《热力学·统计物理》习题选解

缪胜清

安徽大学出版社

《热力学·统计物理》习题选解
缪胜清

安徽大学出版社出版发行
(合肥市肥西路3号　邮编　230039)
铁四局印刷厂印刷　新华书店经销

开本 850×1168　1/32　　印张 12.5　　字数 310 千
1998年5月第1版　1998年5月第1次印刷
印数 5000 册

责任编辑　李虹　　封面设计　孟献辉

ISBN 7-81052-145-4/O·7　　　定价 16.80 元
如有印装质量问题,请与出版社联系调换

内容简介

本书从我国高等学校物理类各专业的热力学与统计物理学课程的教材和参考书中选编了250道习题，并作了详细解答，其中，对灵活多变、技巧性强的习题，还提供了多种解题思路和方法。本书将有助于提高读者分析问题和解决问题的能力。

本书可作为我国综合大学、高等师范院校以及高等工业院校热力学与统计物理学课程的教学参考书，也可供准备报考硕士研究生的读者参考。

前　言

为配合《热力学与统计物理学》课程的教学，我们编写了《热力学·统计物理》习题选解一书，希望能有助于加强该课程的习题课和课外作业这一教学环节，有助于提高读者分析问题和解决问题的能力。

本书共分十一章，分章顺序及各章的名称与汪志诚教授编著的《热力学·统计物理》（第二版）一书相同，所用物理量的名称、符号及有关规定也与该书相同。

本书的各章体例相同，每章都分“内容提要”、“习题”及“习题解答”三部分。在“内容提要”部分，围绕解题的需要，列出了每章的主要概念、定理、定律和公式，其目的是为解题分析提供正确的思路。为便于读者解题时查阅参考，对于重要的关系式，还以列表的方式给出。

本书所选的习题，主要来自课程的教材和参考书。同时，还从历届硕士研究生入学考试相关课程的大量考题中，精选了一批有代表性的考题，供有志于报考硕士研究生的读者参考。

在本书的编写过程中，始终得到汪志诚教授的热忱鼓励和帮助，并得到安徽大学易佑民教授和金绍维同志的关心和帮助，编者在此表示衷心的感谢。

编者　1998·2　于合肥

目　次

第一章 热力学的基本规律

1.1 物态方程

1.1.1 物态方程

表示状态参量与温度之间的数学关系式叫做系统的物态方程。

(1) 简单系统的物态方程

对于固定质量的化学纯气体、液体和各向同性的固体等均匀系统，在没有外场时，只需两个状态参量来描述系统的平衡态。如以压强 p 和体积 V 作为状态参量，则温度 T 与状态参量 p 和 V 之间的关系式

$$f(p, V, T) = 0 \qquad (1-1)$$

是这类系统的物态方程。(1－1)式的具体函数关系对不同系统是不同的。在这类简单系统中，静流体系统（气体或液体）是热力学中最重要的研究对象。

(2) 一般系统的物态方程

通常把能够单值地确定系统状态的变量数目叫做自由度（简单系统的自由度为 2）。若一个复杂系统的自由度为 n，相应的独立参量为 $x_1, x_2, \cdots, x_n$，则系统的物态方程可表为

$$f(x_1, x_2, \cdots, x_n, T) = 0 \qquad (1-2)$$

显然，这是简单系统物态方程的推广。

物态方程反映了系统本身的特性。必须强调，均匀系统只在平衡态时才有物态方程。非均匀系统平衡时，每一个均匀部分有

一个物态方程，但整个非均匀系统没有统一的物态方程。

在热力学中的一切物理量，只要它是状态参量的单值函数，我们就称它为状态函数。物态方程本身就是一个状态函数。

1.1.2 热力学系数

在热力学中，一切计算都要在给定物态方程之后才能进行，因此物态方程在热力学中是一个很重要的方程。但热力学不能从理论上求得各系统的物态方程，而是要通过实验测量才能得到。与物态方程有关的热力学系数有：

(1) 体胀系数(定压膨胀系数)

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1-3}$$

(2) 压强系数(定容压强系数)

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{1-4}$$

(3) 等温压缩系数

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{1-5}$$

等温压缩系数的倒数叫做体积弹性模量。

对于满足(1-1)式的系统，三个热力学系数 α、β、κ_T 之间满足下述关系式

$$\alpha = \kappa_T \beta p \tag{1-6}$$

如果已知系统的物态方程，可以由(1-3)、(1-4)和(1-5)式求出 α、β、κ_T；反之，通过实验测得的 α 和 κ_T 也可以获得有关物态方程的信息。

1.1.3 物态方程的示例

(1) 气体的物态方程

（a）理想气体物态方程

$$pV = nRT \tag{1-7}$$

式中 n 为气体的摩尔数。

（b）范德瓦尔斯方程（简称范氏方程）

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{1-8}$$

其中 a、b 是常数，对于不同种类的气体有不同的数值，n 是摩尔数。范氏方程在定性上能正确反映非理想气体的性质，但在定量上不正确。在定量上符合较好的是迭特里奇方程。

（c）迭特里奇方程

$$p(V - b) = nRTe^{-a/nRT^sV} \tag{1-9}$$

其中 n 为摩尔数，a 和 b 为常数，s 的数值可选为 3/2。

（d）昂尼斯物态方程

$$pV = nRT\left[1 + \frac{n}{V}B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \cdots\right] \tag{1-10}$$

其中 n 是摩尔数，$B(T)$，$C(T)$，…等分别称为第二、第三、…位力系数。

（2）简单固体和液体的物态方程（见习题 1－8）

$$V(T,p) = V_0(T,0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p] \tag{1-11}$$

（3）顺磁性固体的物态方程

以 m 表示磁化强度，$\mathscr{H}$表示磁场强度，则磁化强度 m、磁场强度 $\mathscr{H}$和温度 T 之间的关系

$$f(m, \mathscr{H}, T) = 0$$

就是顺磁性固体的物态方程。在高温弱场下，实验测得的一些磁性物质的物态方程为

$$m = \chi\mathscr{H} = \frac{C}{T}\mathscr{H} \tag{1-12}$$

上式称为居里定律，其中 $\chi = \dfrac{C}{T}$为磁化率，C 为居里常数。

(4) 理想弹性物质的物态方程

在弹性限度范围内,一弹性棒的热力学状态可以用它的长度 L,张力 F 描述。L、F 与温度 T 之间的关系 $f(L,F,T)=0$ 就是弹性棒的物态方程。

常用的理想弹性物质的物态方程是

$$F = bT\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right) \tag{1-13}$$

式中 L 是长度,L_0 是张力 F 为零时的 L 值,它只是温度 T 的函数,b 是常数。

1.2 准静态过程中外界对系统所作的功

1.2.1 元功的表示式

在准静态过程中,外界对系统所作的元功可表示为

$$đW = Y\mathrm{d}y \tag{1-14}$$

其中 y 为外参量($\mathrm{d}y$ 是广义位移),Y 是与外参量 y 相对应的广义力。几个常见的简单系统的元功表示式见表 1-1。

表 1-1

系　统	广义力	外参量	元功表示式
一般系统	Y	y	$đW=Y\mathrm{d}y$
流体系统	$-p$	V	$đW=-p\mathrm{d}V$
磁介质	$\mu_0\mathscr{H}$	M	$đW=\mu_0\mathscr{H}\mathrm{d}M$
电介质	E	P	$đW=E\mathrm{d}P$
液体表面	σ	A	$đW=\sigma\mathrm{d}A$
弹性棒	F	L	$đW=F\mathrm{d}L$
橡皮带	t	L	$đW=t\mathrm{d}L$

1.2.2 元功的一般表示式

如果一个热力学系统有 n 个独立的外参量 $y_1, y_2, \cdots, y_n$。在准静态过程中，当外参量发生 $dy_1, dy_2, \cdots, dy_n$ 的改变时，外界对系统所作的功等于外参量的变化(广义位移)与相应的广义力的乘积之和

$$đW = \sum_{i=1}^{n} Y_i dy_i \qquad (1-14')$$

在研究一个具体的、有限变化的过程时，外界对系统所作的功 W，是把上面的元功表示式对过程进行积分。应注意，功是过程量，与过程的性质有关。

1.2.3 广延量和强度量

热力学量就其性质可以分成广延量和强度量两类。广延量是与系统的大小(质量、摩尔数)成正比的量，例如体积、能量、总磁矩、熵、自由能和吉布斯函数等是广延量。强度量是与系统的大小无关的量，例如压强、温度、化学势是强度量。

广延量除以质量、摩尔数或体积便成为强度量，如摩尔体积 $v=\dfrac{V}{n}$，密度 $\rho=\dfrac{m}{V}$，磁化强度 $m=\dfrac{M}{V}$等是强度量。

值得指出，在准静态过程的元功表示式中，某个强度量常与相应的广延量同时成对出现，例如 p 与 V，$\mathscr{H}$和 M，σ 与 A，F 与 L 等等，它们的乘积是广延量。

1.3 热力学第一定律

1.3.1 热力学第一定律

热力学第一定律是能量转换和守恒定律在热力学过程中的具

体表现。设在一个热力学过程中，系统从初态 A 变到终态 B，与此同时，系统从外界吸取热量 Q，外界对系统作功 W，则热力学第一定律的数学表达式为

$$U_B - U_A = \Delta U = Q + W \tag{1-15}$$

式中 U_B 和 U_A 分别是系统在终态和初态的内能，$\Delta U = U_B - U_A$ 是在此过程中系统内能的增量。值得指出，(1－15)式只要求系统的初态和终态是平衡态，对过程中所经历的各态并不要求一定是平衡态。

如果系统的初态和终态无限接近，称这两态中间经历的过程是无限小的元过程。在此元过程中，热力学第一定律的数学表达式为

$$\mathrm{d}U = \text{đ}Q + \text{đ}W \tag{1-16}$$

因为内能 U 是态函数，故式中 $\mathrm{d}U$ 是全微分，但热量和功不是态函数，所以 $\text{đ}Q$ 和 $\text{đ}W$ 不是全微分，而只是一个无穷小量。

当系统经历一个循环过程回到初态时，对循环过程积分，由(1－16)式得到

$$0 = \oint \text{đ}Q + \oint \text{đ}W$$

或

$$Q = -W$$

上式表明，系统经循环过程后，系统对外界作的功($-W$)，等于从外界吸取的热量 Q。如果外界不供给热量，则系统不能对外界作功。因此，第一类永动机是不可能造成的，这是热力学第一定律的另一种表述方式。

1.3.2 热容量

热容量是与系统能量有关的重要量之一。一个系统在某一过程中温度升高 1K 所吸收的热量，称为该过程中的热容量，其数学表达式为

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \tag{1-17}$$

由于传递的热量与过程的性质有关，所以热容量与过程有关。对于静流体系统，最重要的两个热容量是定容热容量 C_V 和定压热容量 C_p。由热力学第一定律可得

$$C_V = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{1-18}$$

$$C_p = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{1-19}$$

式中 $H = U + pV$ 是系统的焓。(1-18)和(1-19)式建立了热容量 C_V 和 C_p 与态函数 U 和 H 之间的联系。

由于热力学第一定律的普遍性，因此由它导出的热力学关系式也具有一定的普遍性。对于具有单项功的一般系统，由热力学第一定律

$$đQ = \mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y$$

可引入外参量 y 保持不变和广义力 Y 保持不变的热容量

$$C_y = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_y = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_y \tag{1-17'}$$

$$C_Y = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_Y = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_Y \tag{1-18'}$$

式中 $H = U - Yy$ 是系统的焓。(1-17′)和(1-18′)式，可以由(1-17)和(1-18)式作变量代换

$$V \to y, \quad -p \to Y \tag{1-20}$$

直接求得。在后文中，我们常常要用到由(1-20)式表示的变量代换关系。

1.3.3 能量方程式

一般地说，系统的物态方程和热容量可以从实验中测得。如果把内能的全微分式中各自变量前的系数用可测量的量表示，这

样的微分式叫做内能的标准全微分式,或叫能量方程。今以静流体系统为例,状态参量可以从 p,V,T 中任选两个,由此可得(见习题 1-29)

$$\mathrm{d}U(T,V)=C_V\mathrm{d}T+\left[(C_p-C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p\right]\mathrm{d}V \tag{1-21}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{d}U(T,p)=&\left[C_p-p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}T\\&-\left[(C_p-C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V+p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\mathrm{d}p\end{aligned} \tag{1-21'}$$

$$\mathrm{d}U(p,V)=\left[C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p\right]\mathrm{d}V+C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p \tag{1-21''}$$

对于具有单项功的其它系统,可以用变量代换(1-20)式求得相应的能量方程。

从能量方程出发,可以求得系统内能的解析表达式。

1.3.4 循环过程及其热效率

一系统由某一状态出发,中间经过任意的一系列过程,最终回到原来的状态,这样的过程称为循环过程。

正向循环过程是热机的工作循环。正向循环过程的热效率定义为

$$\eta=\frac{W}{Q_1}=1-\frac{Q_2}{Q_1} \tag{1-22}$$

式中 Q_1 和 Q_2 分别是在循环的各个过程中所吸取的热量总和与放出的热量的总和(Q_2 取绝对值);W 是循环过程中系统对外界作的净功。

卡诺循环是由两个等温过程和两个绝热过程组成的循环过

程。以理想气体为工质的可逆卡诺热机的热效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1-22'}$$

其中 T_1 和 T_2 分别为高温热源和低温热源的绝对温度。

逆向循环是致冷机的工作循环，致冷机的工作系数 η' 为从低温热源吸取的热量 Q_2 除以外界所作的功

$$\eta' = \frac{Q_2}{W} \tag{1-23}$$

理想气体在逆卡诺循环中的工作系数等于

$$\eta' = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \tag{1-23'}$$

热泵的工作原理与致冷机相同。但热泵的工作目的是向高温热源供热，其致温系数，即效率"η"是它供给的热量 Q_1 与外界输入功 W 之比，即

$$\text{“}\eta\text{”} = \frac{Q_1}{W} \tag{1-24}$$

以理想气体为工质的逆卡诺循环(作为热泵的循环过程)的"效率"为(见习题 1－39)

$$\text{“}\eta\text{”} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = 1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \tag{1-24'}$$

1.4 热力学第二定律

热力学第二定律是热力学理论中最重要的规律之一，它有多种等效的表述方式。

1.4.1 两种标准的表述

(1) 克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。

(2) 开尔文表述:不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其它变化。

开氏表述揭示了功热转换的不可逆性;克氏表述揭示了热传递的不可逆性。

开氏表述也可表为:第二类永动机是不可能造成的。

1.4.2 卡诺定理

根据热力学第二定律可以证明卡诺定理:所有工作于两个一定温度之间的热机,以可逆机的效率最高。

卡诺定理的推论是:所有工作于两个一定温度之间的可逆热机,其效率相等。

由卡诺定理可知,在温度为 T_1 和 T_2 两个热源间工作的可逆热机,其效率都是

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1-25}$$

与工作物质的性质无关。

1.4.3 克氏等式与不等式

根据卡诺定理,工作于 T_1 和 T_2 两个一定温度之间的任一热机的效率不能大于工作于这两个温度之间的可逆热机的效率,因此

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leqslant 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1-26}$$

其中等号适用于可逆热机,不等号适用于不可逆热机。

(1-26)式可以写成更对称的形式

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0 \tag{1-27}$$

其中 Q_1 是从热源 T_1 吸取的热量,Q_2 是从热源 T_2 吸取的热量。

(1－27)式称为克氏等式与不等式。

对于一般的循环过程，克氏等式和不等式可推广为

$$\oint \frac{\text{đ}Q}{T} \leqslant 0 \tag{1-28}$$

积分号上的圆圈表示沿某个循环过程的积分。$\text{đ}Q$ 是从温度为 T 的热源吸取的热量。(1－28)式中等号适用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程。

1.4.4　态函数熵

根据(1－28)式，克劳修斯证明，系统处于平衡态时存在一个态函数熵。熵的定义是

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T} \tag{1-29}$$

其中 A 和 B 是系统的两个平衡态，积分沿着由 A 态到 B 态的任意可逆路径进行。(1－29)式只给出了 A 态和 B 态两个态的熵差，熵函数中可以含有一个任意的可加常数。

必须强调指出，仅对可逆过程，积分 $\int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T}$ 的值才与路径无关，完全由初态 A 和终态 B 所决定。在可逆过程中，被积函数 $\frac{\text{đ}Q}{T}$ 应当是状态函数 S 的完整微分，即

$$\mathrm{d}S = \frac{\text{đ}Q}{T} \tag{1-30}$$

上式表明，虽然 $\text{đ}Q$ 不是完整微分，但存在一个积分因子 $\frac{1}{T}$，使 $\frac{\text{đ}Q}{T}$ 是一个态函数的完整微分。$\frac{1}{T}$ 是 $\text{đ}Q$ 的积分因子这一物理结论，也是热力学第二定律的一种表述方式。

对于不可逆过程，与(1－29)和(1－30)式对应的是不等式

$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{đQ}{T} \tag{1-29'}$$

$$\mathrm{d}S > \frac{đQ}{T} \tag{1-30'}$$

1.4.5 热力学第二定律的普遍表示式

将(1－29)与(1－29′)式及(1－30)与(1－30′)式合并写成

$$S_B - S_A \geqslant \int_A^B \frac{đQ}{T} \tag{1-31}$$

$$\mathrm{d}S \geqslant \frac{đQ}{T} \tag{1-32}$$

其中等号适用于可逆过程,不等号适用于不可逆过程。(1－31)和(1－32)式给出热力学第二定律对过程的限制,这是热力学第二定律的普遍表述。

1.4.6 熵增加原理

将(1－31)式应用到绝热条件下的系统,可得

$$S_B - S_A \geqslant 0 \tag{1-33}$$

上式指出,经绝热过程后,系统的熵永不减少;在可逆绝热过程后熵不变,经不可逆绝热过程后熵增加。这个结论称为熵增加原理。

把熵增加原理应用到孤立系统,可以得出结论:孤立系统的熵永不减少,孤立系统内部发生的不可逆过程总是朝着熵增加的方向进行。

1.4.7 熵差的计算方法

熵是系统的状态函数,任意两个状态之间的熵差是确定的,与过程无关。熵差的计算可以根据不同情况采用不同的方法。

(1) 如果已知系统熵函数的表达式,则可以直接利用这个表达式计算两个状态间的熵差。