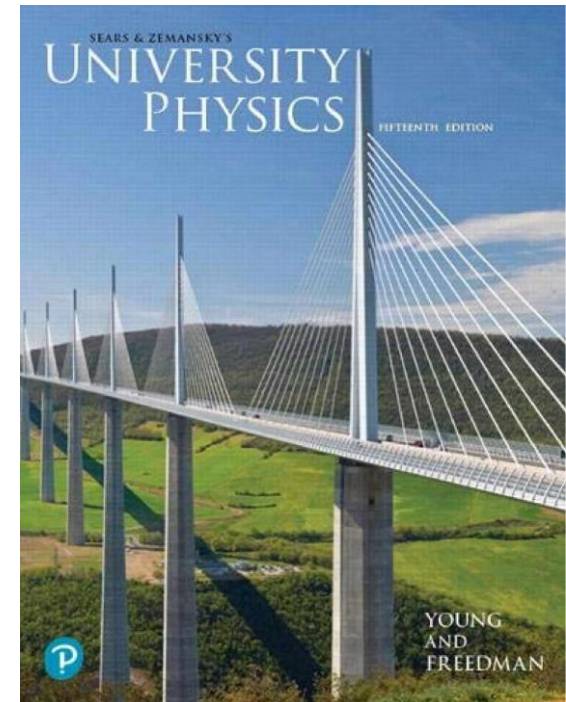


普通物理I PHYS1181.0

第15讲

# 温度和热量 Temperature and Heat



# 本章主要内容

## A. 绪论

Introduction

## B. 温度和温标

Temperature and temperature scales;

## C. 热膨胀和热应力

Thermal expansion and thermal stress;

## D. 热、相变和卡路里

Heat, phase changes, and calorimetry;

## E. 热传导、热传播和热辐射

Conduction, convection, and radiation

# A. 绪论

**热现象**: 一切与宏观物体**冷热状态**相关联的自然现象, 都称之为**热现象**。

热现象例子:

- **热传导**现象: 不同温度的物体相接触时发生热传导现象
- 物体的**热胀冷缩**现象: 不同的物质热膨胀系数不同
- **超导**现象: 不同的金属或氧化物, 临界温度不同
- 物体的**磁性**与温度有关: 高于居里温度, 磁性将消失

## 热现象举例-续

- 物体的**光学性质**与温度有关：发光（或吸收）强度和峰位与温度有关
- 物体的**化学性质**与温度有关：通常化学反应速度随温度的提高而提高
- 生物的**存在**与温度有关：生命的起源、生长、繁育的快慢与温度有关

热现象是自然界中一种普遍现象，研究宏观物体热现象的基本规律及其应用，是热学这门学科的基本任务。



# 热现象的宏观理论 - 热力学理论

只要与热运动有关，都普遍遵守三条基本实验规律，即**热力学三大定律**。

**热力学理论 (Thermodynamics)**：以热力学三定律为基本依据，把所有研究的宏观物体视为有明显界面的连续介质系统，而不考虑其内部具体的微观结构，通过数学手段进行严密的逻辑推理及演绎，得出有关物质**各种宏观性质之间的关系、宏观物理过程进行的方向和限度**，从而建立起一套处理热现象的宏观理论。

**宏观量**：从整体上描述系统的状态量，一般可以直接测量。

如  $M$ 、 $V$ 、 $E$  等----可以累加，称为广延量。

$P$ 、 $T$  等----不可累加，称为强度量。

- Watt提出热机效率问题和热功当量问题
- 1824 法国工程师N. L. S. Carnot (1796-1832)提出Carnot循环, 研究了热机工作效率.
- 1834 B. Clapeyron(1799-1864)发现了Carnot的工作, 提出Clapeyron定律 (统一了Gay-Lussac定律和Boyle-Mariotte定律).
- 1840-1850提出能量守恒定律并将它精确化:  
J. R. Mayer(1814-1878), J. P. Joule (1818-1899), H. Helmholtz (1821-1894).
- 1857-1865 平衡态热力学 【德国物理学家R. Clausius (1832-1888)】
  - 发展了热的力学理论.
  - 提出内能的概念, 将能量守恒定律表述为 $Q=dE+pdV$ 的形式.
  - 熵的概念与热力学第二定律(1865).
- 1850-1925 经典唯象热力学最后形成
  - 热力学的数学结构: 接触几何 (Gibbs).
  - 热力学的公理化形式 (Carathéodory).

# 热力学理论的特点

热力学是具有最大普遍性的一门科学,可应用于任何的宏观的物质系统。

它不同于力学、电磁学，光学等。

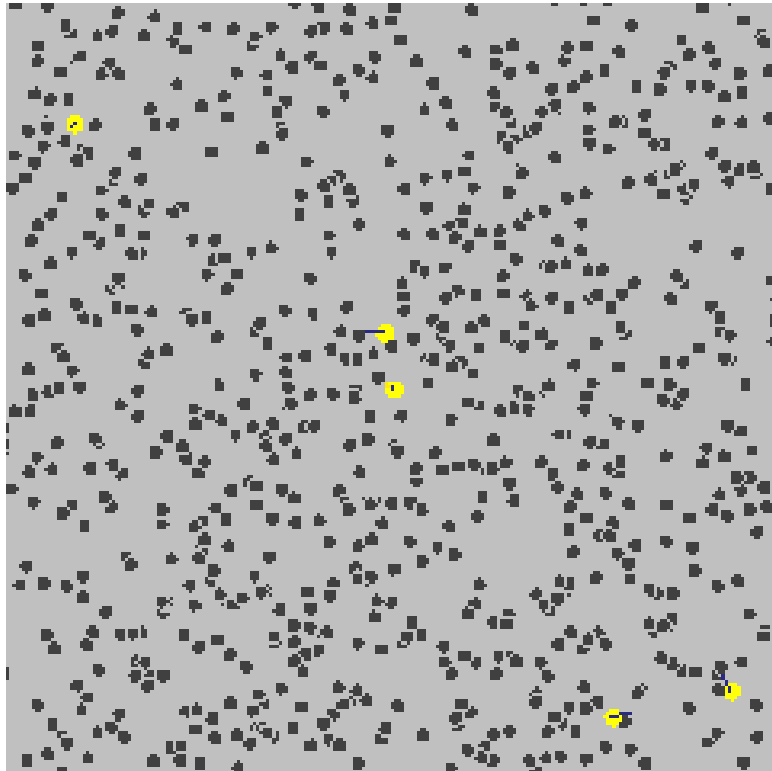
**牛顿力学：**研究系统作为一个整体的机械运动

- 描述物体整体运动的力学坐标：位置、时间、质量等
- 经典力学的目的：依据牛顿定律找出各力学坐标之间的关系

**热力学：**研究系统内部状态与宏观性质的关系

- 描述系统状态的热力学坐标：压强、体积、温度等
- 热力学的目的：依据热力学定律找出各热力学参量间的关系

## B. 温度和温标



温度是对微观运动的统计描述

- 温度:  $T$
- 玻尔兹曼统计分布

$$a_l = W_l e^{-a - b e_l}$$

$$\beta = 1/(k_B T)$$



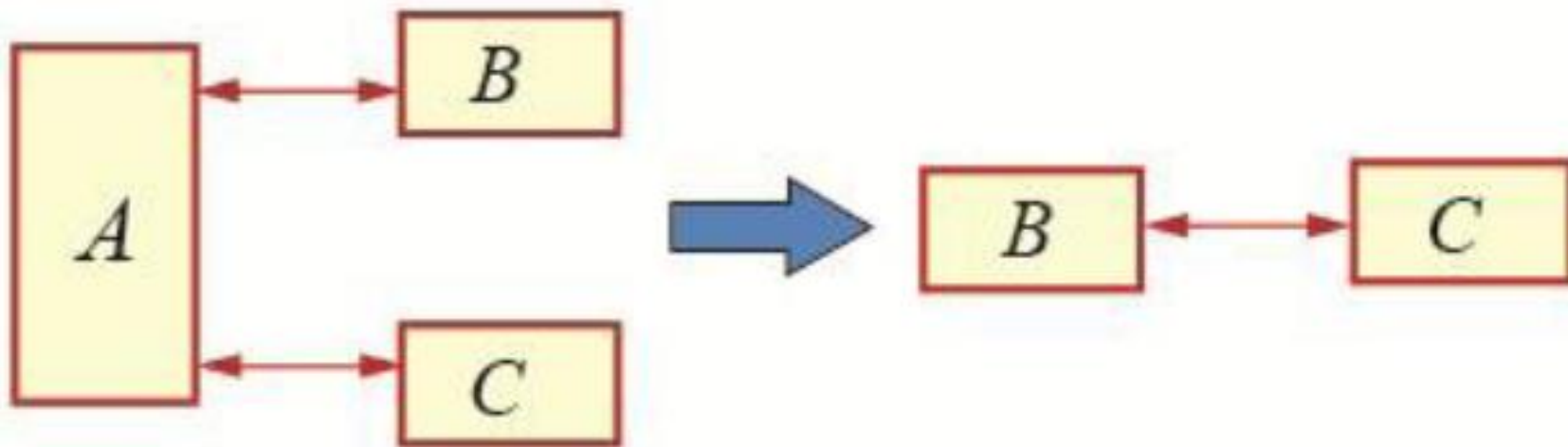
**热平衡:** 两热力学系统相互接触, 而与外界没有热量交换, 当经过了足够长的时间后, 它们的冷热程度不再发生变化, 则称这两系统达到了热平衡。



## 热力学第零定律（热平衡的传递性）

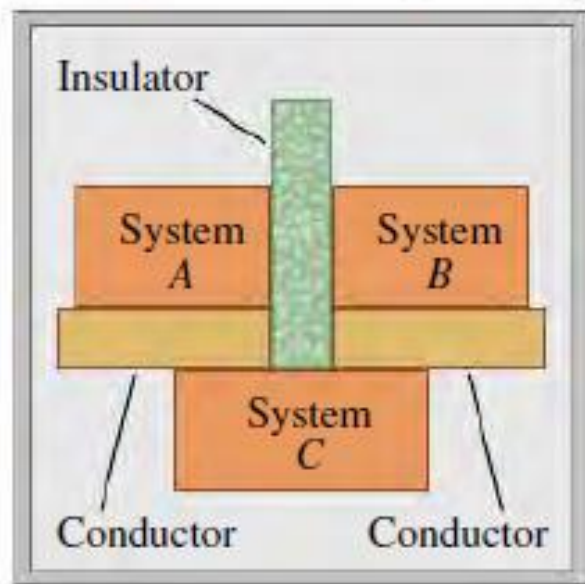
如果系统A、B同时和系统C达到热平衡，则系统A和B也处于热平衡——**热力学第零定律**。

**The zeroth law of thermodynamics:** If C is initially in thermal equilibrium with both A and B, then A and B are also in thermal equilibrium with each other.

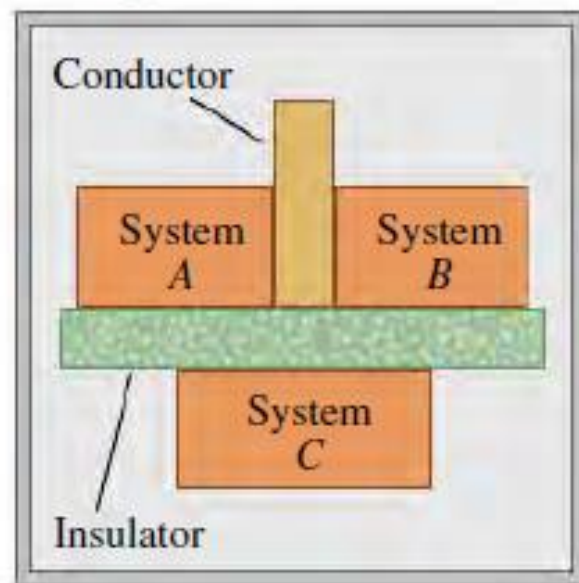


温度的概念起源于比较 – 冷 v.s. 热  
日常认识中, “热” — 能量 — 是可以传递的。

(a) If systems *A* and *B* are each in thermal equilibrium with system *C* ...



(b) ... then systems *A* and *B* are in thermal equilibrium with each other.



- Two systems are in thermal equilibrium if and only if they have the same **temperature**. 具有相同温度的两个系统为热平衡。反而言之, 处于热力学平衡状态的两个系统具有相同的 (即确定的) 温度。

- 一个系统所处的平衡态，由几何、力学、电磁、化学等四类参量决定。
- 热力学第零定律告诉我们，温度是一个确定系统处于平衡态的物理量。也就是说，温度的改变，必然导致某些参量的变化，因此，温度一定是其他状态参量的函数。（证明见下页）
- 经验表明，理想的物质（各向同性），气体、固体和液体，在不考虑表面效应、不考虑外场（重力场、电磁场）的理想情况下，它们的状态可以用  $p$ ,  $V$ ,  $T$  三个参量的任意两个来描述。
- 因此，温度  $T$  一定是  $p$ ,  $V$  的函数。即：  $T = f(p, V)$
- 把上式写为隐函数的形式，即：  $F(T, p, V) = 0$

## \*态函数温度

A、B、C三个简单系统，系统的平衡态由状态参数 $x$ 、 $y$ 描述；

A、C处于热平衡，则A、C的状态参量不完全独立，有一函数关系相关联，即：

$$f_{AC}(x_A, y_A; x_C, y_C) = 0 \underset{\text{解出}}{\Rightarrow} y_C = g_{AC}(x_A, y_A, x_C)$$

同理，B、C处于热平衡，有

$$f_{BC}(x_B, y_B; x_C, y_C) = 0 \underset{\text{解出}}{\Rightarrow} y_C = g_{BC}(x_B, y_B, x_C)$$

可得：

$$y_C = g_{AC}(x_A, y_A, x_C) = g_{BC}(x_B, y_B, x_C) \quad (*)$$

同时根据热力学第零定律，A、B也处于热平衡，有

$$f_{AB}(x_A, y_A; x_B, y_B) = 0$$

要使得上述两式同时成立，必然要求(\*)式中 $x_C$ 可以消去

即 (\*) 可以简化为

$$y_C = g_{AC}(x_A, y_A, x_C) = g_{BC}(x_B, y_B, x_C)$$
$$T_A(x_A, y_A) \cdot \varphi_C(x_C) = T_B(x_B, y_B) \cdot \varphi_C(x_C)$$
$$T_A(x_A, y_A) = T_B(x_B, y_B)$$

因为A、B、C互为热平衡，同理，可得

$$T_A(x_A, y_A) = T_B(x_B, y_B) = T_C(x_C, y_C)$$

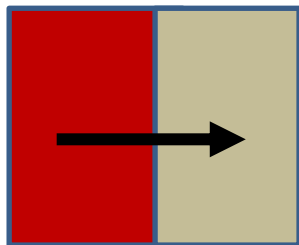
可以定义这个态函数为**温度T**，即标志着互为热平衡的系统具有同一个温度。

- **热力学第零定律是热力学三大定律的基础**：它定义了**温度**—达到热平衡的系统具有共同的内部属性。
- **热力学第零定律的物理意义**：1) 互为热平衡的物体之间必存在一个相同的特征，即它们的温度是相同的。2) 第零定律不仅给出了温度的概念，而且指出了判别温度是否相同的方法。

# 温度 - 能量的标度



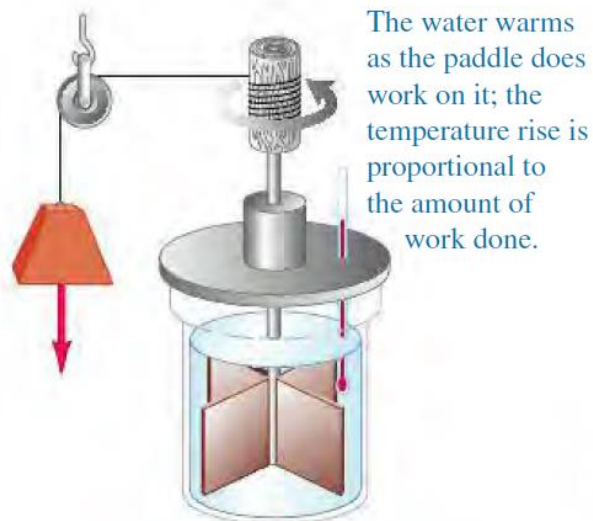
热素?



曾经错误的认识：认为一种物质“热素”在高温到低温物体之间传递。

## 正确的认识：

- 注入能量，温度升高：温度是体系“某种”能量的标度。
- 能量：焦耳 J ~ 温度：开尔文 K



The water warms as the paddle does work on it; the temperature rise is proportional to the amount of work done.

## 温度对应的对象：

- 一般不对应单个分子，原子或质点。
- 大量分子（粒子）的集体效应在宏观上表现为物体的热现象和热性质。
- 温度是对集体对象的统计性质的标度。

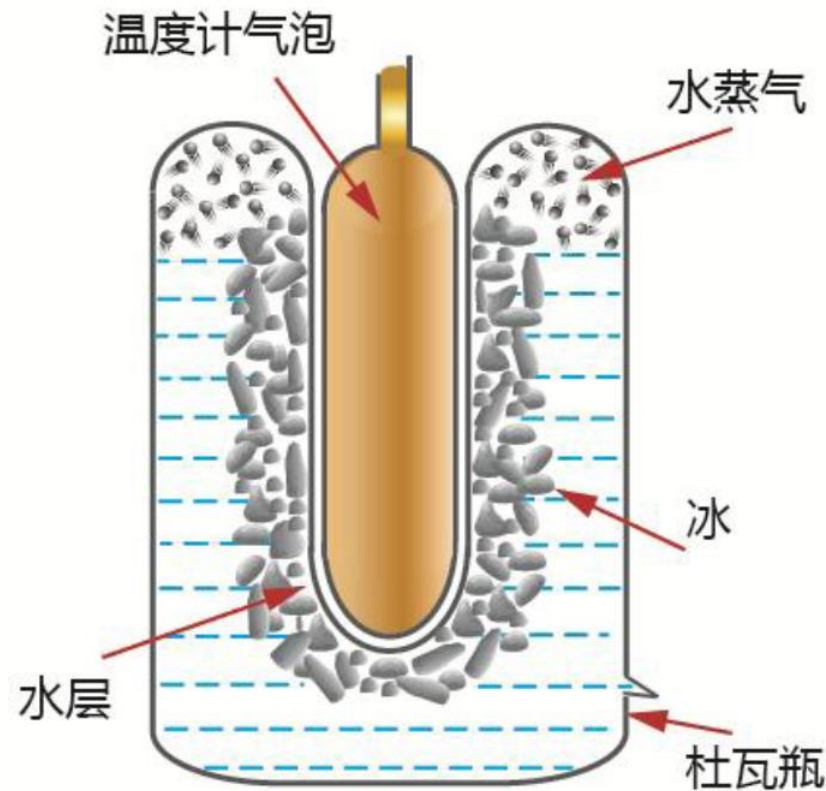


# 经验温标

## 1. 经验温标依据：物质的物理属性随温度的变化而变化。

- I. 选取测温物质；
- II. 选取固定点（水的三相点），规定其温度数值（273.16K）
- III. 分度，确定温度T与表示测温属性的测温参量x的函数关系：

$$T(x) = 273.16K \cdot \frac{x}{x_{tr}}$$

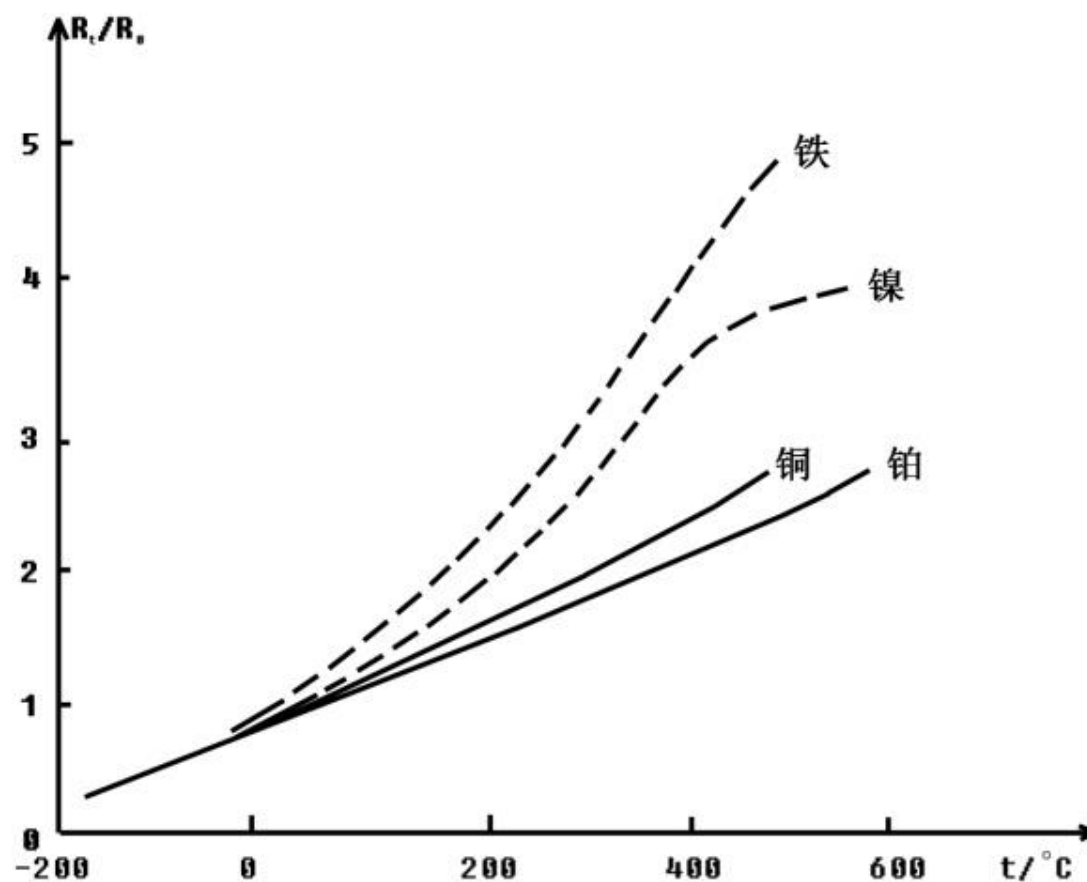


水的三相点的实验装置图



**经验温标：** 利用特定测温物质的特定测温参量所建立的温标。

例：金属的电阻随温度变化



# 思考：

各类温度计都似乎依赖于测温物质的测温属性。有没有不依赖于任何测温物质及其测温属性的温度计？

# 理想气体温度计

## 理想气体方程：

Ideal-gas equation:

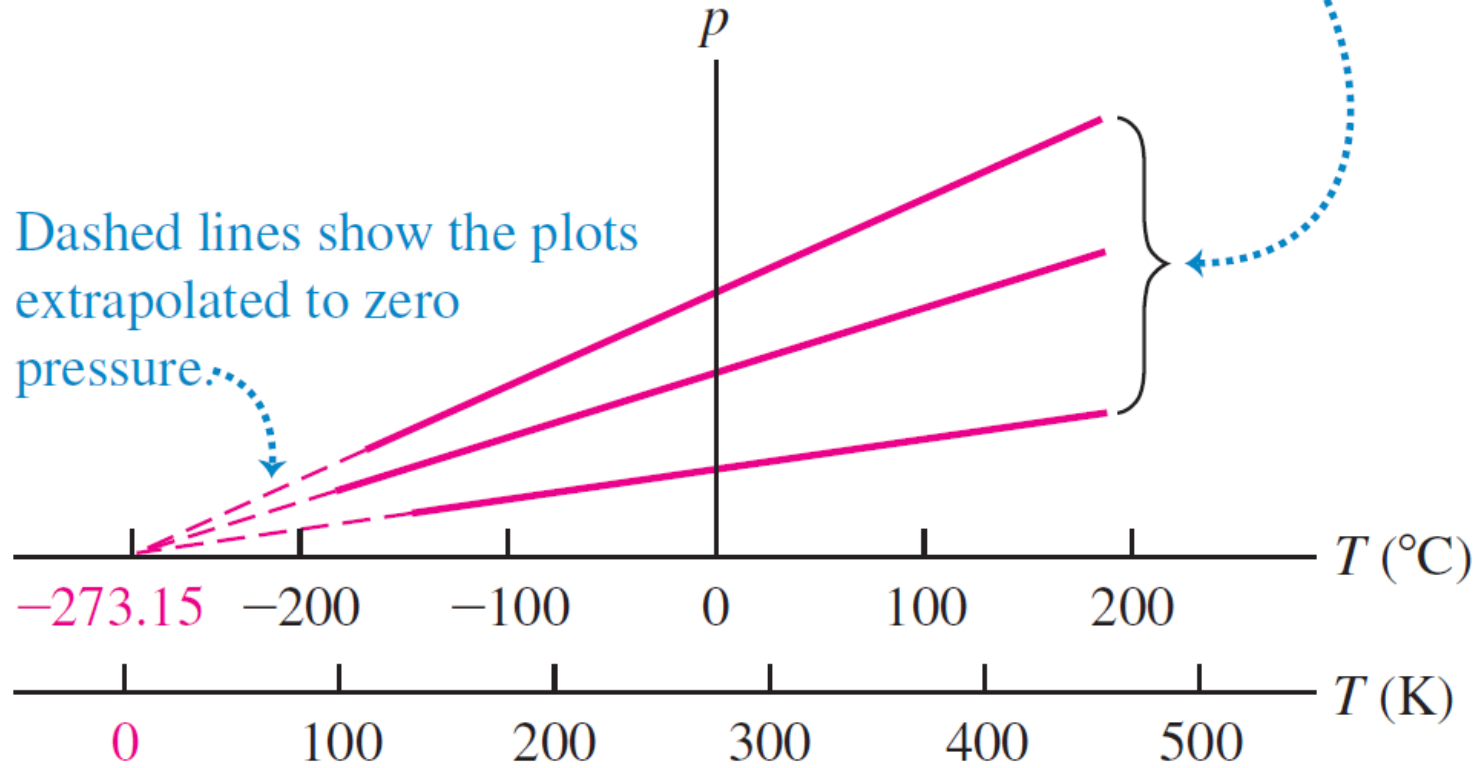
$$pV = nRT$$

Gas pressure → p  
Gas volume → V  
Number of moles of gas → n  
Absolute temperature of gas → T  
Gas constant → R

Gas constant  $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

理想气体为假想的气体。假设气体分子本身不占有体积，气体分子持续以直线运动，并且与容器器壁间发生弹性碰撞，因而对器壁施加压强，气体分子间无作用力，气体分子的平均能量与开尔文温度成正比。适用理想气体状态方程。

Plots of pressure as a function of temperature for gas thermometers containing different types and quantities of gas



Dashed lines show the plots extrapolated to zero pressure.

The extrapolated plots all reach zero pressure at the same temperature:  $-273.15^{\circ}\text{C}$ .

$$\lim_{p \rightarrow 0} T(p) = -273.15^{\circ}\text{C}$$

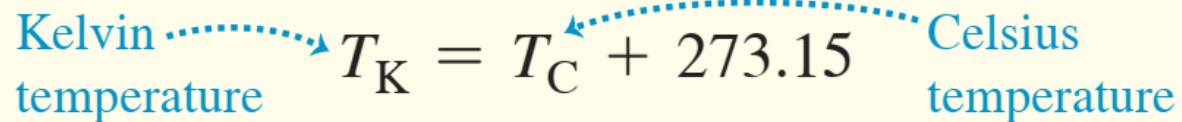
各种不同气体作为测温物质，所测的温度只有微小差别，而且随气体压强降低，这差别渐渐降低，当压强趋于零时，这差别将消失。由此得到的**温度仅取决于气体的共同性质**，与气体的种类无关。

# 理想气体温标

实验表明，在压强趋于零的极限下，各种气体所确定的 $T_V$ 趋于一个共同的极限温标，这个温标就称作理想气体温标。

$$T = T_{\text{tr}} \frac{p}{p_{\text{tr}}} = (273.16\text{K}) \frac{p}{p_{\text{tr}}}$$

日常生活的摄氏温度与热力学温度  $T$  的数值关系


$$T_{\text{K}} = T_{\text{C}} + 273.15$$

273.15与273.16有0.01度的差别，来源于水的三相点标定为273.16K，即0.01°C，而冰点是273.15K，即0°C

# 理想气体温标

## 定容气体温度计

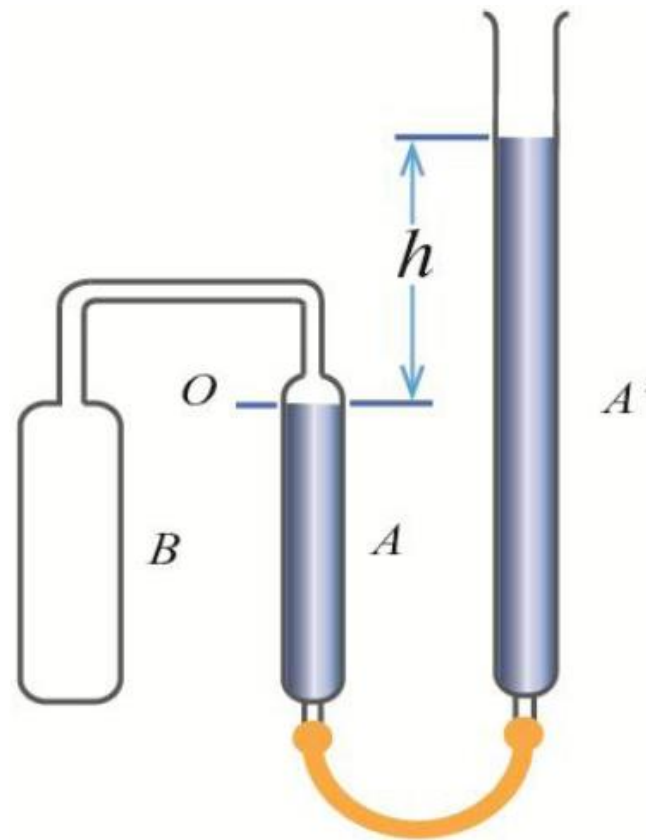
$$T(p) = 273.16K \cdot \frac{p}{p_{tr}}$$

## 定压气体温度计

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

\* $T_{tr}$ : 水三相点温度

## 定容气体温度计



**例:** 定容气体温度计的测温泡浸在水的三相点槽内时, 其中气体的压强为  $6.7 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。(1) 当温度计测量  $300 \text{ K}$  的温度时, 气体的压强是多少? (2) 当气体的压强为  $9.1 \times 10^5 \text{ Pa}$  时, 待测温度是多少?

解: 记温度计内气体在水的三相点时的压强为  $p_{\text{tr}}$ , 则有

$$T(p) = 273.16 \text{ K} (p/p_{\text{tr}})$$

(1) 由  $T(p) = 273.16 \text{ K} (p/p_{\text{tr}})$ , 有

$$p = \frac{T(p)p_{\text{tr}}}{273.16 \text{ K}} = \frac{300 \text{ K} \times 6.7 \times 10^3 \text{ Pa}}{273.16 \text{ K}} = 7.358 \times 10^3 \text{ Pa}$$

(2) 由  $T(p) = 273.16 \text{ K} (p/p_{\text{tr}})$ , 有

$$T(p) = 273.16 \text{ K} (p/p_{\text{tr}}) = \frac{273.16 \text{ K} \times 9.1 \times 10^5 \text{ Pa}}{6.7 \times 10^3 \text{ Pa}} = 3.710 \times 10^4 \text{ K}$$

# 热力学温标及其他温标总结

**热力学温标：一种不依赖于测温物质和测温属性的温标——绝对温标**

在理想气体温标有效的范围内，二者是完全一致的。  
因此可用理想气体温度计来测定热力学温度。

**依据：卡诺定理，不依赖任何物质的特性**

**创立人：开尔文勋爵(威廉·汤姆森)**

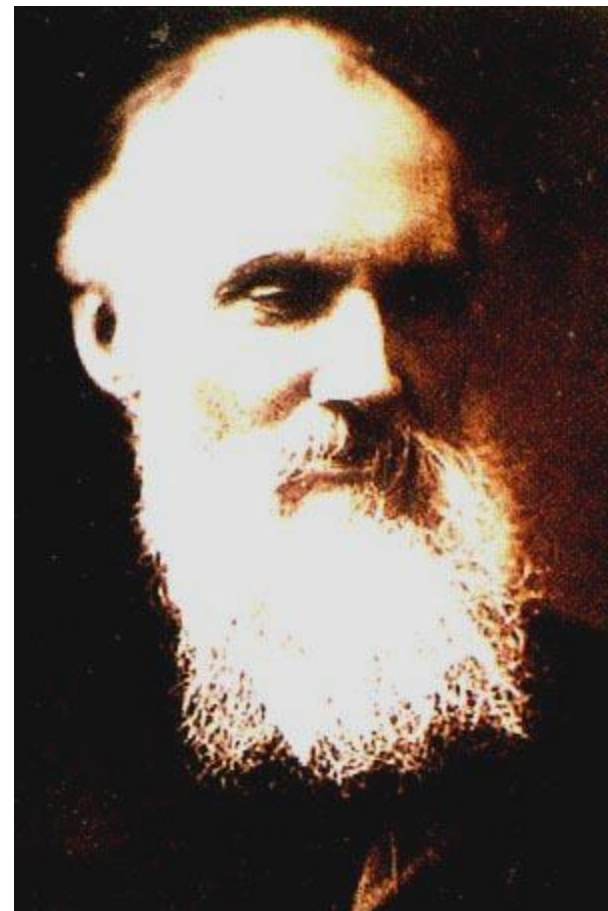
**时间：1848年**

**单位：K（开尔文）**

**固定标准点(1954)：水的三相点**

**$T_3 = 273.16 \text{ K}$**

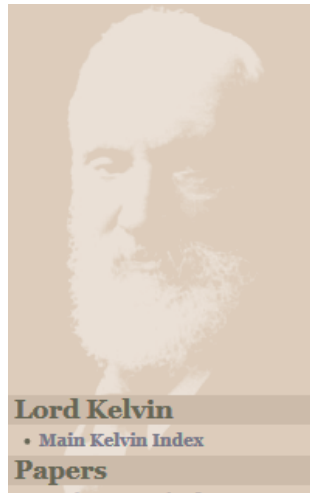
**应用范围：实验室**





## 来自维基百科的介绍

“1848年，开尔文勋爵（威廉·汤姆森）在其论文《关于一种绝对温标》（On an Absolute Thermometric Scale）中写道，需要一种以“绝对的冷”（绝对零度）作为零点的温标，使用摄氏度作为其单位增量。汤姆森用当时的**空气温度计**测算出绝对零度等于 **$-273\text{ }^{\circ}\text{C}$** 。[2]这种绝对温标现在称为开尔文热力学温标。”



## On an Absolute Thermometric Scale

founded on Carnot's Theory of the Motive Power of Heat <sup>[1]</sup>, and calculated from Regnault's Observations <sup>[2]</sup>

By Lord Kelvin (William Thomson)

*Philosophical Magazine* October 1848 [from Sir William Thomson, *Mathematical and Physical Papers*, vol. 1 (Cambridge University Press, 1882), pp. 100-106.]

---

The determination of temperature has long been recognized as a problem of the greatest importance in physical science. It has accordingly been made a subject of most careful attention, and, especially in late years, of very elaborate and refined experimental researches <sup>[3]</sup> ; and we are thus at present in possession of as complete a practical solution of the problem as can be desired, even for the most accurate investigations. The theory of thermometry is however as yet far from being in so satisfactory a state. The principle to be followed in constructing a thermometric scale might at first sight seem to

“The characteristic property of the scale which I now propose is, that all degrees have the same value; that is, that a unit of heat descending from a body A at the temperature  $T^{\circ}$  of this scale, to a body B at the temperature  $(T-1)^{\circ}$  , would give out the same mechanical effect, whatever be the number T. This may justly be termed an absolute scale, since its characteristic is quite independent of the physical properties of any specific substance.”

# 国际实用温标

## 国际温标 I T S - 9 0

固定点： 按照最接近热力学温标的数值选取了16个平衡点的温度， 如： 氢、 氧、 水的三相点和锡、 铝、 铜等的凝固点。

优点： 使用方便， 容易实现。 利用一系列固定的平衡点温度、 一些基准仪器、 几个相应的补插公式， 使与热力学温标的误差不会超出精密气体温度计的误差范围。

物质状态	$T_{90}$ (K)	$t_{90}$ (°C)
氢， 蒸气压点	3 ~ 5	-270.15 ~ 268.15
平衡氢三相点	13.8033	-259.3467
平衡氢沸点， 3.3x10 <sup>4</sup> Pa下	≈17	≈256.15
平衡氢沸点， 1个大气压下	≈20.3	≈-252.85
氖三相点	24.5561	-248.5939
氧三相点	54.3584	-218.7916
氩的三相点	83.8058	-189.3442
汞三相点	234.3156	-38.8344
水三相点	273.16	0.01
镓熔点	302.9146	29.7646
铟凝固点	429.7485	156.5985
锡凝固点	505.078	231.928
锌凝固点	692.677	419.527
铝凝固点	933.473	660.323
银凝固点	1234.93	961.78
金凝固点	1337.33	1064.18
铜凝固点	1357.77	1084.62

## 摄氏温标

创立人：摄尔修斯（瑞典天文学家）

时间：1742年

单位：℃（摄氏度）

测温物质：酒精或水银

测温属性：热膨胀

固定标准点：标准大气压下，水的冰点：0℃， 摄尔修斯

标准大气压下，水的沸点：100℃

分度：等分

摄氏温标与热力学温标的换算关系：

应用范围：生活和科技中普遍使用



$$t(^{\circ}C) = T(K) - 273.15$$

# 华氏温标

创立人：华伦海特 ( G. D. Fahrenheit )

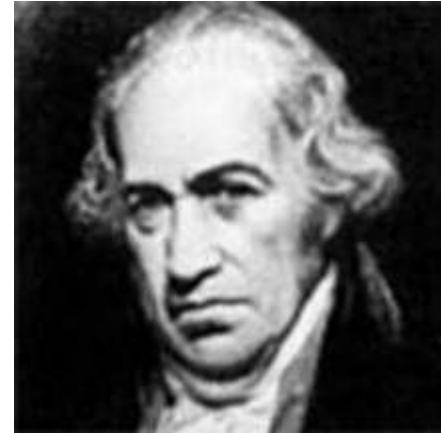
时间：1714年

单位：°F ( 华氏度 )

测温物质：酒精或水银

测温属性：热膨胀

分度：等分



华伦海特

固定标准点：无盐的冰水混合物：  $32^{\circ}F$

一大气压下水的沸点：  $212^{\circ}F$

华氏温标与摄氏温标换算关系：

$$t_F(^{\circ}F) = 32 + \frac{9}{5}t(^{\circ}C)$$

应用范围：英美工程界和日常生活

# C. 热膨胀和热应力 Thermal expansion and thermal stress

**热胀冷缩：** 绝大多数的物质材料在加热时会膨胀（正的膨胀系数）

膨胀量与温度变化量  $\Delta T$  呈正比关系：

Linear thermal expansion:  
Change in length

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T$$

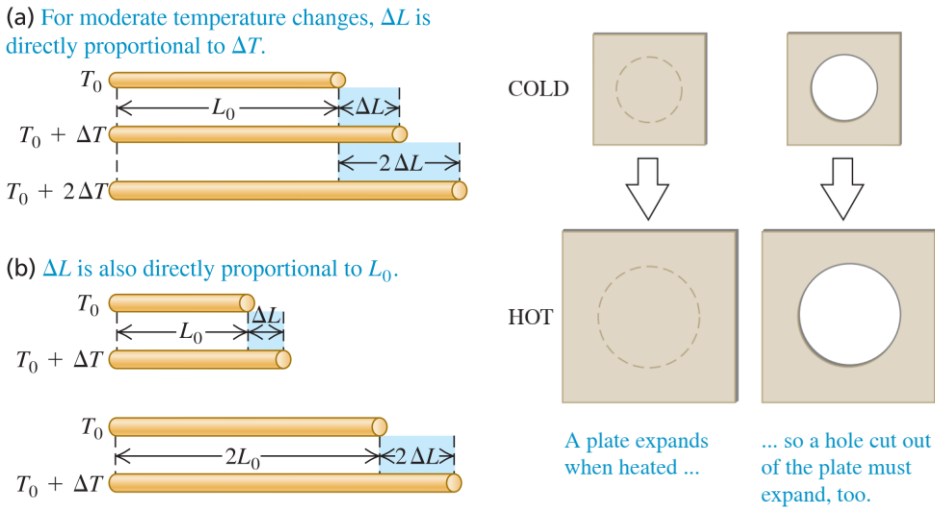
Original length  
Temperature change  
Coefficient of linear expansion  
线膨胀系数 $\alpha$

Volume thermal expansion:  
Change in volume

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T$$

Original volume  
Temperature change  
Coefficient of volume expansion  
体膨胀系数 $\beta$

对于各向同性的固体，有：  $\beta = 3\alpha$



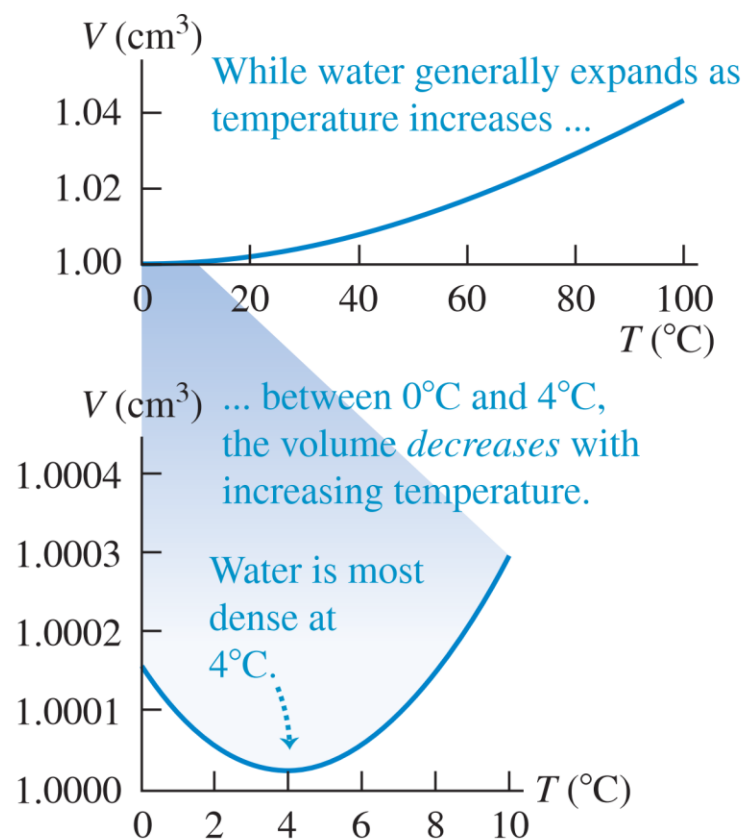
Material	$\alpha$ [K <sup>-1</sup> or (C°) <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [K <sup>-1</sup> or (C°) <sup>-1</sup> ]
Aluminum	$2.4 \times 10^{-5}$	$7.2 \times 10^{-5}$
Brass	$2.0 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-5}$
Copper	$1.7 \times 10^{-5}$	$5.1 \times 10^{-5}$
Glass	$0.4\text{--}0.9 \times 10^{-5}$	$1.2\text{--}2.7 \times 10^{-5}$
Invar (nickel–iron alloy)	$0.09 \times 10^{-5}$	$0.27 \times 10^{-5}$
Quartz (fused)	$0.04 \times 10^{-5}$	$0.12 \times 10^{-5}$
Steel	$1.2 \times 10^{-5}$	$3.6 \times 10^{-5}$

**反例：**水在4°C时体积最小、密度最大

(0°C冰的密度小于4°C水。

原因：冰中水分子之间的氢键相互作用具有方向性，形成的水分子网格空隙反而比液体水更大)

冬季只有湖面结冰，水生动物得以更好的生存





## 热应力:

公路桥梁建设时  
需要预留伸缩缝

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{thermal}} = \alpha \Delta T \quad \text{杨氏模量: } Y = \frac{F/A}{\Delta L/L_0}$$

$$Y = \frac{F/A}{\Delta L/L_0} \quad \text{so} \quad \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{tension}} = \frac{F}{AY}$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{thermal}} + \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{tension}} = \alpha \Delta T + \frac{F}{AY} = 0$$

因此, 对于棒状物体, 热应力与棒材截面积 $A$ 、温度变化量 $\Delta T$ 成正比关系:

### Thermal stress:

Force needed to  
keep length of rod  
constant

$$\frac{F}{A} = -Y\alpha \Delta T$$

Young's modulus

Temperature change

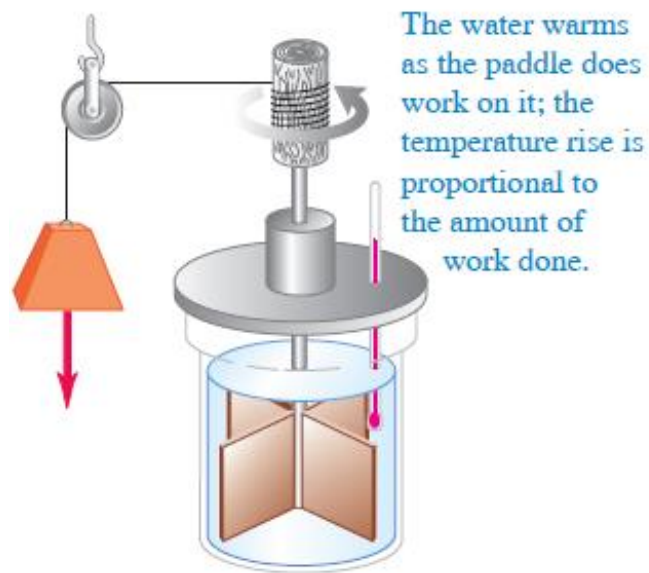
Coefficient of linear expansion

Cross-sectional area of rod

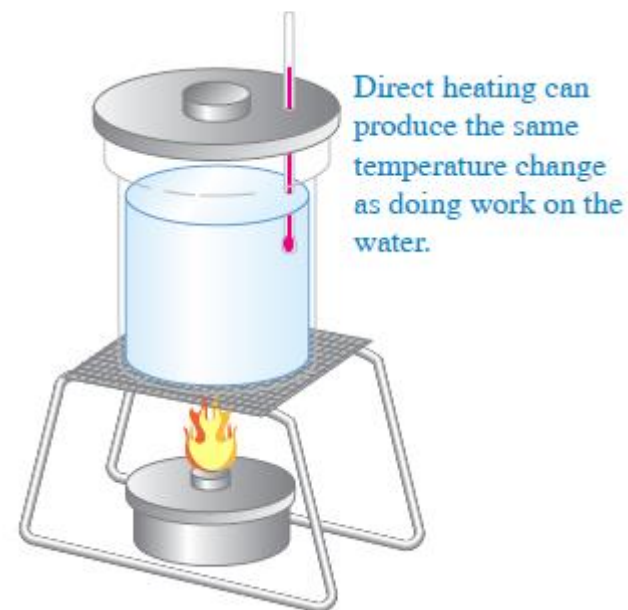




## D. 热量、卡路里和相变



做功可以提高温度



热传导也可以提高温度

**热量定义：**仅由于温度差而发生的能量传递称为热流或热传递，以这种方式传递的能量称为**热量 (Q)**。

Energy transfer that takes place solely because of a temperature difference is called heat flow or heat transfer, and energy transferred in this way is called **heat**.

# 热量的标度-卡路里

**卡路里**（缩写为Cal.）：将1克水的温度从14.5°C提高到15.5°C所需要的热量。

The calorie (abbreviated cal) is the amount of heat required to raise the temperature of 1 gram of water from 14.5°C to 15.5°C.

注意：卡路里（Cal.）非能量的国际单位，焦耳（J）是能量国际单位。

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal} = 4186 \text{ J}$$

$$1 \text{ Btu} = 778 \text{ ft} \cdot \text{lb} = 252 \text{ cal} = 1055 \text{ J}$$

# 热容量 Heat Capacity (简称热容)

**热容量：** 使系统温度升高1K所需的吸收的热量

$$C = \lim_{DT \rightarrow 0} \frac{DQ}{DT} \quad \text{单位: } J \times K^{-1}$$

**比热容：** 单位质量的热容, specific heat

**摩尔热容量：**  $C_m = C/n$   $n$  是系统的物质质量(mol)

➤  $C$ 、 $C_m$ 与过程有关

**等容热容量：** 等容过程中系统温度升高1K所需的吸收的热量。

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V$$

已知：  $\Delta V = 0$        $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$

能量守恒：  $\Delta Q = \Delta U - \Delta W = \Delta U$

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

**等压热容量：**等压过程中系统温度升高1K所需的吸收的热量。

$$C_p = \lim_{DT \rightarrow 0} \left( \frac{DQ}{DT} \right)_p$$

等压过程：  $DQ = DU + pDV$

定义焓：  $H = U + pV$

则：  $DQ = (DH)_p$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

**等压过程**中系统从外界吸收的热量等于**态函数焓** $H$ 的增值。

这是态函数焓 $H=H(p, T)$ 的重要特性。

# 常见物质等压热容 $C_p$

**TABLE 17.3** Approximate Specific Heats and Molar Heat Capacities (Constant Pressure)

Substance	Specific Heat, $c$ (J/kg · K)	Molar Mass, $M$ (kg/mol)	Molar Heat Capacity, $C$ (J/mol · K)
Aluminum	910	0.0270	24.6
Beryllium	1970	0.00901	17.7
Copper	390	0.0635	24.8
Ethanol	2428	0.0461	111.9
Ethylene glycol	2386	0.0620	148.0
Ice (near 0°C)	2100	0.0180	37.8
Iron	470	0.0559	26.3
Lead	130	0.207	26.9
Marble (CaCO <sub>3</sub> )	879	0.100	87.9
Mercury	138	0.201	27.7
Salt (NaCl)	879	0.0585	51.4
Silver	234	0.108	25.3
Water (liquid)	4190	0.0180	75.4

### 例题：

A camper pours 0.300 kg of coffee, initially in a pot at 70.0 °C, into a 0.120 kg aluminum cup initially at 20.0 °C. What is the equilibrium temperature? Assume that coffee has the same specific heat as water and that no heat is exchanged with the surroundings.

解：

$$Q_C + Q_{Al} = m_C c_W \Delta T_C + m_{Al} c_{Al} \Delta T_{Al} = 0$$

$$m_C c_W (T - T_{0C}) + m_{Al} c_{Al} (T - T_{0Al}) = 0$$

$$T = \frac{m_C c_W T_{0C} + m_{Al} c_{Al} T_{0Al}}{m_C c_W + m_{Al} c_{Al}} = 66.0^\circ\text{C}$$

# 单元系的相变

## 什么是单元系？

同一化学成分的系统



## 什么是单元复相系？

同一化学成分的不同相

如：水和水蒸气  
水、水蒸气和冰





## \*单元系的复相平衡条件

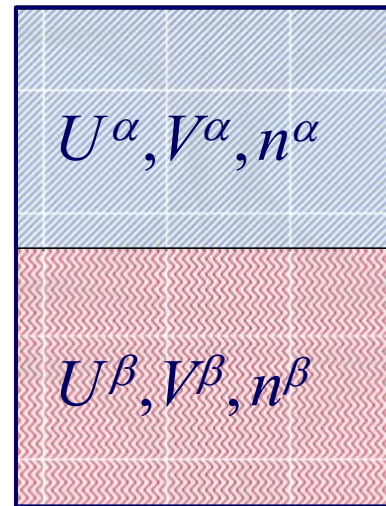
广延量守恒

$$\begin{cases} U^\alpha + U^\beta = \text{const.} \\ V^\alpha + V^\beta = \text{const.} \rightarrow \\ n^\alpha + n^\beta = \text{const.} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \delta U^\alpha + \delta U^\beta = 0 \\ \delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0 \\ \delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0 \end{cases}$$

$$\delta S^\alpha = \frac{\delta U^\alpha + p^\alpha \delta V^\alpha - \mu^\alpha \delta n^\alpha}{T^\alpha}$$

$$\delta S^\beta = \frac{\delta U^\beta + p^\beta \delta V^\beta - \mu^\beta \delta n^\beta}{T^\beta}$$



封闭系统

$U$ : 内能  
 $V$ : 体积  
 $n$ : 粒子数  
 $S$ : 熵  
 $\mu$ : 化学势

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m$$

\* 熵代表系统混乱的程度，也是内能中不能用来做功部分的度量。

\* 化学势指的是，在化学反应或者相变中，此物质的粒子数发生改变时所吸收或放出的能量。

$$\begin{aligned}\delta S &= \delta S^\alpha + \delta S^\beta \\ &= \delta U^\alpha \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) + \delta V^\alpha \left( \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) - \delta n^\alpha \left( \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right)\end{aligned}$$

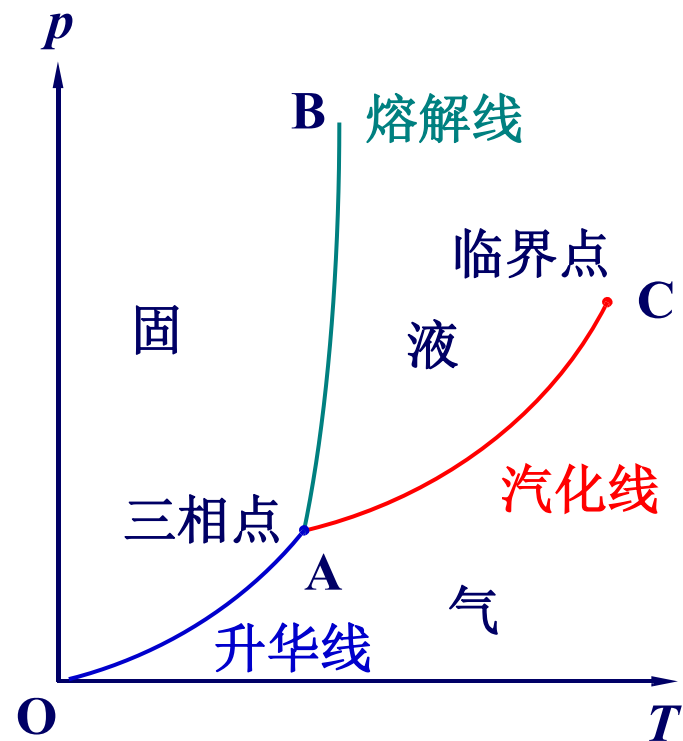
当整个系统（孤立系统）达到平衡时， $\delta S = 0$ ，则

$$\text{强度量相等} \quad \left\{ \begin{array}{l} T^\alpha = T^\beta \text{ —— 热平衡条件} \\ p^\alpha = p^\beta \text{ —— 力学平衡条件} \\ \mu^\alpha = \mu^\beta \text{ —— 相平衡条件} \end{array} \right.$$

**单元复相系平衡条件：**系统达到平衡时，两相的温度、压力和化学势必须相等。

## \*单元系气、液、固之间相变的相图

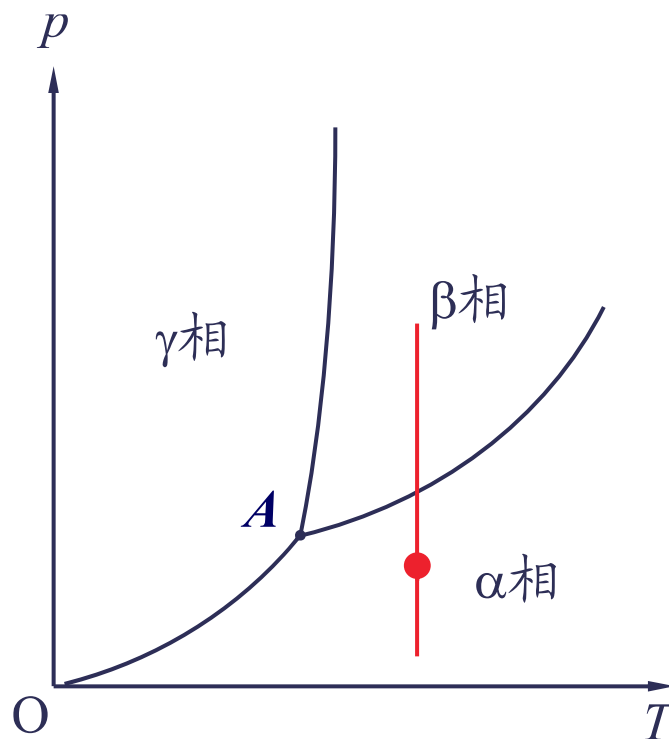
- 曲线上各点（A点除外）所表示的状态为两相共存态；
  - **AC**: 汽化线，液气共存
  - **AB**: 熔解线，固液共存
  - **OA**: 升华线，固气共存
- A点所表示的状态为气、液、固三相共存态，A点称为**三相点**。三相点有一定的温度和压强。例如水的三相点温度为273.16K，压强为610.9Pa。
- C点为**临界点**，当温度高于C的温度时，液相不存在。



## \*单相区

化学势是 $T$ 和 $P$ 的状态函数： $\mu^i = \mu^i(T, p) \quad i = \alpha, \beta, \gamma, \dots$

如果在某一温度和压强范围， $\alpha$ 相的 $\mu^\alpha(T, p)$ 较其他相的 $\mu(T, p)$ 更低，则系统将以 $\alpha$ 相单独存在，相应的 $T$ 、 $p$ 的范围就是相的单相区域。



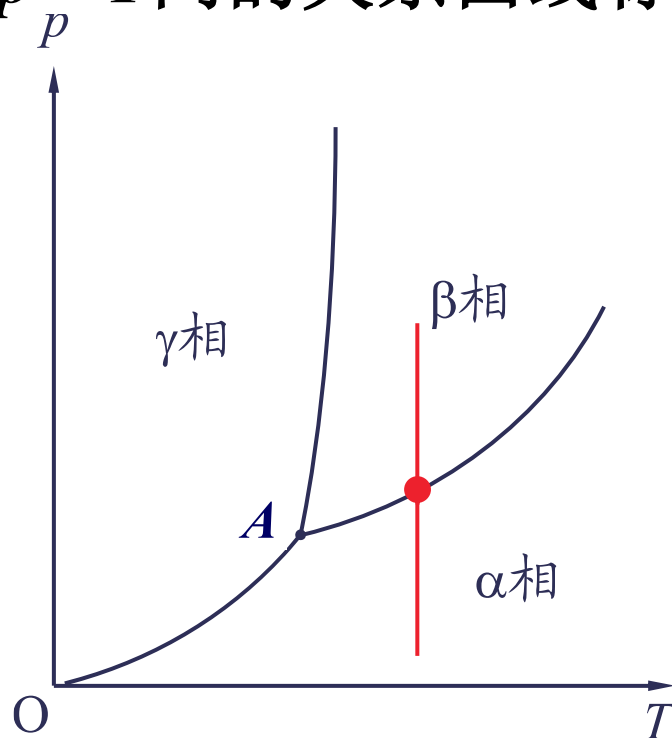
## \*相平衡曲线

如果某温度和压强下，有两相的化学势相等，即

$$\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p)$$

则系统处于两相共存的平衡态。

因此所得到的 $p \sim T$ 间的关系曲线称为相平衡曲线。



## \*三相点

如果某一温度和压强下，三相的化学势相等，即

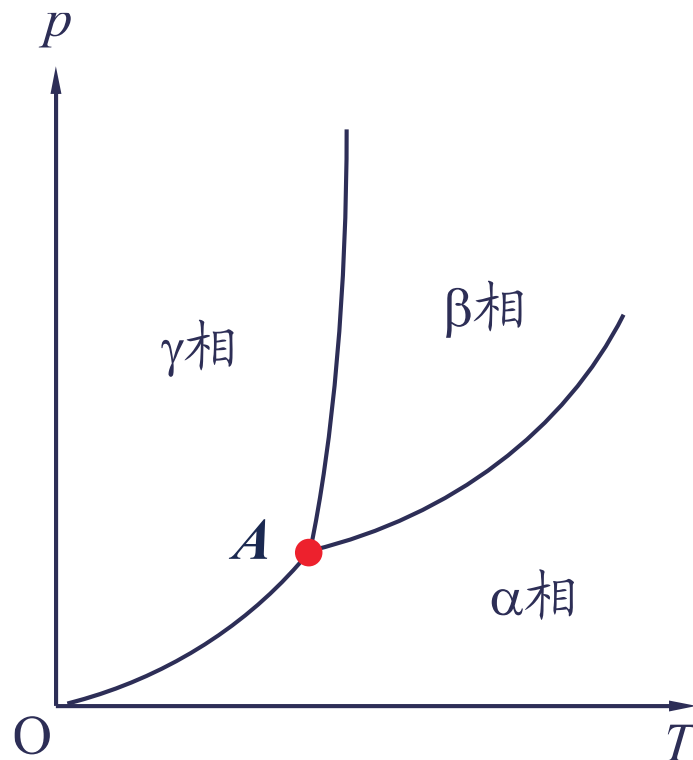
$$\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p) = \mu^{\gamma}(T, p)$$

则系统处于三相共存的平衡态。

由  $\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p) = \mu^{\gamma}(T, p)$  得到的唯一解  $(T_A, p_A)$  所对应的  $p \sim T$  图上的一个点  $A$  称为**三相点**。

- 给定某个物质，该物质的三相点的温度和压强是一定的。例如水的三相点温度为273.16K，压强为610.9Pa。

(可以作为经验温标的参考点)



## \*克拉珀龙(Clapeyron)方程

$$\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p)$$

$$\mu^{\alpha}(T + dT, p + dp) = \mu^{\beta}(T + dT, p + dp)$$

$$d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta}$$

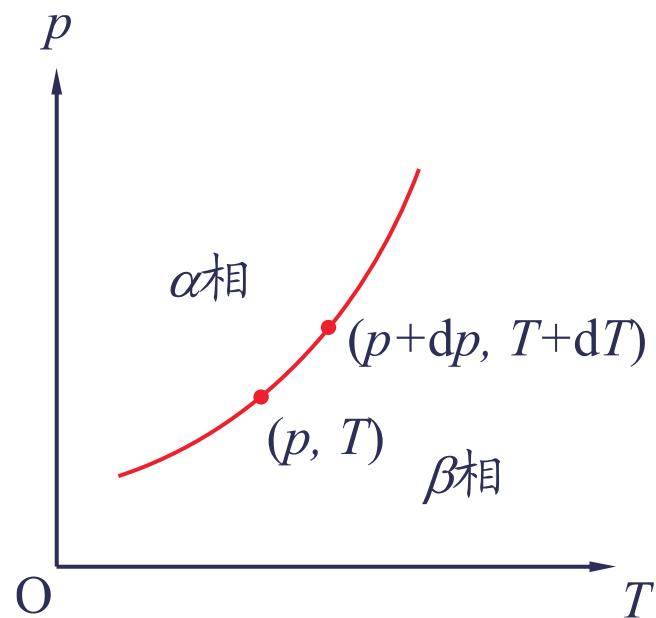
$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

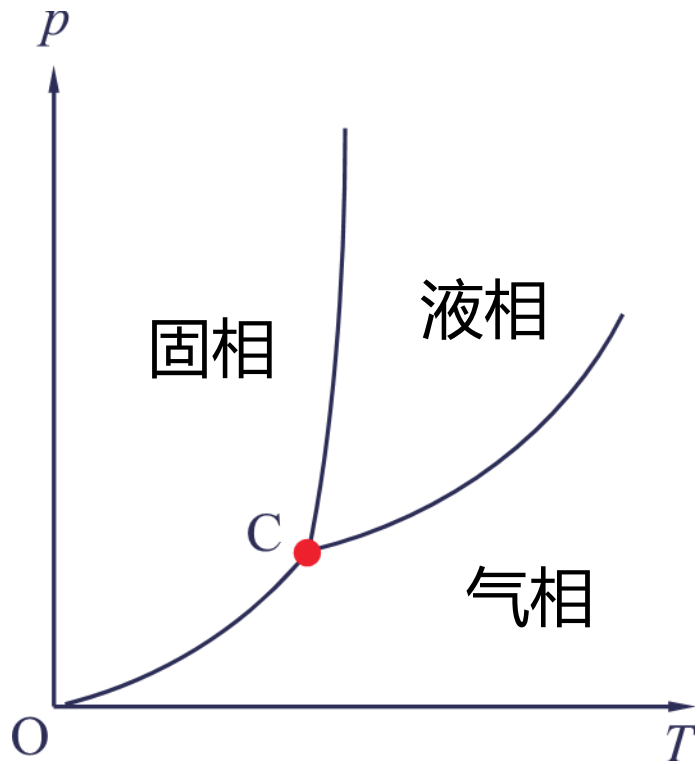
$$-S_m^{\alpha} dT + V_m^{\alpha} dp = -S_m^{\beta} dT + V_m^{\beta} dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^{\beta} - S_m^{\alpha}}{V_m^{\beta} - V_m^{\alpha}}$$

$$L = T(S_m^{\beta} - S_m^{\alpha}) \quad \text{——相变潜热}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^{\beta} - V_m^{\alpha})} \quad \text{——克拉珀龙(Clapeyron)方程}$$





- **固体到液体相变**：要熔化质量为 $m$ 的具有熔化热 $L_f$ 的固体，需要的热量为： $Q = mL_f$

$L_f$ : 熔化热 (Latent heat of fusion)

- **液体到气体相变**：要蒸发质量为 $m$ 的具有蒸发热 $L_v$ 的液体，需要的热量为： $Q = mL_v$

$L_v$ : 蒸发热 (Latent heat of vaporization)

- **固体到气体相变**：要升华质量为 $m$ 的具有蒸发热 $L_s$ 的固体，需要的热量 $Q$ 为： $Q = mL_s$

$L_s$ : 升华热 (Latent heat of sublimation)



# 常见物质熔化热和蒸发热

TABLE 17.4 Heats of Fusion and Vaporization

Substance	Normal Melting Point		Heat of Fusion, $L_f$ (J/kg)	Normal Boiling Point		Heat of Vaporization, $L_v$ (J/kg)
	K	°C		K	°C	
Helium	*	*	*	4.216	−268.93	$20.9 \times 10^3$
Hydrogen	13.84	−259.31	$58.6 \times 10^3$	20.26	−252.89	$452 \times 10^3$
Nitrogen	63.18	−209.97	$25.5 \times 10^3$	77.34	−195.8	$201 \times 10^3$
Oxygen	54.36	−218.79	$13.8 \times 10^3$	90.18	−183.0	$213 \times 10^3$
Ethanol	159	−114	$104.2 \times 10^3$	351	78	$854 \times 10^3$
Mercury	234	−39	$11.8 \times 10^3$	630	357	$272 \times 10^3$
Water	273.15	0.00	$334 \times 10^3$	373.15	100.00	$2256 \times 10^3$
Sulfur	392	119	$38.1 \times 10^3$	717.75	444.60	$326 \times 10^3$
Lead	600.5	327.3	$24.5 \times 10^3$	2023	1750	$871 \times 10^3$
Antimony	903.65	630.50	$165 \times 10^3$	1713	1440	$561 \times 10^3$
Silver	1233.95	960.80	$88.3 \times 10^3$	2466	2193	$2336 \times 10^3$
Gold	1336.15	1063.00	$64.5 \times 10^3$	2933	2660	$1578 \times 10^3$
Copper	1356	1083	$134 \times 10^3$	1460	1187	$5069 \times 10^3$

\*A pressure in excess of 25 atmospheres is required to make helium solidify. At 1 atmosphere pressure, helium remains a liquid down to absolute zero.

**例** 计算水的沸点随压力的改变。已知在  $1p_n$  下，水的沸点为  $373.15\text{K}$ ，水的气化热为  $L = 2.257 \times 10^6 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，水的比体积为  $v^a = 1.043 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ，水蒸气比体积  $v^b = 1.673 \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

**解：**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v^b - v^a)} = \frac{2.257 \times 10^6 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}}{373.15\text{K} \times 1.672 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$= 3.62 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} = 0.0357 p_n \cdot \text{K}^{-1}$$

结果与实验观测值  $0.0356 p_n \cdot \text{K}^{-1}$  吻合。

$$\frac{dT}{dp} = 28\text{K} / p_n$$

**例** A glass contains 0.25 kg of Omni-Cola (mostly water) initially at 25 °C. How much ice, initially at -20 °C, must you add to obtain a final temperature of 0 °C with all the ice melted? Ignore the heat capacity of the glass.

**解：**

**Cola**



**Ice**



$$m_C c_W \Delta T_C + m_I c_I \Delta T_I + m_I L_f = 0$$

$$m_C c_W (T - T_{0C}) + m_I c_I (T - T_{0I}) + m_I L_f = 0$$

$$m_I [c_I (T - T_{0I}) + L_f] = -m_C c_W (T - T_{0C})$$

$$m_I = m_C \frac{c_W (T_{0C} - T)}{c_I (T - T_{0I}) + L_f}$$

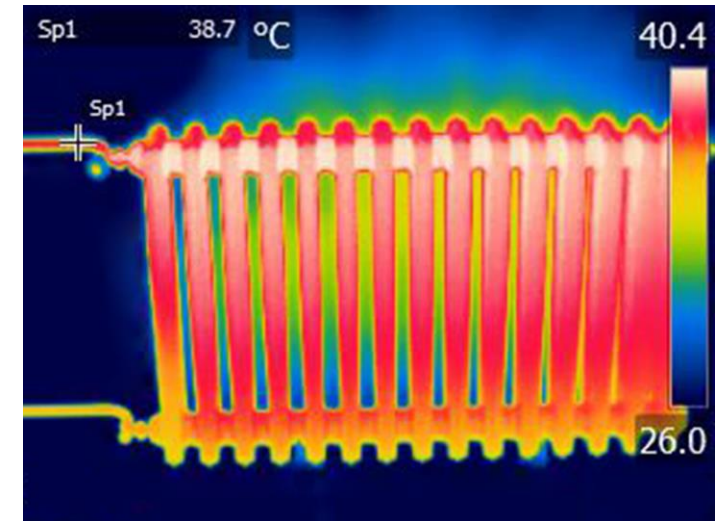
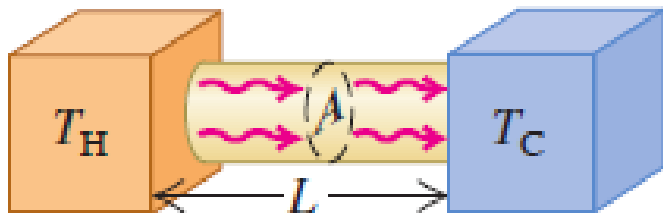
$$m_I = 0.070 \text{ kg} = 70 \text{ g}$$

## E. 热传播的机制 Mechanism of heat transfer

I. 热传导 Thermal conduction

II. 热对流 Thermal convection

III. 热辐射 Thermal radiation



# 热传导 Thermal conduction

**热传导：**热量通过材料从高温端传递到低温端。

**热传导速率：**当热量 $dQ$ 在时间 $dt$ 中通过棒传递时，热量的传导速率为 $dQ/dt$ 。我们称此速率为热流，用 $H$ 表示。

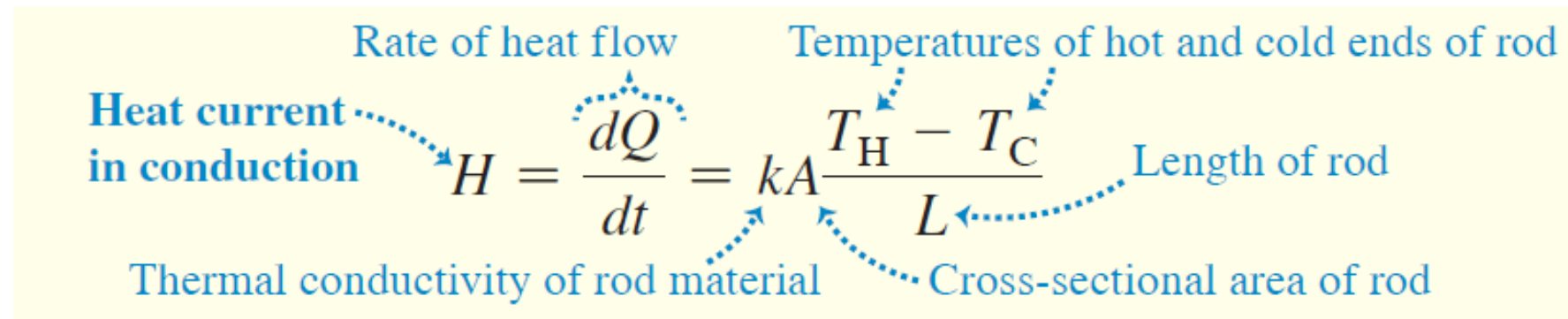
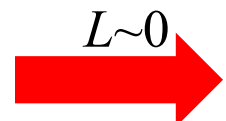


Diagram illustrating the equation for heat conduction rate  $H$  (Heat current in conduction) through a rod. The equation is:

$$H = \frac{dQ}{dt} = kA \frac{T_H - T_C}{L}$$

Labels and their corresponding terms in the equation:

- Rate of heat flow:  $\frac{dQ}{dt}$
- Temperatures of hot and cold ends of rod:  $T_H$  and  $T_C$
- Length of rod:  $L$
- Cross-sectional area of rod:  $A$
- Thermal conductivity of rod material:  $k$



Red arrow pointing right, labeled  $L \sim 0$ .

$$H = \frac{dQ}{dt} = -kA \frac{dT}{dx}$$

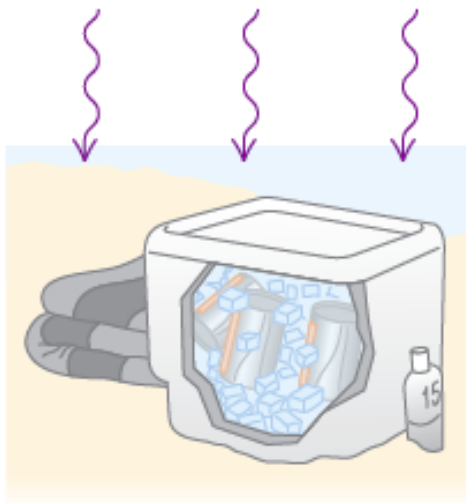
热绝缘方程:  $H = \frac{A(T_H - T_C)}{R}$

热阻  $R = \frac{L}{k}$

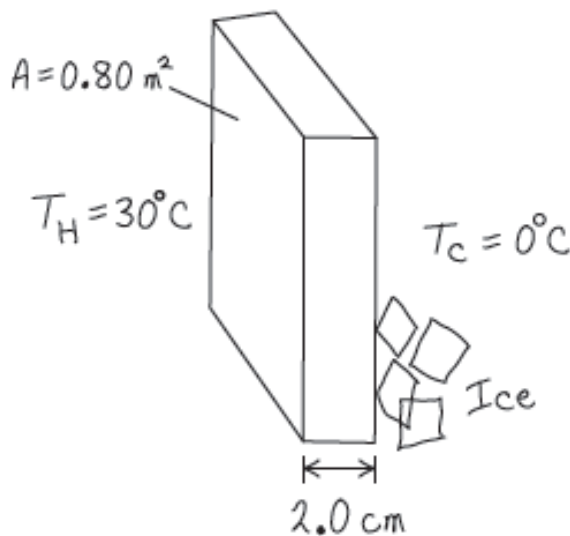
**例：**聚苯乙烯泡沫塑料冷却器的总壁面积（包括盖子）为0.80平方米，壁厚为2.0厘米。它充满了冰，水和罐装Cola，温度均为0 °C。如果外壁温度为30 °C，流入箱子的热流速率是多少？箱子的热阻是多少？

**解：**

(a) A cooler at the beach



(b) Our sketch for this problem

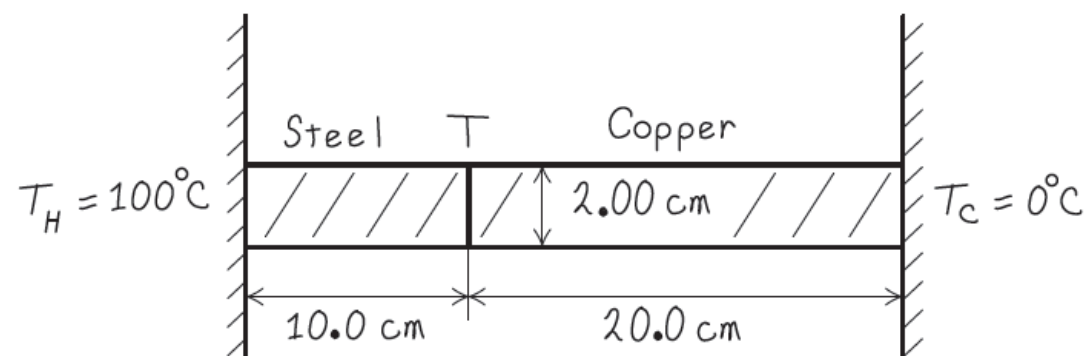


$$H = kA \frac{T_H - T_C}{L} = (0.027 \text{ W/m} \cdot \text{K})(0.80 \text{ m}^2) \frac{30^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}}{0.020 \text{ m}} \\ = 32.4 \text{ W} = 32.4 \text{ J/s}$$

$$R = \frac{L}{k} = \frac{0.02 \text{ m}}{0.027 \text{ W/m} \cdot \text{K}} = 0.74 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$$

**例：**将长10.0厘米的钢条焊接到长20.0厘米的铜条上。每个条都有一个正方形的横截面，一侧为2.00厘米。通过与蒸汽接触将钢棒的自由端保持在100 °C，通过与冰接触将铜棒的自由端保持在0 °C。两根杆的侧面均完全绝缘。求出两个棒的交界处的稳态温度以及流过棒的总热量。

**解：**



$$H_S = k_S A \frac{T_H - T}{L_S} = H_{Cu} = k_{Cu} A \frac{T - T_C}{L_{Cu}}$$

$$T = \frac{\frac{k_S}{L_S} T_H + \frac{k_{Cu}}{L_{Cu}} T_C}{\left( \frac{k_S}{L_S} + \frac{k_{Cu}}{L_{Cu}} \right)}$$

# 热对流 Thermal convection

**热对流**是指通过流体的运动，将热量从一个空间区域传递到另一空间区域。

如果流体循环通过鼓风机或泵，该过程称为**强制对流**；如果是由于热膨胀（例如热空气上升）引起的密度差异，该过程是称为**自由对流**。

## 一些热对流的实验发现：

1. 对流产生的热流与表面积成正比，因此，使用对流传递热量的散热器和散热片一般具有大表面积。
2. 流体的粘度会减慢固定表面附近的自然对流。对于空气，这会在垂直表面上产生具有大约与1.3厘米胶合板的绝缘值相同的热阻。强制对流能够减小该膜的厚度，增加热传递速率。这是“风寒因素”的原因：在相同温度空气中，你在冷风中变冷的速度比静止时快。
3. 自由对流引起的热流大约和流体内外温度差的 $5/4$ 次方成正比。



# 热辐射 Thermal radiation

**热辐射：**受热的物体会辐射电磁波。

- 任何物体在任何温度下都辐射电磁波，热辐射强度和强度按频率的分布与辐射体的温度和性质有关。
- 如果辐射体对电磁波的吸收与辐射达到平衡，热辐射的特性将只取决于温度，与辐射体的其它特性无关，称为平衡辐射。

卫星拍摄河流红外成像



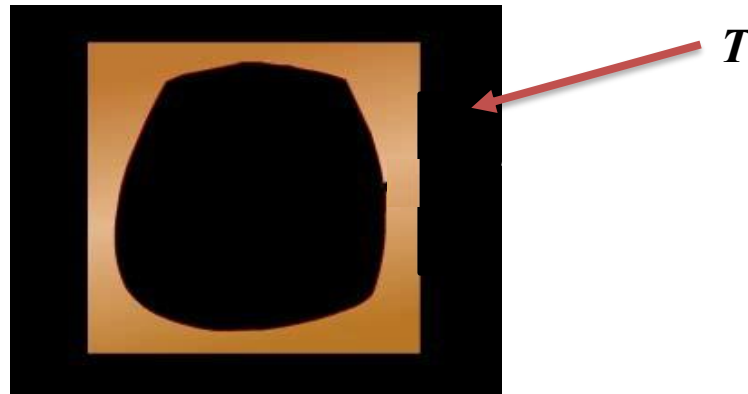
Covid19人体红外成像



# 黑体辐射（平衡辐射）

考虑一个封闭的空窑，窑壁保持一定温度 $T$

- 窑壁将不断向空窑发射并吸收电磁波，窑内辐射场与窑壁达到平衡后，二者具有共同的温度：窑内平衡辐射，也称为黑体辐射。



## 平衡辐射特性

- 包含各种频率，沿着各个方向传播的电磁波，电磁波的振幅和相位都无规的；
- 窑内平衡辐射空间均匀并且各向同性；
- 内能密度和内能密度按频率的分布只取决于温度。

## 热辐射速率H和温度T的关系：

Heat current in radiation

Area of emitting surface

Emissivity of surface

Absolute temperature of surface

Stefan-Boltzmann constant

$$H = Ae\sigma T^4$$

——斯特藩—玻耳兹曼 (Stefan—Boltzmann)定律

$\sigma$ 称为斯特藩常量： $5.669 \times 10^{-8} W \times m^{-2} \times K^{-4}$

- 1879年斯特藩实验观测发现
- 1884年玻尔兹曼用热力学理论导出

## 净热辐射速率 $H_{\text{net}}$ 和黑体温度T, 环境温度 $T_s$ 的关系：

Net heat current in radiation

Area of emitting surface

Emissivity of surface

Absolute temperatures of surface (T) and surroundings ( $T_s$ )

Stefan-Boltzmann constant

$$H_{\text{net}} = Ae\sigma(T^4 - T_s^4)$$

**例题：**人体表面积1.20平方米，表面温度30 °C = 303 K，人体辐射能量的总辐射速率是多少？如果环境温度为20 °C，人体辐射能量的静辐射速率是多少？人体的发射率e接近为1，与皮肤色素沉着无关。

解：

$$\begin{aligned}\text{总辐射速率 } H &= Ae\sigma T^4 \\ &= (1.20 \text{ m}^2)(1)(5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4)(303 \text{ K})^4 = 574 \text{ W}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{静辐射速率 } H_{\text{net}} &= Ae\sigma(T^4 - T_s^4) \\ &= (1.20 \text{ m}^2)(1)(5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4)[(303 \text{ K})^4 - (293 \text{ K})^4] \\ &= 72 \text{ W}\end{aligned}$$

## \*平衡辐射的电磁波个数

辐射场可分解为无穷个频率为  $\omega$  的单色平面波的叠加，应用周期性边界条件，得到电场分量：

$$E = E_0 e^{i(k \cdot r - \omega t)} \quad \omega = ck$$

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

注意：  $E_0$  有两个偏振方向，这两个偏振方向与  $\mathbf{k}$  垂直，并且互相垂直。

## \*能量均分定理的应用

能量均分定理指出：一个振动自由度的平均能量为 $k_B T$ ；

具有一定波矢 $k$ 和一定偏振的单色平面波可以看成是一个自由度，它以圆频率 $\omega$ 随时间做简谐变化。

在体积 $V$ 内， $dk_x dk_y dk_z$ 的波矢范围内，振动自由度数： $V dk_x dk_y dk_z / 4\pi^3$   
(两个偏振方向)

在体积 $V$ 内， $\omega \sim \omega + d\omega$ 范围内，振动自由度数为：

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

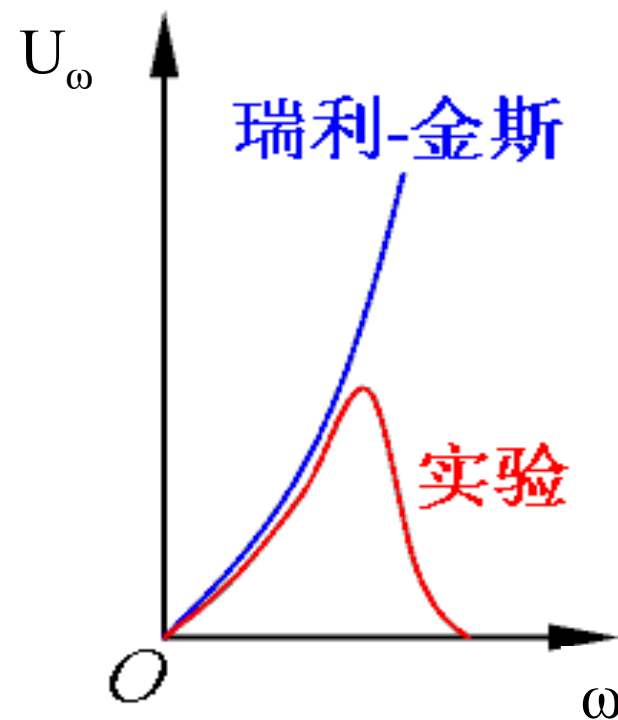
每个振动自由度对应平均能量  $\bar{\varepsilon} = kT$

$$U_\omega d\omega = D(\omega) kT d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega \quad \text{瑞利-金斯公式}$$

➤ 低频，理论与实验相符；高频（紫外）范围内有尖锐的歧异

➤ 瑞利-金斯公式得到发散的总能量，与  $U = \sigma T^4 V$  不符

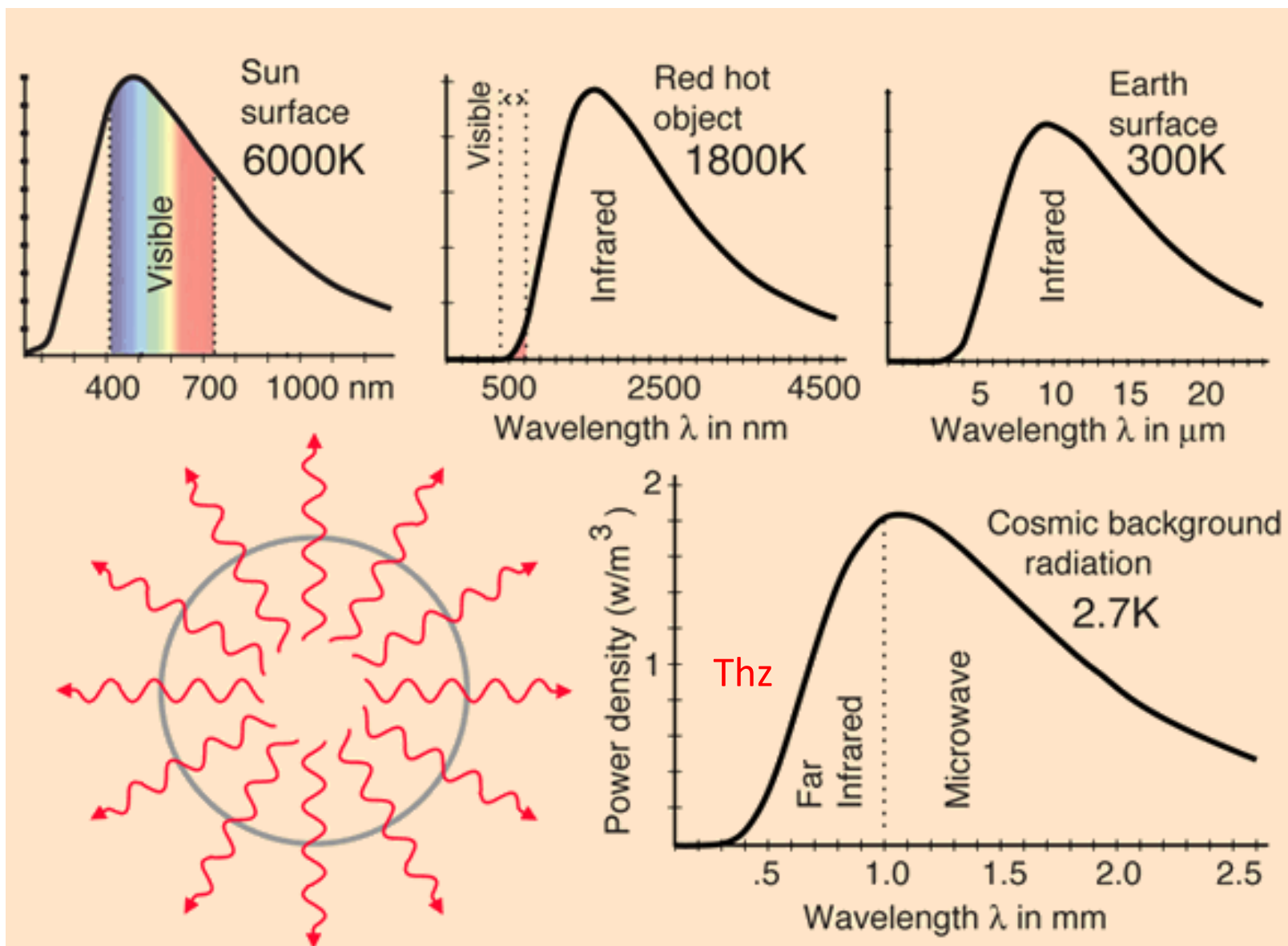
$$U = \int_0^{\infty} U_{\omega} d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^2 kT d\omega \rightarrow \infty$$



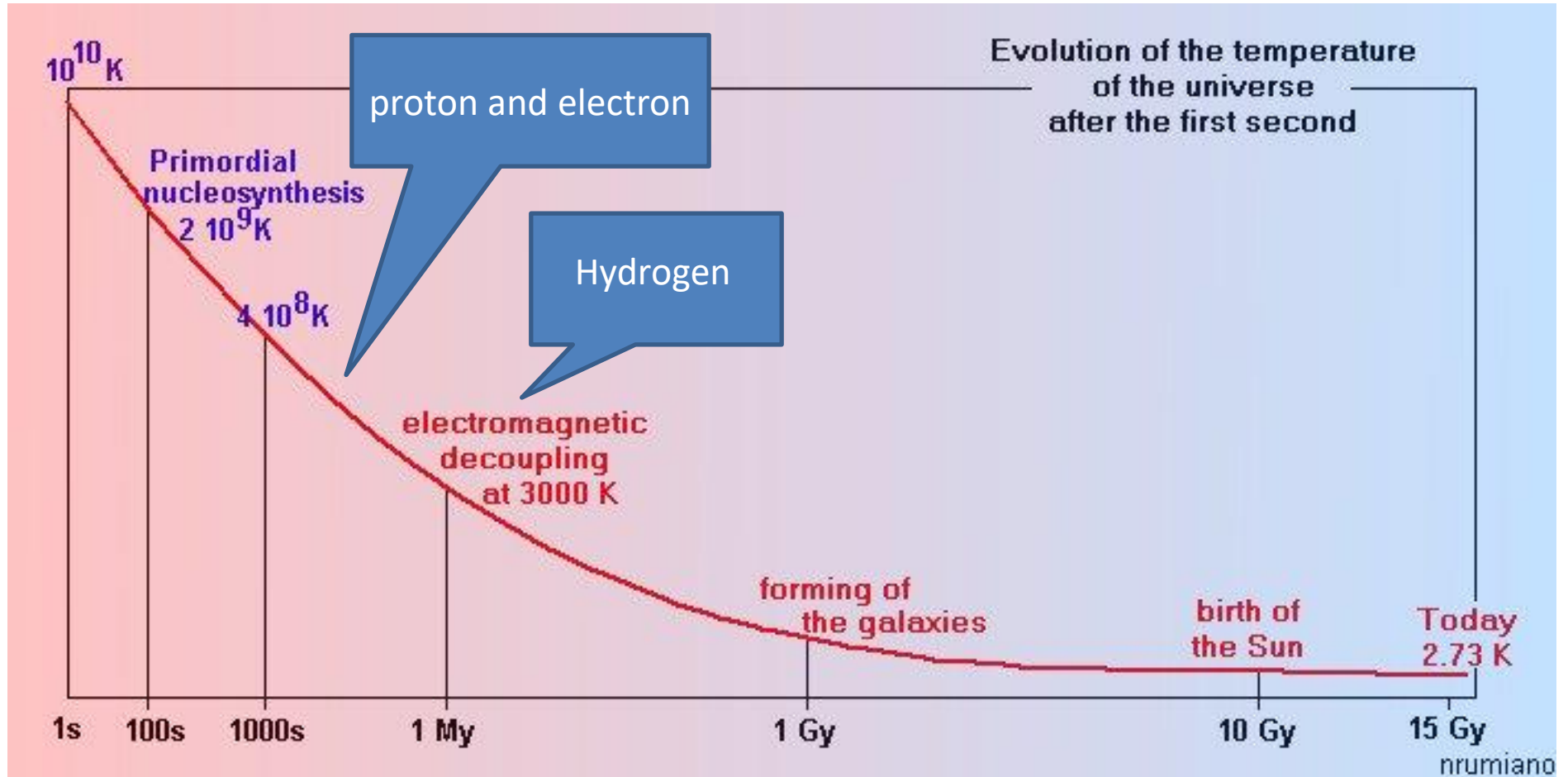
普朗克第一个发现导致这个荒谬结论的根本原因是：电磁波能量不是连续的，而是量子化的。由此，开启了量子力学。



# 天体辐射



# 宇宙的演化



## Homework:

1. (a) Two 50g ice cubes are dropped into 200g of water in a thermally insulated container. If the water is initially at 25°C, and the ice comes directly from a freezer at  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , what is the final temperature at thermal equilibrium? (b) What is the final temperature if only one ice cube is used?
2. (a) How much heat must be absorbed by ice of mass  $m=720\text{g}$  at  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  to take it to the liquid state at  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ? (b) If we supply the ice with a total energy of only 210 kJ (as heat), what are the final state and temperature of the water?