§ 1.3 物态方程

设 **x, y, z** 为三个变量，其中任意两个是独立变量。

具有 **$f(x,y,z) = 0$** 形式。

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

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

$$V \leftrightarrow x \quad p \leftrightarrow y \quad T \leftrightarrow z$$

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

物态方程

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

把处于平衡态的某种物质的热力学参量（如压强、体积、温度）之间所满足的函数关系称为该物质的物态方程或称状态方程。

简单系统：给出温度和状态参量体积和压强之间的函数关系的方程 $f(p,V,T)=0$

今后没有特别指明，则默认是简单系统

在热力学中，物态方程的具体形式一般要由实验来确定。与物态方程密切相关的几个重要物理量：

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

压强保持不变时，温度升高1K所引起的物体体积的相对变化

体胀系数

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

体积保持不变时，温度升高1K所引起的物体压强变化的相对变化

压强系数

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

温度保持不变的时，增加单位压强所引起的物体体积的相对变化

等温压缩系数

$$\boxed{\alpha = \kappa_T \beta p}$$

注意：三个系数 α、β、κ_T 一般可由实验测定

一、理想气体物态方程

1、玻意耳（马略特）定律

一定质量的气体，温度不变 $pV = C$

注意：（1）温度不变，***pV***为一常数；温度改变，常数也要改变

（2）***p***不太大，要不太高时适用；***p***越低，遵守得越好

2、理想气体物态方程

(a)由玻意耳（马略特）定律 $pV = C$

$$p_{tr}V_{tr} = C_{tr} \qquad p_{tr}V = C$$

(b)理想气体温标

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

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

$$pV = C = \frac{C_{tr}}{273.16K}T(V)$$

$$pV = C = \frac{C_{tr}}{273.16K} T(V)$$

n mol气体体积 $V = n \cdot V_m$ V_m是1mol气体体积，

$$\Rightarrow C_{tr} = p_{tr} V_{tr} = n \cdot p_{tr} \cdot V_{m,tr}$$

$$\Rightarrow pV = \frac{C_{tr}}{273.16K} T = n \frac{p_{tr} \cdot V_{m,tr}}{273.16K} T$$

(c)阿伏伽德罗定律：同温同压下，**1mol**气体的体积相同

令 $$R = \frac{p_{tr} \cdot V_{m,tr}}{273.16K}$$

得到理想气体物态方程

$$pV=\frac{m}{M_m}RT=nRT$$

3、普适气体常数**R**

$$R=\frac{p_{tr}V_{m,tr}}{273.16K}$$

1mol理想气体在压强为1p_n，温度为冰点T_0=273.15K时

$$V_0=22.413996\times10^{-3}m^3\cdot mol^{-1}\text{（实验测量值）}$$

$$R=\frac{p_0V_0}{T_0}=8.3145J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

4、混合理想气体物态方程

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_n = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + \cdots + n_n \frac{RT}{V}$$

$$pV = (n_1 + n_2 + \cdots + n_n)RT$$

$$= nRT = \frac{m}{M} RT$$

$\boldsymbol{M}$:平均摩尔质量

注意：

(1) $p_1, p_2, \ldots, p_n$ 是各混合气体成分在同温同体积时独自贡献的压强；

(2)气体压强比较低时适用。

二、非理想气体的物态方程

- 范得瓦尔斯方程

范得瓦尔斯气体：

分子模型 $\begin{cases} \text{考虑分子大小}（b） \\ \text{分子之间引力}（\dfrac{a}{V_m^2}） \end{cases}$

1摩尔范氏气体（***a*, *b***对于一定的气体来说是常数，由实验测定）

范得瓦尔斯方程:

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

（1mol范氏气体）

若气体质量为*m*，体积为*V*，则范氏方程为：

$$\left[p+\left(\frac{m}{M_m}\right)^2\cdot\left(\frac{a}{V^2}\right)\right]\left[V-\left(\frac{m}{M_m}\right)b\right]=\frac{m}{M_m}RT$$

- 昂尼斯方程：

$$\begin{cases} pV_m = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \ldots. \\ p = \left(\dfrac{nRT}{V}\right)\left[1+\left(\dfrac{n}{V}\right)B(T)+\left(\dfrac{n}{V}\right)^2 C(T)+\cdots\right] \end{cases}$$

三、简单固体（各相同性）和液体的物态方程

经验公式：

$$V(T,p)=V_0(T_0,0)\left[1+\alpha(T-T_0)-\kappa_T p\right]$$

四、顺磁性固体的物态方程

居里定律： $M=\frac{C}{T}H$

***M*为磁化强度，*C*为常数，*T*为温度，*H*为磁场强度**

例： 已知 $\alpha = \frac{R}{pV}$， $\beta = \frac{1}{T}$ ，求物态方程

解答： 根据定义，物态方程写成下列形式：

$$V = V\left(T, p\right)$$

因此可得：

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

根据定义：

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

所以我们可以得到：

$$dV = V\alpha dT - V\kappa_T dp$$

$$= V\alpha dT - V\frac{\alpha}{\beta p}dp$$

$$\alpha = \beta\kappa_T p$$

$$= \frac{R}{p}dT - \frac{RT}{p^2}dp$$

$$\alpha = \frac{R}{pV}, \quad \beta = \frac{1}{T}$$

$$= d\left(\frac{RT}{p}\right)$$

因此：

$$V = \frac{RT}{p} + C$$

令C为0，可得

$$pV = RT$$

例： 已知 $\alpha=\frac{1}{T}\left(1+\frac{3a}{VT^2}\right)$， $\kappa_T=\frac{1}{p}\left(1+\frac{a}{VT^2}\right)$，求物态方程

解答： 由上题可知

$$dV=V\alpha dT-V\kappa_T dp$$

$$=\frac{V}{T}\left(1+\frac{3a}{VT^2}\right)dT-\frac{V}{p}\left(1+\frac{a}{VT^2}\right)dp$$

整理可得

$$pdV+Vdp=\frac{pV}{T}dT+\frac{3ap}{T^3}dT-\frac{a}{T^2}dp$$

$$\frac{1}{T}d\left(pV\right)=\frac{pV}{T^2}dT+\frac{3ap}{T^4}dT-\frac{a}{T^3}dp$$

$$\frac{1}{T}d\left(pV\right)-\frac{pV}{T^2}dT=\frac{3ap}{T^4}dT-\frac{a}{T^3}dp$$

$$d\left(\frac{pV}{T}\right)=-d\left(\frac{ap}{T^3}\right)$$

$$\frac{pV}{T}=b-\frac{ap}{T^3}$$

可得

$$pV=bT-\frac{ap}{T^2}$$

§1.4 功

过程

过程：指热力学系统状态的变化

系统不处于平衡态时，过程一定发生

系统处于平衡态时，必须改变外界条件，过程才会发生

闭系的作用分为热交换、功。对开系则还有物质的交换。

非静态过程

一个热力学系统，经一个热力学过程，

由一个平衡态到达另一个平衡态，

如果在上述过程中，该系统所经历的每一个状态，

都不是平衡态，

那么，这个过程就是一个“非静态过程”。

一个热力学系统处于非平衡态时，
不能找到固定的状态参量来描述该系统，

即：该系统不存在固定的状态参量，

或者说，不能用状态参量描述非平衡态系统。

所以，非静态过程不能用p-V 图上的
一条曲线描述。

实际过程都是非静态过程。

一个典型的非静态过程：
气体向真空的自由膨胀

准静态过程

一个热力学系统，经一个无限缓慢的过程，
由一个平衡态到达另一个平衡态。
在上述过程中，该系统所经历的每一个状态，
都可以看作是平衡态，
那么，这个过程就可作为“准静态过程”。

准静态过程是一个理想的极限过程。

由于准静态过程中的每一个状态都是平衡态

所以，准静态过程都对应*p*-*V* 图上的一条曲线，

即：每个准静态过程都能在*p*-*V* 图上找到（画出）一条曲线。

反之，*p*-*V* 图上的每一条曲线，都是准静态过程。

所以，*p*-*V* 图上的每一条曲线，都是时间无限长的热力学过程。

准静态过程的判据（一个举例）：

以一定速度移动圆筒的活塞， 使筒内气体体积改变ΔV。

若气体体积改变ΔV所需的时间，远远大于气体恢复平衡态所需的驰豫时间τ，则在体积改变的过程中，气体便有足够的时间恢复平衡，这个过程就可做为“准静态过程”。

热力学系统无限缓慢的变化过程，为“准静态过程”。

极缓慢移动活塞：可做为“准静态过程”。

无摩擦的准静态过程：外界的作用力可用系统的状态参量描述

举例：

当气体作无摩擦的准静态膨胀或压缩时，要维持气体在平衡态，外界的压强必须等于气体的压强，因而是描述气体平衡态的参量。

注意：

如果气体的压强在过程中发生变化，外界的压强也必须相应地改变使得在整个过程中始终维持系统与外界压强的平衡，这样才能保持过程的准静态性质。

有摩擦的准静态过程：外界的作用力不可用系统的状态参量描述

在有摩擦阻力的情形下，虽然过程进行的非常缓慢，使系统经历的每一个状态都可以看做平衡状态，但外界的作用力不能用系统的参量表述。

不考虑这种复杂的情况，今后凡是提到准静态过程，都是指没有摩擦力的准静态过程

有哪些过程为“非静态过程”？

1、所有实际过程，都是非静态过程；

2、气体向真空的自由膨胀过程，为非静态过程；

有哪些过程为“准静态过程”？

1、*p*-V 图上任一曲线对应的过程，都是准静态过程；

2、任何经过时间无限长的过程（无限缓慢的过程），都是准静态过程；

一、功是力学相互作用下的能量转移

力学相互作用：将力学平衡条件破坏时所产生的对系统状态的影响。

在力学相互作用过程中系统和外界之间转移的能量就是功。

热力学认为力是一种广义力，所以功也是广义功。

注意：

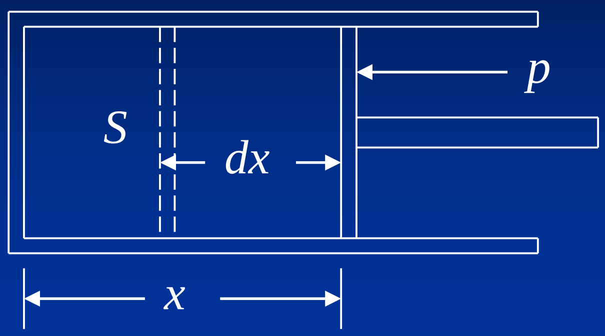
1、只有在系统状态变化过程中才有能量转移。

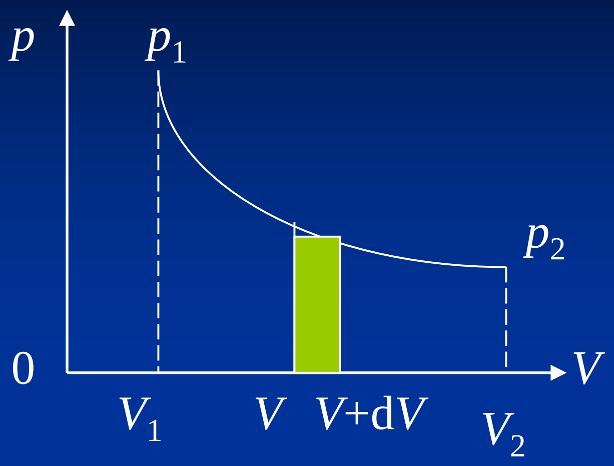
2、只有在广义力（如压强、电动势等）作用下产生了广义位移（如体积变化、电量迁移等）后才作了功。

3、在非准静态过程中很难计算系统对外作的功。

4、功有正负之分。

二、体积膨胀功





1、气体对外界所作的元功为：

$$dW = pSdx = pdV$$

所作的总功为：

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

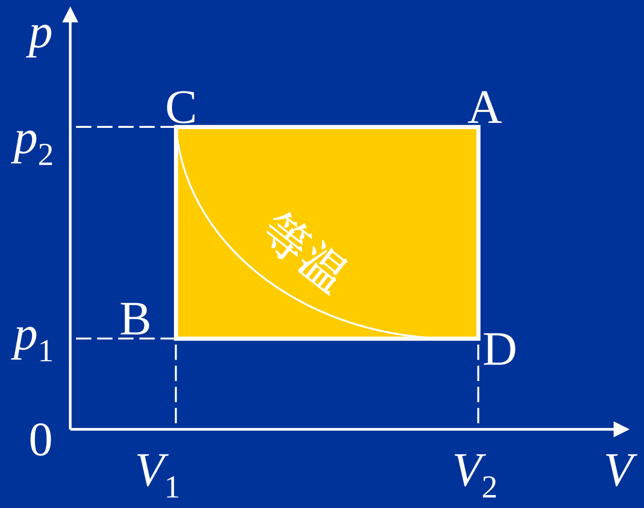
2、外界对气体所作的功为：

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

曲线所围成的面积的负值

系统的体积收缩时，外界对系统所作的功为正值；体积膨胀时，外界对系统所作的功为负值（实际上是系统对外界做功）。

在过程中，外界对系统所作的功与过程有关。



CAD，CBD，CD三个过程所作的功不同，说明功与变化的路径有关，它不是状态的函数（广义力为非保守力）

3、理想气体在几种可逆过程中功的计算

★ 等温过程：

$$\because \qquad pV = nRT$$

$$\therefore \qquad W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -nRT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

若膨胀时，　$V_2 > V_1$

则 $W < 0$　　说明外界对气体作负功

$$\because \qquad p_1V_1 = p_2V_2$$

$$\therefore \qquad W = nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

★ 等压过程：

外界的压力始终维持不变，当系统在恒定的外界压力下体积由 V_1 变到 V_2 时，外界所作的功是

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V$$

利用物态方程可得： $W = -nR(T_2 - T_1)$

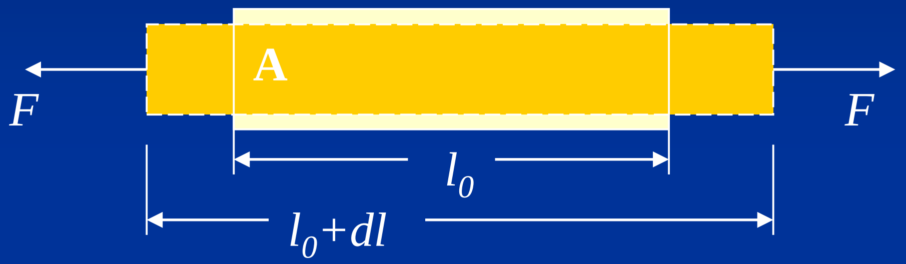
★ 等体积过程：

尽管系统内部有剧烈的变化，但是系统的体积在整个过程中保持不变，因此外界对系统不做功。

$$W = 0$$

三、其它形式的功

1、拉伸弹簧棒所作的功

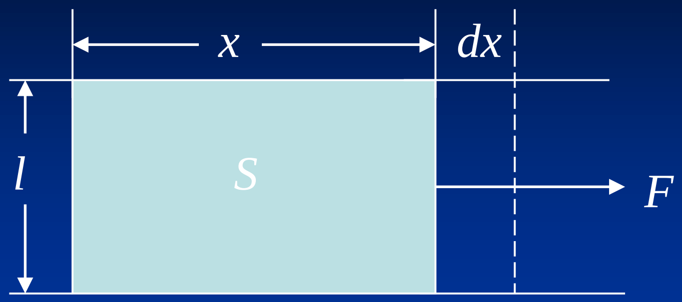


$$F = kx$$

$$dW = kxdx$$

$$\therefore \quad W = \frac{1}{2}kx^2$$

2、表面张力功



$$dW = 2\sigma l dx$$

$$dS = 2l dx \qquad dW = \sigma dS$$

σ是表面张力系数，液体表面上单位线段受液面的拉力（向液面）。

3、电介质

$$dW = VEdD$$

V为电介质的体积、***E***为电介质中的电场强度、***D***为电位移

4、磁介质

$$dW = VHdB$$

V为反向电动势、**H**为磁介质中的磁场强度、**B**为磁介质中的磁感应强度

$$B = \mu_0 (H + M) \qquad dB = \mu_0 (dH + dM)$$

$$dW = VH\mu_0 (dH + dM) = VH\mu_0 dH + VH\mu_0 dM$$

$$= \underbrace{\boxed{Vd\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right)}}_{\text{激发磁场的功}} + \underbrace{\boxed{\mu_0 VHdM}}_{\text{介质磁化的功}}$$

四、功的一般表达式

$$dW = \sum_i Y_i dx_i$$

x是广义坐标，它是广延量，广延量的特征是：若系统在相同情况下质量扩大一倍，则广延量也扩大一倍。

Y是广义力，它是强度量，强度量的特征是：当系统在相同情况下质量扩大一倍时，强度量不变。

例：在27°C下，压强在0至1000p_n之间，测得水的体积为

$$V=(18.066-0.715\times10^{-3}p+0.046\times10^{-6}p^2)cm^3\cdot mol^{-1}$$

如果保持温度不变，将1mol的水从1p_n加压到1000p_n。求外界所作的功。

解答： $V=a+bp+cp^2$

可得 $dV=(b+2cp)dp$

所以 $W=-\int_{V_A}^{V_B}pdV=-\int_{p_A}^{p_B}p(b+2cp)dp$

$$=-\left(\frac{1}{2}bp^2+\frac{2}{3}cp^3\right)\Big|_1^{1000}$$

$$=-\left[\frac{1}{2}\times\left(-0.715\times10^{-3}\right)\times\left(10^{3}\right)^{2}+\frac{2}{3}\times0.046\times10^{-6}\times\left(10^{3}\right)^{3}\right]$$

$$+\left[\frac{1}{2}\times\left(-0.715\times10^{-3}\right)\times1^{2}+\frac{2}{3}\times0.046\times10^{-6}\times1^{3}\right]$$

$$=326.83p_n\cdot cm^3\cdot mol^{-1}$$

$$=33.1J\cdot mol^{-1}$$

注意： $1p_n\cdot cm^3=101325\frac{N}{m^2}\times10^{-6}m^3=0.101325N\cdot m$

$$=0.101325J$$