热力学解题指导

高等院校理论物理解题指导丛书

高等院校理论物理解题指导丛书

热力学解题指导

李湘如　陈福生
李佛铨　王绍海　编

江西人民出版社

一九八三年·南昌

内 容 提 要

本书是高等院校理论物理解题指导丛书中的一本。全书包括温度与物态方程、热力学第一定律、热力学第二定律、热力学函数及其应用、气体的液化和低温的获得、单元系的复相平衡、多元系的复相平衡及化学平衡、热力学第三定律和不可逆过程热力学简介等八个方面的有关问题四百余道。

本书适合高等院校理工科有关专业师生使用，也可供自学青年参考。

高等院校理论物理解题指导丛书

热力学解题指导

李湘如 陈福生
李佛铨 王绍海 编

江西人民出版社出版

（南昌市第四交通路铁道东路）

江西省新华书店发行 江西新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 12.125 字数 28 万

1983 年 9 月第 1 版 1983 年 9 月第 1 次印刷

印数 1—10,000

统一书号：7110·413 定价：1.26 元

前　言

理论物理学是高等院校理工科的必修课。它的任务是，建立各种物理量之间的关系，找出反映客观世界诸性质的物理规律。

在当代的物理学中，人们正在致力于太空奥秘和物质结构更深层次的探索，因而理论物理学的有关思想和方法得到了非常广泛的运用。但是，不少人在学习理论物理的过程中，感到其理论深奥难懂，解答问题亦较困难。为了适应我国四化建设的需要，有助于广大师生和有关人员的学习，江西人民出版社组织编写了这套“高等院校理论物理解题指导丛书”。

这套丛书共包括《理论力学解题指导》、《热力学解题指导》、《统计物理学解题指导》、《电动力学解题指导》和《量子力学解题指导》五本。这套丛书的编写原则是，以加强基本训练为主，适当收集一些难度较大的、反映现代科学技术内容的新题目，以适应不同读者的需要。在编写方式上，各章都包括四方面的内容：一、本章解题所需的重要概念和关系式；二、具有题意分析、解题思路、解题方法的典型例题，其中部分例题还做了简要说明和讨论，指明了解题时容易出现的错误，提出了判断解答正误的方法；三、仅有简单演算或证明过程的题解；四、供读者自己练习的计算或求证习题，其中计算习题附有答案。

《热力学解题指导》全书分为八章，共有热力学方面的各种题目四百余道。

本书适合综合性大学、高等师范院校、部分理工科院校等有关专业的广大师生使用，也可供电视大学、业余大学、进修学院有关专业师生和自学青年参考。

本书由李湘如、陈福生、李佛铨、王绍海同志编写。全部书稿承中国科学院上海生物化学研究所徐京华研究员、丁达夫副研究员审阅，我们在此表示由衷的谢意。

由于时间仓促和我们业务水平有限，书中错误和欠妥之处一定难免，诚恳地希望广大读者批评指正。

编　者

1982年10月

目　　录

第一章　温度与物态方程

一、重要概念和关系式

1.热力学系统：热力学所研究的对象，都是由大量粒子（例如分子、原子、电子等）或场量（例如电磁场）所组成的宏观客体，称之为热力学系统。

2.孤立系统：与周围环境没有任何相互作用的独立系统，它既不与外界发生物质交换，也不与外界发生能量交换。

3.热平衡定律：又叫热力学第零定律或热平衡传递定律。它的内容是：如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡，那么它们彼此也必处在热平衡。

4.温度：热平衡定律告诉我们，互为热平衡的物体必定拥有一个共同的性质，以保证它们进行热接触时达到热平衡。这种热平衡性质可用一个物理量来描述。这个物理量就定义为温度。

5.物态方程：一个热力学系统的平衡状态可由一组独立的状态参量来确定，而处在平衡状态下的热力学系统又具有确定的温度，因此温度与状态参量之间必定存在一定的函数关系。给出状态参量与温度之间的函数关系的方程，叫做物态方程。

（1）理想气体的物态方程：

$$pV = nRT$$

式中 n 为摩尔数，p为压强，V 为体积，T 为温度。

（2）范德瓦耳斯物态方程：

$$\left(p+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-bn)=nRT$$

对于 $n=1$，即1摩尔的范氏方程为

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

式中 v 为气体的摩尔体积。

（3）昂尼斯物态方程：有以下两种形式：

$$pV=A+Bp+Cp^2+Dp^3+\cdots$$

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

其中 A、B、C、D…及 B'、C'，D'…都只是温度的函数。

（4）底特里奇物态方程：

$$p=\frac{nRT}{(V-b)}e^{-\frac{a}{nRT^sV}}$$

式中指数 S 不一定是整数，常用 $S=\frac{3}{2}$ 的数值。

（5）克劳修斯物态方程：

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

（6）顺磁性固体的物态方程：

$$M=C\frac{H}{T}$$

式中 M 为磁化强度，H 为磁场强度，T 为绝对温度，C 为常数。上式叫做居里定律。

6.定压膨胀系数

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

7.定容压强系数

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

8.等温压缩系数

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

9.三个系数之间的关系：

$$\alpha=\kappa\beta p$$

10.三个变数间的循环关系：

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

11.雅可比行列式性质：设 f,g,h,k 都是两个独立变数 x，y 的函数，雅可比行列式定义为：

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}=\begin{vmatrix}\frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y}\\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y}\end{vmatrix}=\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial y}-\frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial g}{\partial x}$$

并具有下列性质：

(1) $\dfrac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}=-\dfrac{\partial(g,f)}{\partial(x,y)}=-\dfrac{\partial(f,g)}{\partial(y,x)}=\dfrac{\partial(g,f)}{\partial(y,x)}$

(2) $\dfrac{\partial(f,y)}{\partial(x,y)}=\left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)_y$

(3) $\dfrac{\partial(f,g)}{\partial(h,k)}=\dfrac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}\dfrac{\partial(x,y)}{\partial(h,k)}$

(4) $\dfrac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}=1\Big/\dfrac{\partial(x,y)}{\partial(f,g)}$

(5) $\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}=\dfrac{\partial\left(\frac{df}{dt},\ g\right)}{\partial(x,y)}+\dfrac{\partial\left(f,\ \frac{dg}{dt}\right)}{\partial(x,y)}$

12.广延量和强度量：广延量与系统的质量或摩尔数成正

比，如体积 V 、质量 m 等。强度量与系统的质量或摩尔数无关，如压强 p，温度 T 等。

二、典 型 例 题

【例题 1】 考虑系统 A,B,C 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。对于更多的系统和更多的独立参量，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，证明相互处于热平衡的三个系统存在一个数值相等的状态函数，而这个态函数就叫做温度。

（二）解题思路：应用热平衡定律来考察三个系统，按题中所指出的，系统 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。目的就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，而表征这个物理特性的量就叫做温度。为此，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 热接触并达到热平衡，再使 B 和 C

热接触达到热平衡，就能断定 A 和 C 也必然处于热平衡。此外，还必须找出量之间的关系。为此，注意到在热接触之前，系统 A 的参量 p_A 和 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，而必须满足一定的函数关系，即

$$F_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0$$

同理，当 B 与 C 热接触达到平衡时，也有以下函数关系：

$$F_{BC}(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0$$

根据热平衡定律，就必定有：

$$F_{AC}(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0$$

根据这三个关系式，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 之间必然存在着一个简单关系，设为

$$F_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0 \tag{1}$$

同样，当 B 与 C 两系统达成热平衡时，有关系

$$F_{BC}(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0 \tag{2}$$

根据热平衡定律，系统 A 与 C 也必然处于热平衡态，因此也应有关系式

$$F_{AC}(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0 \tag{3}$$

如果从式(1)及式(2)解出 p_B，得：

$$p_B=f_{AB}(p_A,V_A,V_B)$$
$$p_B=f_{BC}(p_C,V_C,V_B)$$

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 之间和 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，等式均应成立，即式(4)应有如下形式：

$$f_{AB}(p_A,V_A,V_B)=\theta_A(p_A,V_A)g(V_B)+h(V_B) \tag{5}$$
$$f_{BC}(p_C,V_C,V_B)=\theta_C(p_C,V_C)g(V_B)+h(V_B) \tag{6}$$

这就表明，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 $\theta=\theta_A(p_A,V_A)$，则当三者处于共同热平衡态时，它们的 θ 值相等，即

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

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

$$t - t_p = [t_p(b_S - b_0) - 100b(t_p) + 100b_0]\frac{p_0}{a_S - a_0}$$

式中 a_S、b_S 是在固定的沸点100℃的测定值，p_0、a_0、b_0 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

$$pV = a(t_p) + b(t_p)p$$

的气体做测温质的，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。用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，气体非常稀薄，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 $p\to 0$ 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了。

（三）解法：对于定压温度计，定压温标与体积成正比，即

$$t_p=\frac{V-V_0}{V_S-V_0}\times 100=\frac{pV-p_0V_0}{p_SV_S-p_0V_0}\times 100$$

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

$$\begin{aligned}t_p&=\frac{pV-p_0V_0}{p_SV_S-p_0V_0}\times 100\\&=\frac{a(t_p)-a_0+[b(t_p)-b_0]p_0}{a_S-a_0+[b_S-b_0]p_0}\times 100\end{aligned}\qquad(1)$$

由于实在气体的性质在压强趋于零的极限下完全变为理想气体，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 $t_p[1+p_0(b_S-b_0)/(a_S-a_0)]=t+100p_0[b(t_p)-b_0]/(a_S-a_0)$

故 $t-t_p=t_pp_0(b_S-b_0)/(a_S-a_0)-100p_0[b(t_p)-b_0]/(a_S-a_0)$

$$=[t_p(b_S-b_0)-100b(t_p)+100b_0]\frac{p_0}{a_S-a_0}$$

【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，通过这个关系式，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。至于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。也就是对方程的左端应用雅可比行列式就可达到目的。

（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：

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

由此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