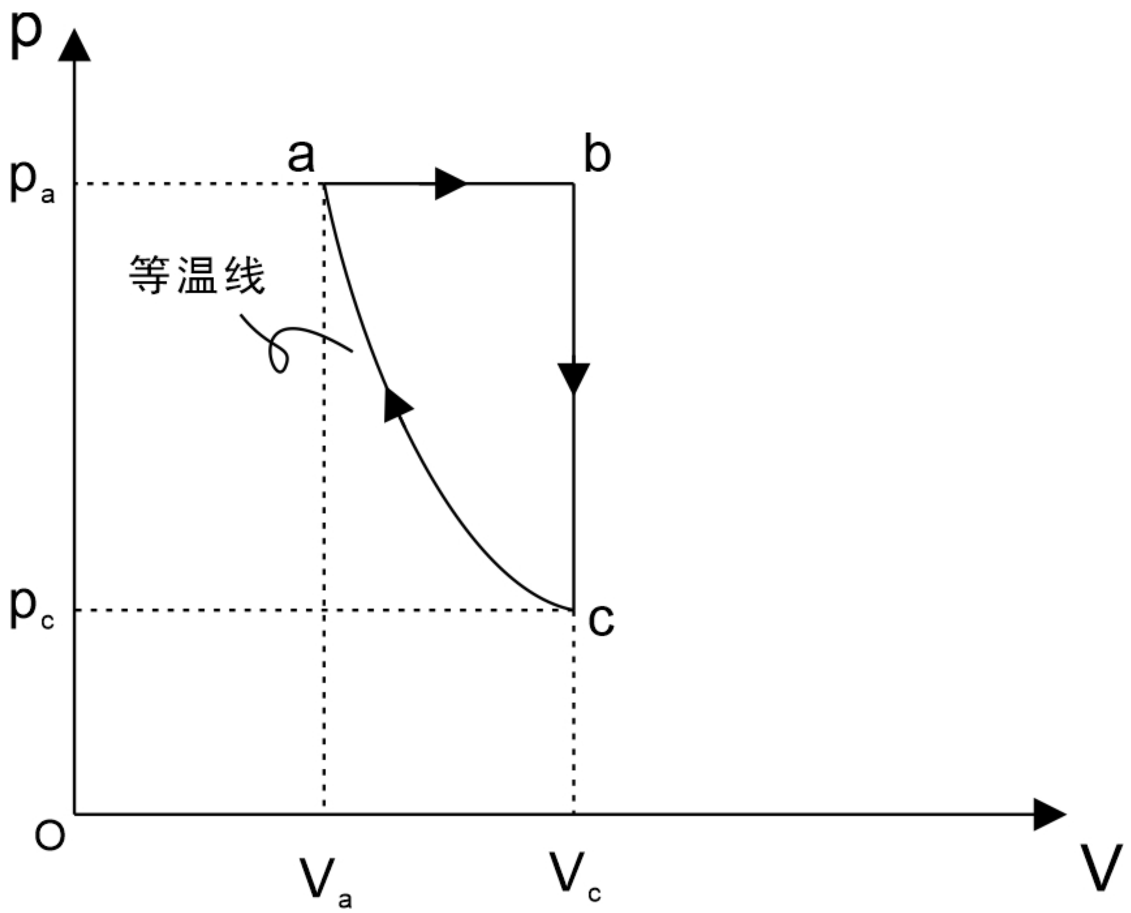
(1). 做出循环的 $p-V$ 图

(2). 求工作物质在各过程中所做的功

(3). 计算循环的效率

解：

1、 $p-V$ 图如下



2、三个过程做功情况如下

$$W_{ab} = p_a(V_c - V_a) = 4052\,\mathrm{J}$$

$$W_{bc} = 0$$

$$W_{ca} = p_a V_a \ln\left(\frac{V_a}{V_c}\right) \approx -2808\,\mathrm{J}$$

3、由第2小问可求得该循环输出的净功为

$$W = W_{ab} + W_{bc} + W_{ca} = 1244\,\mathrm{J}$$

经分析可知吸热的过程为 ab 过程，该过程中传入系统的热量为

$$Q_{ab} = \mu C_{p,m}(T_b - T_a) = \frac{i+2}{2}\mu R(T_b - T_a) = \frac{i+2}{2}p_a(V_c - V_a) = 14182\,\mathrm{J}$$

可求得热机效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_{ab}} \approx 8.77\%$$

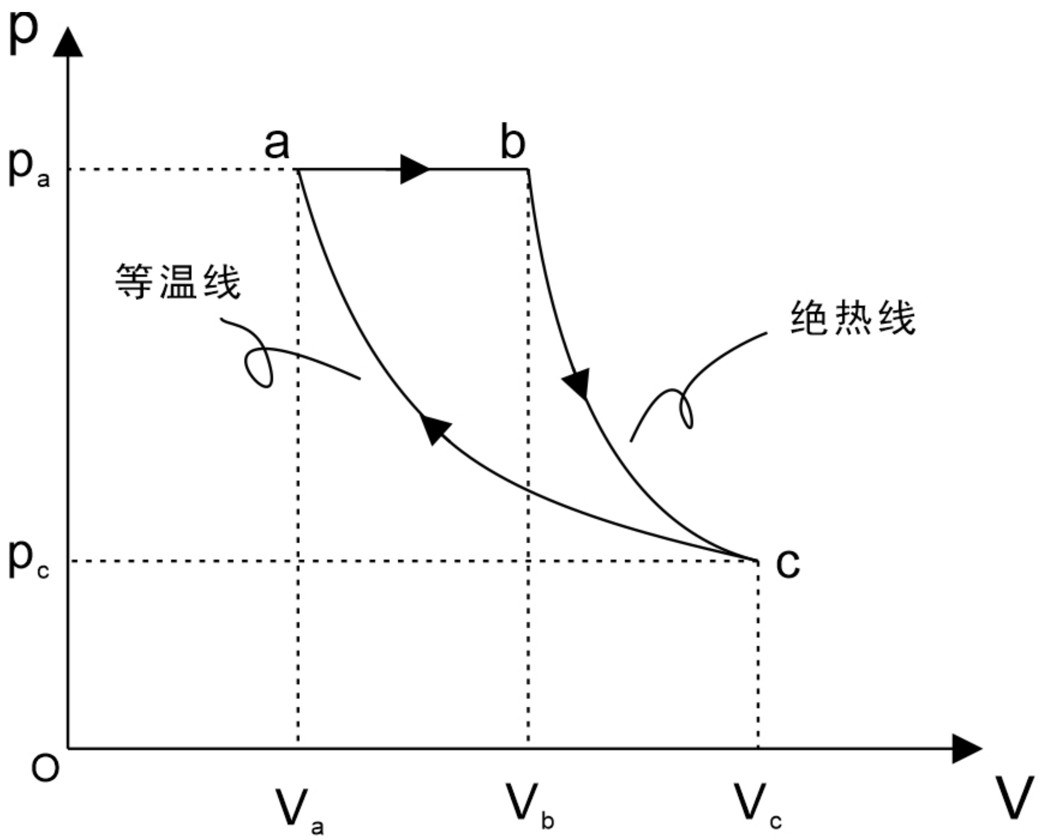
（对于双原子分子，自由度 $i=5$ ）

例题7

$1\,\mathrm{mol}$ 双原子分子气体，原来的温度为 $300\,\mathrm{K}$ ，体积为 $4\,\mathrm{L}$ ，首先等压膨胀到 $6.3\,\mathrm{L}$ ，然后绝热膨胀回原来的温度，最后等温压缩回原状态。试在 $p-V$ 图上表示此循环，并计算循环的效率。

解：

$p-V$ 图如下



经分析， ab 过程等压膨胀，系统吸热；ca 过程等温收缩，系统放热；bc 过程绝热膨胀，系统不与外界交换热量。

在 ab 的等压膨胀过程中，气体的温度与体积成正比

$$\frac{T_b}{T_a}=\frac{V_b}{V_a}$$

因此

$$T_b=\frac{V_b}{V_a}T_a$$

在 bc 的绝热过程中，气体的温度和体积的关系为

$$T_b V_b^{\gamma-1} = T_c V_c^{\gamma-1}$$

因此

$$V_c = \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_b$$

又因为 $T_c = T_a$ ，所以有

$$V_c = \left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_b$$

所以热力效率

$$\begin{aligned}
\eta &= \frac{Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{ca}}{Q_{ab}} \\
&= 1 + \frac{Q_{ca}}{Q_{ab}} \\
&= 1 + \frac{\mu R T_a \ln\left(\frac{V_a}{V_c}\right)}{\mu C_{p,m}(T_b - T_a)} \\
&= 1 + \frac{T_a \ln\left(\frac{V_a}{V_c}\right)}{\frac{i+2}{2}(T_b - T_a)} \\
&= 1 + \frac{T_a \ln\left(\frac{V_a}{V_b}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{\frac{i+2}{2}(\frac{V_b}{V_a} - 1)T_a} \\
&= 1 + \frac{\ln\left(\frac{V_a}{V_b}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{\frac{i+2}{2}(\frac{V_b}{V_a} - 1)} \\
&= 1 + \frac{-1.59}{2.01} \\
&\approx 21\%
\end{aligned}$$