

热学习题课

热学教学要求

1. 能熟练地用理想气体状态方程解有关气体状态的问题
2. 确切理解分子速率分布函数的意义并能进行简单的计算
3. 掌握 功、热量、内能 的计算
4. 掌握掌握熵 的计算

功、热量、内能的计算

(1) 直接计算

计算公式

适用对象

适用条件

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

任何系统

准静态过程

$$Q = \nu C_m \Delta T$$

任何系统

始末态为平衡态,
 $C_m = \text{const.}$

$$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T$$

理想气体

始末态为平衡态,
 $C_{V,m} = \text{const.}$

(2) 用热力学第一定律计算

$$Q = \Delta E + A \quad \text{—适用于任何系统和任何过程}$$

(3) 用 $p—V$ 图分析

- 1) 过程曲线与 V 轴所围的面积 = $|A|$
 - 2) 理想气体等温线上 $\Delta E = 0$
 - 3) 绝热线上 $Q = 0$
- } 两条重要的
参考线

熵 的计算

(1) 选可逆过程

$$S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{R T} \quad (\text{始、末态必须与原过程的始、末态一致})$$

例如，不能用可逆绝热膨胀来代替气体的绝热自由膨胀。

(2) 利用熵的公式

对理想气体：

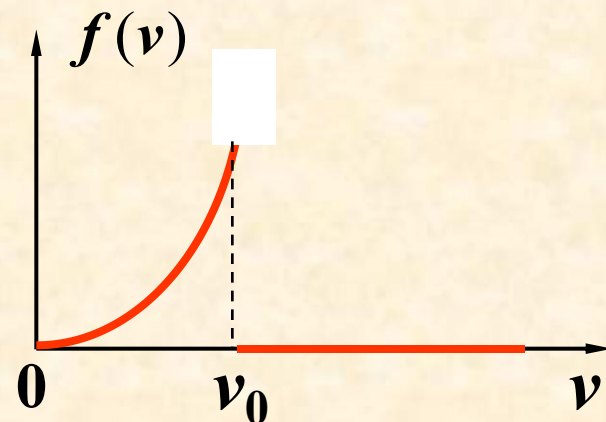
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

* (3) 利用 $T-S$ 图

($C_{V,m} = \text{const.}$)

第1题.(分子动理论)设某气体的速率分布函数为

$$f(v) = \begin{cases} av^2, & (0 \leq v \leq v_0) \\ 0, & (v > v_0) \end{cases}$$



求: (1) 常量 a 和 v_0 的关系

(2) 平均速率 \bar{v}

(3) 速率在 $0 - \frac{v_0}{2}$ 之间分子的平均速率 \bar{v}'

【解】 (1) 常量 a 和 v_0 的关系

由归一化条件 $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = \int_0^{v_0} av^2 dv = \frac{1}{3} av_0^3 = 1 \rightarrow a = \frac{3}{v_0^3}$$

(2) 平均速率 \bar{v}

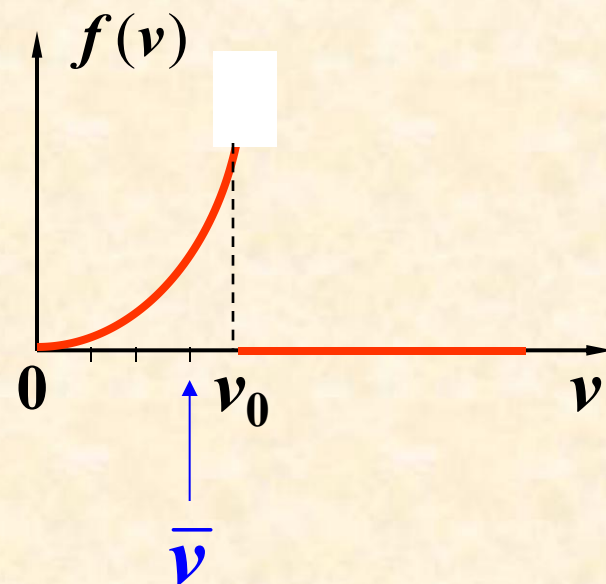
设总分子数为 N , 则

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v \cdot dN}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v \cdot Nf(v) dv}{N}$$

$$= \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv$$

$$= \int_0^{v_0} v \cdot av^2 dv$$

$$= \frac{a}{4} v_0^4 = \frac{1}{4} \left(\frac{3}{v_0^3} \right) v_0^4 = \frac{3}{4} v_0$$



(3) 速率在 $0 - \frac{v_0}{2}$ 之间分子的平均速率 \bar{v}'

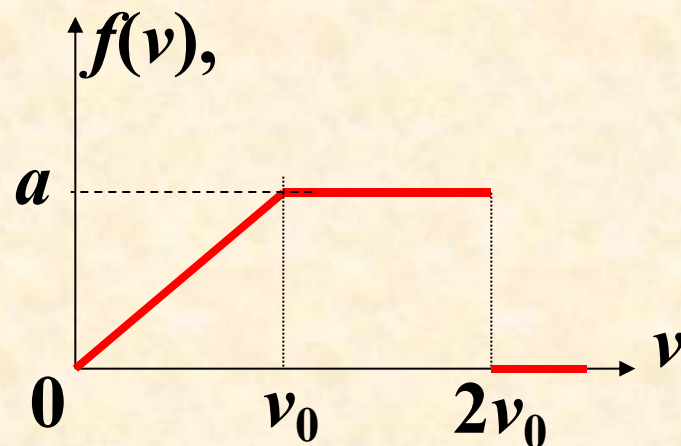
$$\bar{v}' = \int_0^{v_0/2} v \cdot f(v) dv \quad \text{对否?}$$

【答】不对！

$$\begin{aligned} \bar{v}' &= \frac{\int_0^{v_0/2} v dN}{\int_0^{v_0/2} dN} = \frac{\int_0^{v_0/2} v \cdot N f(v) dv}{\int_0^{v_0/2} N f(v) dv} \quad (\text{分母不是 } N) \\ &= \frac{\int_0^{v_0/2} v \cdot a v^2 dv}{\int_0^{v_0/2} a v^2 dv} = \frac{\frac{1}{4} \left(\frac{v_0}{2}\right)^4}{\frac{1}{3} \left(\frac{v_0}{2}\right)^3} = \frac{3}{8} v_0 \end{aligned}$$

第2题. (分子动理论)

$$f(v) \begin{cases} = av / v_0 & (0 \leq v \leq v_0) \\ = a & (v_0 \leq v \leq 2v_0) \\ = 0 & (v > 2v_0) \end{cases}$$



在作业9.18题中 已求得 $a = \frac{2}{3v_0}$; $\bar{v} = \frac{11}{9}v_0$

$v > v_0$ 的分子数为 $\frac{2}{3}N$; $v < v_0$ 的分子数为 $\frac{1}{3}N$

问：该系统粒子按平动动能 ε 分布的函数 $\varphi(\varepsilon)$ 如何？

$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$, 分布 $\varphi(\varepsilon)$ 与分布 $f(v)$ 一样吗？

即 $\varphi(\varepsilon) = f(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}})$ 吗？

【解】

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$$

$$d\varepsilon = m v dv$$

$$\frac{dN}{N} = \underline{f(v)} dv = f\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\right) dv$$

$$= f\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\right) \frac{d\varepsilon}{mv} = \underline{\varphi(\varepsilon)} d\varepsilon$$

有 $\varphi(\varepsilon) = \frac{f(v)}{mv} = \frac{f(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}})}{\sqrt{2m\varepsilon}}$ 即 $\varphi(\varepsilon) \neq f(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}})$

所以，分布 $f(v)$ 与分布 $\varphi(\varepsilon)$ 不一样！

下面来画出 $\varphi(\varepsilon) \sim \varepsilon$ 分布曲线:

$$0 < v < v_0 \text{ 区, } f(v) = \frac{a}{v_0} v$$

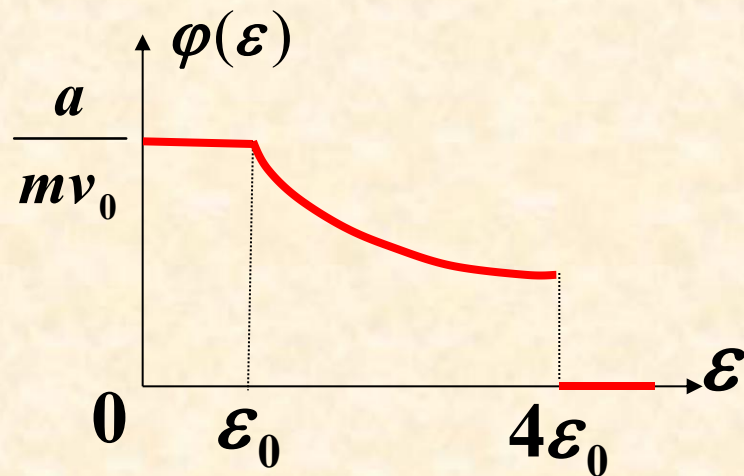
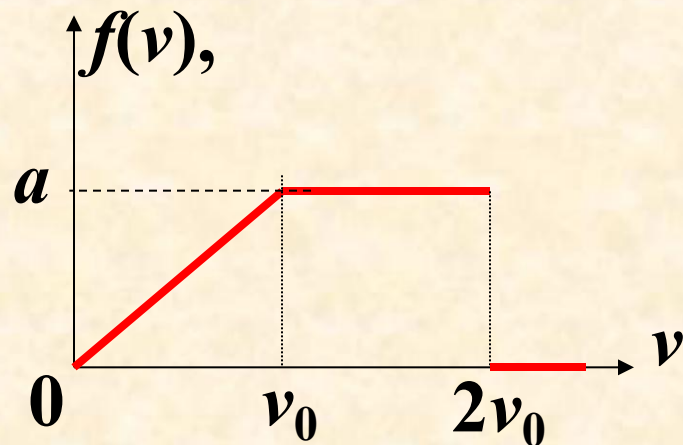
$$\therefore \varphi(\varepsilon) = \frac{f(v)}{mv} = \frac{a}{mv_0} = \text{const.}$$

$$v_0 < v < 2v_0 \text{ 区, } f(v) = a$$

$$\therefore \varphi(\varepsilon) = \frac{f(v)}{mv} = \frac{a}{mv} = \frac{a}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

可以看出, $\varphi(\varepsilon) \sim \varepsilon$
分布曲线:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}mv_0^2$$



第3题. $dQ = dE + dA$ 和 $TdS = dE + dA$ 等价吗？

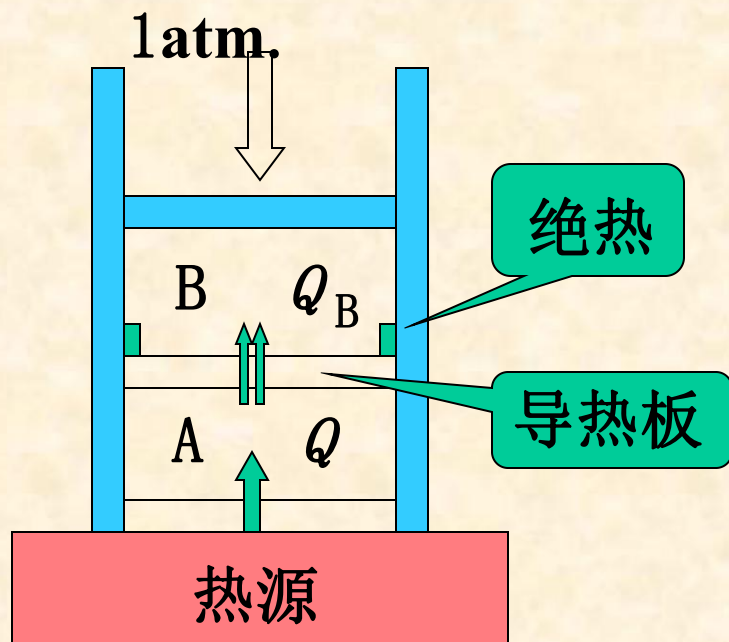
【答】二者不完全等价。

前者适用于任何元过程，

而后者只适用于可逆元过程

（因为只有可逆过程才有 $dQ = TdS$ ）。

第4题. 已知一气缸如图, A、B内各有 1mol 理想气体氮气, $V_A=V_B, T_A=T_B$ 。有 335J 的热量缓慢地传给气缸, 活塞上方的压强始终是 1atm (忽略导热板的吸热, 活塞重量及摩擦)。



求: (1) A、B两部分温度的增量及净吸的热量。

(2) 若导热隔板换成可自由滑动的绝热隔板, 再求第(1)问的各量。

【解】 (1) 求A、B两部分温度的增量及净吸的热量

因为隔板导热

所以 $\Delta T = T'_A - T_A = T'_B - T_B$

A: 等容过程

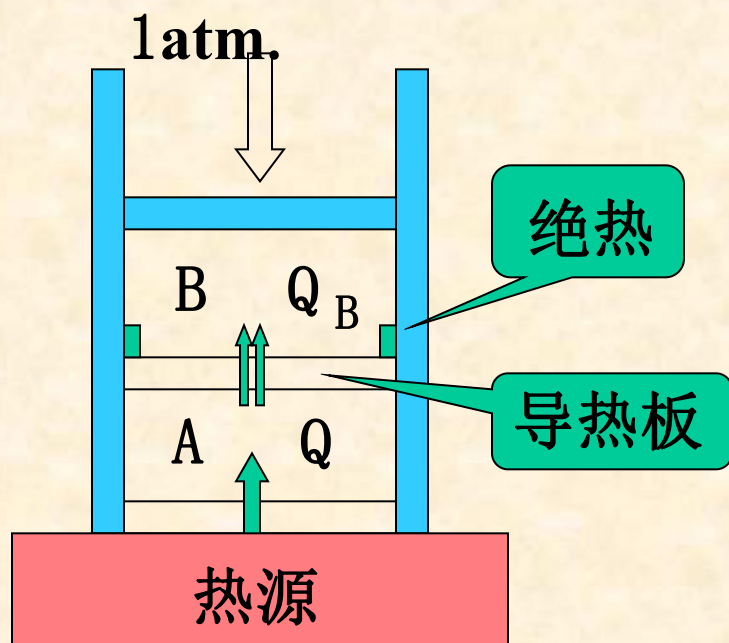
$$Q - Q_B = \Delta E + A = \Delta E$$

$$Q - Q_B = C_{V,m} \Delta T \dots\dots\dots (1)$$

B: 等压过程

$$Q_B = C_{P,m} \Delta T \dots\dots\dots (2)$$

(1) (2)联立, 得



温度的增量

$$\begin{aligned}\Delta T &= \frac{Q}{C_{V,m} + C_{P,m}} = \frac{Q}{\frac{i}{2}R + \frac{i+2}{2}R} \\ &= \frac{Q}{(i+1)R} = \frac{335}{(5+1) \times 8.31} = 6.72 \text{ K}\end{aligned}$$

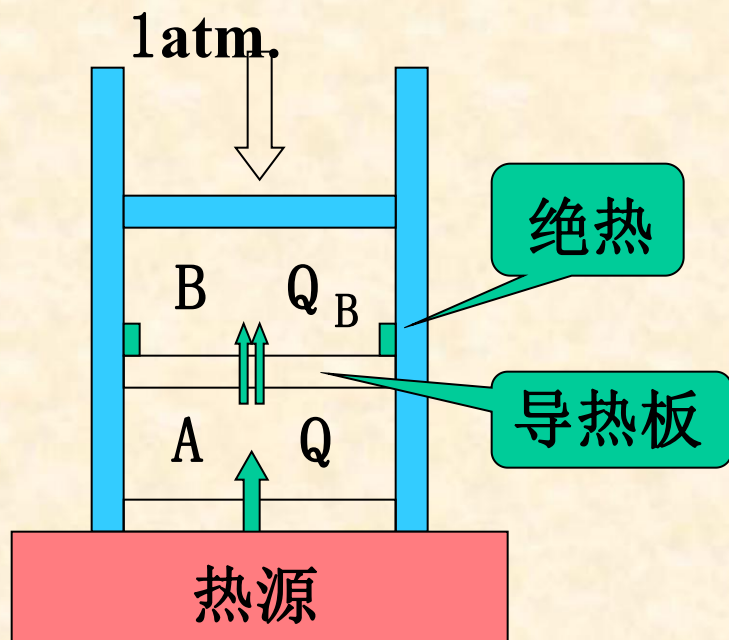
净吸的热量

$$\begin{aligned}Q_B &= C_{P,m} \Delta T = \frac{i+2}{2} R \Delta T \\ &= \frac{5+2}{2} \times 8.31 \times 6.72 = 196 \text{ J}\end{aligned}$$

$$Q_A = C_{V,m} \Delta T = \frac{i}{2} R \Delta T = \frac{5}{2} \times 8.31 \times 6.72 = 139 \text{ J}$$

$$(\text{或 } Q_A = Q - Q_B = 335 - 196 = 139 \text{ J})$$

方法二：“整体法” 将A、B看成一个整体



$$Q = \Delta E + A$$

$$= 2C_{V,m} \Delta T + P \Delta V$$

$$= 2C_{V,m} \Delta T + R \Delta T$$

$$\therefore \Delta T = \frac{Q}{2C_{V,m} + R}$$

$$= \frac{Q}{C_{V,m} + C_{P,m}}$$

$$= 6.72 \text{ K}$$

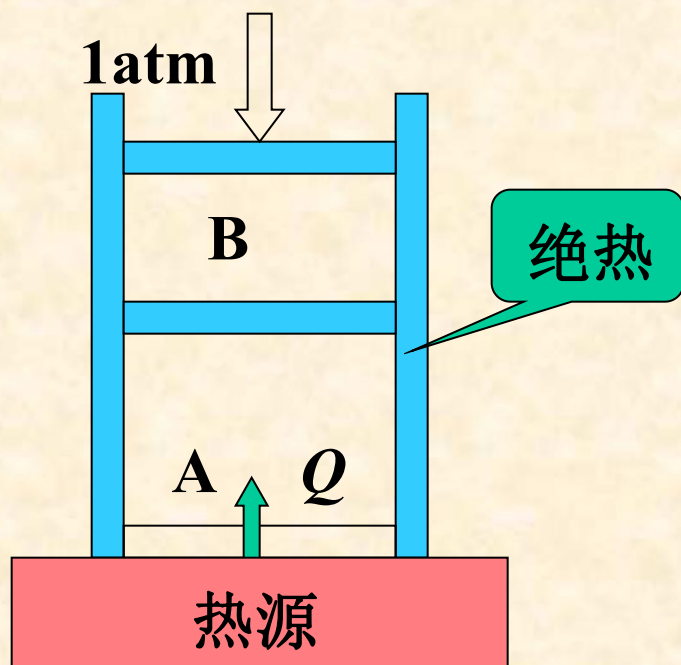
(结果相同)

(2) 若将导热隔板换成可自由滑动的绝热隔板

原来A , B内各有1mol 理想气体氮气,

因为 $V_A = V_B$, $T_A = T_B$

所以 $P_A = P_B = 1 \text{ atm}$

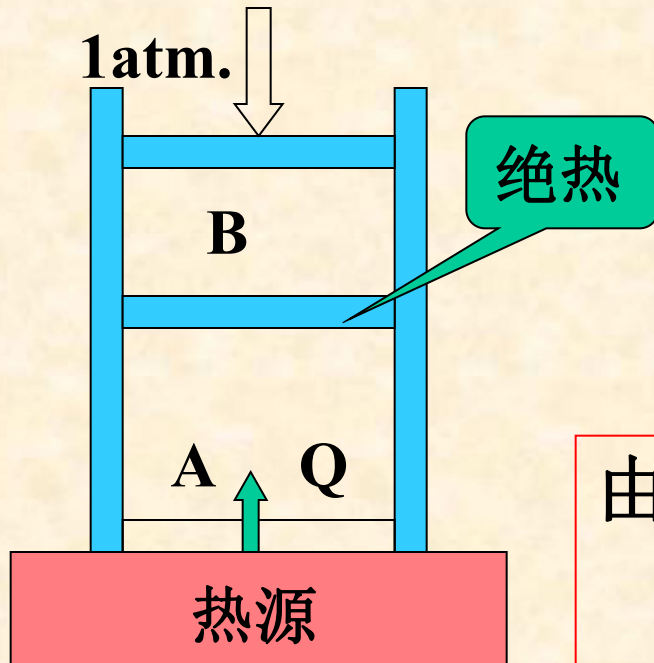


A 吸热膨胀, 要推隔板,
B 的压强略增就要推活塞,
---A, B都始终保持
1atm 的压强。

A: 等压吸热过程

$$Q = C_{P,m} \Delta T$$

$$\therefore \Delta T = \frac{Q}{C_{P,m}} = \frac{335}{\frac{5+2}{2} \times 8.31} = 11.5 \text{ K}$$



B: 等压绝热过程

$$Q_B = C_{P,m} \Delta T = 0$$

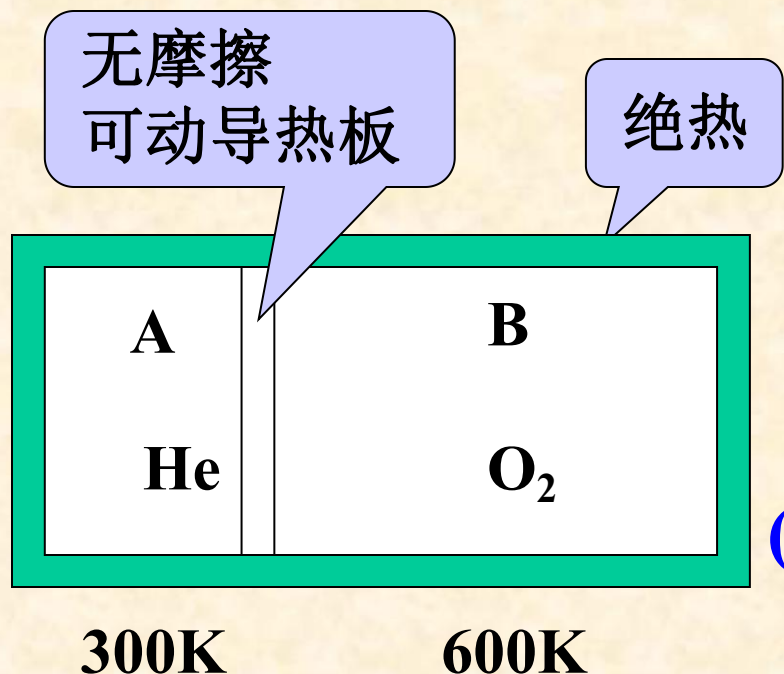
$$\therefore \Delta T = 0$$

由于B压强不变，而且温度也不变，
所以体积也不变，
B室整个向上平移。

第5题. 已知一绝热容器如图, A、B内各有1mol 理想气体 He, O₂; $T_A = 300\text{K}$, $T_B = 600\text{K}$,

$$P_A = P_B = P_0 = 1\text{atm}.$$

求: (1) 整个系统达到平衡时的温度 T , 压强 P
(2) He, O₂各自的熵变.



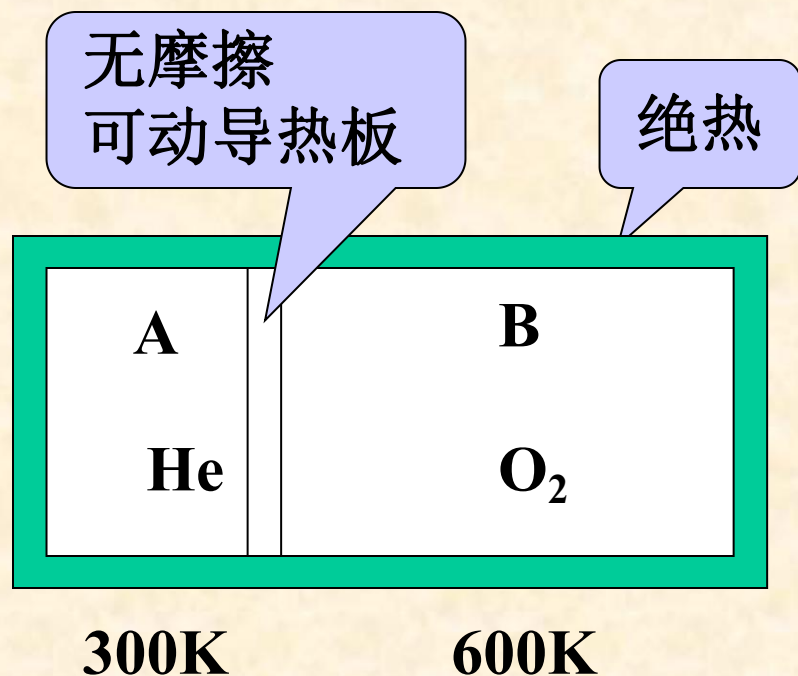
【解】这是有限温差传热, 非准静态过程;

并且A(或B)非等温, 非绝热, 非等容, 非等压.

(1) 求平衡时的温度 T , 压强 P :

温度是 450K吗?

“整体法”：



$$\because Q = 0, A = 0 \therefore \Delta E = 0$$

(热一律 普遍适用)

$$\therefore \Delta E_A + \Delta E_B = 0$$

再利用 理想气体内能公式

$$\frac{3}{2}R(T - T_A) + \frac{5}{2}R(T - T_B) = 0$$

可得 $T = 488 \text{ K}$

利用理想气体状态方程：

初始： $V_A + V_B = \frac{RT_A}{P_A} + \frac{RT_B}{P_B} = R \frac{T_A + T_B}{P_0} = 2V$

A、B最终体积相等，因为压强、温度相等。

最后： 对He 或 O₂

$$\because PV = RT$$

$$\rightarrow P = \frac{RT}{V} = \frac{RT}{R \frac{T_A + T_B}{2P_0}} = \frac{2P_0 T}{T_A + T_B}$$

$$= 1.08 \text{ atm.}$$

(2) 求He、O₂各自的熵变.

$$(\Delta S)_A = (C_{P,m})_A \ln \frac{T}{T_A} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

$$= \frac{3+2}{2} \times 8.31 \times \ln \frac{488}{300} - 8.31 \times \ln \frac{1.08}{1} = 9.45 \text{ J/K}$$

$$\begin{aligned}
 (\Delta S)_B &= (C_{P,m})_B \ln \frac{T}{T_B} - R \ln \frac{P}{P_0} \\
 &= \frac{5+2}{2} \times 8.31 \times \ln \frac{488}{600} - 8.31 \times \ln \frac{1.08}{1} \\
 &= -6.68 \text{ J/K}
 \end{aligned}$$

整个系统的熵变:

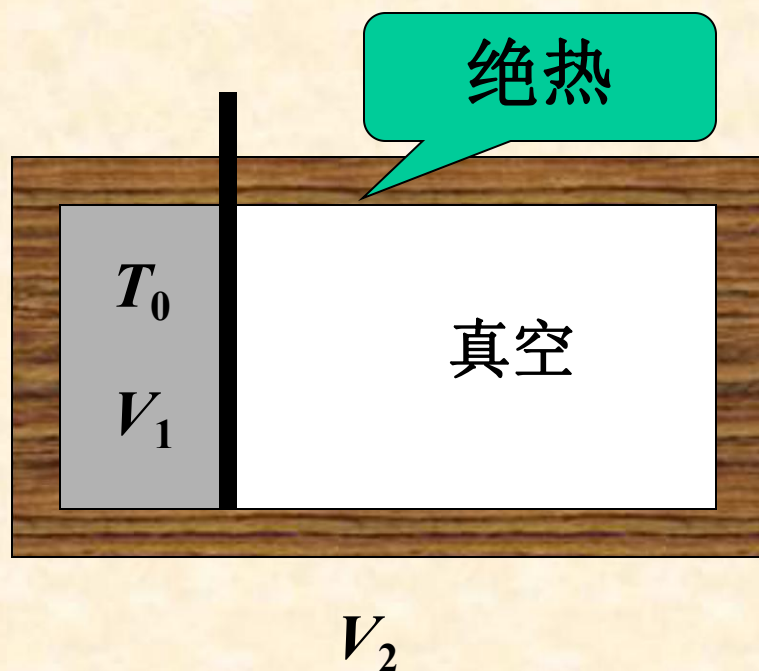
$$\begin{aligned}
 \Delta S &= (\Delta S)_A + (\Delta S)_B \\
 &= 9.45 + (-6.68) = 2.77 \text{ J/K} > 0
 \end{aligned}$$

这是有限温差的传热过程，是不可逆的，当然熵是增加的。

第6题. 已知在一绝热容器中, 有1mol 温度为 T_0 的理想气体, 其 $C_{V,m}$ 已知,

求:(1)体积由 V_1 自由膨胀到 V_2 , 再无限缓慢地压缩回 V_1 的整个过程 的熵变及终温。

(2)体积由 V_1 自由膨胀到 V_2 , 再很快地压缩回 V_1 的整个过程的熵变, 能否求出终温?

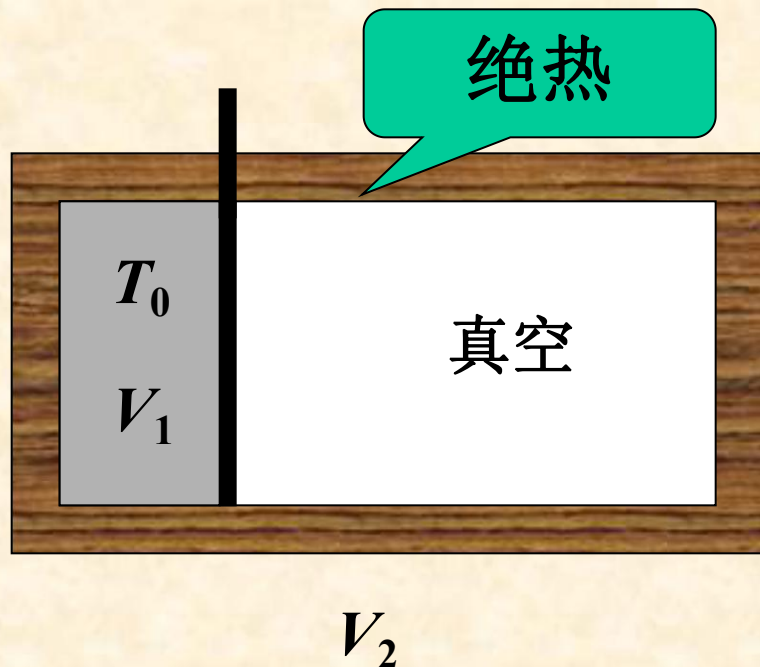


【解】 设气体经绝热自由膨胀 从 $V_1 \rightarrow V_2$, 即从状态1 \rightarrow 状态2

$$\because Q = 0$$

$$A = 0$$

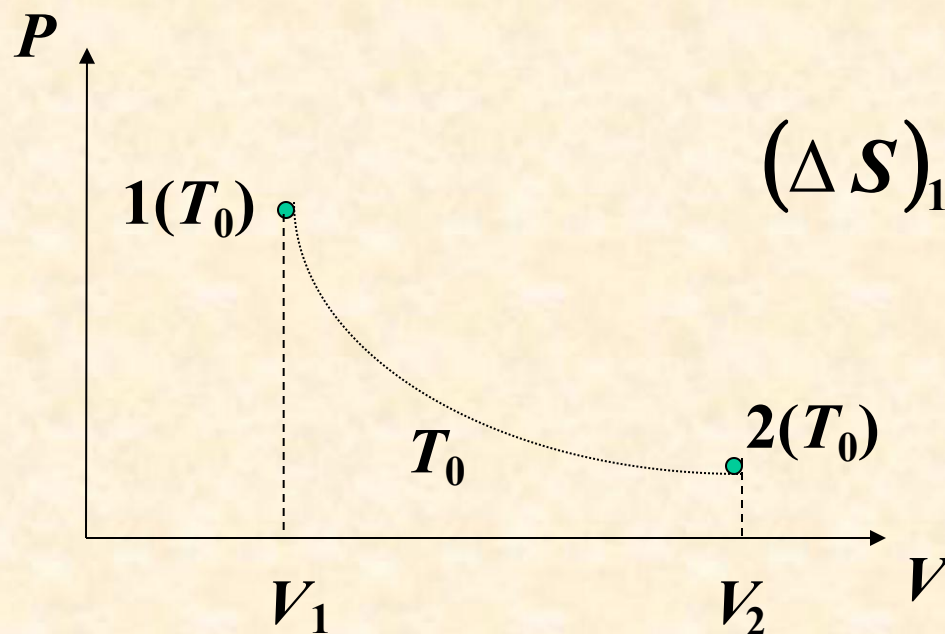
$$\therefore \Delta E = 0 \text{ (热一律)}$$



由于是不可逆过程，
所以可以另设想一个
可逆等温过程来求熵变：

思考：能否设想一个
可逆绝热过程来求熵变？

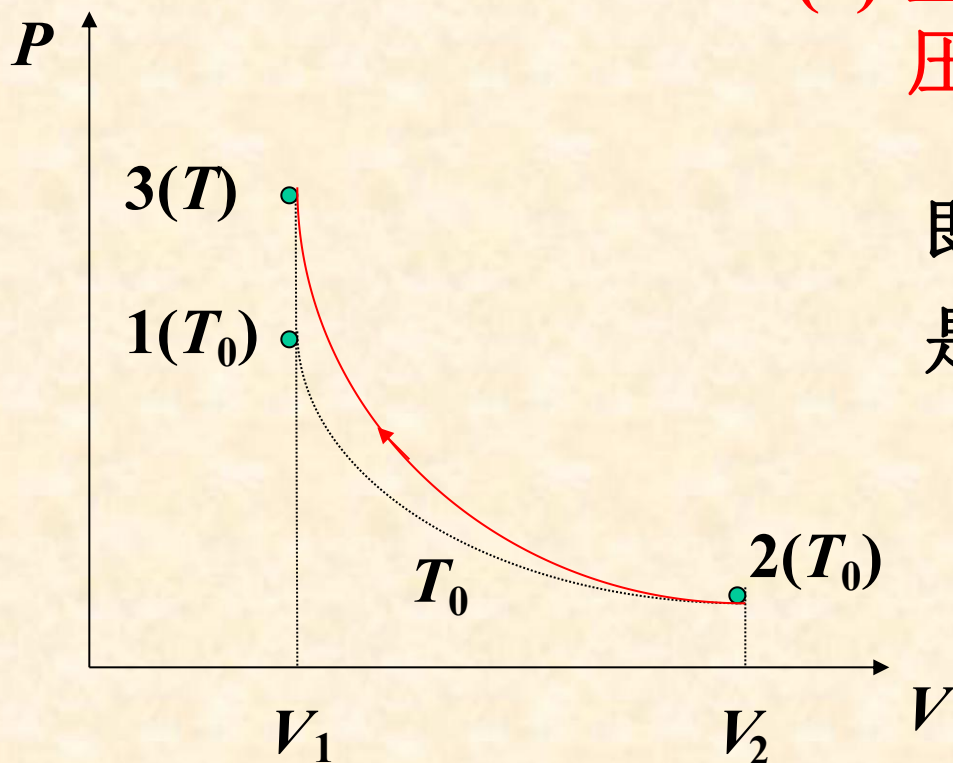
【答】不能。



$$\begin{aligned}
 (\Delta S)_{12} &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P dV}{T} \\
 &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} \frac{dV}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}$$

(1) 当无限缓慢地
压缩回 V_1 时

即 状态 $2 \rightarrow$ 状态 3
是可逆绝热过程
(即等熵过程),



有 $(\Delta S)_{23} = 0$

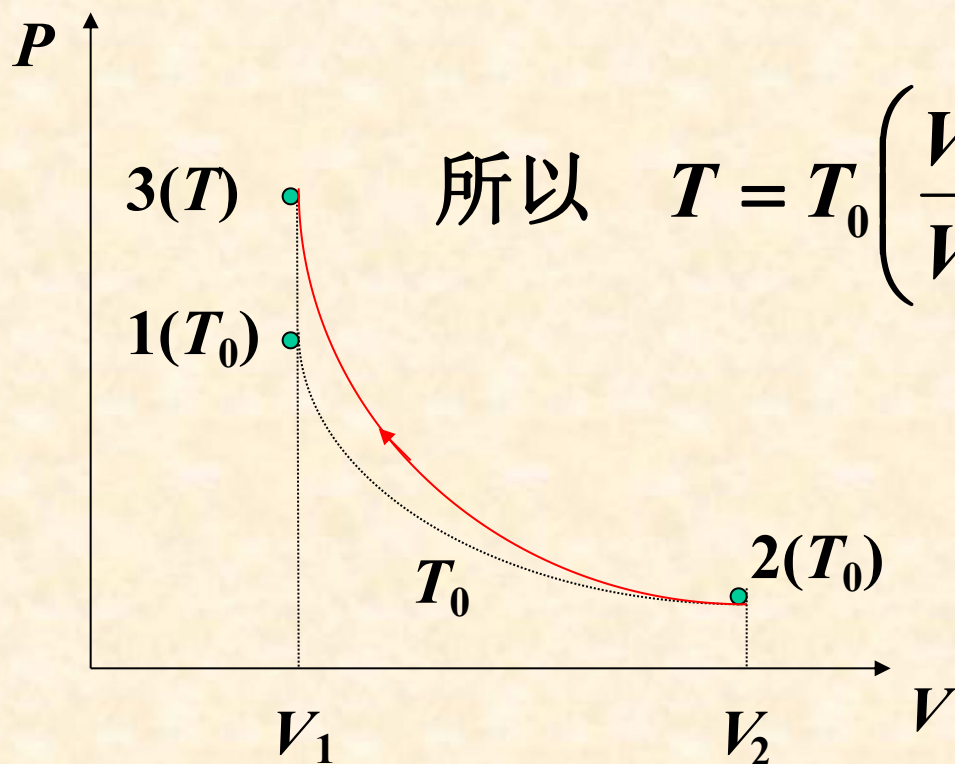
有
$$\Delta S = (\Delta S)_{12} + (\Delta S)_{23} = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

系统的终温：由图线可知肯定是升高了，计算：

方法一. 由准静态的绝热过程方程

$$\text{因为 } TV_1^{\gamma-1} = T_0 V_2^{\gamma-1}$$

$$\text{所以 } T = T_0 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = T_0 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} - 1}$$
$$= T_0 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_{V,m}} > T_0$$



方法二：由理想气体的熵变公式

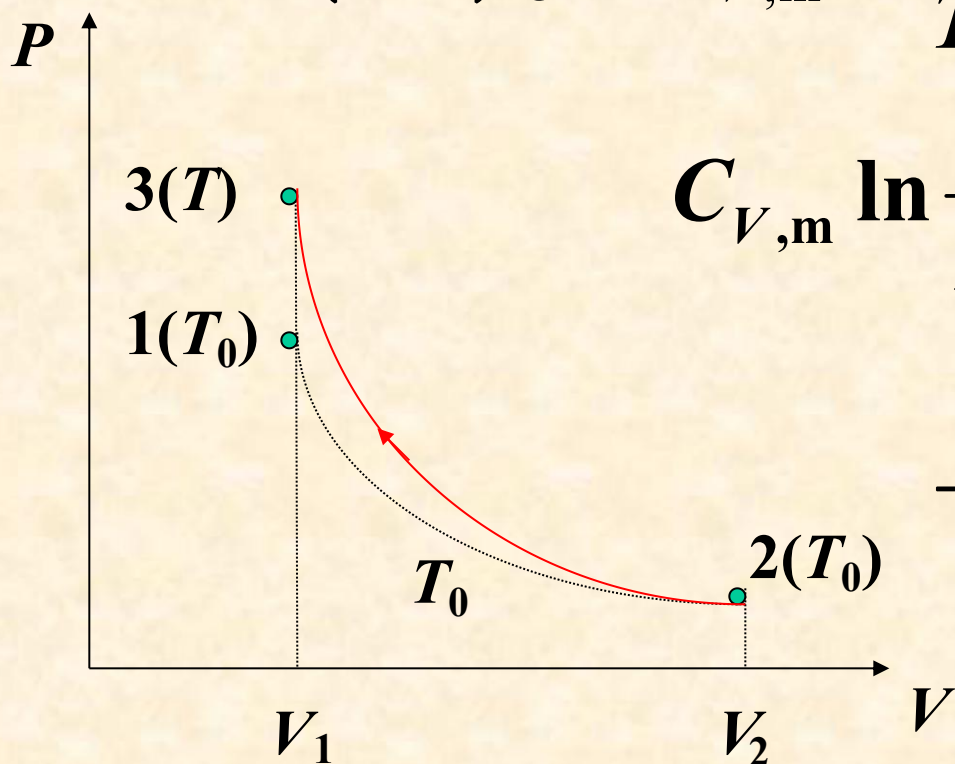
$$\therefore (\Delta S)_{23} = 0 \quad (\text{可逆绝热是等熵过程})$$

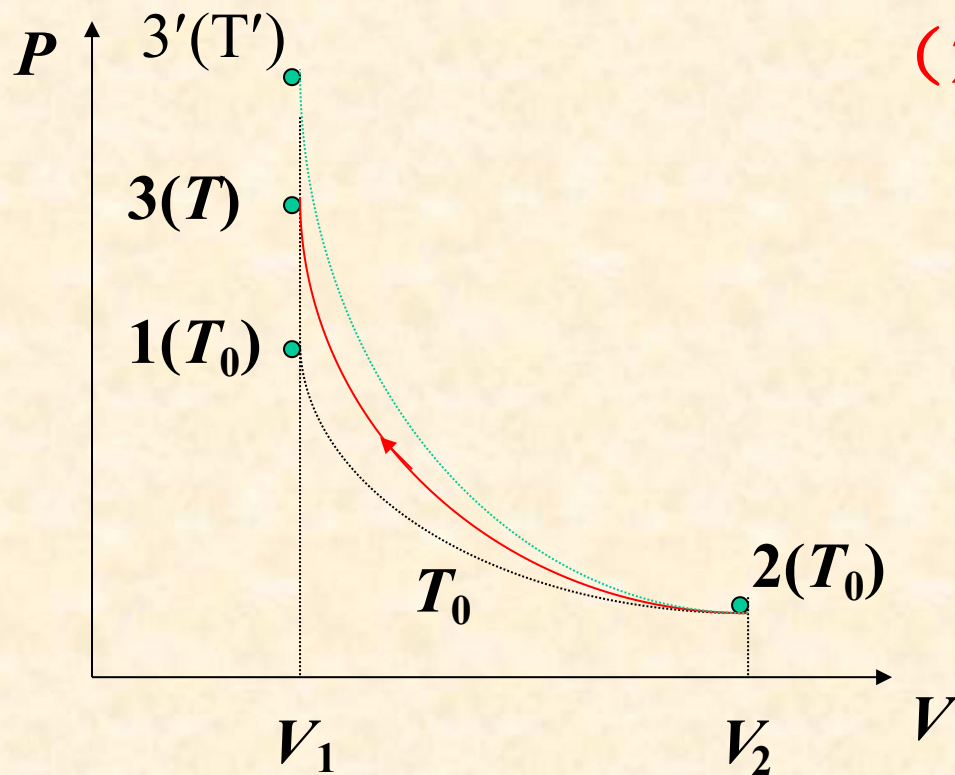
$$\therefore (\Delta S)_{23} = C_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V_1}{V_2} = 0$$

$$C_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\rightarrow T = T_0 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_{V,m}}$$

(结果相同)





(2) 当很快地压缩回 V_1 时

即 状态 $2 \rightarrow$ 状态 $3'$

是不可逆绝热压缩过程,

$$(\Delta S)_{23'} > 0$$

是 $T' > T$ (终温更高)?

还是 $T' < T$ (终温更低)?

看
$$(\Delta S)_{23'} = C_{V,m} \ln \frac{T'}{T_0} + R \ln \frac{V_1}{V_2} ?$$

由前已得到
$$T = T_0 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_{V,m}} \longrightarrow T_0 = T \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_{V,m}}$$

$$T_0 = T \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_{V,m}} \quad \therefore \quad \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_{V,m}} = \frac{T_0}{T}$$

$$\rightarrow \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = \frac{1}{R/C_{V,m}} \ln \frac{T_0}{T} = \frac{C_{V,m}}{R} \ln \frac{T_0}{T}$$

所以 $(\Delta S)_{23'} = C_{V,m} \ln \frac{T'}{T_0} + R \ln \frac{V_1}{V_2} \text{ ?}$

$$= C_{V,m} \ln \frac{T'}{T_0} + C_{V,m} \ln \frac{T_0}{T} = C_{V,m} \ln \frac{T'}{T} > 0$$

$\therefore T' > T$ (终温更高)

$\therefore T' > T$ (终温更高)

$T' = ?$ 取决于压缩的快慢!

整个过程的熵变

$$\begin{aligned}\Delta S &= (\Delta S)_{12} + (\Delta S)_{23'} \\ &= R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_{V,m} \ln \frac{T'}{T}\end{aligned}$$

第二项是比第 (1) 问多出的, 即:

当很快地压缩回 V_1 时, ΔS 更大!

<https://thu.kaoshixing.com/login/account/login/2>