高等学校教学参考资料

# 统计物理和热力学习题解

长春师范学院筹备处物理系力热教研室

# 第一章　温度、物态方程

**一、经验温标**

1．选择某种物质（即测温物质）的某一随温度变化属性（叫测温属性）来标志温度；

2．选定固定点；

3．对测温属性随温度的变化关系作出规定。

**二、理想气体温标**

1．定容气体温标

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

2．定压气体温标

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

3．理想气体温标

$$T=\lim_{P_{tr}\to 0}T(P)=\lim_{P\to 0}T(V)$$

4．热力学温标和摄氏温标的关系

$$T=273.15+t$$

**三、物态方程**

1．理想气体的物态方程

$$PV=nRT$$

2．对通常的气体，物态方程为

$$f(T\cdot P\cdot V)=0$$

（1）范德瓦尔斯（*Van der Waals*）方程：

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

（2）迭特里奇（*Dieterici*）方程：

$$P=\frac{nRT}{(V-b)}e^{-\frac{a}{nRTV}}$$

（3）昂尼斯（*Onnes*）方程：

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

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

（4）克劳修斯（*Clausius*）方程：

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

3．一般的热力学系统

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

1．当热电偶的一个触点保持在冰点，另一个触点保持任一摄氏温度 $t$ 时，其热电偶电动势由下式确定：

$$\varepsilon=\alpha t+\beta t^2$$

式中　$\alpha=0.20$毫伏·度$^{-1}$，$\beta=-5.0\times10^{-4}$毫伏·度$^{-2}$，

（1）试计算当 $t=-100$℃、200℃、400℃和 500℃ 时热电偶电动势 $\varepsilon$ 的值。并在此温度范围内作 $\varepsilon$—$t$ 图。

（2）设用 $\varepsilon$ 为测温属性，用下列线性方程来定义温标$t^*$：

$$t^*=a\varepsilon+b$$

并规定冰点为 $t^*=0°$，汽点为 $t^*=100°$，试求出 $a$ 和 $b$ 的值，并画$\varepsilon$—$t^*$图。

（3）求出与 $t=-100$℃、200℃、400℃和500℃对应的$t^*$值，并画出 $t$—$t^*$图。

（4）试比较温标 $t$ 和温标$t^*$。

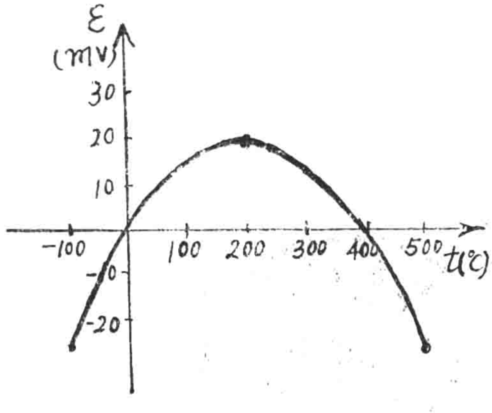
**解**：令　$t_1=100$℃，$t_2=200$℃，$t_3=400$℃，$t_4=500$℃

（1）　$\varepsilon_1=\alpha t_1+\beta t^2=0.2\times(-100)+(-5.0\times10^{-4})(-100)^2=-25(mV)$

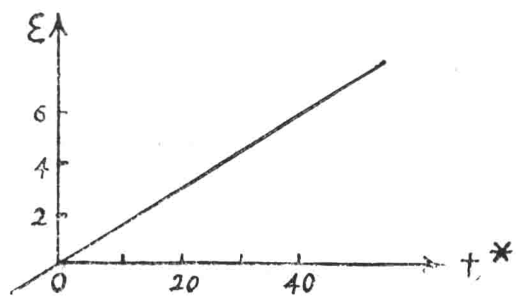
$\varepsilon_2=0.2\times200+(-5.0\times10^{-4})\times200^2=20(mV)$

$\varepsilon_3=0.2\times400+(-5.0\times10^{-4})\times400^2=0$

$\varepsilon_4=0.2\times500+(-5.0\times10^{-4})\times500^2=-25(mV)$




1.1图




1.2图

（2）∵　在冰点 $t_冰=0$℃，汽点 $t_汽=100$℃，而

$\varepsilon=\alpha t+\beta t^2$，又　$\alpha$，$\beta$　为已知，

∴　$\varepsilon_冰=\alpha t_冰+\beta t_冰^2=0$

$\varepsilon_汽=\alpha t_汽+\beta t_汽^2=1.5(mV)$

$$\because \quad t^* = a\mathcal{E} + b$$

$$\therefore \quad \begin{cases} 0 = a\cdot 0 + b \\ 100 = a\times 15 + b \end{cases}$$

解得
$$\begin{cases} a = 6.67(°/mV) \\ b = 0 \end{cases}$$

$$\therefore \quad t^* = 6.67\mathcal{E}$$

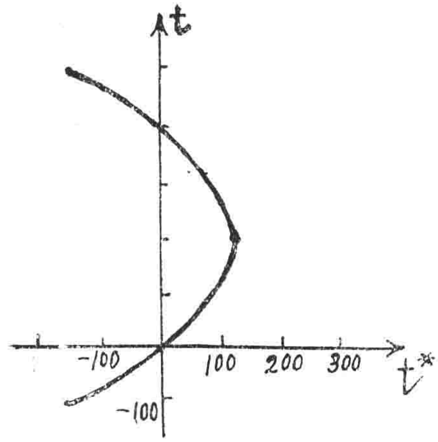
（3）　$t^* = a\mathcal{E} = a(\alpha t + \beta t^2)$

$t_1 = -100℃$，$t_1^* = a\mathcal{E}_1 = -167°$

$t_2 = 200℃$，$t_2^* = 133°$

$t_3 = 400℃$，$t_3^* = 0°$

$t_4 = 500℃$，$t_4^* = -167°$




1.3 图

（4）温标 $t$ 和温标 $t^*$ 只在汽点和水点有相同的值，$t^*$ 随 $\mathcal{E}$ 成线性变化，而 $t$ 随 $\mathcal{E}$ 成抛物线变化。所以用 $\mathcal{E}$ 作为测温属性的 $t^*$ 温标比 $t$ 温标优越，计算方便。但日常所用的温标是摄氏温标，$t$ 与 $\mathcal{E}$ 虽非线性变化，却直接能反映熟知的温标，因此各有所长。

2．设某一物质在恒压下的物态方程由实验定为下列形式：

$$V = V_0(1 + at + bt^2)$$

若用此物质做定压温度计，求它所定的温标 $\theta$ 与 $t$ 的关系（假设冰点为 $\theta = 0$，汽点为 $\theta = 100$，而且在这两点之间采用线性法则）。

**解：**

$$\theta_P = \frac{V - V_0}{V_s - V_0} \times 100 = \frac{V_0(1 + at + bt^2) - V_0}{V_0(1 + at_s + bt_s^2) - V_0} \times 100$$

$$= \frac{at + bt^2}{at_s + bt_s^2} \times 100 = \frac{at + bt^2}{a + 100b} \qquad \text{〔答〕}$$

3．今有一个理想气体温度计，它是由一个温度保持恒定为 $T_0$ 而体积为 $V_0$ 的球，和另一个温度由绝对温标度量的 $T$ 而体积恒为 $V$ 的球组合而成的。这两个球之间用毛细管连通起来。毛细管的容积可忽略不计。试证该温度计的压强由下式表达：

$$P = \frac{P_0 T}{(1 - \alpha)T_0 + \alpha T}$$

式中　$P_0$ 是 $T_0$ 时的压强，$\alpha = V_0/(V + V_0)$。

证：设组合系统中理想气体的分子数为 $N$，当理想气体温度计测得的温度为 $T_0$ 时，整个组合系统有如下关系：

$$P_0 = \frac{NKT_0}{V + V_0} \qquad (1)$$

当 $V$ 端的温度为 $T$ 时，压强为 $P$，分子个数为 $N - N_1$，这时 $V$ 端有如下关系：

$$P = (N - N_1)KT/V \qquad (2)$$

而在包含有 $N_1$ 个分子的 $V_0$ 端有如下关系：

$$P = N_1 KT_0/V_0 \qquad (3)$$

由（2）（3）消去$N_1$，并化简为：

$$P=\frac{NKTT_0}{(VT_0+V_0T)}$$

再把（1）式代入上式得

$$P=\frac{P_0T(V_0+V)}{VT_0+V_0T}=\frac{P_0T}{\frac{V}{V_0+V}T_0+\frac{V_0}{V_0+V}T}$$

$$=\frac{P_0T}{(1-\frac{V_0}{V_0+V})T_0+\frac{V_0}{V_0+V}T}$$

又因 $$\alpha=\frac{V_0}{V_0+V}$$

∴ $$P=\frac{P_0T}{(1-\alpha)T_0+\alpha T}$$ 证毕

4．华氏（*Fahrenheit*）温标与测温物质的特性$X$之间的关系是$t_F(X)=aX+b$，且把冰点定为32°，汽点定为212°，试求：

（1） $a$和$b$；

（2） $$t_F(X)=212-\frac{180(X_s-X)}{X_s-X_0}=32+\frac{180(X-X_0)}{X_s-X_0}$$

**解：**

（1） $$\begin{cases}t_{Fs}=aX_s+b & (1)\\ t_{F0}=aX_0+b & (2)\end{cases}$$

解此联立方程即得：

$$a=\frac{t_{Fs}-t_{F0}}{X_s-X_0}=\frac{180}{X_s-X_0}$$ 〔答〕

$$b=t_{Fs}-\frac{180X_s}{X_s-X_0}=212-\frac{180X_0}{X_s-X_0}$$

$$=32-\frac{180X_0}{X_s-X_0}$$ 〔答〕

（2）把$a$和$b$代入关系式：

$$t_F(X)=aX+b$$

$$t_F=\frac{180X}{X_s-X_0}+\left[212-\frac{180X_s}{X_s-X_0}\right]$$

$$=212-\frac{180(X_s-X)}{X_s-X_0}$$ 〔答〕

或 $$t_F=\frac{180X}{X_s-X_0}+\left(32-\frac{180X_0}{X_s-X_0}\right)$$

$$=32-\frac{180(X-X_0)}{X_s-X_0}$$ 〔答〕

5．假如某一测温物质的定压温度计的温标等于定容温度计的温标，证明这一物质的物态方程为$\theta=\alpha(P+a)(V+b)+c$， 其中$\theta$为这一物质的定压温度计和定容温度计所测的共同的温度，$\alpha$、$a$、$b$、$c$都是常数。〔提示：先证明$\frac{\partial^2\theta}{\partial P^2}=0$，$\frac{\partial^2\theta}{\partial V^2}=0$〕

证明：根据定义和题设，我们有：

$$\theta_P=\frac{V-V_0}{V_s-V_0}\times 100$$

$$\theta_V=\frac{P-P_0}{P_s-P_0}\times 100$$

$$\theta=\theta_P=\theta_V$$

从而得到

$$\frac{\partial\theta_P}{\partial V}=\frac{\partial\theta}{\partial V}=\text{常数}，\quad \therefore\quad \frac{\partial^2\theta}{\partial V^2}=0$$

$$\frac{\partial\theta_V}{\partial P}=\frac{\partial\theta}{\partial P}=\text{常数}，\quad \therefore\quad \frac{\partial^2\theta}{\partial P^2}=0$$

由于$\theta$是热力学体系的状态函数，故必有：

$$d\theta=\left(\frac{\partial\theta}{\partial V}\right)_P dV+\left(\frac{\partial\theta}{\partial P}\right)_V dP$$

另外，由前两式可以得到

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial V}\right)_P=f(P)+a_1$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial P}\right)_V=g(V)+b_1$$

根据全微分条件，

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial P\partial V}=\frac{\partial^2\theta}{\partial V\partial P}=\alpha$$

即

$$\frac{\partial f(P)}{\partial P}=\frac{\partial g(V)}{\partial V}=\alpha$$

积分之，则得

$$f(P)=\alpha P+a_2$$
$$g(V)=\alpha V+b_2$$

从而得到

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial V}\right)_P=\alpha P+a_2+a_1=\alpha(P+a)$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial P}\right)_V=\alpha V+b_2+b_1=\alpha(V+b)$$

其中　$\alpha a=a_1+a_2$；$\alpha b=b_1+b_2$

$$\therefore \quad d\theta=\alpha(P+a)dV+\alpha(V+b)dP$$
$$\alpha d[(P+a)(V+b)]$$
$$\therefore \quad \theta=\alpha(P+a)(V+b)+c$$

证毕

6．在恒温的条件下，气体服从如下规律：

$$Pv=bP+c$$

式中 $b$ 为常数，$c$ 只是温度的函数。假设用这气体做成定容温度计，且具有通常定义下的0°和100°。试证：

（1）该温度计所测量的温度等于摄氏（*Celsius*）温标所给出的温度。

（2）$c$必须具有$c=d+et_v$的形式，其中$t_v$是用该气体做成定容温度计所给出的温度，而 $d$ 和 $e$ 均为常数。

（3）
$$t_F=32+\frac{9}{5}t_c$$

**解**：因为 $Pv=bP+c$ 中的$c$只是温度的函数，且尚未选定温标，所以我们可以令他们等于摄氏温标所给定的温度 $\theta$，从而有：

$$Pv-bP=\theta$$
$$\therefore \quad P_sv_s-bP_s=\theta_s \tag{1}$$
$$P_0v_0-bP_0=\theta_0$$

（1）根据定义，摄氏温标所测定的温度$t_c$为

$$t_c=\frac{\theta-\theta_0}{\theta_s-\theta_0}\times 100 \tag{2}$$

把（1）式中的$\theta$，$\theta_s$，$\theta_0$ 代入（2）式得：

$$t_c=\frac{(Pv-bP)-(P_0v_0-bP_0)}{(P_sv_s-bP_s)-(P_0v_0-bP_0)}\times 100$$

为定容温度计，所以 $v=v_s=v_0$，所以有

$$t_{cv}=\frac{(P-P_0)v-(P-P_0)b}{(P_s-P_0)v-(P_s-P_0)b}\times 100$$
$$=\frac{P-P_0}{P_s-P_0}\times 100 \tag{3}$$

或写成
$$t_v=\frac{P-P_0}{P_s-P_0}\times 100$$

（2）我们引进常数$\alpha$来代替$C_s$：

则有
$$C_s-C_0=100C_0\alpha$$
$$\therefore \quad t_v=\frac{C-C_0}{C_s-C_0}\times 100=\frac{C-C_0}{100C_0\alpha}\times 100$$
$$\therefore \quad C=C_0(1+\alpha t_v)=d+et_v \tag{4}$$

式中 $d=C_0$，$e=\alpha C_0$，都是常数。

（3）由（4）式得

$$t_F=d_F+e_Ft_v=d_F+e_Ft_c$$

$$=C_{F0}+\frac{C_{Fs}-C_{F0}}{100}t_c=32+\frac{212-32}{100}t_c=32+\frac{9}{5}t_c$$

7．某气体的物态方程 $Pv=a(t_P)+b(t_P)P$，其中 $t_P$ 是用这种气体做成的定压温度计所测量的温度。证明定压温标$t_P$和理想气体温标 $t$ 之间的校正公式为：

$$t-t_P=[t_P(b_s-b_0)-100b(t_P)+100b_0]\frac{P_0}{a_s-a_0}$$

**解**：根据定义有

$$t_P=\frac{v-v_0}{v_s-v_0}\times 100=\frac{vP-v_0P_0}{v_sP_s-v_0P_0}\times 100$$

$$=\frac{a(t_P)-a_0+[b(t_P)-b_0]P_0}{a_s-a_0+[b_s-b_0]P_0}\times 100 \qquad (1)$$

根据理想气体温标的定义有

$$t=\lim_{P\to 0}t_P=\frac{a(t_P)-a_0}{a_s-a_0}\times 100 \qquad (2)$$

把（1）式的分子和分母同时除以$(a_s-s_0)$

$$t_P=\frac{\dfrac{a(t_P)-a_0}{a_s-a_0}+\dfrac{b(t_P)-b_0}{a_s-a_0}P_0\times 100}{1+\dfrac{b_s-b_0}{a_s-a_0}P_0}$$

注意到（2）的结果，上式可得

$$t_P=\frac{t+100P_0[b(t_P)-b_0]/a_s-a_0}{1+P_0(b_s-b_0)/a_s-a_0}$$

$$t_P[1+P_0(b_s-b_0)/a_s-a_0]=t+100P_0[b(t_P)-b_0]/a_s-a_0$$

$$t-t_P=t_PP_0(b_s-b_0)/a_s-a_0-100P_0[b(t_P)-b_0]/a_s-a_0$$

$$=[t_P(b_s-b_0)-100\,b(t_P)+100\,b_0]\frac{P_0}{a_s-a_0}$$ 证毕

8．声音在空气中的传播可看做为绝热过程，声速$C$ 由下式给出：

$$C=\sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s}$$

其中 $\rho$ 为气体密度，角标 $s$ 表示绝热过程。若空气被近似看做理想气体，试证声速随温度变化的关系为：

$$C=\sqrt{\gamma RT/\mu}$$

其中 $\gamma=C_P/C_V$，$\mu$ 为空气的摩尔质量。

证：将绝热方程 $PV^\gamma=C$，用$P$ 及$\rho$ 表示

∵ $\rho$ 为气体密度，与体积$V$ 成反比，所以绝热方程可改写为

$$P=C'\rho^\gamma \qquad (1)$$

其中$C'$ 表示另一新的常数。

$$\therefore \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s = \gamma C'\rho^{\gamma-1} = \gamma\frac{C'\rho^\gamma}{\rho} = \gamma\frac{P}{\rho} \qquad (2)$$

又因为 $PV = \frac{M}{\mu}RT$，以 $P$，$\rho$，$T$ 表示时为：

$$P = \rho\frac{RT}{\mu} \qquad (3)$$

代入（2）式得

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s = \gamma\frac{RT}{\mu}$$

$$\therefore \qquad C = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}$$ 证毕

∵ $\mu$、$\gamma$、$R$ 皆为常数，所以声速仅为温度的函数。

9．大气的温度随高度降低的主要原因是，对流层中的对流运动，即使得其低处与高处的各层间不断发生空气的交换。升高了的空气跑到压力较低的地方去，亦即膨胀；以及相反的过程。由于空气的导热性不大，所以在升高时空气的膨胀（以及下降时的压缩）可近似认为是绝热的。计算空气温度的高度梯度 $\frac{dT}{dh}$。（在均匀重力场 $g$ 中）。

**解**：空气压力 $P$ 随高度 $h$ 的变化由气压公式给出：

$$dP = -\rho g dh \qquad (1)$$

$$\because \qquad \rho = \frac{M}{V_0} = M \cdot \frac{P}{RT}$$

其中 $\rho$ 及 $M$ 是空气的密度及平均分子量。$V_0$ 为摩尔体积，$R$ 是气体常数。所以

$$dP = -\frac{gM}{R}\,\frac{P}{T}dh \qquad (2)$$

而理想气体的绝热过程方程式

$$P^{\gamma-1}T^{1-\gamma} = \text{常数} \qquad (3)$$

取其微分

$$(\gamma-1)P^{\gamma-2}T^{1-\gamma}dP = P^{\gamma-1}\gamma T^{1-\gamma-1}dT \qquad (4)$$

$$dT = \frac{\gamma-1}{\gamma}\,\frac{T}{P}dP$$

其中 $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$，

或

$$\frac{dT}{dh} = \frac{\gamma-1}{\gamma}\,\frac{T}{P}\,\frac{dP}{dh}$$

代（2）式于上式，得

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma-1}{\gamma}\,\frac{gM}{R} \qquad (5)$$

取 $\gamma=1.4$；$g=980$厘米/秒$^2$；$M=29$；$R=8.2\times10^7$尔格/度，代入（5）式

$$\frac{dT}{dh}\doteq -10\text{度/千米}\qquad\text{〔答〕}$$

（实际温度的平均梯度要小一些，这主要用空气所含的水蒸汽当其绝热膨胀时的凝结来解释，因为凝结时将放出热量。）

10. 证明理想气体的压缩系数为

$$K=\frac{1}{P}$$

证：理想气体的状态方程为

$$PV=nRT \tag{1}$$

又

$$K=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{2}$$

代（1）入（2）式得

$$K=-\frac{1}{V}\left(-\frac{nRT}{P^2}\right)=\left(\frac{nRT}{PV}\right)\frac{1}{P}$$

∵

$$\frac{nRT}{PV}=1$$

∴

$$K=\frac{1}{P}$$

证毕

11. 证明对任何气体都有：

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

成立。

证：设气体状态方程的普遍表示式为

$$V=V(P\cdot T)$$

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

当体积不变时有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{dV}{dP}\right)_T dP=0$$

∴

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

或

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

或

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

证毕

12. 试利用公式$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x=-1$ 证明 $\alpha=K\beta P$

证：∵ $\alpha$为膨胀系数，定义式为

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

$\beta$ 为压强系数，定义式为

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

$K$为压缩系数，定义式为

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

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

若 $V$、$P$、$T$对应$x$、$y$、$z$，则利用给定公式得

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

∴
$$K\beta P=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

考虑到$\alpha$的定义式，立即得：

$$\alpha=K\beta P$$

证毕

13. 假设在压强不太高时，一摩尔的真实气体物态方程可表示为：$Pv=RT(1+BP)$ 其中$B$为温度的函数。求$\alpha$，$K$，并给出 $P\to 0$ 的极限值。

**解**：（1）已知 $Pv=RT(1+BP)$ $B=B(T)$

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

$$=\frac{R}{Pv}\cdot\frac{Pv}{RT}+\frac{P}{1+BP}\frac{dB}{dP}$$

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

〔答〕

当 $P\to 0$ 时，$\alpha\to\frac{1}{T}$

正与由理想气体状态方程求得结果一致。

（2）
$$K=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

由状态方程，解出$v=RT\left(\frac{1}{P}+B\right)$

∴
$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T=-\frac{RT}{P^2}$$

$$\therefore \qquad K=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T=\frac{RT}{vP^2}=\frac{1}{P}\cdot\frac{1}{1+BP} \qquad 〔答〕$$

当 $P\to 0$ 的过程中，$BP$ 与 1 比较可以略去，此时对 $K$ 的数值主要由因子 $\frac{1}{P}$ 决定。所以，从物理角度，在 $P\to 0$ 时，$K\to\frac{1}{P}$，与理想气体同。

14. 已知范德瓦尔斯（*Van der Waals*）方程和克劳修斯（*Clausius*）方程分别为：

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

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

试分别求出这两个物态方程所描述的气体的等压膨胀系数（$\alpha$），等容压强系数（$\beta$）及等温压缩系数（$K$）。

**解：**（1） $$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$$

$$P=\frac{RT}{u-b}-\frac{a}{v^2}$$

$$\therefore \qquad \beta=\frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v=\frac{R}{P(v-b)}=\frac{R}{RT-\frac{a(v-b)}{v^2}}$$

$$=\frac{Rv^2}{RTv^2-a(v-b)} \qquad 〔答〕$$

$$K=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T=\frac{-1}{v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T}=\frac{-1}{v\left[-\frac{RT}{(v-b)^2}+\frac{2a}{v_3}\right]}$$

$$=-\frac{1}{\frac{2a}{v^2}-\frac{RTv}{(v-b)^2}}=\frac{v^2(v-b)^2}{v^3RT-2a(v-b)^2} \qquad 〔答〕$$

$$\alpha=\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P=\frac{1}{v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P}=\frac{R}{v\left[\left(P+\frac{a}{v^2}\right)-\frac{2a(v-b)}{v^3}\right]}$$

$$=\frac{R}{v\left(\frac{RT}{v-b}-\frac{2a(v-b)}{v^3}\right)}=\frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3-2a(v-b)^2} \qquad 〔答〕$$

（2）克劳修斯方程可改写为

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

$$\therefore \qquad \beta=\frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v=\frac{1}{P}\left[\frac{R}{v-b}+\frac{a}{T^2(v+c)^2}\right]$$

$$=\frac{\left[\frac{R}{v-b}+\frac{a}{T^2(v+c)^2}\right]}{\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{T(v+c)^2}}=\frac{RT^2(v+c)^2+a(v-b)}{[RT^2(v+c)^2-a(v-b)]T}$$ 〔答〕

$$K=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T=-\frac{1}{v\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}=-\frac{1}{v\left[\frac{-RT}{(v-b)^2}+\frac{2a}{T(v+c)^3}\right]}$$

$$=\frac{T(v-b)^2(v+c)^3}{v[RT^2(v+c)^3-2a(v-b)^2]}$$

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

$$=\frac{T(v-b)^2(v+c)^3}{v[RT^2(v+c)^3-2a(v-b)^2]}\cdot\frac{RT^2(v+c)^2+a(v-b)}{[RT^2(v+c)^2-a(v-b)]T}$$

$$\cdot\frac{RT^2(v+c)^2-a(v-b)}{T(v+c)^2(v-b)}=\frac{(v-b)(v+c)[RT^2(v+c)^2+a(v-b)]}{Tv[RT^2(v+c)^3-2a(v-b)^2]}$$

〔答〕

15. 迭特里奇 (*Dieterici*) 物态方程是

$$P=\frac{RT}{v-b}e^{-\frac{a}{RTv}}$$

试求用这个方程所描述的实际气体的 $\alpha$、$\beta$ 和 $K$。

**解:**
$$\beta=\frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v=\frac{1}{P}\left[\frac{R}{v-b}e^{-\frac{a}{RTv}}+\frac{RT}{v-b}e^{-\frac{a}{RTv}}\left(\frac{a}{RT^2v}\right)\right]$$

$$=\frac{1}{P}\left[\frac{1}{T}\cdot\frac{RT}{v-b}e^{-\frac{a}{RTv}}+\frac{RT}{v-b}e^{-\frac{a}{RTv}}\frac{a}{RT^2v}\right]$$

$$=\frac{1}{T}+\frac{a}{RT^2v}=\frac{1}{T}\left(1+\frac{a}{RTv}\right)$$ 〔答〕

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

$$=-\frac{1}{v}\frac{\left[\frac{R}{v-b}e^{-\frac{a}{RTv}}+\frac{RT}{v-b}e^{-\frac{a}{RTv}}\frac{a}{RT^2v}\right]}{-\frac{RT}{(v-b)^2}e^{-\frac{a}{RTv}}+\frac{RT}{v-b}e^{-\frac{a}{RTv}}\frac{a}{RTv^2}}=\frac{\frac{1}{T}+\frac{a}{RT^2v}}{v\left(\frac{1}{v-b}-\frac{a}{RTv^2}\right)}$$

$$=\frac{1}{v}\frac{\frac{RT^2v+aT}{RT^3v}}{\frac{RTv^2-a(v-b)}{(v-b)RTv^2}}=\frac{(RTv+a)(v-b)}{T[RTv^2-a(v-b)]}$$ 〔答〕

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

$$=-\frac{1}{v\left[\frac{-RT}{(v-b)^2}e^{-\frac{a}{RTv}}+\frac{RT}{v-b}e^{-\frac{a}{RTv}}\frac{a}{RTv^2}\right]}$$

$$=\frac{1}{v\frac{RT}{(v-b)^2v^2}e^{-\frac{a}{RTv}}\left[v^2-\frac{a(v-b)}{RT}\right]}$$

$$=\frac{v(v-b)^2}{RTv^2-a(v-b)}e^{\frac{a}{RTv}}$$ 〔答〕

16. 某气体的 $\alpha$ 及 $K$ 分别为：$\alpha=\frac{nR}{PV}$，$K=\frac{1}{P}+\frac{a}{V}$。其中 $n$，$R$，$a$ 都是常数，求此气体的物态方程。

**解**：（1）由 $\alpha=\beta KP$ 得

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

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

$$(V+aP)dP=nRdT$$

注意体积不变，所以积分之，得

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

当 $P\to0$ 时，即看成理想气体，应有 $VP=nRT$ 从上式看忽略高阶无穷小量。同时 $f(V)=0$，所以状态方程为

$$PV=nRT-\frac{1}{2}aP^2$$ 〔答〕

（2）又一解法。由 $V=V(T, P)$ 出发

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP=\alpha VdT-KVdP$$

$$=\frac{nR}{P}dT-\left(\frac{1}{P}+\frac{a}{V}\right)VdP$$

∴ $$PdV=nRdT-VdP-aPdP$$

$$d(PV)=nRdT-aPdP=d(nRT-\frac{a}{2}P^2)$$

∴ $$PV=nRT-\frac{1}{2}aP^2$$ 〔答〕

17. 对某固体进行测量得知：

$$\alpha=\frac{2CT-BP}{V};\quad K=\frac{BT}{V}$$

式中$B$和$C$都是常数。试证物态方程为：

$$V=A-BPT+CT^2$$

式中$A$也是常数。

证：由题设知道：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=2CT-BP$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=BT$$

$$\therefore\quad dV=(2CT-BP)dT-BTdV$$

$$=2CTdT-[BPdT+BTdV]$$

$$=d(CT^2)-d(BPT)$$

$$=d(CT^2-BPT)$$

$$\therefore\quad V=CT^2-BPT+A$$

证毕

式中$A$是积分常数。

18. 证明任何一个有二独立变数$\theta$、$P$的物体，其物态方程可由实验观测的膨胀系数$\alpha$及压缩系数$K$根据下列积分求得：

$$\ln V=\int(\alpha d\theta-KdP)$$

应用这个公式到理想气体，求出积分。（选$T$为温标，并假设$\alpha=\frac{1}{T}$，$K=\frac{1}{P}$）。

证：设　$V=V(\theta,\ P)$

则

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P d\theta+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta dP \tag{1}$$

$$\because\quad \alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P$$

$$K=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta$$

$$\therefore\quad \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P=\alpha V$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta=-KV$$

代入（1）式，得

$$dV=\alpha Vd\theta-KVdP$$

积分，得

$$\ln V=\int[\alpha d\theta-KdP]$$

证毕

将上式应用于理想气体，并设 $\alpha=\frac{1}{T}$，$K=\frac{1}{P}$，则有

$$\ln V=\int\left(\frac{1}{T}dT-\frac{1}{P}dP\right)=\ln T-\ln P+\ln C$$

$$=\ln\frac{T}{P}\cdot C$$

∴ $$PV=CT$$

（其中$C$为积分常数）

取 $$\frac{P_0V_0}{T_0}=nR，\text{则}\quad C=nR$$

∴ $$PV=nRT$$

19. 已知 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v=\frac{R}{v-b}$；$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T=\frac{2a}{v^3}-\frac{RT}{(v-b)^2}$，试证物态方程就是范德瓦尔斯（$Van\ der\ Waals$）方程。

证：
$$dP=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dT+\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T dv$$

$$=\frac{R}{v-b}dT+\left(\frac{2a}{v^3}-\frac{RT}{(v-b)^2}\right)dv$$

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

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

积分得：

$$P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}+C$$

在恒温的条件下，当 $P\to0$ 时，即 $v\to\infty$，气体变为理想气体，∴$C=0$，最后得到：

$$P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}$$

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

20. 已经测定某一气体的等压膨胀系数$\alpha$和等温压缩系数$K$名为：

$$\alpha=\frac{nR}{PV}；\quad K=\frac{1}{P}+\frac{a}{P}$$

式中$n$、$R$和$a$都是常数，试证明这一气体的物态方程是：

$$PV=nRT-\frac{aP^2}{2}$$

证：已知 $$\alpha=\frac{nR}{PV}，\text{即}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{nR}{P}$$

$$K=\frac{1}{P}+\frac{a}{V}，即\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=-\left(a+\frac{V}{P}\right)$$

故有 $$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP=\frac{nR}{P}dT-\left(\frac{V}{P}+a\right)dP$$

或 $$PdV+VdP=nRdT-aPdP$$

$$d(PV)=d\left(nRT-\frac{aP^2}{2}\right)$$

∴ $$PV=nRT-\frac{a}{2}P^2+C$$

当 $P\to 0$，气体趋向理想气体，所以 $C=0$

∴ $$PV=nRT-\frac{aP^2}{2}$$ 证毕

21. 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，试证物态方程就是克劳修斯（*Clausius*）方程：

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

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

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

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

∴ $$dP=d\left(\frac{RT}{v-b}\right)+d\left(\frac{-a}{T(v+c)^2}\right)=d\left[\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{T(v+c)^2}\right]$$

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

当 $P\to 0$ 时，即 $v\to\infty$，气体变成理想气体，∴ $C=0$，最终得出：

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

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

22. 对某一气体进行测量，得到如下的关系式：