《热力学与统计物理学》
习题解答

林宗涵　编著

北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

《热力学与统计物理学》习题解答

林宗涵　编著

北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

《热力学与统计物理学》习题解答/林宗涵编著.—北京:北京大学出版社,2009.7

ISBN 978-7-301-15453-3

Ⅰ.热… Ⅱ.林… Ⅲ.①热力学-高等学校-解题 ②统计物理学-高等学校-解题 Ⅳ.O414-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 111655 号

书　　名:《热力学与统计物理学》习题解答
著作责任者:林宗涵　编著
责任编辑:顾卫宇
标准书号:ISBN 978-7-301-15453-3/O·0780
出版发行:北京大学出版社
地　　址:北京市海淀区成府路 205 号　100871
网　　址:http://www.pup.cn
电　　话:邮购部 62752015　发行部 62750672　编辑部 62752021
　　　　　出版部 62754962
电子邮箱:zpup@pup.pku.edu.cn
印 刷 者:北京大学印刷厂
经 销 者:新华书店
　　　　　890 毫米×1240 毫米　A5　6.625 印张　171 千字
　　　　　2009 年 7 月第 1 版　2009 年 7 月第 1 次印刷
定　　价:15.00 元

序

本书是笔者编著的《热力学与统计物理学》一书(以后在提到时将简称“原书”)的习题解答.

热力学与统计物理学的基本原理看起来都不复杂,但这些基本原理却非常普遍、深刻,应用极其广泛.初学者往往会感到不大好掌握(特别是热力学).通过做习题,可以帮助学生加深对基本概念和原理的理解,因此,做习题成为学习的一个重要环节.这里,要强调的是学生得“自己去做”,哪怕不那么顺利,碰一些钉子,走一些弯路;甚至做错了,都不要紧.只有通过自己去“做”,才能真有收获.我希望,这本习题解答只是读者在自己做完习题以后,去翻翻它,比较比较,看看有什么可以参考借鉴的.如果自己还没有去做,就先去翻解答,那绝不是我的初衷.还有,习题往往有不止一种解法,如果读者有更好的解法,或发现本书中的错误,希望能告诉我.

本书所收录的习题,热力学部分主要选自王竹溪先生的《热力学》;统计物理学部分除选自王竹溪先生的《统计物理学导论》外,还有一些选自 Kubo, Pathria 等人的书(见书末“主要参考书”栏).此外,还有一些习题是为了帮助学生复习而自编的.

在此,我要特别感谢同事多年的黄畇,仇韵清,张承福,夏蒙棼,李先卉,刘川,卢大海,邓卫真等教授,本书从选题到求解,都包

含有他们的贡献.

最后,我还要感谢责任编辑,以及北京大学出版社周月梅女士为本书出版所付出的辛勤劳动.

林宗涵

2008 年 12 月

北京大学承泽园

目　　录

第一章　热力学的基本概念与基本规律

1.1　设三个函数 f,g,h 都是二独立变量 x,y 的函数，证明：

(i) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h=1\Big/\left(\frac{\partial g}{\partial f}\right)_h$；

(ii) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x=\frac{\partial f}{\partial y}\Big/\frac{\partial g}{\partial y}$；

(iii) $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f=-\frac{\partial f}{\partial x}\Big/\frac{\partial f}{\partial y}$；

(iv) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h\left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_f\left(\frac{\partial h}{\partial f}\right)_g=-1$；

(v) $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g=\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial f}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g$.

注：$\frac{\partial f}{\partial x}$指$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$，$\frac{\partial f}{\partial y}$指$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$. 凡不指明求偏微商时的不变量的，均指原设函数关系下的偏微商.

解　(i) 由

$$\begin{cases} g = g(x,y), \\ h = h(x,y), \end{cases} \tag{1}$$

设反函数关系存在，即有

$$\begin{cases} x = x(g,h), \\ y = y(g,h). \end{cases} \tag{2}$$

代入 $f=f(x,y)$，得

$$f = f(g,h). \tag{3}$$

为了下面的证明，只需要明确这一函数关系存在就够了. 由(3)取微分

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h \mathrm{d}g + \left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_g \mathrm{d}h, \tag{4}$$

令 $\mathrm{d}h=0$,并用 $\mathrm{d}f$ 除,得

$$1=\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h\left(\frac{\partial g}{\partial f}\right)_h, \tag{5}$$

亦即

$$\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h=1\Big/\left(\frac{\partial g}{\partial f}\right)_h. \tag{6}$$

(ii) 由 $g=g(x,y)$,反解得 $y=y(x,g)$,则有

$$f=f(x,y)=f(x,y(x,g)). \tag{7}$$

按复合函数微商法则,得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x=\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x. \tag{8}$$

利用(6),即得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x=\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\Big/\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x. \tag{9}$$

(iii) 由 $f=f(x,y)$,取微分

$$\mathrm{d}f=\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\mathrm{d}x+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\mathrm{d}y, \tag{10}$$

令 $\mathrm{d}f=0$,并用 $\mathrm{d}x$ 除,得

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f=-\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\Big/\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x. \tag{11}$$

(iv) 由(3)式 $f=f(g,h)$,利用(11)式,得

$$\left(\frac{\partial h}{\partial g}\right)_f=-\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h\Big/\left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_g. \tag{12}$$

再利用(6)式,即得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h\left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_f\left(\frac{\partial h}{\partial f}\right)_g=-1. \tag{13}$$

有一个办法帮你记公式(13):三个变量 f,g,h 之间的关系是平等的.(13)式左边三个量呈"团团转"的偏微商关系.

(v) 由(7)式 $f=f(x,y(x,g))$,按复合函数微商法则,得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g=\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g. \tag{14}$$

注意,以上所有公式均与函数的具体形式无关,只需假定反函数存在.

1.2　设四个函数 f,g,h,k 都是二独立变量 x,y 的函数，并以符号$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}$代表其雅可比行列式：

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

证明：

(i) $\frac{\partial(f,g)}{\partial(h,k)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} \Big/ \frac{\partial(h,k)}{\partial(x,y)}$；

(ii) $\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = 1 \Big/ \frac{\partial(x,y)}{\partial(f,g)}$；

(iii) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h = \frac{\partial(f,h)}{\partial(g,h)}$；

(iv) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h = \frac{\partial(f,h)}{\partial(x,y)} \Big/ \frac{\partial(g,h)}{\partial(x,y)}$；

(v) $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} \Big/ \frac{\partial g}{\partial y}$.

解　(i) 先把待证公式

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(h,k)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} \Big/ \frac{\partial(h,k)}{\partial(x,y)} \tag{1}$$

改写为

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(h,k)} \cdot \frac{\partial(h,k)}{\partial(x,y)}. \tag{2}$$

按题设，f,g,h,k 都是二独立变量 x,y 的函数，则反解可得

$$\begin{cases} x = x(h,k), \\ y = y(h,k). \end{cases} \tag{3}$$

于是有

$$\begin{cases} f = f(h,k), \\ g = g(h,k). \end{cases} \tag{4}$$

且存在如下的复合函数关系：

$$\begin{cases} f = f(h(x,y),k(x,y)), \\ g = g(h(x,y),k(x,y)). \end{cases} \tag{5}$$

按定义，并利用(4)式及复合函数微商法则，得

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}\equiv\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\\ \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x\end{vmatrix}$$

$$=\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_k\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial f}{\partial k}\right)_h\left(\frac{\partial k}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_k\left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)_x+\left(\frac{\partial f}{\partial k}\right)_h\left(\frac{\partial k}{\partial y}\right)_x\\ \left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_k\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial g}{\partial k}\right)_h\left(\frac{\partial k}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_k\left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)_x+\left(\frac{\partial g}{\partial k}\right)_h\left(\frac{\partial k}{\partial y}\right)_x\end{vmatrix}$$

$$=\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_k & \left(\frac{\partial f}{\partial k}\right)_h\\ \left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_k & \left(\frac{\partial g}{\partial k}\right)_h\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)_x\\ \left(\frac{\partial k}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial k}{\partial y}\right)_x\end{vmatrix}$$

$$\equiv\frac{\partial(f,g)}{\partial(h,k)}\cdot\frac{\partial(h,k)}{\partial(x,y)},\tag{6}$$

式中 h,k 可以是 x,y 的任意函数.

(ii) 先把待证公式

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}=1\Big/\frac{\partial(x,y)}{\partial(f,g)}\tag{7}$$

改写为

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}\cdot\frac{\partial(x,y)}{\partial(f,g)}=1.\tag{8}$$

由(6)，

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}\cdot\frac{\partial(x,y)}{\partial(f,g)}=\frac{\partial(f,g)}{\partial(f,g)}=\begin{vmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{vmatrix}=1.\tag{9}$$

(iii) 从右边开始

$$\frac{\partial(f,h)}{\partial(g,h)}=\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h & \left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_g\\ \left(\frac{\partial h}{\partial g}\right)_h & \left(\frac{\partial h}{\partial h}\right)_g\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h & \left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_g\\ 0 & 1\end{vmatrix}=\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h.\tag{10}$$

(iv) $$\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h=\frac{\partial(f,h)}{\partial(g,h)}=\frac{\partial(f,h)}{\partial(x,y)}\cdot\frac{\partial(x,y)}{\partial(g,h)}=\frac{\partial(f,h)}{\partial(x,y)}\Big/\frac{\partial(g,h)}{\partial(x,y)},\tag{11}$$

其中第一、二、三诸等式分别利用了公式(10)，(2)，(7).

$$(\mathrm{v})\ \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,g)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} \cdot \frac{\partial(x,y)}{\partial(x,g)}$$

$$= \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} \Big/ \frac{\partial(x,g)}{\partial(x,y)}$$

$$= \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} \Big/ \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x, \tag{12}$$

其中第一、二、三诸等式分别利用了公式(10),(2),(7).最后一步用到

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(g,f)}{\partial(y,x)}, \tag{13}$$

公式(13)由定义即可验证.

1.3　证明理想气体的膨胀系数 α、压强系数 β 及等温压缩系数 κ_T 分别为 $\alpha=\beta=1/T, \kappa_T=1/p$.

解　由理想气体的物态方程

$$pV = NRT, \tag{1}$$

按定义,可得

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\frac{NR}{p} = \frac{1}{T}, \tag{2}$$

$$\beta \equiv \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{p}\frac{NR}{V} = \frac{1}{T}, \tag{3}$$

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(-\frac{NRT}{p^2}\right) = \frac{1}{p}. \tag{4}$$

1.4　证明任何一个有两个独立变量 T,p 的 p-V-T 系统,其物态方程可由实验测得的膨胀系数 α 及等温压缩系数 κ_T 根据下列积分求得:

$$\ln V = \int(\alpha \mathrm{d}T - \kappa_T \mathrm{d}p).$$

再应用这个公式和题 1.3 的结果,求理想气体的物态方程.

解　选 T,p 为独立变量,则物态方程可表为 $V=V(T,p)$. 取全微分,有

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

$$= V\alpha \mathrm{d}T - V\kappa_T \mathrm{d}p, \tag{1}$$

亦即

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=\alpha\mathrm{d}T-\kappa_T\mathrm{d}p,\tag{2}$$

积分得

$$\ln V=\int(\alpha\mathrm{d}T-\kappa_T\mathrm{d}p).\tag{3}$$

上式对任何 p-V-T 系统均成立.

对理想气体,将题 1.3 所求得的 α 与 κ_T 代入(3)式,得

$$\ln V=\int\left(\frac{\mathrm{d}T}{T}-\frac{\mathrm{d}p}{p}\right)=\ln T-\ln p+\ln C,\tag{4}$$

其中 C 为积分常数.(4)式可写成

$$\ln pV=\ln CT,\tag{5}$$

或

$$pV=CT.\tag{6}$$

为确定积分常数 C,设为 1 mol 理想气体,令 p_0,V_0,T_0 分别代表标准状态下气体的压强、体积和温度.根据阿伏伽德罗定律

$$C=\frac{p_0V_0}{T_0}=R,\tag{7}$$

R 为气体常数.于是得

$$pV=RT.\tag{8}$$

若理想气体为 N mol,则应有 $C=p_0V_0/T_0=NR$.相应地,物态方程为

$$pV=NRT.\tag{9}$$

1.5 有一铜块处于 0℃和 1 atm 下,经测定,其膨胀系数和等温压缩系数分别为 $\alpha=4.85\times10^{-5}\ \mathrm{K}^{-1}$,$\kappa_T=7.8\times10^{-7}(\mathrm{atm})^{-1}$,$\alpha$ 和 κ_T 可近似当成常数.今使铜块加热至 10℃,问:

(i) 压强要增加多少 atm 才能维持铜块的体积不变?

(ii) 若压强增加 100 atm,铜块的体积改变多少?

解 (i) 由题 1.4,

$$\mathrm{d}V=V(\alpha\mathrm{d}T-\kappa_T\mathrm{d}p).\tag{1}$$

在保持体积不变的条件下,即 $\mathrm{d}V=0$,有

$$\mathrm{d}p=\frac{\alpha}{\kappa_T}\mathrm{d}T,\tag{2}$$

(2)式对于微小的 $\mathrm{d}p$ 与 $\mathrm{d}T$ 成立. 若 α,κ_T 可近似当成常数,则(2)式对 p,T 的有限变化也成立(即取积分),于是有

$$\Delta p=\frac{\alpha}{\kappa_T}\Delta T$$
$$=\frac{4.85\times10^{-5}\times10}{7.8\times10^{-7}}\mathrm{atm}=622\,\mathrm{atm}. \tag{3}$$

(ii) 由(1)式,得

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=\alpha\mathrm{d}T-\kappa_T\mathrm{d}p. \tag{4}$$

在 α,κ_T 可当成常数的情况下,对(4)式积分,则得

$$\ln\frac{V}{V_0}=\alpha\Delta T-\kappa_T\Delta p. \tag{5}$$

令 $V=V_0+\Delta V$,V_0 为初始体积,ΔV 为改变量. 因 α,κ_T 均很小,在所考虑的 $\Delta T,\Delta p$ 下,$\Delta V\ll V_0$. 于是有

$$\ln\frac{V_0+\Delta V}{V_0}=\ln\left(1+\frac{\Delta V}{V_0}\right)\approx\frac{\Delta V}{V_0}. \tag{6}$$

上式已将 $\ln\left(1+\frac{\Delta V}{V_0}\right)$ 作泰勒展开并保留到一阶. 将(6)式代入(5)式,得

$$\frac{\Delta V}{V_0}\approx\alpha\Delta T-\kappa_T\Delta p$$
$$=4.85\times10^{-5}\times10-7.8\times10^{-7}\times100$$
$$=4.85\times10^{-4}-7.8\times10^{-5}$$
$$=4.07\times10^{-4}. \tag{7}$$

1.6　已知一理想弹性丝的物态方程为

$$\mathscr{F}=bT\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}\right),$$

其中 $\mathscr{F}$ 是张力;L 是长度,L_0 是张力为零时的 L 值,L_0 只是温度 T 的函数;b 是常数. 定义(线)膨胀系数为

$$\alpha\equiv\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathscr{F}},$$

等温杨氏模量为

$$Y \equiv \frac{L}{A}\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial L}\right)_T,$$

其中 A 是弹性丝的截面积. 证明:

(i) $Y=\frac{bT}{A}\left(\frac{L}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^2}\right)$;

(ii) $\alpha=\alpha_0-\frac{1}{T}\frac{L^3/L_0^3-1}{L^3/L_0^3+2}$,其中 $\alpha_0=\frac{1}{L_0}\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}$.

解 (i) 将

$$\mathscr{F}=bT\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}\right) \tag{1}$$

代入 Y 的定义式,即得

$$Y \equiv \frac{L}{A}\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial L}\right)_T=\frac{L}{A}bT\left(\frac{1}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^3}\right)=\frac{bT}{A}\left(\frac{L}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^2}\right). \tag{2}$$

(ii) 由(1)式,在保持 $\mathscr{F}$ 不变的条件下对 T 求偏微商,得

$$0=b\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}\right)+bT\left(\frac{1}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^3}\right)\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathscr{F}}+bT\left(-\frac{L}{L_0^2}-\frac{2L_0}{L^2}\right)\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}. \tag{3}$$

利用 α 与 α_0 的定义,即得

$$\alpha=\alpha_0-\frac{1}{T}\frac{L^3/L_0^3-1}{L^3/L_0^3+2}. \tag{4}$$

1.7 满足 $pV^n=C$ 的过程称为多方过程,其中 n 和 C 是常数,n 称为多方指数. 证明:

(i) 理想气体在多方过程中对外所作的功为

$$(p_1V_1-p_2V_2)/(n-1);$$

(ii) 理想气体在多方过程中的热容 $C_{(n)}$ 为

$$C_{(n)}=\frac{n-\gamma}{n-1}C_V,$$

其中 $\gamma=C_p/C_V$;

(iii) 当 γ 为常数时,若一理想气体在某一过程中的热容是常数,则这个过程一定是多方过程.

解 (i) 令 W' 代表多方过程中气体对外所作的功. 利用多方过程方程

$$pV^n = C,\tag{1}$$

则有

$$\begin{aligned}W' &= \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^n}\mathrm{d}V = -\frac{C}{n-1}V^{-(n-1)}\Big|_{V_1}^{V_2} \\ &= \frac{1}{n-1}\left(\frac{C}{V_1^{n-1}} - \frac{C}{V_2^{n-1}}\right) = \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{n-1}.\end{aligned}\tag{2}$$

(ii) 按定义,气体在多方过程中的热容量可表为

$$C_{(n)} = \frac{\text{đ}Q_{(n)}}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\text{đ}Q}{\mathrm{d}T}\right)\Big|_{pV^n=C},\tag{3}$$

式中用“(n)”代表多方过程,它由方程(1)决定. $\text{đ}Q_{(n)}$代表多方过程中吸收的微热量.

由热力学第一定律

$$\text{đ}Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V,\tag{4}$$

对理想气体,内能只是温度的函数,有

$$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T,\tag{5}$$

(4)式化为

$$\text{đ}Q = C_V\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V.\tag{6}$$

将(6)式用于多方过程,并代入(3)式,则得

$$C_{(n)} = \frac{\text{đ}Q_{(n)}}{\mathrm{d}T} = C_V + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{(n)},\tag{7}$$

其中$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{(n)}$代表多方过程中 V 对 T 的偏微商. 对理想气体的多方过程,除满足过程方程(1)以外,还应同时满足物态方程

$$pV = NRT.\tag{8}$$

从(1)与(8)这两个方程中消去 p,即得理想气体多方过程中 V 与 T 的下列关系

$$V^{n-1} = \frac{C}{NRT}.\tag{9}$$

将(9)式对 T 求微商(用下标“(n)”特指多方过程),得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{(n)} = -\frac{1}{n-1}\frac{V}{T}.\tag{10}$$

将(10)式代入(7)式,得

$$C_{(n)} = C_V - \frac{1}{n-1}\frac{pV}{T} = C_V - \frac{NR}{n-1}. \tag{11}$$

对理想气体，

$$C_p - C_V = NR, \tag{12}$$

再利用 $\gamma \equiv C_p/C_V$，则(11)式可化为

$$C_{(n)} = \frac{n-\gamma}{n-1}C_V. \tag{13}$$

(iii) 令 $\widetilde{C}$ 代表某一过程的热容，且已知 $\widetilde{C}$ 为常数，于是对此过程，有

$$\bar{d}Q = \widetilde{C}dT, \tag{14}$$

将上式代入热力学第一定律对理想气体的表达式(6)，得

$$\widetilde{C}dT = C_V dT + pdV, \tag{15}$$

或

$$(\widetilde{C} - C_V)dT = pdV. \tag{16}$$

对理想气体的物态方程(8)取微分，得

$$NRdT = pdV + Vdp. \tag{17}$$

由(16)与(17)式消去 dT，并利用(12)式，可得

$$\left(1 - \frac{C_p - C_V}{\widetilde{C} - C_V}\right)pdV + Vdp = 0. \tag{18}$$

令

$$n \equiv 1 - \frac{C_p - C_V}{\widetilde{C} - C_V} = \frac{\widetilde{C} - C_p}{\widetilde{C} - C_V}, \tag{19}$$

则方程(18)化为

$$n\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0. \tag{20}$$

根据题设：γ 为常数，故 C_p 与 C_V 均为常数，因而 n 也是常数. 将方程(20)积分，得

$$pV^n = C, \tag{21}$$

其中 C 为积分常数. 上式正是理想气体多方过程的过程方程.

最后再验证一下 $\widetilde{C}$ 是否就是 $C_{(n)}$. 由(19)式，可得

$$\widetilde{C} = \frac{n-\gamma}{n-1}C_V, \tag{22}$$

与(13)式比较,可见 $\widetilde{C}=C_{(n)}$.

1.8　抽成真空的小匣带有活门,打开活门让外面的空气冲入,当压强达到外界压强 p_0 时将活门关上.

(i) 证明小匣内的空气在没有与外界交换热量之前,它的内能 U 与原来在大气中的内能 U_0 之差为 $U-U_0=p_0V_0$,其中 V_0 是它原来在大气中的体积.

(ii) 若气体是理想气体且设 $\gamma\equiv C_p/C_V$ 可近似当作常数,求它的温度 T 与体积 V.

解　(i) 将冲入小匣的那部分气体当作"系统",周围的气体当作"外界"(这是关键的一点). 由于气体冲入小匣的过程很快,且空气的导热性低,因此作为绝热过程是很好的近似. 由热力学第一定律,有

$$\Delta U = U - U_0 = Q + W = W. \tag{1}$$

在气体冲入小匣的过程中,"外界"的压强维持不变,设为 p_0. 故这是一等压过程. 外界对系统所作的功为

$$W = p_0V_0, \tag{2}$$

其中 V_0 为冲入气体在大气中的体积. 于是得

$$\Delta U = U - U_0 = p_0V_0. \tag{3}$$

(ii) 按题设,气体为理想气体,且 $\gamma=C_p/C_V$ 可近似称作常数,则 C_V 为常数,于是有

$$\Delta U = C_V(T-T_0). \tag{4}$$

当气体在匣外时,其 p_0,V_0 与 T_0 应满足物态方程,即

$$p_0V_0 = NRT_0. \tag{5}$$

由(4)与(5),得

$$C_V(T-T_0) = NRT_0. \tag{6}$$

又,对于理想气体,

$$C_p - C_V = NR, \tag{7}$$

于是有

$$T - T_0 = \frac{C_p - C_V}{C_V}T_0 = (\gamma-1)T_0, \tag{8}$$

即