热力学题解法

（一九八二年九江热统会议材料）

江西省物理学会热统学组

第一章 温度与物态方程

一、基本概念和关系式（略）

二、典型例题

〔例题1〕 考虑系统A、B、C，它们的热平衡状态由压强P与体积V来确定，试根据热平衡定律证明互相处于热平衡的每个系统存在着一个共同的态函数——温度。

（一） 题意分析

本题给出了温度的存在定理，但不能确定其唯一性，它表明处于热平衡态的系统存在一个态函数，叫做温度，所有能够相互处于热平衡的系统，它们的温度都有相同的数值，所以温度是表征二系统相互接触是否保持热平衡的一个物理量。题中假定只有三个系统，每个系统均由两个独立参量P，V来确定其状态，即每个系统都是质量不变的均匀系统，这只是为了讨论简单起见，对于更多的系统以及更多的独立参量，证明方法和得到的结论也是一样。证明时所用到的主要依据是热平衡定律，英国物理学家福勒称之为热力学第零定律。即若系统A和B达到热平衡，B和C达到热平衡，则A和C也必然是热平衡的。本题即要求从这条热平衡定律出发，引出温度概念，证明相互处于热平[illegible]态函数，这个态函数叫做温度[illegible]

（二） 解题思路

我们应用热平衡定律来致[illegible]A的独立参量是P_A，V_A；系统B的独立参量是P_B，V_B；系统C的独立参量是P_C，V_C。我们目的是要证明这三个系统互相热平衡时可以找到一个共同的物理特性，表征这个物理特性的量就

叫做温度。因此我们把这三个系统互相热接触，但由于有热平衡这条定律，不须要把这三个系统依次热接触，只要A和B热接触并达成热平衡，再使B和C热接触达到热平衡，就能断定A和C也必然是处于热平衡的。但是我们还必须找出参量之间的关系，为此，注意到在热接触之前，系统A的参量P_A，V_A是可以独立变化的，系统B的参量P_B和V_B也是可以独立变化的，P_A、V_A和P_B，V_B之间是完全无关的。然而当系统A和B热接触后，P_A、V_A，P_B、V_B都会发生变化，说明它们不再是彼此无关的了，这种变化一直进行到两系统达到热平衡为止。因此，当系统A与系统B处于热平衡时，描述它们的状态参量P_A、P_B、V_A、V_B不再是独立的而是要满足一定的函数关系：

$$F_{AB}(P_A, V_A; P_B, V_B) = 0$$

同理，当B与C热接触达到平衡时也有函数关系：

$$F_{BC}(P_B, V_B, P_C, V_C) = 0$$

根据热平衡定律，就必定有：

$$F_{AC}(P_A, V_A, P_C, V_C) = 0$$

根据这三个关系不难找出系统A有一个态函数$\theta_A(P_A, V_A)$等于系统B的态函数$\theta_B(P_B, V_B)$，又等于系统C的态函数$\theta_C(P_C, V_C)$，令这个数值上相同的态函数为θ，θ就是所要求的共同温度。

（三） 解法

根据以上分析，当A与B两系统达成热平衡时，四个参量P_A、V_A、P_B、V_B之间必存在着一个简单关系，设为

$$F_{AB}(P_A, V_A, P_B, V_B) = 0 \qquad (1)$$

同样当B与C两系统达成热平衡时，有关系式

$$F_{BC}(P_B, V_A, P_C, V_C)=0 \tag{2}$$

根据热平衡定律，系统A与C也必处于热平衡态，因此也应有关系式

$$F_{AC}(P_A, V_A, P_C, V_C)=0 \tag{3}$$

如果我们从式（1）及（2）解出P_B，得

$$P_B=f_{AB}(P_A, V_A, V_B)$$

$$P_B=f_{AB}(P_C, V_C, V_B)$$

则有

$$f_{AB}(P_A, V_A, V_B)=f_{BC}(P_C, V_C, V_B) \tag{4}$$

式（4）实际上是由A，B之间以及B，C之间的热平衡条件推论出来的结果。因式（3）与式（4）必须同时成立，但式（3）中不包含V_B而式（4）中包含V_B，故式（4）中的V_B不论取何值，该式均应成立，即式（4）应有如下形式：

$$f_{AB}(P_A, V_A, V_B)=\theta_A(P_A, V_A)g(V_B)+h(V_B) \tag{5}$$

$$f_{BC}(P_C, V_C, V_B)=\theta_C(P_C, V_C)g(V_B)+h(V_B) \tag{6}$$

这表明V_B应以一个相乘的因子或以一个相加项的形式出现在式子中，以使式（4）中的V_B因素可以消掉，把式（5）、式（6）代入式（4）得

$$\theta_A(P_A, V_A)=\theta_C(P_C, V_C) \tag{7}$$

同样讨论，由式（2）及式（3）有

$$\theta_A(P_A, V_A)=\theta_B(P_B, V_B) \tag{8}$$

由式（1）及式（3）有

$$\theta_B(P_B, V_B)=\theta_C(P_C, V_C) \tag{9}$$

在式（7）与式（8）中的θ_A是相同的，式（8）与式（9）中的θ_B是相同的，式（7）与式（9）中的θ_C是相同的。系统A与B处于热平衡的条件是$\theta_A=\theta_B$，系统B与C处于热平衡的条件是$\theta_B=\theta_C$，根据热平衡定律，系统A与C也处于热平衡态，有$\theta_A=\theta_C$，若令$\theta=\theta_A(P_A \cdot V_A)$，则当三者处于共同热平衡态时，它们的$\theta$值相等。

$$\theta_A=\theta_B=\theta_C=\theta$$

这个θ就定义为温度。

［例题2］ 某气体的物态方程为$PV=a(t_p)+b(t_p)P$，其中t_p是用这种气体做成的定压温度计所测男的温度，证明定压温标t_p和理想气体温标t之间的校正公式为

$$t-t_p=\left[t_p(b_s-b_o)-100b(t_p)+100b_o\right]\frac{P_o}{a_s-a_o}$$

式中P_s，a_s，b_s是在固定的沸点100°的测定值；P_o，a_o，b_o是在固定的冰点0°的测定值。

（一）题意分析

本题要抓住理想气体温标t与定压温标t_p之间的差异，在这里定压温度计是用物态方程为

$$PV=a(t_p)+b(t_p)P$$

的气体测温质的，而理想气体温标是指不论用什么气体做测温质当气体压强趋于零时的极限温标，所以理想气体温标所测得的温度只依赖于一切气体的共同性质，而与个别气体的特殊性质无关，且不同气体作测温质时，理想气体温标所指示的温度都差不多一样，因为都是在压强趋于零时的极限值。而当压强趋于零时气体非常稀

差，实在气体物态方程非常接近于理想气体的物态方程。所以这就等于用理想气体做测温质的理想气体温度计了。

（二） 解题思路

求定压温标 t_p 与理想气体温标之间的校正公式，只要把定压温标 t_p 的式子求出来，然后令压强 $p \longrightarrow 0$ 时所得的极限值就是理想气体温标 t。怎样求 t_p 呢？气体温度计的温标通常都是假定测温质的性质与温度成最简单的线性关系而求得的，对于定压温度计，可假定气体的体积与温度成正比。即

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

式中 V_s 是在沸点测得的体积．V_0 是在冰点测得的体积，然后应用已知的物态方程就可以求得 t_p。这样 $t - t_p$ 的校正公式也就可以求出。

（三）解法

对于定压温度计，定压温标与体积成正比

$$t_p = \frac{V - V_0}{V_s - V_0} \times 100 = \frac{PV - P_0 V_0}{P_s V_s - P_0 V_0} \times 100$$

由于是定压温标，故 $P = P_s = P_0$，即不管是在沸点测得的压强 P_s，还是在冰点测得的压强 P_0 都是相等的。再根据给定的物态方程

$$PV = a(t_p) + b(t_p)P$$

我们有

$$t_p = \frac{PV - P_0 V_0}{P_s V_s - P_0 V_0} \times 100$$

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

由于实在气体的性质在压强趋于零的极限不完全变为理想气体，故理想气体温标 t 为

$$t=\lim_{P_0\to 0} t_p=\lim_{P_0\to 0}\frac{a(t_p)-a_0+[b(t_p)-b_0]P_0}{a_s-a_0+[b_s-b_0]P_0}\times 100$$

$$=\frac{a(t_p)-a_0}{a_s-a_0}\times 100 \qquad (2)$$

把式（1）的分子和分母同时除以（a_s-a_0）得

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

应用式（2）得

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

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

$$\therefore\quad t-t_p=t_pP_0(b_s-b_0)/(a_s-a_0)-100P_0[b(t_p)-b_0]/(a_s-a_0)$$

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

［例题3］ 设 x,y,z 满足函数关系

$$f(x,y,z)=0$$

则存在偏微分关系

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

（一）题意分析

这个偏微分关系式也叫做三变数的循环公式，在热力学中应用甚广，它的一个重要作用在于能把不易测量的物理量通过关系式转化为可以测量的物理量，另外还可以应用它把复杂的式子进行简化。应用此式时必须注意前提条件，即x，y，z必须满足函数关系$f(x,y,z)=0$，否则不能应用。三个变数在各个偏微商式子中的位置是循环地出现的 所以有循环关系之称。x，y，z可以代表任何满足函数关系$f(x,y,z)=0$的三个态变数，例如对于P、V、T三个态变数，因有物态方程$f(P,V,T)=0$联系着，故存在循环关系

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

此式对任何物态方程的气体都成立，因为循环关系与函数f的具体形式无关，只要求x、y、z三者间有一个函数关系，但什么样的函数关系则是无关紧要的。循环关系都成立。

（二）解题思路

证明循环关系的方法很多，因为它是几个偏微商之间的关系，故我们可以从函数关系式$f(x,y,z)=0$出发，对它进行全微分，或从中解出某一个变数，比如说$x=x(y,z)$，然后再进行全微分，都会出现所需要的偏微商。另一种思路是直接从所要证明的恒等式出发，从左边证到等于-1即可。即对方程的左端应用雅可比行列式就达目的。

（三）解法

解法一：从函数关系$f(x,y,z)=0$解出x作为(y,z)的函数，即

$$x=x(y,z)$$

它的全微分为

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

我们看到所需要的偏微商 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ 及 $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ 都已出现，当 $dx=0$ 时，有

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz=0$$

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

另一方面，把 y 看成 (x, z) 的函数有

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

由 $dx=0$ 得

$$\frac{dy}{dz}=\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tag{2}$$

式(2)代入式(1)得

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

解法二：应用雅可比行列式性质

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

三式相乘，再根据雅可比行列式性质有

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

$$=\frac{\partial(z,x)}{\partial(z,y)}\left[-\frac{\partial(x,y)}{\partial(z,x)}\right]\frac{\partial(z,y)}{\partial(x,y)}$$

$$=-1$$

解法三：直接从 $f(x,y,z)=0$ 进行微分

$$df=\frac{\partial f}{\partial x}dx+\frac{\partial f}{\partial y}+\frac{\partial f}{\partial z}dz=0$$

设 z 为常数，有

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

设 x 为常数，有

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x=-\frac{\frac{\partial f}{\partial z}}{\frac{\partial f}{\partial y}}$$

设 y 为常数，有

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-\frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial z}}$$

三式相乘，得

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

解法四：从关系式 $f(x,y,z)=0$ 解出

$$x=x(y,z)$$

把 x 看作 y，z 函数，有

$$dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \qquad (3)$$

如果把 y 看作是 x，z 的函数，则

$$dy=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx+\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \qquad (4)$$

把式（4）代入式（3）得

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

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

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

三个变数中只有两个是独立变量，我们取 x、z 为独立变量，则上式对所有的 dx 及 dz 值都是成立的。因此它们的系数必须为零，即

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z-1=0 \qquad (5)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y=0 \qquad (6)$$

由式（5）得

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

由式（6）得

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

[例题4] 某气体的定压膨胀系数α及等温压缩系数K分别为

$$\alpha=\frac{nR}{pV}，\quad K=\frac{1}{p}+\frac{a}{V}$$

其中n，R，a都是常数，求此气体的物态方程。

（一） 题意分析

一般情况下，如果先知道气体的物态方程，只要按α，K的定义，就可以求得定压膨胀系数α及等温压缩系数K，本题是先知道α及K而求物态方程，这是前述情况的逆过程，即按α及K的定义通过求积分来得物态方程。

（二） 解题思路

既然要求的是物态方程，我们先假定这个未知的物态方程的形式为$p=p(T,V)$或$V=V(T,p)$或$T=T(p,V)$，这三种形式都可以求出物态方程，但究竟那一种方便，则要看题目所给的系数是哪些系数，例如本题所给定的系数是α及K，而

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p，\quad K=\frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

这两个系数里分别有V对T的偏微商及V对p的偏微商，可以看出，采取物态方程的函数形式$V=V(p,T)$比较方便，只要对V全微分立即出现$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$及$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$的偏微商，再把题中给定的$\alpha$及$K$代入就可以进行积分。但是，若我们采用

$$p=p(T,V)\quad 或\quad T=T(p,V)$$

也是可以积分的，这时只要用关系式$\alpha=K\beta p$把微分$p=p(T,V)$及$T=T(p,V)$后所出现的β换成已知的α及K即可积分下去。积分中所出现的积分常数，一般是这样来定的，令$p\to 0$，气体物态方程应退化为理想气体物态方程，积分常数即可定出。

（三）解法

解法一：假定此物态方程的函数形式为

$$p=p(T, v)$$

对它进行全微分，得

$$dp=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT+\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv \qquad (1)$$

按定义

$$\alpha=\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad (2)$$

$$\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \qquad (3)$$

$$\kappa=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \qquad (4)$$

把式（3）及式（4）代入式（1）得

$$dp=\beta p dT-\frac{dv}{\kappa v}=\frac{\alpha}{\kappa}dT-\frac{dv}{\kappa v}$$

即 $\quad \kappa v dp+dv=\alpha v dT$

以上用了式子 $\alpha=\beta p \kappa$，把题中所给的α及κ代入上式得

$$\left(\frac{v}{p}+a\right)dp+dv=\frac{nR}{p}dT$$

或 $\quad vdp+pdv=nRdT-apdp$

凑成全微分：

$$d(pv)=d\left(nRT-\frac{ap^2}{2}\right)$$

积分得

$$pv=nRT-\frac{1}{2}ap^2+C \qquad (5)$$

C是积分常数，当$p\to 0$时，上式应退化为理想气体物态方程

$pV=nRT$，故知积分常数 $C=0$ 所以应求的物态方程为

$$pV=nRT-\frac{a}{2}p^2 \qquad (6)$$

如果我们采用的物态方程函数形式为

$$V=V(T,p)$$

对于本题，这样的形式更方便，因为直接可引用已知的 α 及 K 的式子，而无须通过 $\alpha=K\beta P$ 来转换了。我们对 $V=V(P,T)$ 求全微分后，便可看出这一点。

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp=\alpha V dT-KVdp$$

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

$$\therefore\ pdV=nRdT-Vdp-apdp$$

$$d(pV)=d\left(nRT-\frac{a}{2}p^2\right)$$

积分常数为零，确定的方程与前面做法一样。

若把物态方程写成函数形式 $T=T(P,V)$，也一样可以求出，读者可以自行演练。

解法二：当解法一不容易凑成全微分时，可采用常数变易法试探一下。下面我们按此方法解本题。根据题中所给的条件，

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{nR}{pV} \qquad (7)$$

$$K=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=\frac{1}{p}+\frac{a}{V} \qquad (8)$$

以式(7)得 $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{nR}{p}$$

积分后有 $$V=\frac{nR}{p}T+\varphi(p) \tag{9}$$

其中 $\varphi(p)$ 是积分常数，它只是 p 的函数．将式（9）对 p 求偏导数得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-\frac{nRT}{p^2}+\varphi'(p) \tag{10}$$

但由式（8）知

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-\frac{V}{p}-a \tag{11}$$

式（10）与式（11）的右端应相等，即

$$-\frac{nRT}{p^2}+\varphi'(p)=-\frac{V}{p}-a$$

或 $$\varphi'(p)+\frac{1}{p}\left(V-\frac{nRT}{p}\right)=-a \tag{12}$$

应用式（9）得

$$\varphi'(p)+\frac{1}{p}\varphi(p)=-a \tag{13}$$

先解齐次方程

$$\varphi'(p)+\frac{1}{p}\varphi(p)=0 \tag{14}$$

$$\frac{d\varphi(p)}{dp}=-\frac{\varphi(p)}{p},\quad \frac{d\varphi(p)}{\varphi(p)}=-\frac{dp}{p}$$

$$\ln\varphi(p)=-\ln p+\ln C$$

即 $$\varphi(p)=\frac{C}{p}$$

采用常数变易法，代入非齐次方程（13）得

$$\frac{1}{p}\frac{dc}{dp}-c\frac{1}{p^2}+\frac{c}{p^2}=-a$$

$$\frac{dc}{dp}=-ap$$

$$\therefore\quad c=-\frac{a}{2}p^2+c_1$$

c_1 为积分常数，把 c 代入式（5）得

$$\varphi(p)=\frac{1}{p}\left(-\frac{a}{2}p^2+c_1\right)$$

把 $\varphi(p)$ 代入式（9）得

$$V=\frac{nRT}{p}+\frac{1}{p}\left(-\frac{a}{2}p^2+c_1\right)$$

$$=\frac{nRT}{p}-\frac{a}{2}p+\frac{c_1}{p}$$

或 $$pV=nRT-\frac{a}{2}p^2+c_1$$

当 $p\to 0$ 时，应趋向于理想气体物态方程：

$$pV=nRT$$

故 $c_1=0$，最后得与解法一相同的结果

$$pV=nRT-\frac{a}{2}p^2.$$

解法三：直接从

$$\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad 及 \quad \alpha=K\beta p$$

出发，即

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{\alpha}{Kp}=\frac{nR}{pV\left(1+\frac{ap}{V}\right)}$$

故 $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{V+ap}$$

在体积不变下积分得

$$pV+\frac{1}{2}ap^2=nRT+\varphi(V)$$

当 $p\to 0$ 时，上式应趋向于理想气体的物态方程：$pV=nRT$，故 $\varphi(V)=0$，所以所求的物态方程为

$$pV=nRT-\frac{1}{2}ap^2$$

（四）说明和讨论

我们所求得的物态方程 $pV=nRT-\frac{1}{2}ap^2$ 是否正确，可以检验一下，把方程写成

$$V=\frac{nRT}{p}-\frac{a}{2}p$$

则 $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{nR}{p}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-\frac{nRT}{p^2}-\frac{a}{2}$$

故 $$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{nR}{pV}$$

$$K=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-\frac{1}{V}\left(-\frac{nR}{p^2}-\frac{a}{2}\right)=\frac{1}{p}\cdot\frac{nRT}{pV}+\frac{a}{2V}$$