热力学与统计物理学解题指导

RELI XUE
YU
TONG JI
WULI XUE
JIE TI
ZHIDAO

湖南科学技术出版社

热力学与统计物理学解题指导

成如山　卜德政　彭圣儒　陈耀松　编

湖南科学技术出

热力学与统计物理学解题指导

成如山　卜德政
彭圣儒　陈耀权　编

*

湖南科学技术出版社出版
（长沙市展览馆路14号）
湖南省新华书店发行　湖南省新华印刷二厂印刷

*

1983年11月第1版第1次印刷
开本：787×1092毫米 1/32　印张：12.25　字数：281,000
印数：1—12,000
统一书号：13204·87　定价：1.70元

前　言

为了配合热力学与统计物理学课程的教学，我们收集了一些例题和习题，现结合我们的经验加以修订补充，整理出版。希望本书能有助于加强习题课和课外作业这一重要教学环节，有助于提高学生分析和解决问题的能力。

全书分两篇共十三章，基本上包括了综合性大学和师范院校物理系热力学与统计物理学课程的内容。每章均分为提要、例题、习题等三部分。提要中列出了重要概念、主要定律、定理、公式及解题方法。全书共有例题和习题438道，其中例题约占百分之四十。例题均给出解法，还对有的例题的解题思路、方法和易错之处作了适当说明，某些题还举出多种解法。习题中较难的题附有提示，每题都有答案。

全书采用国际单位制，书末有附录。

由于我们水平有限，错误和不妥之处请读者批评指正。

在本书编写过程中得到了湖南师院物理系及一些兄弟院校师生的支持和帮助，在此一并致谢。

编　者

一九八一年十月

目　　录

第一篇　热 力 学

热力学和统计物理学是研究热运动的规律及热运动对物质宏观性质的影响的科学．它们是理论物理学中的主要基础学科之一．

热力学是以实验、观测为基础，以热力学第零定律（即热平衡定律）、第一定律、第二定律及第三定律为依据，应用数学和逻辑演绎的方法建立起来的研究热现象的宏观理论．这个理论具有高度的可靠性和普遍性．但是只有给出具体物质的物态方程后才能由它得到该物质的性质．

热力学与研究热现象的微观理论——统计物理学——是相辅相成的．

第一章　温度、物态方程

提　　要

一、热力学系统及其平衡态

热力学系统可分为孤立系统、封闭系统及开放系统．

系统的平衡态是在没有外界影响（与外界既没有能量交换，也没有物质交换）的条件下，系统的宏观性质不随时间变化的状态．注意：

（一）要把平衡态与稳定态区分开．稳定态的宏观性质虽然不随时间变化，但它是靠外界影响来维持的．

（二）当系统处于平衡态时，意味着系统内部不再有任何宏

观物理过程.

如果一个热力学系统的平衡态可以用n个独立参量单值地确定，则说该系统有n个自由度.这些参量可归纳为几何参量、力学参量、电磁参量、化学参量等四类. 有时也将它们归为内参量和外参量两类.

对于固定质量的气体、液体或各向同性固体的均匀系统，在没有外力场作用的情况下，只需用两个独立参量就能完全确定其平衡态.

二、温度与温标

（一）实验表明：如果两个热力学系统同时与第三个热力学系统处于热平衡，则这两个热力学系统必定彼此处于热平衡. 这称为热平衡定律或热力学第零定律. 由该定律可以得出温度的概念，也可以证明温度是态函数.

（二）温标是温度的数值表示法，它可分为经验温标和热力学温标两类. 若采用水的三相点为唯一的固定点（定为273.16K），则定容气体温标和定压气体温标分别为

$$T(P)=273.16\text{K}\frac{P}{P_{tr}},$$

$$T(V)=273.16\text{K}\frac{V}{V_{tr}},$$

式中P_{tr}和V_{tr}分别是气体温度计内的气体在水三相点时的压强和体积.

理想气体温标为

$$T_V=\lim_{P_{tr}\to 0}T(P)=273.16\text{K}\lim_{P_{tr}\to 0}\frac{P}{P_{tr}},$$

$$T_P=\lim_{P\to 0}T(V)=273.16\text{K}\lim_{P\to 0}\frac{V}{V_{tr}},$$

式中T_V和T_P为定容和定压理想气体温标的温度，在理想气体温标所能确定的温度范围内，它们与热力学温标T完全一致：

$$T_V=T_P=T.$$

新定义的摄氏温标为

$$t=T-273.15K.$$

理想气体摄氏温标为

$$t_V=\lim_{P_{tr}\to 0}\frac{P-P_i}{P_s-P_i}\times 100.$$

其中P_i和P_s分别为气体在冰点和汽点时的压强。

三、物态方程

具有n个独立参量的系统的物态方程是

$$f(x_1,\ x_2,\ \cdots x_i,\ \cdots x_n,\ T)=0$$

或 $$T=T(x_1,\ x_2,\ \cdots x_i\cdots x_n).$$

均匀物质的物态方程是

$$f(P,\ V,\ T)=0 \quad \text{或} \quad T=T(P,\ V).$$

与求物态方程有密切联系的物理量有定压膨胀系数

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

定容压强系数

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

等温压缩系数

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

对于满足物态方程$f(P,\ V,\ T)=0$的变数，可以证明

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

或 $$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P.$$

上两式均称为偏微商循环关系式，解题时常用到它。由此容易导出公式

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

四、解题中应注意的问题

（一）本章的题目可大致归纳为以下四类：

1.有关计温学问题的计算；

2.已知物态方程，求α、β、κ；

3.已知α、β、κ中的任意两个，求物态方程；

4.已知α（或β，或κ）和其它条件，求ΔV（或ΔP、ΔT）。

（二）α、β、κ一般可由物态方程求偏微商得出，但有时直接求偏微商较困难，这时若改用循环关系式来计算就变得较容易了。

（三）由实验测得的α、β或κ求物态方程，这主要是如何求全微分的积分问题。这是因为物态方程是态函数，所以其中任一参量的微分表达式一定是全微分式。求这类积分，要抓住两个关键：

1.建立微分式与判别全微分式。步骤是：依已知的两个系数（如α、β）选取P、V、T中的一个作为函数建立微分式。在这里选α和β表示式中的公共量T为函数，写出

$$dT=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV,$$

将α、β代入其中便得到微分式 $dT=\dfrac{1}{\beta P}dP+\dfrac{1}{\alpha V}dV$。然后判定它是不是全微分式。若不是，则说明不存在态函数，也就不可能有物态方程。若是全微分式，则一定存在物态方程$f(P,V,T)=0$。

常用微分法或积分法来判别全微分：

函数$z(x, y)$的微分式

$$dz(x, y)=M(x, y)dx+N(x, y)dy$$

是全微分式的充要条件为：

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y}=\frac{\partial N(x, y)}{\partial x}.$$

2.求全微分的积分．常用的方法有以下四种：

i.常数变易法．只积分所给条件中的一个偏微商式，再由另一个偏微商式确定积分常数。用此种方法虽然都能求出二元函数的各种全微分式的积分，但对某些有特点的全微分式求积分还不如其它方法简捷．

ii.凑成全微分法．一般用它求形式简单的全微分式的积分．但若微分和积分公式很熟练，较复杂的微分式也能凑成全微分．因为此法的积分极简单，所以解题时最好先用它来求解．

iii.与积分路径无关法．全微分式的积分公式是

$$z(x,y)=\int_{x_0}^{x}M(x,y_0)\,dx+\int_{y_0}^{y}N(x, y)\,dy.$$

应特别注意，在所选的路径中不能使被积函数失去意义(如分母为零)．若积分路径选得好，那些用方法i和ii难于积分的全微分式，用上式却能较快地积分出来．

iV.与昂尼斯气态方程比较法． 因为昂尼斯气态方程是最普遍和最准确的，各种气态方程都只是它的特例，因此原则上可用它来求各种气态方程．但是为了使计算简捷，一般只用它求较简单的方程．

例　　题

1.若三个变数x、y、z满足方程 $f(x, y, z)=0$，求证：

i. 偏微商倒置关系式：

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

ii. 偏微商循环关系式：

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

解 若将x视为y和z的函数，则有

$$dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \tag{1}$$

若将y视为x和z的函数，则有

$$dy=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx+\left(\frac{\partial y}{dz}\right)_x dz. \tag{2}$$

将(2) 式代入(1) 式，得

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z-1\right]dx+\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\right.$$
$$\left.+\left(\frac{\partial x}{dz}\right)_y\right]dz=0. \tag{3}$$

因为 x、y、z 中只有任意两个是独立的，所以若选x和z为独立变数，便可令$dx\neq0$和$dz=0$，由(3) 式得到i；若令$dz\neq0$和$dx=0$，则可由(3) 式得到ii。

2. 设有两个二元函数$z=z(x, y)$和$t=t(x, y)$，试证明：

i. $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t$;

ii. $\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_x=\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x$.

解 显然有$dz=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y ax+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$, (1)

$$dy=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t dx+\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x dt. \tag{2}$$

(2) 式代入(1) 式，得到：

$$dz=\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t\right]dx$$

$$+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x dt. \tag{3}$$

又 $$dz(x,\ t)=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t dx+\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_x dt. \tag{4}$$

比较(3) 式和(4) 式，得到

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right), \tag{5}$$

和 $$\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_x=\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x. \tag{6}$$

3. 一气体在恒温下遵从$PV=bP+c$，式中b是常数，c只是温度的函数。如果把这气体制成定容温度计，冰点和汽点分别定为它的0度和100度。试证明：

i. 用它测定的温度t_V^*等于理想气体定容温标的温度t_V；

ii. c与t_V的关系为$c=\alpha+\beta t_V$，其中t_V 与 i 中的相同，α、β为常数。

解 i. 依题意，该定容气体温度计测定的温度为：

$$t_V^*=\frac{P-P_i}{P_s-P_i}\times 100=\frac{(P-P_i)V}{(P_s-P_i)V}\times 100. \tag{1}$$

依比例性质，(1) 式的分式变为：

$$\frac{P-P_i}{P_s-P_i}=\frac{PV-P_iV-b(P-P_i)}{P_sV-P_iV-b(P_s-P_i)}$$

$$=\frac{c-c_i}{c_s-c_i}. \tag{2}$$

代入(1) 式得：

$$t_V^*=\frac{c-c_i}{c_s-c_i}\times 100. \tag{3}$$

对于理想气体定容温标，有：

$$t_V=\lim_{P_{tr}\to 0}\frac{P-P_i}{P_s-P_i}\times 100.$$

依玻-马定律有

$$t_V=\lim_{P_{tr}\to 0}\frac{PV-(PV)_i}{(PV)_s-(PV)_i}\times 100$$

$$=\frac{c-c_i}{c_s-c_i}\times 100. \tag{4}$$

由 (3) 式与 (4) 式得$t_V^*=t_V$。

ii。 由(4) 式得 $c=\dfrac{c_s-c_i}{100}t_V+c_i$

令$\alpha=c_i$， $\beta=(c_s-c_i)/100$，则$c=\alpha+\beta t_V$。

4. 某铜块的温度为0℃，外界压强为 1.013×10^5pa，经测定其$\alpha=4.85\times 10^{-5}$/K，$\kappa=7.7\times 10^{-12}$/pa，$\alpha$和$\kappa$可视为常数。今使铜加热至10℃，问i.压强要增加多少大气压才能维持其体积不变？

ii.若压强增加 101.3×10^5 pa，铜块的体积改变率是多少？

解 若铜块是均匀物质，则有物态方程$f(P,V,T)=0$，依题意取显式$V=V(P,T)$可得

$$\frac{dV}{V}=\alpha dT-\kappa dP.$$

积分得　$$\ln\frac{V_0+\Delta V}{V_0}=\alpha(T-T_0)-\kappa(P-P_0)。\tag{1}$$

因$\Delta V\ll V_0$，有　$\ln\frac{V_0+\Delta V}{V_0}\approx\frac{\Delta V}{V_0}$。

代入(1)式，得　$$\Delta V=\alpha V_0(T-T_0)-\kappa V_0(P-P_0)。\tag{2}$$

i. 当$\Delta V=0$时，由(2)式得

$$\Delta P=(P-P_0)=\alpha(T-T_0)/k$$
$$=622\text{atm}，$$

ii. 当$\Delta T=10\text{K}$，而$\Delta P=101.3\times10^5\text{pa}$时，由(2)式得

$$\Delta V/V_0=\alpha\Delta T-\kappa\Delta P=4.07\times10^{-4}，$$

所以其体积约增加原体积的万分之四。

5. 1mol 气体的定压膨胀系数和定容压强系数分别为$\alpha=R/Pv$和$\beta=1/T$，试求此气体的物态方程。

解　由$\alpha=R/Pv$得$(\partial v/\partial T)_P=R/P$；由$\beta=1/T$得$(\partial P/\partial T)_v=P/T$。所以

$$dT(P,v)=\frac{T}{P}dP+\frac{P}{R}dv。\tag{1}$$

因为 $$\left[\frac{\partial\left(\frac{T}{P}\right)}{\partial v}\right]_P=\left[\frac{\partial\left(\frac{P}{R}\right)}{\partial P}\right]_v，$$

故(1)式是全微分式，说明一定有相应的物态方程存在。

我们用在提要中讲的四种方法来求积分。

i. 积分常数变易法。虽然(1)式和由它经过简单的变换而得到的

$$dv=\frac{R}{P}dT-\frac{RT}{P^2}dP\tag{2}$$

和 $$dP=\frac{P}{T}dT-\frac{P^2}{RT}dv \tag{3}$$

都是全微分式，但是不一定都能直接积分。如(1)式就是这样，因为式中的T无法从等号右边分离出去；(3)式中的P也无法从等号右边分离出去。(2)式可以直接积分。

在恒定T时积分(2)式，得

$$v=\frac{RT}{P}+\varphi(T). \tag{4}$$

为了求出$\varphi(T)$，可对(4)式求全微分：

$$dv=\left[\frac{R}{P}+\frac{d\varphi(T)}{dT}\right]dT-\frac{RT}{P^2}dP. \tag{5}$$

比较(2)式与(5)式，得$\frac{d\varphi(T)}{dT}=0$。积分并代入(4)式得

$$v=\frac{RT}{P}+C_0. \tag{6}$$

由(6)式得

$$Pv=RT+PC_0. \tag{7}$$

当$P\to 0$时，有$Pv=RT$，故得$C_0=0$。所以物态方程为$Pv=RT$。

也可在恒定P时积分$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P=\frac{R}{P}$，得

$$v=\frac{RT}{P}+\Psi(P). \tag{8}$$

故有 $$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T=-\frac{RT}{P^2}+\frac{d\Psi(P)}{dP}. \tag{9}$$

而 $$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial v}{dT}\right)_P\Big/\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v=-\frac{RT}{P^2}. \tag{10}$$

比较(9)式与(10)式，得$\dfrac{d\Psi(P)}{dP}=0$，所以$\Psi(P)=C$。

ii.凑成全微分法。(2)式变为：

$$dv=R\left(\frac{dT}{P}-T\frac{dP}{P^2}\right)=d\left(\frac{RT}{P}\right).$$

积分得　$v=\dfrac{RT}{P}+C_0$。

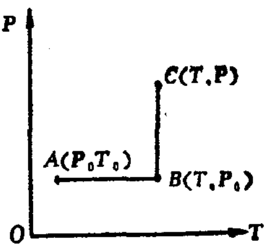

图1—1

iii.与积分路径无关法. 本题最好取图1—1中的$A\to B\to C$为积分路径。因为这样能使在$A\to B$段上对dP的积分项为零，而在$B\to C$段上能使对dT的积分为零。

$$v=\int_{ABC}dv=\int_{ABC}\left(\frac{R}{P}dT-\frac{RT}{P^2}dP\right)$$

$$=\int_{AB}\left(\frac{R}{P}dT-\frac{RT}{P^2}dP\right)+\int_{BC}\left(\frac{R}{P}dT-\frac{RT}{P^2}dP\right)$$

$$=\frac{RT_0}{P}\Big|_{P_0}^{P}+\frac{RT}{P}\Big|_{T_0}^{T}.$$

$$=\frac{RT}{P}-\frac{RT_0}{P_0}=\frac{RT}{P}+C_0.$$

iv.与昂尼斯气态方程比较法。利用方程

$$v=\frac{A}{P}+B+CP+\cdots,$$

求　$$dv(T,P)=\left[\frac{1}{P}\frac{dA}{dT}+\frac{dB}{dT}+P\frac{dC}{dT}+\cdots\right]dT+$$

$$+\left[-\frac{A}{P^2}+\frac{1}{P}\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T+\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T+C+\right.$$

$$+P\left(\frac{\partial C}{\partial P}\right)_T+\cdots\Big]dP.$$

因为维里系数A、B、$C\cdots$仅为温度的函数，所以上式变为

$$dv=\left[\frac{1}{P}\frac{dA}{dT}+\frac{dB}{dT}+P\frac{dC}{dT}+\cdots\right]dT+$$

$$+\left[-\frac{A}{P^2}+C+\cdots\right]dP. \tag{11}$$

(11)式与(2)式比较，得

$$\frac{1}{P}\frac{dA}{dT}+\frac{dB}{dT}+P\frac{dC}{dT}=\frac{R}{P} \tag{12}$$

和
$$-\frac{A}{P^2}+C=-\frac{RT}{P^2}. \tag{13}$$

已知维里系数$A=\nu RT$，对于本题$\nu=1$摩尔，则由(13)式得$C=0$。代入(12)式，得

$$\frac{dB}{dT}=0,$$

即　$B=$常数。所以物态方程为

$$Pv=A+BP=RT+BP$$

同样可判定$B=0$。

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

$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T=\frac{2a}{T(v+c)^3}-\frac{RT}{(v-b)^2}$，式中$a$、$b$、$c$均为常数，试求该物质的状态方程。

解　由题得　$dP(v,T)=\left[\frac{R}{v-b}+\frac{a}{T^2(v+c)^2}\right]dT+$