热力学与统计物理学基本问题解法

单世满　编著

东北师范大学出版社

热力学与统计物理学基本问题解法

单世满　编著

东北师范大学出版社

热力学与统计物理学基本问题解法

ERLIXUE YU TONGJIWULIXUE

JIBEN WENTI JIEFA

单世满　编著

责任编辑：于荣海　　封面设计：李冰彬　　责任校对：方　军

东北师范大学出版社出版　　吉林省新华书店发行

（长春市斯大林大街110号）　　长春大学印刷厂印刷

开本：787×1092毫米 1/32　　1988年4月第1版

印张：8.75　　1988年4月第1次印刷

字数：195　千　　印数：0001—1 500　册

ISBN 7-5602-0150-4/O·25　　定价：1.70元

编者的话

本书是按我国目前流行的热力学及统计物理学教科书的内容，结合多年来热力学与统计物理学的教学实践编写而成的。在编写过程中，力图通过简单的例题把热力学与统计物理学中的基本问题的解题方法提高到最一般形式。所给出的为数不多的练习题，也只是为了掌握这些方法所必需的最低数量的一般性问题。

本书适用的对象是理工科的大学生、函授生。也可供从事热力学与统计物理学教学的教师参考。

书中全部插图由顾达天同志绘制，在此表示感谢。

由于编者水平有限，经验不足，错误和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编　著　者

1988年1月6日

目　　录

第一章　物态方程

本章讨论三个方面的问题：已知体系的物态方程，计算其热性系数，称之谓微分学问题。其次，已知体系的热性系数，给出该体系的物态方程，称之谓积分学问题。最后，化物态方程为标准型——维里形式，以及对临界参数进行讨论。

§1　热性系数的计算

一、结论与公式

（1）常见气体的物态方程

（a）理想气体的物态方程

$$PV=nRT$$

（b）范德瓦尔斯方程

$$\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)\left(V-nb\right)=nRT$$

一摩尔气体的范德瓦尔斯方程（$n=1$）为

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)\left(v-b\right)=RT$$

（c）底特里奇方程

$$P=\frac{nRT}{V-b}\exp\left(-\frac{a}{nRT^{S}V}\right)$$

（d）克劳修斯方程

$$\left(P+\frac{a}{T(v+c)^2}\right)(v-b)=RT$$

其中 v 为气体的摩尔体积，a、b、c、s皆为常数。

（e）昂尼斯方程

$$PV=A+BP+CP^2+DP^3+\cdots$$

$$PV=A+\frac{B'}{V}+\frac{C'}{V^2}+\frac{D'}{V^3}+\cdots$$

其中A、B(或B')、C(或C')、D(或D')…称为第一、第二、第三、第四、…维里系数。

（2）热性系数

这里所提的热性系数是指下面三个：

（a）等压膨胀系数（简称膨胀系数）

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

（b）等容压强系数（简称压强系数）

$$\beta=\frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

（c）等温压缩系数（简称压缩系数或压缩率）

$$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

二、例 题

（1）设一摩尔实际气体的物态方程为

$$Pv=RT[1+B(T)P]$$

式中$B(T)$只是温度的函数。试求该气体的膨胀系数、压缩系数和压强系数。

〔解〕 由物态方程可见，体积和压强皆可表为显函数

形式，因此可直接用热性系数定义计算。

$$v=\frac{RT}{P}+B(T)RT$$

$$\alpha=\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P=\frac{R}{Pv}(1+BP)+\frac{RT}{v}\frac{dB}{dT}$$

$$=\frac{1}{T}+\frac{P}{1+BP}\frac{dB}{dT}$$

$$\kappa=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T=\frac{RT}{vP^2}=\frac{1}{P(1+BP)}$$

因为 $$P=\frac{RT}{v-BRT}$$

所以 $$\beta=\frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$=\frac{1}{P}\left(\frac{R}{v-BRT}+RT\frac{RT\frac{dB}{dT}+BR}{(v-BRT)^2}\right)$$

$$=\frac{1+BP}{T}+P\frac{dB}{dT}$$

（2）试求范德瓦尔斯气体的等压膨胀系数和等温压缩系数。

〔解〕　由定义式看出，范德瓦尔斯方程不可以写成体积 V 的显函数 $V=V(T,\ P)$，但可以写出温度和压强的显函数形式 $P=P(T,\ V)$ 和 $T=T(P,\ V)$。于是，可以利用偏微商关系

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

进行计算。

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T}$$

$$= \frac{v^2(v-b)^2}{v^3RT - 2a(v-b)^2}$$

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P}$$

$$= \frac{Rv^2(v-b)}{v^3RT - 2a(v-b)^2}$$

（3）试计算底特里奇方程所描述的一摩尔实际气体的等压膨胀系数。

〔解〕　由于不可能解出$v=v(T,P)$及$T=T(P,v)$型的显式，直接用定义式计算不出。但可利用数学上的循环关系

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

进行计算

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\frac{\frac{1}{v}}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T}$$

$$= -\frac{1}{v}\frac{(\partial P/\partial T)_v}{(\partial P/\partial v)_T} = \frac{(RTv+a)(v-b)}{T[RTv^2 - a(v-b)]}$$

三、热性系数的解题方法

（1）物态方程能表示成显函数形式，且正好可被热性

系数的计算直接利用，则成为简单的偏微商计算〔如例题（1）〕。

（2）物态方程所能表成的显函数与待求的热性系数不直接对应，但利用数学关系

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

可被间接引用，则可通过计算$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$形的偏微商达到计算偏微商$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$的目的〔如例题（2）〕。

（3）以上两法皆不可行，但却发现至少可以表出一种显函数形式，则我们可以用数学上的循环关系

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-1$$

和倒数关系

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

总能获得解决〔如例题（3）〕。

另外，若完全以隐函数形式 $F(x, y, z)=0$ 给出物态方程，则可利用隐函数微分法：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=-\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{xz}}{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{yz}}$$

给出所需之偏微商。于是，热性系数的计算实属微分学问题。

§2 求物态方程

当给出体系的两个热性系数，或给出其对应的两个偏微商，采用积分法即可求出该体系的物态方程。

一、例　　题

（1）某气体的膨胀系数及压缩系数分别为

$$\alpha=\frac{nR}{PV},\quad \kappa=\frac{1}{P}+\frac{a}{V}$$

其中 n、R 及 a 都是常数，求此气体的物态方程。

〔解〕利用关系式

$$\alpha=\kappa\beta P$$

得
$$\frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{PV(1+aP/V)}$$

或
$$(V+aP)dP=nRdT$$

保持体积不变积分上式，得

$$VP+\frac{1}{2}aP^2+f(v)=nRT \qquad ①$$

当 $P\to0$ 时，任何实际气体皆应以理想气体为其极限，也就是说①式应变为理想气体的物态方程 $PV=nRT$。由此可知，①式中的 $f(v)$ 必为零。于是，该气体的物态方程为

$$PV=nRT-\frac{1}{2}aP^2 \qquad ②$$

（2）已知$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{v-b}+\frac{a}{T^2(v+c)^2}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T=\frac{2a}{T(v+c)^3}-\frac{RT}{(v-b)^2}$$

式中 a、b、c 都是常数，试证该体系的物态方程就是克劳修斯方程。

〔解〕展开态方程 $P=P(T,\ v)$

$$dP=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T dv \qquad ①$$

把已知条件代入①式中，得

$$dP=\left[\frac{R}{v-b}\,dT-\frac{RT}{(v-b)^2}dv\right]+\left[\frac{adT}{T^2(v+c)^2}+\frac{2adv}{T(v+c)^3}\right]=d\left(\frac{RT}{v-b}\right)+d\left[-\frac{a}{T(v+c)^2}\right]$$

所以

$$P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{T(v+c)^2}+P_0 \qquad ②$$

当 $P\to 0$ 时，即 $v\to\infty$时，气体以理想气体为极限，所以②式中的$P_0=0$，于是得方程

$$\left(P+\frac{a}{T(v+c)^2}\right)(v-b)=RT \qquad ③$$

方程③正是克劳修斯方程。

二、解题方法

此类问题的特点是给出两个热性系数，由于有关系 $\alpha=\kappa\beta P$，这两个热性系数完全是任意的。换句话说，只要给

出三个微商$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$、$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$和$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$（或$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$、$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P$和$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$）中任何两个，借助积分运算，总能给出体系的物态方程。

（1）利用关系$\alpha = \kappa\beta P$进行积分运算

第一步：把已知的两个热性系数表达式和另一热性系数的定义式同时代入方程$\alpha = \beta\kappa P$中，然后分离微分变量于等式两边。

第二步：分别积分等号两边的微分式，同时，加上一项以另一变量为变量的函数。

第三步　利用任何实际气体在压强趋于零时的极限是理想气体，也就是说在$P \to 0$时，积分式需变成$PV = nRT$方程这一物理概念确定相加项。

（2）微分态参量，然后积分

当给定的条件是态参量间的两个偏导数时，可用微分态参量的办法进行积分运算。

第一步：以题给偏微商的微分变量为独立参量展开另一态参量。

第二步：用给定的已知条件置换微分展式的两个偏微商。

第三步：积分，然后用理想气体这一极限条件讨论积分常数。

从例（1）和例（2）可以看出，当给定热性系数求解物态方程问题，关键步骤是积分运算。所以，求物态方程问题也可算为积分学问题。

§3 维里系数

卡末林·昂尼斯提出两个实际气体的物态方程

$$PV=A+BP+CP^2+DP^3+EP^4+\cdots \qquad ①$$

$$PV=A+\frac{B'}{V}+\frac{C'}{V^2}+\frac{D'}{V^3}+\frac{E'}{V^4}+\cdots \qquad ②$$

式中A、B（B'）、C（C'）、D(D')，…称为第一、第二，…维里系数，它们都只是温度的函数。

自然地，存在两方面的问题：（1）其它形物态方程化成昂尼斯方程的形式；（2）昂尼斯方程两种表达形式之间的系数关系。我们用系数比较的办法得到以上问题的回答。

一、例　题

（1）试将范得瓦尔斯方程表成昂尼斯方程。

〔解〕一摩尔范德瓦尔斯方程为

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$$

或写成

$$Pv=\frac{RT}{1-\dfrac{b}{v}}-\frac{a}{v} \qquad ①$$

由于$\dfrac{b}{v}<1$，级数

$$\left(1-\frac{b}{v}\right)^{-1}=1+\frac{b}{v}+\frac{b^2}{v^2}+\cdots$$

是收敛的，故得

$$Pv=PT\left(1+\frac{b}{v}+\frac{b^2}{v^2}+\frac{b^3}{v^3}+\frac{b^4}{v^4}+\cdots\right)-\frac{a}{v}$$

$$=RT+\frac{RTb-a}{v}+\frac{RTb^2}{v^2}+\frac{RTb^3}{v^3}+\frac{RTb^4}{v^4}+\cdots \quad ②$$

比较昂尼斯方程

$$Pv=A+\frac{B'}{v}+\frac{C'}{v^2}+\frac{D'}{v^3}+\frac{E'}{v^4}+\cdots \quad ③$$

得知第一、第二，…维里系数如下：

$$A=RT,\ B'=RTb-a,\ C'=RTb^2$$

$$D'=RTb^3,\ E'=RTb^4,\ \cdots$$

（2）昂尼斯方程的两个标准型为

$$PV=A+BP+CP^2+DP^3+EP^4+\cdots \quad ①$$

$$PV=A+\frac{B'}{V}+\frac{C'}{V^2}+\frac{D'}{V^3}+\frac{E'}{V^4}+\cdots \quad ②$$

试用A、B'、C'、D'和E'表示B、C、D、E。

〔解〕令①式中

$$BP+CP^2+DP^3+EP^4+\cdots=x \quad ③$$

③代入①得到

$$\frac{1}{V}=\frac{P}{A+x} \quad ④$$

将④式代入②式，得

$$PV=A+\frac{B'P}{A+x}+\frac{C'P^2}{(A+x)^2}+\frac{D'P^3}{(A+x)^3}+$$

$$+\frac{E'P^4}{(A+x)^4}+\cdots$$

$$=A+\frac{B'P}{A\left(1+\frac{x}{A}\right)}+\frac{C'P^2}{A^2\left(1+\frac{x}{A}\right)^2}+$$

$$+\frac{D'P^3}{A^3\left(1+\frac{x}{A}\right)^3}+\frac{E'P^4}{A^4\left(1+\frac{x}{A}\right)^4}+\cdots \qquad ⑤$$

因为当$a<1$时有

$$(1+a)^{-1}=1-a+a^2-a^3+a^4-\cdots$$

而 $A>x$，所以⑤式可写为

$$PV=A+\frac{B'P}{A}\left[1-\frac{x}{A}+\frac{x^2}{A^2}-\frac{x^3}{A^3}+\frac{x^4}{A^4}-\cdots\right]$$

$$+\frac{C'P^2}{A^2}\left[1-\frac{x}{A}+\frac{x^2}{A^2}-\frac{x^3}{A^3}+\cdots\right]^2$$

$$+\frac{D'P^3}{A^3}\left[1-\frac{x}{A}+\frac{x^2}{A^2}-\cdots\right]^3$$

$$+\frac{E'P^4}{A^4}\left[1-\frac{x}{A}+\cdots\right]^4+\cdots$$

$$=A+\frac{B'P}{A}\left[1-\frac{BP}{A}-\frac{CP^2}{A}-\frac{DP^3}{A}\right.$$

$$-\frac{EP^4}{A}-\cdots+\frac{B^2P^2}{A^2}+\frac{C^2P^4}{A^2}+\frac{2BCP^3}{A^2}$$

$$+\frac{2BCP^4}{A^2}+\cdots-\frac{B^3P^3}{A^3}-\frac{3B^2CP^4}{A^3}-\cdots$$

$$\left.+\frac{B^4P^4}{A^4}+\cdots\right]+\frac{C'P^2}{A^2}\left[1-\frac{2BP}{A}-\frac{2CP^2}{A}-\right.$$

$$\left.\cdots+\frac{3B^2C^2}{A^2}+\cdots\right]+\frac{D'P^3}{A^3}\left[\cdots\right]$$

$$+\frac{E'P^4}{A^4}[1-\cdots]$$