例. 理想气体的体积为$V$，压强为$p$，温度为$T$，一个分子的质量为$m$，$k$ 为玻尔兹曼常量，$R$ 为摩尔气体常量，则该理想气体的分子数为 （ B ）

A. $pV/m$　　B. $pV/kT$　　C. $pV/RT$　　D. $pV/mT$

$$pV = \nu RT = \frac{Nm_{分}}{N_A m_{分}} RT \qquad k = R/N_A$$

例. 三个容器装同种理想气体，分子数密度相同，方均根速率比为1:2:4，则压强比为

A. 1:2:4　　B. 4:2:1　　C. 1:4:16　　D. 1:4:8

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3p}{mn}} \qquad p = nkT$$

（C）

例. $A$、$B$、$C$ 三个容器中皆装有理想气体，它们的分子数密度之比为$n_A$：$n_B$：$n_C$ = 4：2：1，而分子的平均平动动能之比为 $\bar{\varepsilon}_A$：$\bar{\varepsilon}_B$：$\bar{\varepsilon}_C$ =1：2：4，则它们的压强之比 $p_A$：$p_B$：$p_c$ = ____________。

$$p=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_t \qquad p_A:p_B:p_c=1:1:1$$

例、一定量的理想气体贮于某一容器中，温度为$T$，气体分子的质量为$m$，根据理想气体分子模型和统计假设，分子速度在 $x$ 方向的分量的下列平均值为：

$\overline{v_x}$ = ___0___，$\overline{v_x^2}$ = ___$\frac{kT}{m}$___

$$\overline{v_x^2}=\frac{1}{3}\overline{v^2}=\frac{1}{3}\frac{3kT}{m}$$

例、在容积为$V$的容器内，同时盛有质量为$M_1$和质量为$M_2$的两种单原子分子的理想气体，已知此混合气体处于平衡状态时它们的内能相等，且均为$E$，则混合气体压强 $p=$ $\underline{p_1+p_2=\dfrac{4E}{3V}}$；两种分子的平均速率之比$\bar{v}_1/\bar{v}_2=$ $\underline{\sqrt{\dfrac{M_2}{M_1}}}$．

$$E=\frac{i}{2}\nu RT=\frac{3}{2}p_1V=\frac{3}{2}p_2V \qquad p_1=p_2=\frac{2E}{3V}$$

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\mathrm{mol}}}} \qquad \bar{v}_1/\bar{v}_2=\sqrt{\frac{M_{\mathrm{mol2}}}{M_{\mathrm{mol1}}}}=\sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

内能相等 $\nu_1=\nu_2$ $\dfrac{M_1}{M_{\mathrm{mol1}}}=\dfrac{M_2}{M_{\mathrm{mol2}}}$ 或 $pV=\dfrac{M}{M_{\mathrm{mol}}}RT$

例. 2g 氢气与 2g 氦气分别装在两个容积相同的封闭容器内，温度也相同。(氢气视为刚性双原子分子)。

求：(1) 氢分子与氦分子的平均平动动能之比；

(2) 氢气与氦气压强之比；(3) 氢气与氦气内能之比。

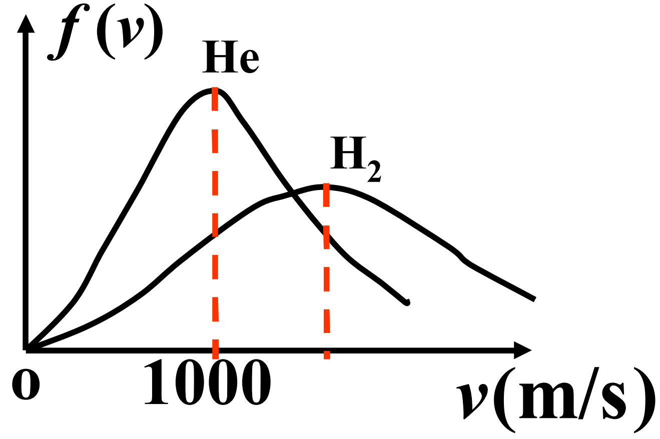
解：(1) $\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2}kT$ $\qquad \bar{\varepsilon}_{t\mathrm{H}_2} / \bar{\varepsilon}_{t\mathrm{He}} = 1$

(2) $p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_t$ $\qquad n_{\mathrm{H}_2} / n_{\mathrm{He}} = \frac{\nu_{\mathrm{H}_2} N_0}{V} \Big/ \frac{\nu_{\mathrm{He}} N_0}{V} = 2$

$$\nu_{\mathrm{H}_2} / \nu_{\mathrm{He}} = \frac{2\mathrm{g}}{2\mathrm{g/mol}} \Big/ \frac{2\mathrm{g}}{4\mathrm{g/mol}} = 2 \qquad p_{\mathrm{H}_2} / p_{\mathrm{He}} = 2$$

(3) $E = \frac{i}{2}\nu RT$ $\qquad E_{\mathrm{H}_2} / E_{\mathrm{He}} = \frac{i_{\mathrm{H}_2}\nu_{\mathrm{H}_2}}{i_{\mathrm{He}}\nu_{\mathrm{He}}} = \frac{5}{3} \times 2 = \frac{10}{3}$

例、图为$H_2$和He在同一温度下的麦克斯韦速率分布曲线，氦分子的最概然速率______， 氢分子的最概然速率______。




解：$v_p = \sqrt{\dfrac{2RT}{M_{\text{mol}}}}$

He $\quad M_{\text{He,mol}} = 4, \quad v_p = 1000[\text{m/s}]$

$H_2 \quad M_{H_2\text{,mol}} = 2, \quad v_p = ?$ $\qquad \bar{v} \quad ?$ $\qquad \bar{v} = \sqrt{\dfrac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}}$

$$H_2 \quad v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M_{H_2\text{,mol}}}} = \sqrt{\frac{2\times 2RT}{M_{\text{He,mol}}}} = \sqrt{2}\times 1000\,[\text{m/s}]$$

例. 在一密闭容器中, 储有A, B, C 三种理想气体, 处于平衡状态, A 种气体的分子数密度为$n_1$, 它产生的压强为$p_1$ B种气体的分子数密度为 $2n_1$ , C种气体的分子数密度为$3n_1$ , 则混合气体的压强为

**(D)**

(A) $3p_1$ (B) $4p_1$ (C) $5p_1$ (D) $6p_1$

例. 体积为$V$、压强为 $p$ 的气体分子的平动动能的总和为

$$N\overline{\varepsilon}_t = N\frac{3}{2}kT = \nu\frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}pV \qquad k = R/N_A$$

例、

用总分子数 $N$、气体分子速率 $v$ 和速率分布函数 $f(v)$

表示下列各量：

(1) 速率大于 $v_0$ 的分子数 $=\int_{v_0}^{\infty} N f(v)\mathrm{d}v$

(2) 速率大于 $v_0$ 的那些分子的平均速率 $=\int_{v_0}^{\infty} vf(v)\mathrm{d}v \Big/ \int_{v_0}^{\infty} f(v)\mathrm{d}v$

(3)多次观察某一个分子的 速率，发现其速率大于 $v_0$

的概率 $=$ $$\int_{v_0}^{\infty}\frac{\mathrm{d}N}{N}=\int_{v_0}^{\infty} f(v)\mathrm{d}v$$

例. 已知$f(v)$为麦克斯韦速率分布函 数，$v_p$为分子的最概然速率，$\int_0^{v_p} f(v)\mathrm{d}v$ 表示________

$0-v_p$速率区间内分子数占总 分子数的百分比

$$f(v)=\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v} \qquad \int_0^{v_p} f(v)\mathrm{d}v=\int_0^{v_p}\frac{\mathrm{d}N}{N}$$

---

例. 设某种气体的分子速率分布函数为$f$（$v$），则速率在 $v_1 \sim v_2$ 区间内的分子的平均速率为

（A）$\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv \Big/ \int_0^{\infty} f(v)dv$　（B）$\int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv$　（D）

（C）$v\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$　（D）$\int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv \Big/ \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$

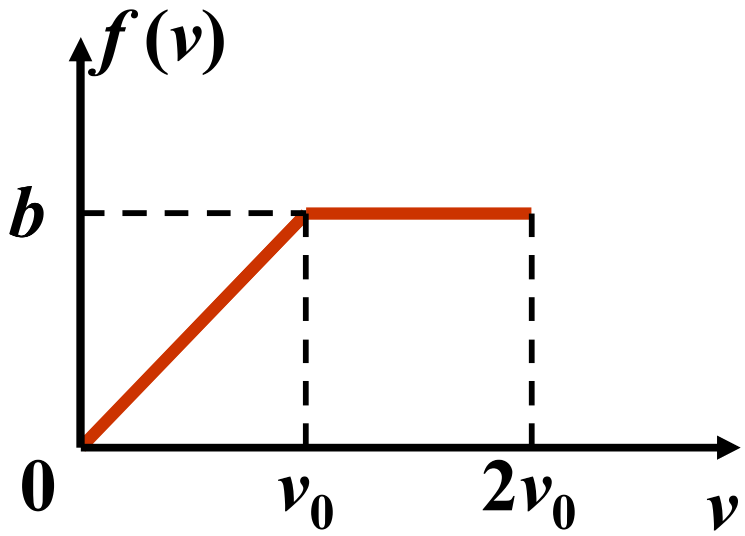
例. 有$N$个假想的气体分子, 其速率分布如图所示,

$v > 2v_0$ 的分子数为零。$N$，$v_0$ 已知。

求：1. $b = ?$

2. 速率在$v_0$--$2v_0$之间的分子数 = ?

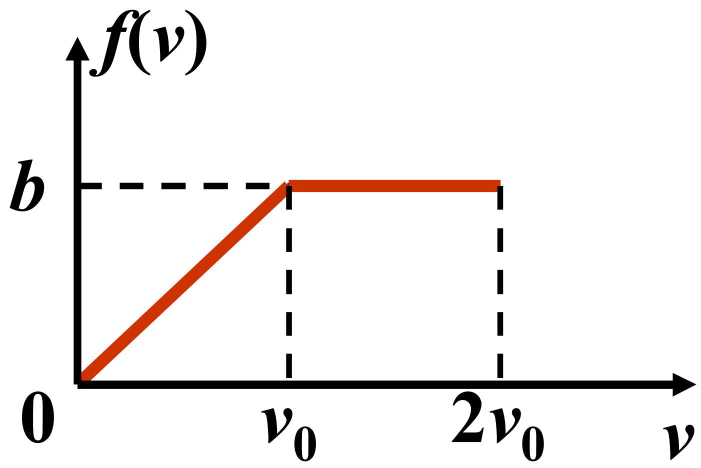
3. 分子的平均速率=?




**解： 写出 $f(v)$ 函数形式**

$$
\begin{cases}
0 \le v < v_0, & f_1(v) = \dfrac{b}{v_0} v \\
v_0 \le v \le 2v_0, & f_2(v) = b \\
2v_0 < v < \infty, & f_3(v) = 0
\end{cases}
$$

(1) 求 $b=?$



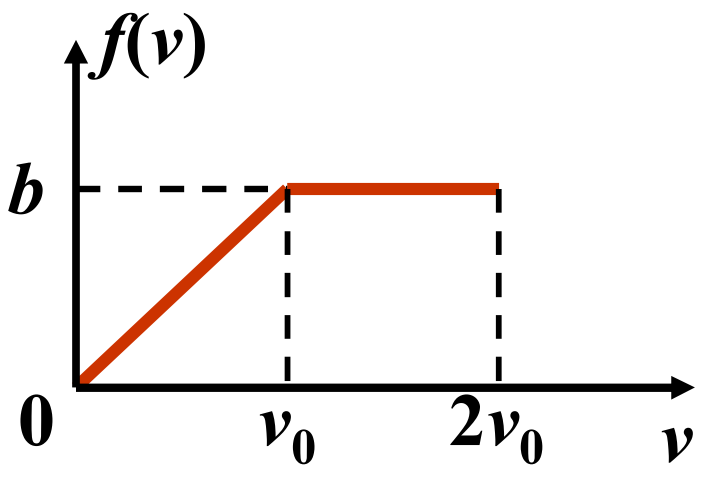

归一化 $$\int_0^{\infty} f(v)\cdot \mathrm{d}v = 1$$

$$\int_0^{v_0} f_1(v)\cdot dv + \int_{v_0}^{2v_0} f_2(v)\cdot dv + \int_{2v_0}^{\infty} f_3(v)\cdot dv = 1$$

$$\int_0^{v_0} \frac{b}{v_0} v\cdot dv + \int_{v_0}^{2v_0} b\cdot dv + 0 = 1 \qquad b = \frac{2}{3v_0}$$

或由图可有面积 $S$ $$S = \frac{1}{2} b v_0 + b v_0 = 1$$

(2) 求$v_0$ -- $2v_0$间的分子数:




$$N_1 = \int_{v_0}^{2v_0} dN = \int_{v_0}^{2v_0} Nf_2(v)\cdot \mathrm{d}v$$

$$= \mathrm{N}\cdot\int_{v_0}^{2v_0} b\mathrm{d}v$$

$$= Nbv_0 = N\cdot\frac{2}{3}\cdot\frac{v_0}{v_0} = \frac{2}{3}N$$

(3) 求平均速率:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty}\frac{v\,\mathrm{d}N}{N} = \int_0^{\infty} v\cdot f(v)\cdot\mathrm{d}v$$

$$\bar{v} = \int_0^{v_0} v\cdot f_1(v)\cdot\mathrm{d}v + \int_{v_0}^{2v_0} v\cdot f_2(v)\cdot\mathrm{d}v + 0$$

$$= \int_0^{v_0} v\frac{bv}{v_0}\cdot\mathrm{d}v + \int_{v_0}^{2v_0} v\cdot b\cdot\mathrm{d}v \quad = \frac{11}{9}v_0$$

例、某种气体（视为理想气体）在标准状态下的密度为$\rho = 0.0894\ \mathrm{kg/m^3}$ ，则该气体的 $C_p$ 、$C_V$ = ?

$$P_0V_0 = \frac{M}{M_{mol}}RT_0 \qquad M_{mol} = \frac{M}{P_0V_0}RT_0 = \frac{\rho RT_0}{P_0}$$

$$M_{mol} = \frac{0.0894\times 8.31\times 273}{1.013\times 10^5} = 0.002\mathrm{kg/mol} = 2\ \mathrm{g/mol}$$

$H_2$ 双原子

$$C_V = \frac{i}{2}R = \frac{5}{2}R \qquad C_P = \frac{i+2}{2}R = \frac{7}{2}R$$

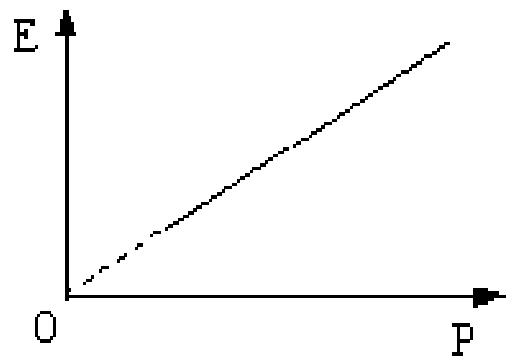
例：刚性双原子分子的理想气体在等压下膨胀所做的功为$W$，则传递给气体的热量为______？

$$W = p\Delta V = \nu R\,\Delta T \qquad Q = \nu\,C_P\Delta T = 7/2\,\nu\,R\,\Delta T = 7/2\,W$$

例．若在某个过程中，一定量的理想气体的内能$E$随压强$p$的变化关系为一直线（其延长线过$E$－$p$图的原点），则该过程为 （ C ）

（A）等温过程．（B）等压过程．

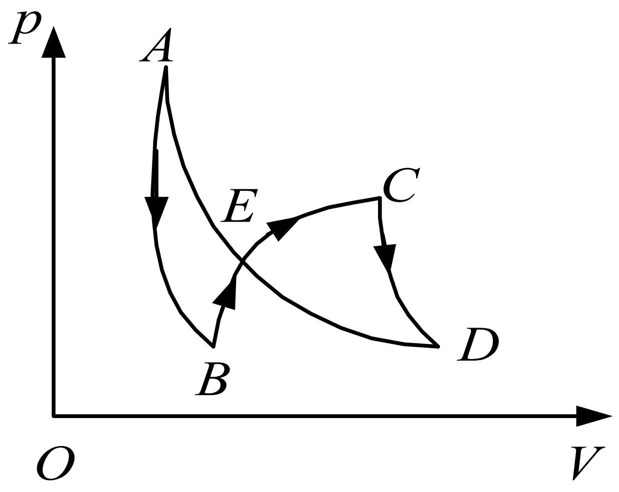
（C）等容过程．（D）绝热过程．

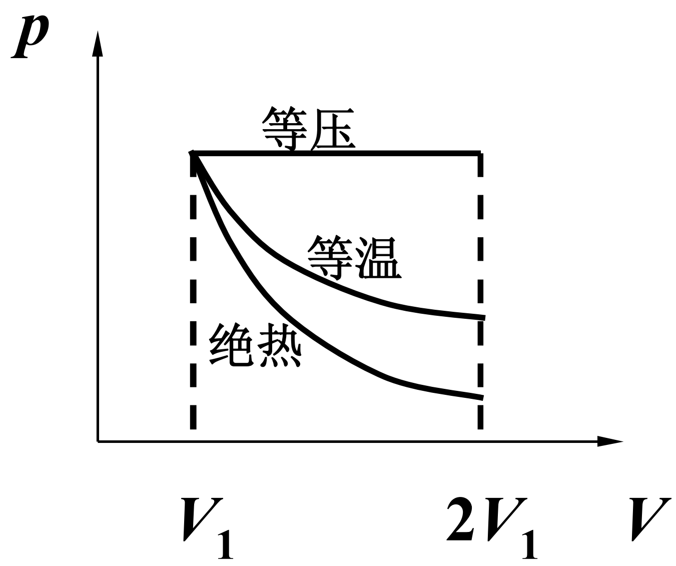



$$E = \frac{i}{2}\nu RT = \frac{i}{2}pV$$

例，$AB$、$CD$是绝热过程，$DEA$是等温过程，$BEC$是任意过程，组成一循环过程，若图中$ECD$所包围的面积为70J，$EAB$所包围的面积为30J, $DEA$过程中系统放热100 J，则（1）整个循环过程（$ABCDEA$ ）系统对外作功为 <u>40 J</u> ；（2）$BEC$过程中系统从外界吸热为<u>140 J</u>。

$$Q_{BEC} - |Q_{DEA}| = A_{净}$$




例、一定量理想气体，从同一状态开始使其体积由$V_1$膨胀到$2V_1$，分别经历以下三种过程：等压过程、等温过程、绝热过程。其中<u>等压</u>过程气体内能增加最多，<u>等压</u>过程气体对外做功最多。

例、一定量某理想气体所经历的循环过程是：从初态（$V_0, T_0$）开始，先经绝热膨胀使其体积增大1倍，再经等体升温回复到初态温度$T_0$，最后经等温过程使其体积回复为$V_0$，则气体在此循环过程中（ **B** ）

（A）对外作的净功为正值；（B）对外作的净功为负值；

（C）内能增加了；（D）从外界净吸的热量为正值；

---

例、用以下方法

（1）使高温热源的温度$T_1$升高$\Delta T$；（2）使低温热源的温度$T_2$降低同样的值$\Delta T$，分别使卡诺循环的效率升高$\Delta\eta_1$和$\Delta\eta_2$，两者相比，（ **B** ）

（A）$\Delta\eta_1 > \Delta\eta_2$；（B）$\Delta\eta_1 < \Delta\eta_2$；

（C）$\Delta\eta_1 = \Delta\eta_2$；（D）无法确定哪个较大；

例. 热力学第二定律的开尔文表述和克劳修斯表述是等价的，表明在自然界中与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的，开尔文表述指出了__功变热____ 是不可逆的，克劳修斯表述指出了__热传导____ 的过程是不可逆的。

例、设高温热源的热力学温度是低温热源的热力学温度的 $n$ 倍，则理想气体在一次卡诺循环中，传给低温热源的热量是从高温热源吸取的热量的__$1/n$____倍。

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

例. 熵是 ________ 的定量量度。若一定量的理想气体经历一个等温膨胀过程，它的熵将 __增加____ 。（增加，减少，不变）

大量分子热运动无序性(或热力学系统的无序性)

例、系统由b→c→a的准静态过程中：

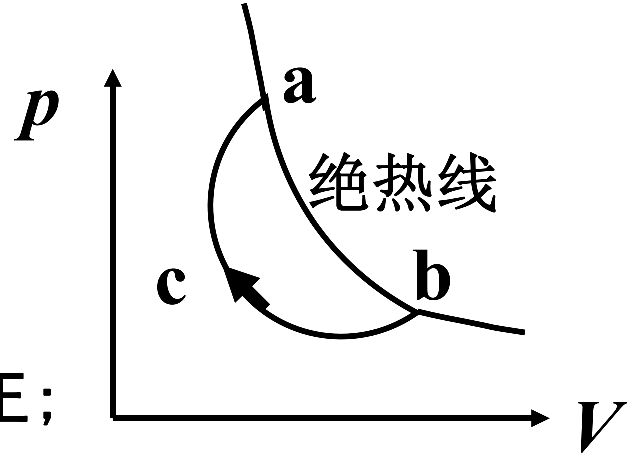
(A) 只吸热，不放热；

(B) 只放热，不吸热；

(C) 有的阶段吸热，有的阶段放热，净吸热为正；

(D) 有的阶段吸热，有的阶段放热，净吸热为负；

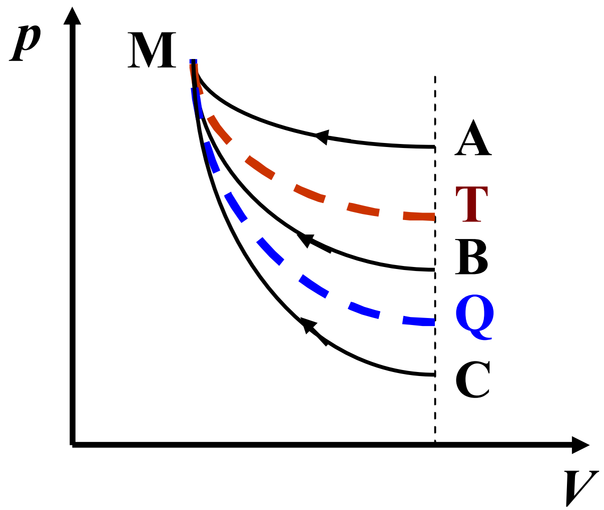
( C )




例、图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：

(1) 温度升高的是 BM，CM 过程；

(2) 气体吸热的是 CM 过程。




(1) 利用等温线比较 (2) 利用绝热线结合热二律来判断

例. 已知：绝热容器被分为两部分，分别充有1 mol的氦气（He）和氮气（$N_2$），视气体为刚性分子理想气体。若活塞可导热、可滑动，摩擦忽略不计。

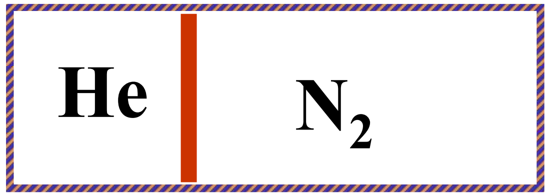
初始态：氦的压强 $P_{He}=2$ 大气压，$T_{He}=400K$，

氮的压强 $P_{N2}=1$ 大气压，$T_{N2}=300K$。

求：达到平衡时，两部分的状态参量及氮气的熵变。

思路

1. 总系统是绝热的；$Q=Q_{He}+Q_{N_2}=0$




初态

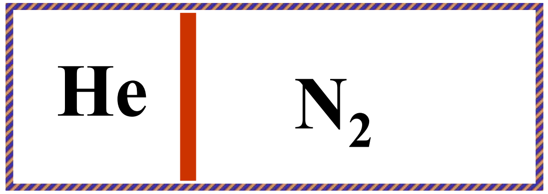
2. 两系统最后 $T$、$P$、$V$ 相同；

应用热一律和状态方程求解


终态

$$Q=\Delta E+A \qquad PV=\frac{m}{M_{mol}}RT$$

解： 对氦气（He）、氮气（$N_2$）




初态

热一律：

$$Q_{He} = \left(E'_{He} - E_{He}\right) + A_{He}$$

$$Q_{N_2} = \left(E'_{N_2} - E_{N_2}\right) + A_{N_2} \qquad (A_{N_2} = -A_{He})$$

总系统绝热，有 $Q = Q_{\mathrm{He}} + Q_{\mathrm{N2}} = 0$

$$\left(E'_{He} - E_{He}\right) + \left(E'_{N_2} - E_{N_2}\right) = 0$$

$$C_{V_{He}}\left(T'_{He} - T_{He}\right) + C_{V_{N_2}}\left(T'_{N_2} - T_{N_2}\right) = 0$$

$\because C_{V_{He}} = \dfrac{3}{2}R;\quad C_{V_{N_2}} = \dfrac{5}{2}R$ 终态时 $T'_{He} = T'_{N_2} = T'$

$$\frac{3}{2}R\left(T' - T_{He}\right) + \frac{5}{2}R\left(T' - T_{N_2}\right) = 0 \quad \therefore T' = 337.5\mathrm{K}$$

## 求终态时压强 $P'$　利用体积关系

$$V_{He}+V_{N_2}=V'_{He}+V'_{N_2}$$


$$\frac{RT_{He}}{p_{He}}+\frac{RT_{N_2}}{p_{N_2}}=\frac{RT'}{p'}+\frac{RT'}{p'}$$

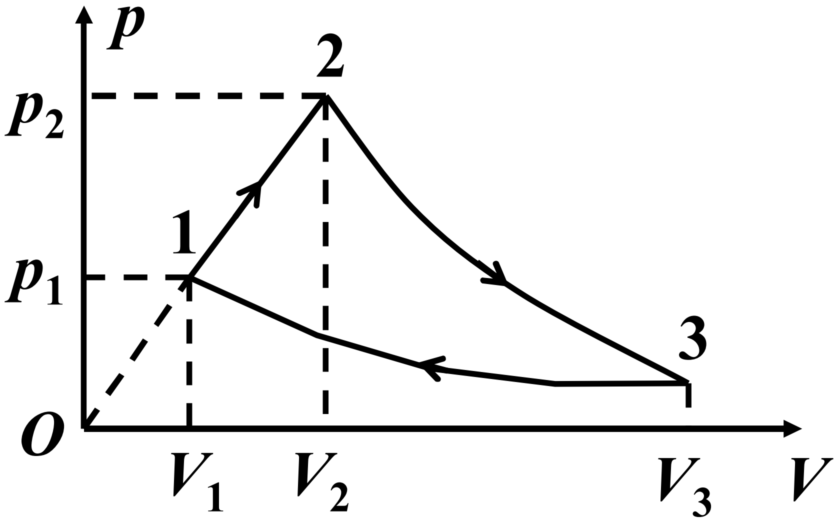
$$\therefore p'=\frac{2T'}{\dfrac{T_{He}}{p_{He}}+\dfrac{T_{N2}}{p_{N_2}}}=1.35 \text{ 大气压} \qquad V'_{He}=V'_{N_2}=\frac{V}{2}$$

## 由理想气体克劳修斯熵变公式计算氮气的熵变

$$\Delta S=\nu C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}+\nu R\ln\frac{V_2}{V_1}=\nu C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}+\nu R\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S_{\text{氮气}}=\frac{7}{2}\times 8.31\times\ln\frac{337.5}{300}+8.31\times\ln\frac{1}{1.35}=0.93\ \mathrm{J/K}$$

例．1mol 双原子分子理想气体作如图的可逆循环过程，其中1-2为直线，2-3为绝热线，3-1为等温线。已知 $T_2 = 2T_1$，$V_3 = 8V_1$。试求：(1) 各过程的功，内能增量和传递的热量（用$T_1$和已知常数表示）；(2) 此循环的效率 $\eta$




解：(1) 1—2 任意过程

$$\Delta E_1 = C_V(T_2 - T_1)$$

$$= C_V(2T_1 - T_1) = \frac{5}{2}RT_1$$

$$A_1 = \frac{1}{2}(p_1 + p_2)(V_2 - V_1)$$

$$= \frac{1}{2}(p_1V_2 + p_2V_2 - p_1V_1 - p_2V_1)$$

1-2直线： $\dfrac{p_1}{V_1} = \dfrac{p_2}{V_2}$

$$= \frac{1}{2}RT_2 - \frac{1}{2}RT_1 = \frac{1}{2}RT_1$$

$$Q_1 = \Delta E_1 + A_1 = 3RT_1$$

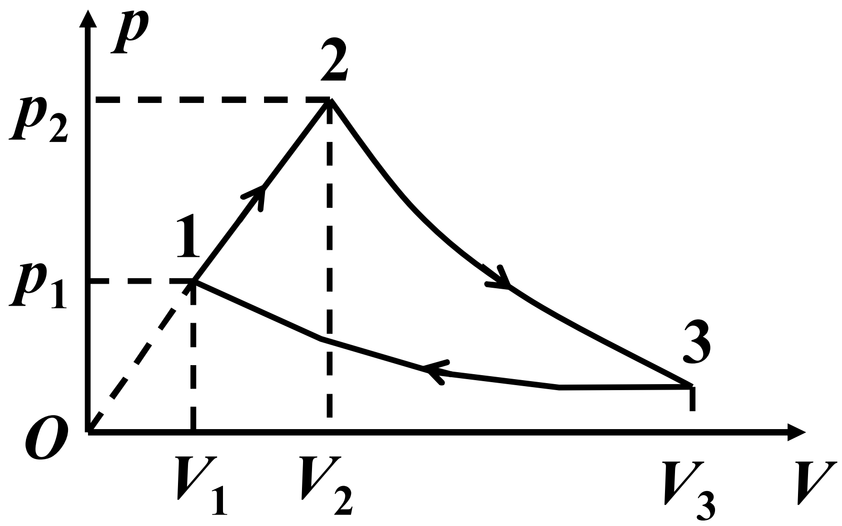
$$Q = \Delta E + A$$

**2-3 绝热膨胀过程** $Q_2 = 0$

$$\Delta E_2 = C_V(T_3 - T_2)$$

$$= C_V(T_1 - T_2) = -\frac{5}{2}RT_1$$

$$A_2 = -\Delta E_2 = \frac{5}{2}RT_1$$




**3-1 等温压缩过程** $\Delta E_3 = 0$

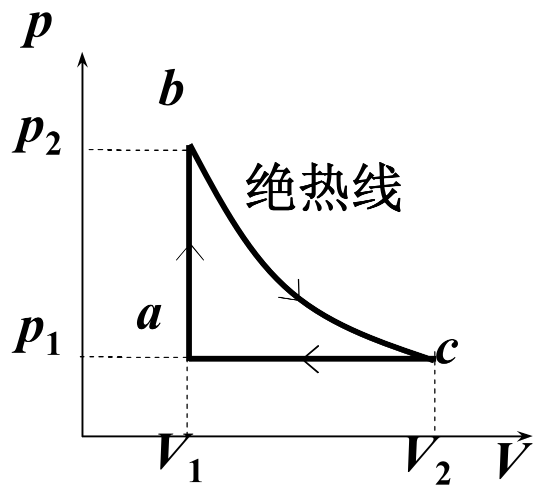
$$A_3 = RT_1\ln(V_1/V_3) = -RT_1\ln 8 = -2.08RT_1$$

$$Q_3 = A_3 = -2.08RT_1$$

**(2)** $\eta = 1 - |Q_3|/Q_1 = 1 - 2.08RT_1/(3RT_1) = 30.7\%$

例、一以理想气体为工质的热机，其循环过程如图所示，

试证明此热机的效率为 $\eta = 1 - \gamma \dfrac{V_2/V_1 - 1}{p_2/p_1 - 1}$




证明： $Q_{ab} = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_b - T_a) > 0$

$Q_{ca} = \nu C_{p,\mathrm{m}}(T_a - T_c) < 0$

$$\eta = 1 - \frac{Q_{放}}{Q_{吸}} = 1 - \frac{|Q_{ca}|}{|Q_{ab}|} = 1 - \frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}} \cdot \frac{T_c - T_a}{T_b - T_a} = 1 - \gamma \cdot \frac{T_a\left(\dfrac{T_c}{T_a} - 1\right)}{T_a\left(\dfrac{T_b}{T_a} - 1\right)}$$

对等压过程*ca*，有 $\dfrac{T_c}{T_a} = \dfrac{V_2}{V_1}$

对等容过程*ab*，有 $\dfrac{T_b}{T_a} = \dfrac{p_2}{p_1}$

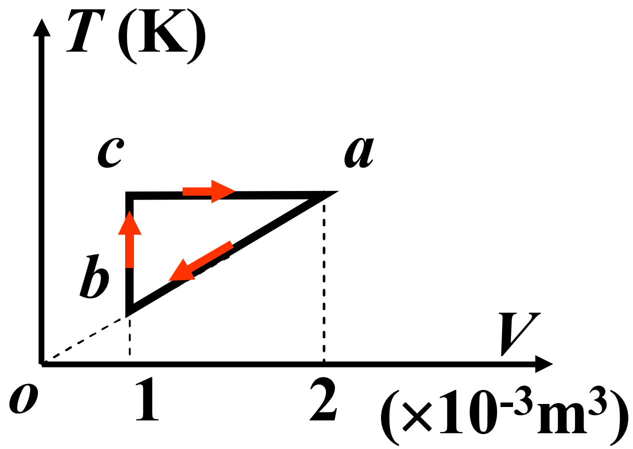
$$\eta = 1 - \gamma \frac{V_2/V_1 - 1}{p_2/p_1 - 1}$$

例. 1mol单原子分子理想气体的循环过程如*T*-*V* 图，其中c点的温度为 $T_c = 600\text{K}$，求：

(1) *ab*,*bc*,*ca* 各个过程系统吸收的热量；

(2) 经一循环系统所作的净功；

(3) 循环的效率。




解：*bc* 等容，*ca* 等温　*ab*等压

*ab*过程 $T_b = \dfrac{V_b}{V_a} T_a = 300[\text{K}]$

$$Q_{ab} = C_{P,\text{mol}}(T_b - T_a) = (\frac{i}{2}+1)R(T_b - T_a) = -6232.5[\text{J}]$$

$$Q_{bc} = C_{V,\text{mol}}(T_c - T_b) = \frac{i}{2}R(T_c - T_b) = 3739.5[\text{J}]$$

$$Q_{ca} = RT_c \ln\frac{V_a}{V_c} = 3456\,[\text{J}]$$

$$\eta = \frac{A}{Q_{bc}+Q_{ca}} = 13.4\%$$

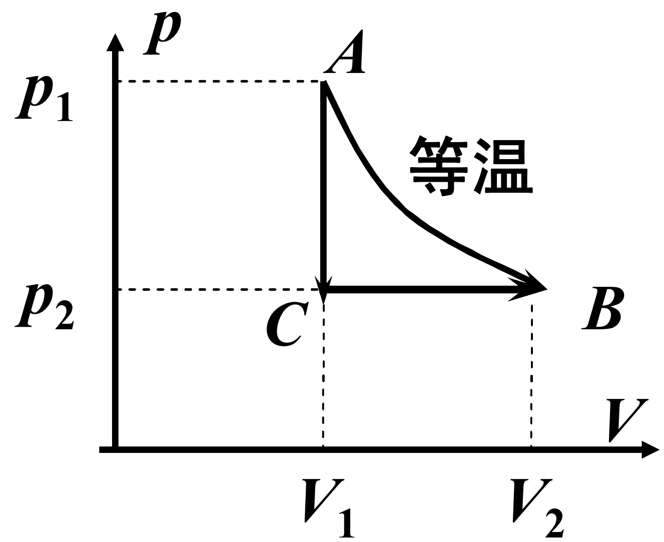
$$A = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{ca} = 963\,[\text{J}]$$

例、一定量的理想气体在标准状态下体积为 $1.0\times10^{-2}\ \mathrm{m}^3$,
求下列过程中气体吸收的热量：

（1）等温膨胀到体积为 $2.0\times10^{-2}\ \mathrm{m}^3$

（2）先等容冷却，再等压膨胀到（1）中所到达的终态。

$1\mathrm{atm} = 1.013\times10^5\,\mathrm{pa}$，设气体的 $C_{v,m} = 5R/2$




解：（1） $\Delta E = 0$

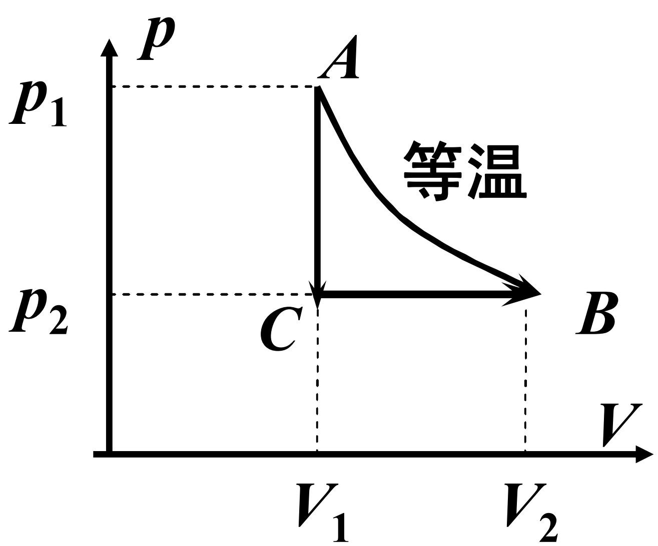
$$Q = \nu RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = p_1V_1\ln 2 = 7.02\times10^2\,J$$

（2）ACB过程中 $\Delta E_{ACB} = 0$

$$Q_{ACB} = A_{ACB} = A_{CB}$$

$$A_{CB} = p_2\left(V_2 - V_1\right) = \frac{p_1V_1}{V_2}\left(V_2 - V_1\right) \approx 5.07\times10^2\,J$$

## （2）也可根据 $C_V$ 和 $C_p$ 求 $Q$




$$Q = \nu C_V (T_C - T_1) + \nu C_p (T_1 - T_C)$$

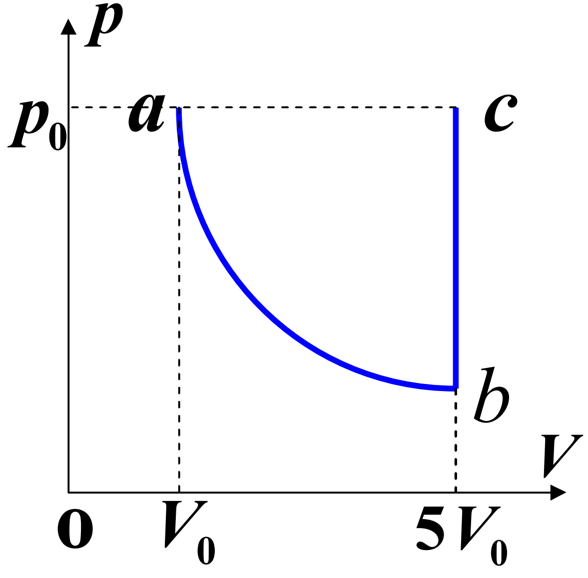
$CB$ 等压过程，由状态方程 求 $T_C$

$$T_c = \frac{V_c}{V_B} T_B \qquad T_c = \frac{T_1}{2}$$

$$\nu = \frac{p_1 V_1}{R T_1}$$

例. 3mol理想气体, $T_0$=273K 等温膨胀到原来体积的五倍, 再等容加热使其末态压强正好等于初态压强, 整个过程气体吸热$8\times10^4$J; 试画$P$-$V$图, 求: 比热容比

解: 设 $a$态$:(P_0,V_0,T_0)$ $c$态$:(P_0,5V_0,T)$




对$a$、$c$态 $\because \dfrac{P_0V_0}{T_0}=\dfrac{P_0 5V_0}{T}$ $\quad\therefore T=5T_0$

等温: $$Q_T=\nu RT_0\ln\frac{5V_0}{V_0}=1.09\times10^4[\text{J}]$$

等容: $$Q_V=\nu C_{V,\ \text{m}}(T-T_0)=12C_{V,\text{m}}T_0$$

$$Q_V=Q-Q_T=12C_{V,\text{mol}}T_0$$

$$C_{V,\text{m}}=\frac{Q-Q_T}{12T_0}=\frac{(8-1.09)\times10^4}{12\times273}$$

$$=21.1\ \ [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$$

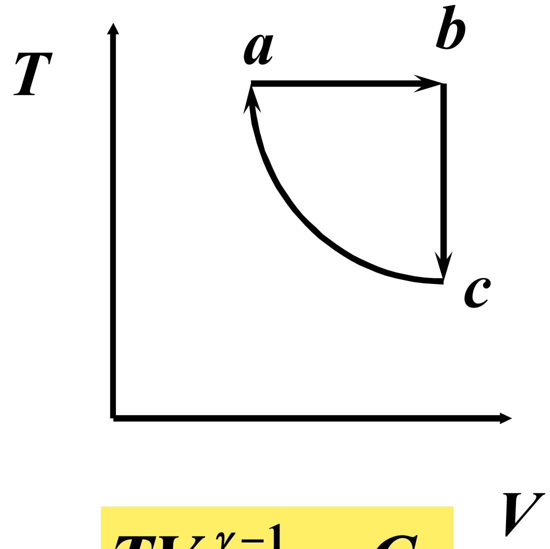
$$\gamma=\frac{(C_{V,\text{m}}+R)}{C_{V,\text{m}}}$$

$$=1.39$$

例：有ν mol理想气体，*ca*为绝热过程

$a\,(T_1\;\; V_1)$， $b(\,V_2\,)$

求：$T_c$，$\eta$




解：求 $T_c$ $bc$ 等容过程 $V_c = V_2$

$TV^{\gamma-1} = C_2$

$ca$ 绝热过程 $T_c = T_a(\frac{V_a}{V_c})^{\gamma-1} = T_1(\frac{V_1}{V_2})^{\gamma-1}$

$ab$ 等温吸热 $Q_1 = \nu R T_a \ln\frac{V_b}{V_a} = \nu R T_1 \ln\frac{V_2}{V_1} > 0$

$bc$ 等容放热 $Q_2 = \nu C_V(T_c - T_b) = \nu C_V(T_c - T_1) < 0$

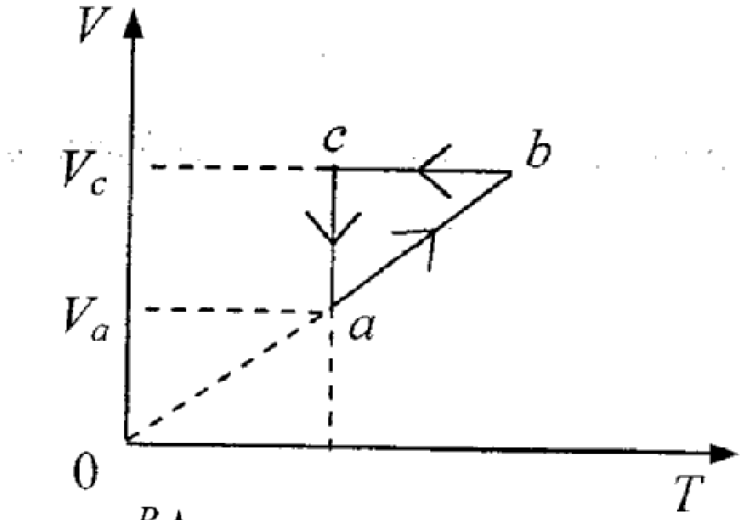
$$|Q_2| = \nu C_V(T_1 - T_c) = \nu C_V T_1\left(1-(\frac{V_1}{V_2})^{\gamma-1}\right) \rangle \quad 0$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = \ldots\ldots$$

例、如图所示是某理想气体循环过程的 *V-T* 图。已知该气体的定压摩尔热容 $C_{P,m}=2.5R$ ，定体摩尔热容 $C_{V,m}=1.5R$ $V_c=2V_a$ ，且 *ab* 延长线通过原点 0，其中*R*为普适气体常数。

（1）画出气体循环过程的 *P-V* 图；

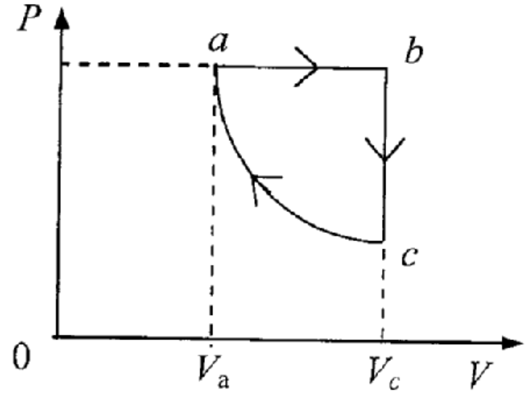
（2）求循环过程的循环效率。




**（2）ab等压膨胀吸热：**

$$Q_1=\frac{m}{M}C_{P,m}\left(T_b-T_a\right)$$

**bc等体降压放热；ca等温压缩放热**




$$Q_2=\frac{m}{M}C_{V,m}\left(T_b-T_c\right)+\frac{m}{M}RT_a\ln\left(V_c/V_a\right)$$

$$T_a=T_c \qquad V_c=2V_a \qquad \boldsymbol{T_b=2T_a}$$

$$\eta=1-Q_2/Q_1=1-\left(C_{V,m}T_a+RT_a\ln 2\right)/\left(C_{P,m}T_a\right)=12.3\%$$

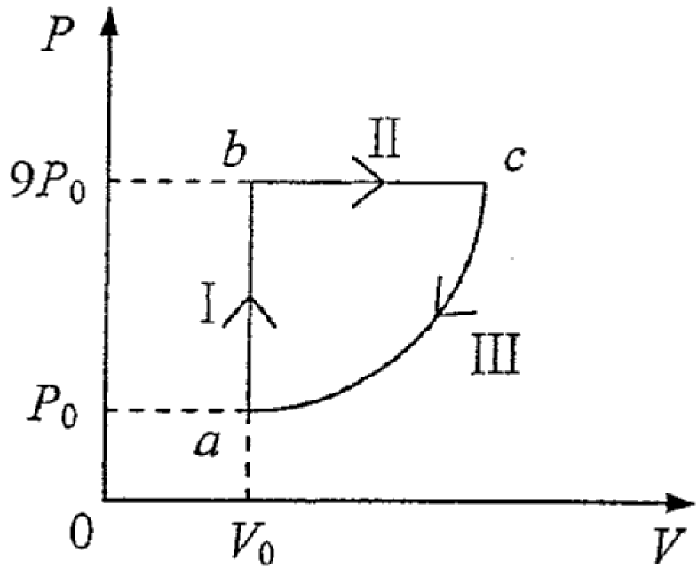
例.

**1mol**单原子分子的理想气体，经历如图所示的可逆循环，联结**ac**两点的曲线Ⅲ的方程为$P = P_0V^2/V_0^2$，

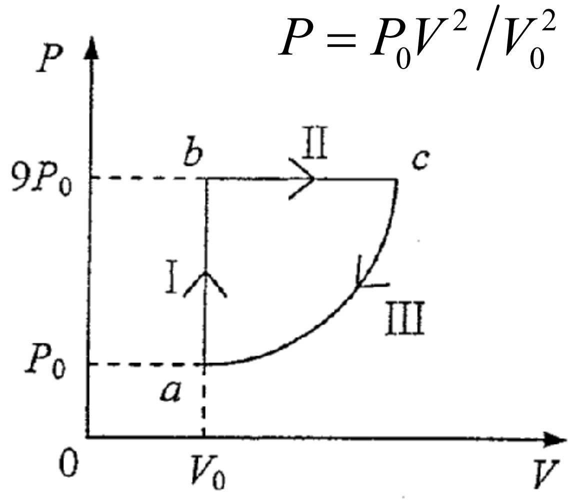
**a**点的温度为$T_0$。

（1）试以$T_0$,普适气体常量**R**表示**I**、**II**过程中气体吸收的热量。

（2）已知在Ⅲ过程中气体放热量为**47.7RT**$_0$,试求此循环的效率。



解（1）设a状态的状态参量为 $P_0, V_0, T_0$




$$P_b = 9P_0, V_b = V_0, T_b = \left(P_b / P_a\right) T_a = 9T_0$$

$$P_c = \frac{P_0 V_c^2}{V_0^2} \qquad V_c = \sqrt{\frac{P}{P_0}} V_0 = 3V_0$$

$$P_c V_c = RT_c \qquad T_c = 27T_0$$

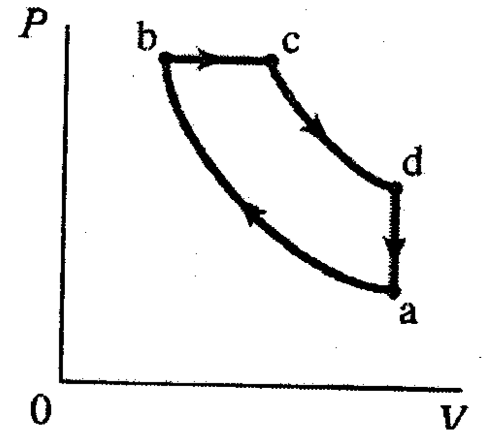
对于过程 I $\quad Q_V = C_V\left(T_b - T_a\right) = \dfrac{3}{2}R(9T_0 - T_0) = 12RT_0$

对于过程II $\quad Q_P = C_P\left(T_c - T_b\right) = 45RT_0$

（2） $$\eta = 1 - \frac{|Q|}{Q_V + Q_P} = 1 - \frac{47.7RT_0}{12RT_0 + 45RT_0} = 16.3\%$$

例.

一理想气体的比热容比为$\gamma$，经历了如图所示的循环。其中**ab**和**cd**段为绝热过程，设气体在**a**，**b**，**c**点的体积分别为 $V_a, V_b, V_c$。




（**1**）证明该循环的效率为

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

（**2**）已知 $V_a/V_b = 15$，$V_a/V_c = 5$，若理想气体为双原子分子气体，计算循环效率的大小。

（**3**）由上述各个已知条件，求**1mol**的气体在**bc**过程中的熵变。

解：（1）证明：

**bc**段等压过程，吸热 $Q_1 = \nu C_{p,m}\left(T_c - T_b\right)$

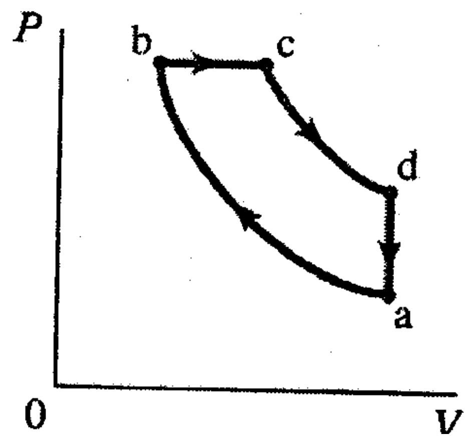
**ad**段等容过程，放热 $\left|Q_2\right| = \nu C_{v,m}\left(T_d - T_a\right)$

$$\eta = 1 - \frac{\left|Q_2\right|}{Q} = 1 - \frac{\nu C_{v,m}\left(T_d - T_a\right)}{\nu C_{p,m}\left(T_c - T_b\right)} = 1 - \frac{\left(T_d - T_a\right)}{\gamma\left(T_c - T_b\right)}$$

对等压过程 $\dfrac{T_b}{T_c} = \dfrac{V_b}{V_c}$ 对绝热过程 **ab** $\dfrac{T_a}{T_b} = \left(\dfrac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1}$

对绝热过程**dc** $\dfrac{T_d}{T_c} = \left(\dfrac{V_c}{V_a}\right)^{\gamma-1}$

故效率为 $$\eta = 1 - \frac{\left(\dfrac{V_a}{V_c}\right)^{-\gamma} - \left(\dfrac{V_a}{V_b}\right)^{-\gamma}}{\gamma\left[\left(\dfrac{V_a}{V_c}\right)^{-1} - \left(\dfrac{V_a}{V_c}\right)^{-1}\right]}$$



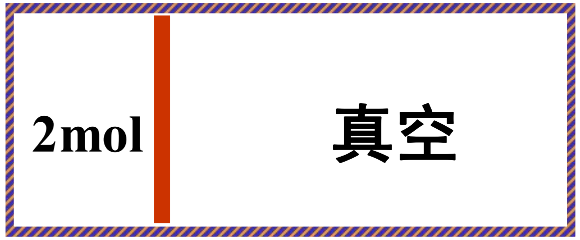
（2）
$$\eta = 1 - \frac{(5.0)^{-1.4} - (15)^{-1.4}}{1.4\left[(5.0)^{-1} - (15)^{-1}\right]} = 56\%$$

**（3）bc为等压过程**

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{\nu C_{p,m} dT}{T} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_c}{T_b}$$

$$\Delta S = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_c}{T_b} = 1 \times 3.5 \times 8.31 \times \ln 3 = 32.0\, J/K$$

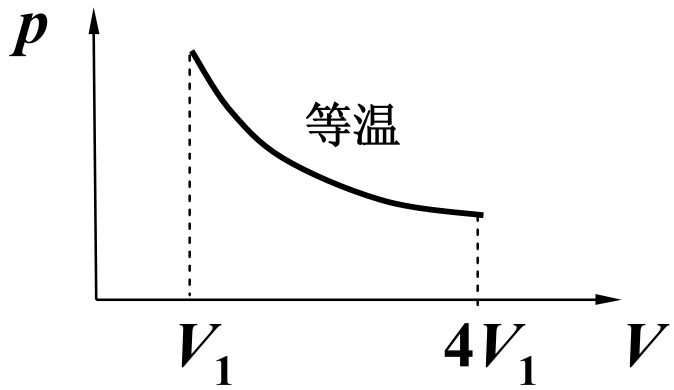
例、总体积为 $2.0\times10^{-2}\,\mathrm{m}^3$，一部分体积为 $0.50\times10^{-2}\,\mathrm{m}^3$，充有 2mol 理想气体，求绝热自由 膨胀充满整个容器后的 熵变




解：　$T_1 = T_2$　　$V_2 = 4V_1$

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

$$= 2\times 8.31\times \ln\frac{2}{0.5} = 23[\mathrm{J/K}]$$




或设计一可逆的等温过程来计算熵变

$$\Delta S = \int_{1\,\text{可逆等温}}^{2}\frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{1\,\text{可逆等温}}^{2}\frac{p\,\mathrm{d}V}{T} = \int_{V_1}^{V_2}\frac{\nu R\,\mathrm{d}V}{V} = \nu R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

例、在比热试验中，使温度为 $t_1$=100℃、质量为 $m_1$=200 g 的铝，同温度为 $t_2$=20 ℃ 、质量为$m_2$=50g 的水混合，则由铝和水组成的系统，平衡后与混合前的熵差为 ____ J/K，

铝比热 $c_{Al}= 0.903\times10^3$ J/(kg.K)，水比热 $c_{H_2O} = 4.2\times10^3$ J/(kg.K)，

平衡后温度 $m_1 c_{Al}(100 - t) = m_2 c_{H_2O}(t - 20)$　$t = 57^0\mathrm{C}$

铝：$t$ =100℃ -- 57℃

$$\Delta S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{Al} m_1 \mathrm{d}T}{T} = 180.6 \ln\frac{330}{373} = -22.12$$

水：$t$ =20℃ -- 57℃

$$\Delta S_2 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{H_2O} m_2 \mathrm{d}T}{T} = 210 \ln\frac{330}{293} = 24.97$$

$$\Delta S_{总} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2.85\mathrm{J/K}$$

例. 热机工作于 600K 和 300K 的两个热源之间，在一次循环中从高温热源吸收热 4000 焦耳。

（1）若该热机为一可逆的卡诺机，每经过一个循环两热源及热机组成系统熵变化了多少?

（2）若某热机的循环效率为0.25，计算每经过一个循环两热源及热机组成系统熵变化。

（3）比较上面两个熵变结果，说明什么问题?

解：（1） $\eta = 1 - \dfrac{T_2}{T_1} = 0.5$ $\quad \eta = 1 - \dfrac{|Q_2|}{Q_1}$ $\quad |Q_2| = 2000$ 焦耳

机器循环一周 $\quad \Delta S_{机器} = 0$

高温热源熵变 $\quad \Delta S_1 = -\dfrac{Q_1}{T_1} = -6.67J/K$

低温热源熵变 $\quad \Delta S_2 = \dfrac{Q_2}{T_2} = 6.67J/K$

两个热源与机器总系统的熵变： $\Delta S_{总} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{机器} = 0$

（2）因为 $\eta = 0.25$ ，所以 $\left|Q_2\right| = 3000$ 焦耳

机器循环一周仍然 $\Delta S_{机器} = 0$

高温热源熵变 $\Delta S_1 = -\dfrac{Q_1}{T_1} = -6.67J/K$

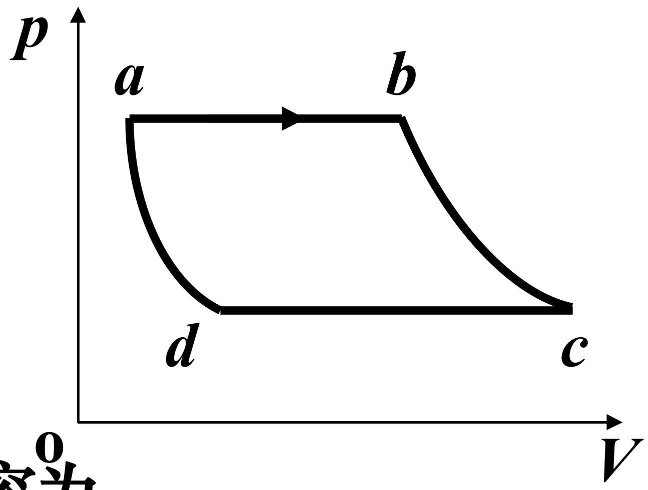
低温热源熵变 $\Delta S_2 = \dfrac{Q_2}{T_2} = 10J/K$

系统总熵变： $\Delta S'_{总} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{机器} = 3.33\mathrm{J/K}$

（3）在（1）中是可逆热机，所以 $\Delta S_{机器}=0$，在（2）中由于 $\eta' < \eta$ ，是不可逆热机，所以 $\Delta S'_{总} > 0$ ，这表明两个热源与机器作为绝热系统进行一不可逆循环后熵增加。

例、一热力学系统由 2mol 单原子与 2mol 双原子(无振动)理想气体混合而成。该系统经如图所示的 *abcda* 可逆循环过程，其中 *ab*, *cd* 为等压过程，*bc*, *da* 为绝热过程，且 $T_a$=300K, $T_b$=900K, $T_c$=450K, $T_d$=150K, $V_a$=3m³。求:

1) 混合气体的定容和定压摩尔热容； 2) *ab*, *cd* 过程系统与外界交换的热量； 3) 循环效率； 4) 各过程及循环过程熵变。




解: 1) 设 $\nu_1$mol 定容摩尔热容 $C_{1V,\mathrm{mol}}$ 的气体与 $\nu_2$mol 定容摩尔热容 $C_{2V,\mathrm{mol}}$ 的另一种气体混合，则在等容中气体温度升高d$T$ 后吸热为

$$đQ = đQ_1 + đQ_2 = \nu_1 C_{1V,\mathrm{mol}} \mathrm{d}T + \nu_2 C_{2V,\mathrm{mol}} \mathrm{d}T$$

由定义得($\nu_1$+ $\nu_2$)mol混合气体的定容摩尔热容为

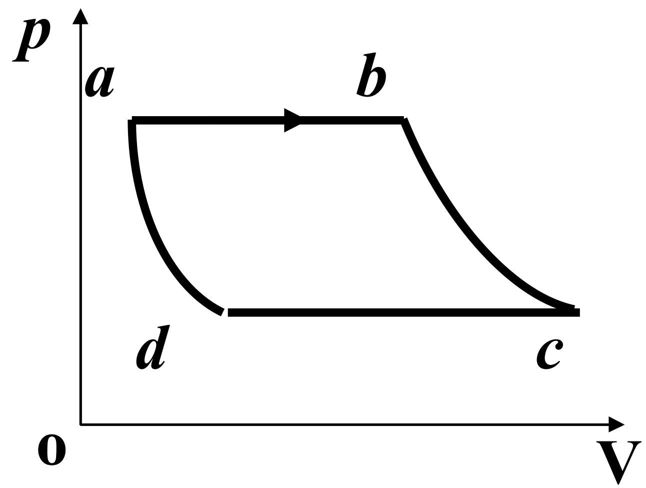
$$C_{V,\mathrm{mol}} = \frac{đQ}{(\nu_1+\nu_2)\mathrm{d}T} = \frac{\nu_1 C_{1V,\mathrm{mol}} + \nu_2 C_{2V,\mathrm{mol}}}{\nu_1+\nu_2}$$

同理可得 $(\nu_1+\nu_2)$ mol混合气体的定压摩尔热容为

$$C_{P,\mathrm{mol}}=\frac{đQ}{(\nu_1+\nu_2)\mathrm{d}T}=\frac{\nu_1 C_{1P,\mathrm{mol}}+\nu_2 C_{2P,\mathrm{mol}}}{\nu_1+\nu_2}$$

$$\therefore C_{V,\mathrm{mol}}=\frac{2\times\frac{3}{2}R+2\times\frac{5}{2}R}{2+2}=2R$$

$$\therefore C_{P,\mathrm{mol}}=\frac{2\times\frac{5}{2}R+2\times\frac{7}{2}R}{2+2}=3R$$




2) $ab$为等压吸热过程, 吸收的热量为

$$Q_{ab}=(\nu_1+\nu_2)C_{P,\mathrm{mol}}(T_b-T_a)$$

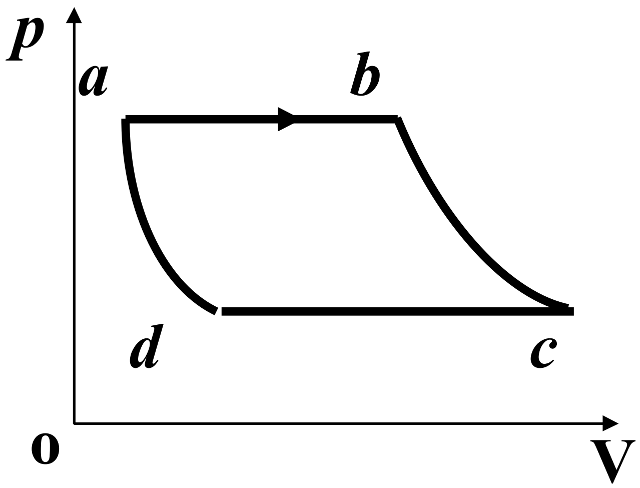
$$=4\times3\times8.31\times(900-300)=5.98\times10^4[\mathrm{J}]$$

$cd$为等压放热过程, 放出的热量为

$$Q_{cd}=4\times3\times8.31\times(150-450)=-2.99\times10^4[\mathrm{J}]$$

3) 循环吸收的热量为 $Q_1 = Q_{ab}$

循环放出的热量为 $Q_2 = |Q_{cd}|$




$$\therefore \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{2.99 \times 10^4}{5.98 \times 10^4} = 50\%$$

4) $ab$ 过程系统的熵变:

$$\Delta S_{ab} = \int_a^b \frac{đQ}{T} = \int_{T_a}^{T_b} \frac{(\nu_1 + \nu_2) C_{P,\mathrm{mol}} \mathrm{d}T}{T}$$

$$= (\nu_1 + \nu_2) C_{P,\mathrm{mol}} \ln \frac{T_b}{T_a} = 1.10 \times 10^2 [\mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1}]$$

$cd$ 过程系统的熵变: $\Delta S_{cd} = -1.10 \times 10^2 [\mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1}]$

$bc,da$为可逆绝热过程，系统的熵变: $\Delta S_{bc}=0$, $\Delta S_{da}=0$

循环过程系统熵变:

$$\Delta S_{abcda} = \Delta S_{ab} + \Delta S_{bc} + \Delta S_{cd} + \Delta S_{da} = 0$$