



热 学

王 聪

物理学院物理系：凝聚态物理

联系方式：电话：82338346, 13691281903

Email : congwang@buaa.edu.cn

王聪 课题组 两大研究方向：

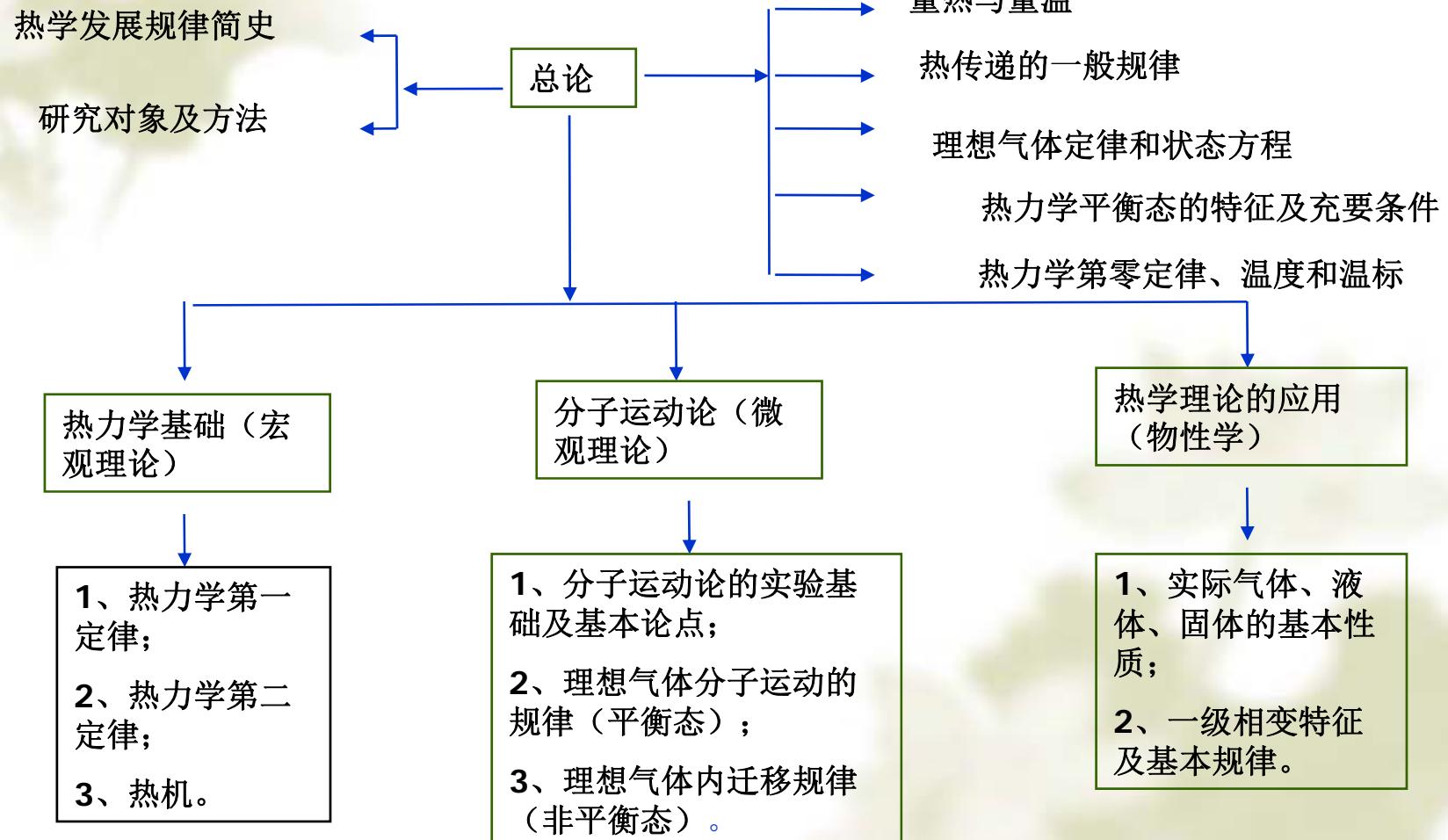
1. 智能材料：负膨胀/负压缩等——物质在“温度”、“压力”、“磁场”场中的反常行为；
2. 太阳能光热转换与聚焦热发电：集热器与光谱选择性；能源转换与光学薄膜。

热学讲授的内容

第一章:	导论	(重点)	8
第二章:	平衡态理论	(简单介绍)	6
第三章:	非平衡态理论	(简单介绍)	0
第四章:	热力学第一定律 能	(重点)	8
第五章:	热力学第二定律 熵	(重点)	8
第六章:	物态与相变	(重点)	0
考试:			2

共 32 学时

热学内容图析



❖ 考试成绩: **75%**

❖ 平时成绩: **25 %**

❖ 作业与考勤;

❖ 学术讨论与测验、学术报告;

❖ 最新科技文献与研究前沿、研究热点。



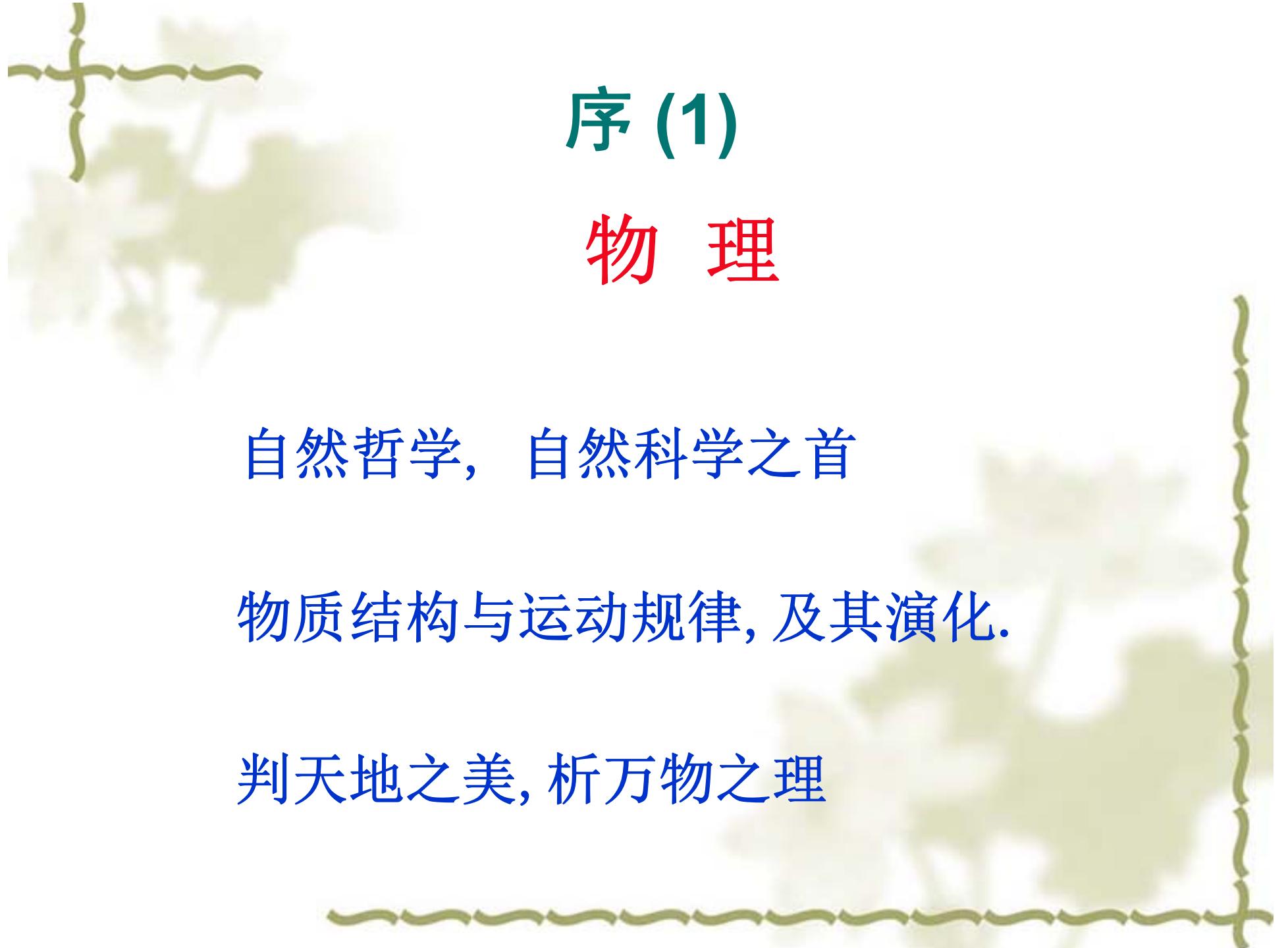
❖ 什么是“物理”？

❖ 什么是“热”？

定义，范畴：概念

规律，本质：定律

应用，解决实际问题



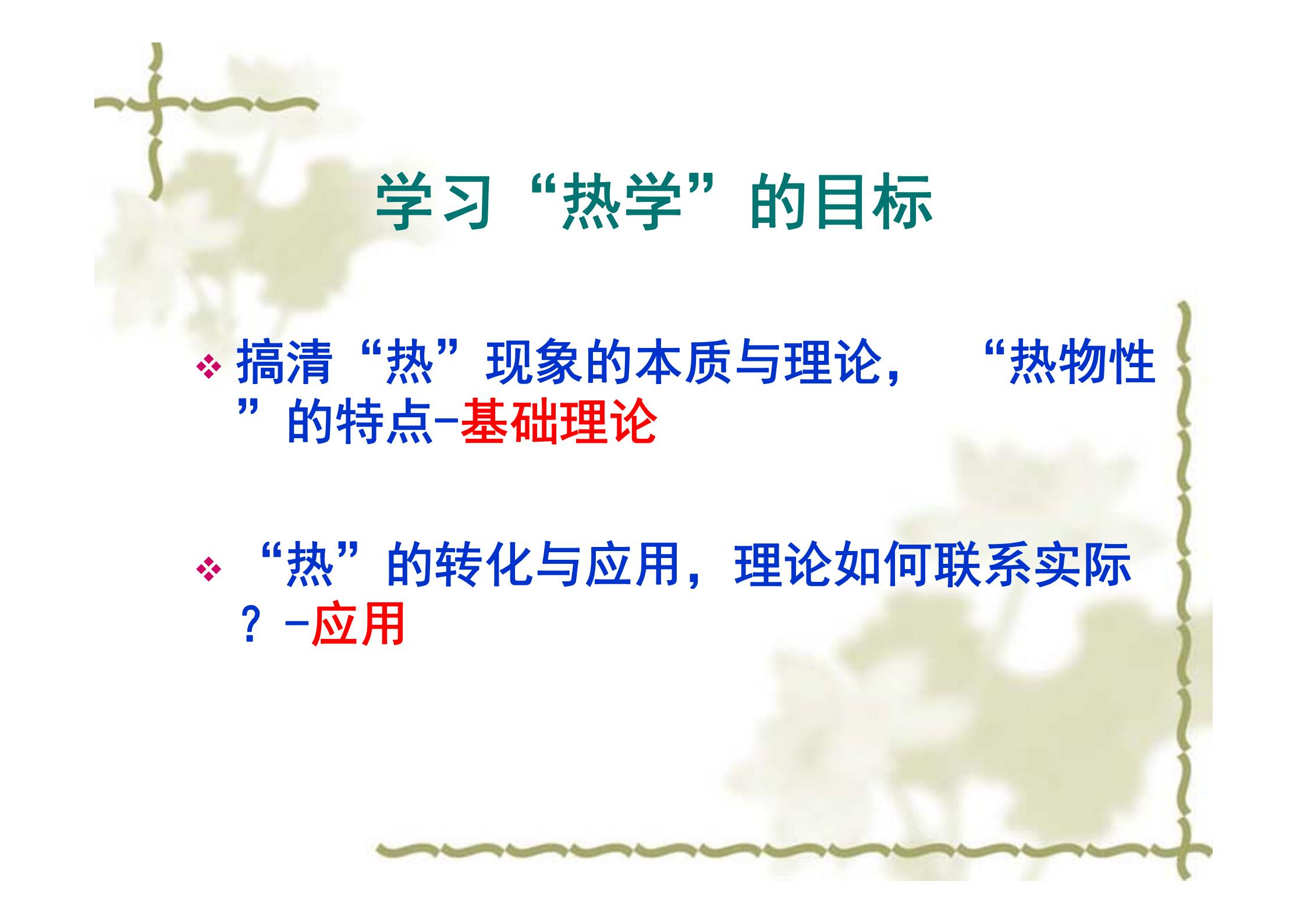
序(1)

物 理

自然哲学，自然科学之首

物质结构与运动规律，及其演化.

判天地之美，析万物之理

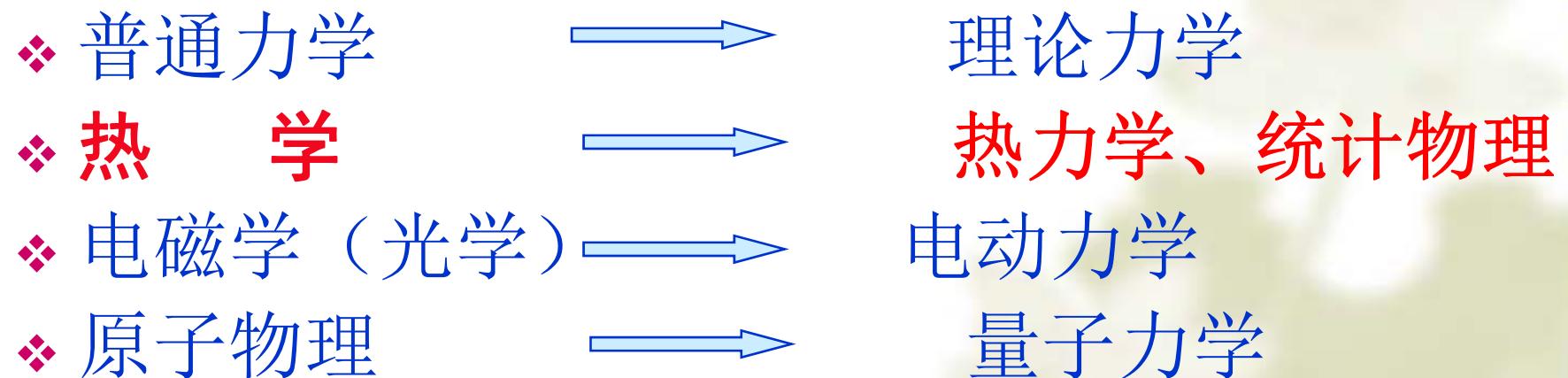


学习“热学”的目标

- ❖ 搞清“热”现象的本质与理论，“热物性”的特点-基础理论
- ❖ “热”的转化与应用，理论如何联系实际？-应用

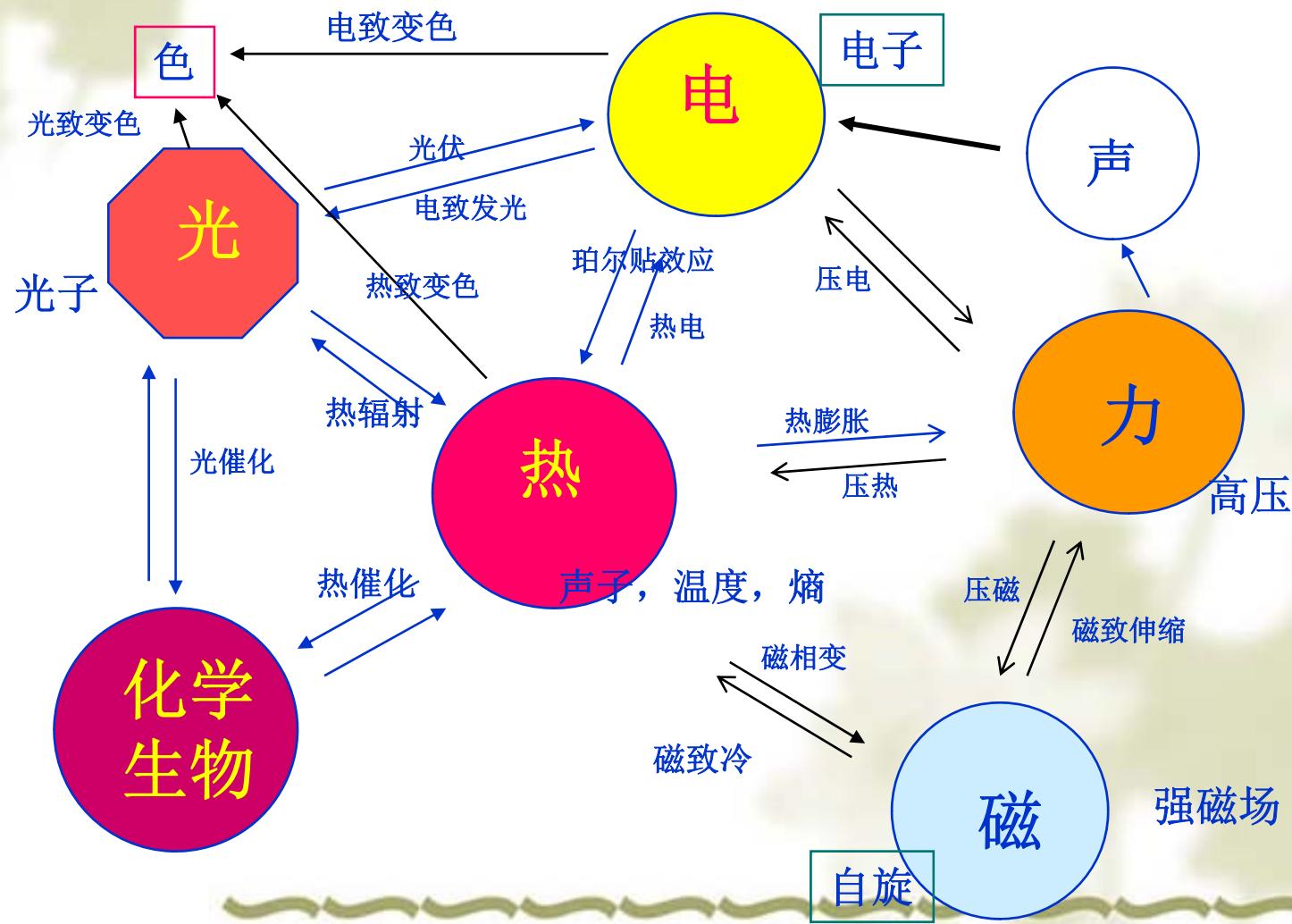
物理 - 热学

❖ **物理**: 物质的力, 热, 光, 电, 磁等现象的本质研究。



热物理学

Thermal Physics



- ❖ 火 (钻木取火：人区别与动物)
- ❖ 火药 (火箭与大炮---航天)
- ❖ 蒸汽 (改变人类历史：机器时代)
- ❖ 电气时代 (电、热、磁、光、化学、生物)
- ❖ 智能时代

“热” 在现代社会的重要性

- ❖ 人类赖以生存的环境；制热制冷/温室效应；
- ❖ 人类赖以生存的能源：热能-太阳能、地热等
- ❖ 热能的产生与高效转化；
- ❖ 储能技术：储热、大热容；
- ❖ 温度/压强：两大参数之一；
- ❖ 超高温与极低温技术的应用；
- ❖ 热力学定律的普适性。

- ❖ 冷热有感知（温度）
- ❖ 物质传热不同（热绝缘体，热导体）（热导）
- ❖ 同质量却含热不同（热容）
- ❖ 物质吸放热能力不同（石头与水：热释放速率？）
- ❖ 热使物质变化，但形态各异（相变）
- ❖ 热能转换成其它能量，其它能量可转换成热(能)
- ❖ 物质自然变化有方向性（熵）

- ❖ 热总是自然地从高温走向低温，为什么？
- ❖ 热可以对外做功：力、光、电、磁、化学能、生物能；也可能不做功：自然弥散，趋向空间均匀；
- ❖ 摩擦生热；摩擦生电；热/电；燃烧（火焰）。
- ❖ 热可以100%转化成其它能源吗？能——熵

什么是“热”

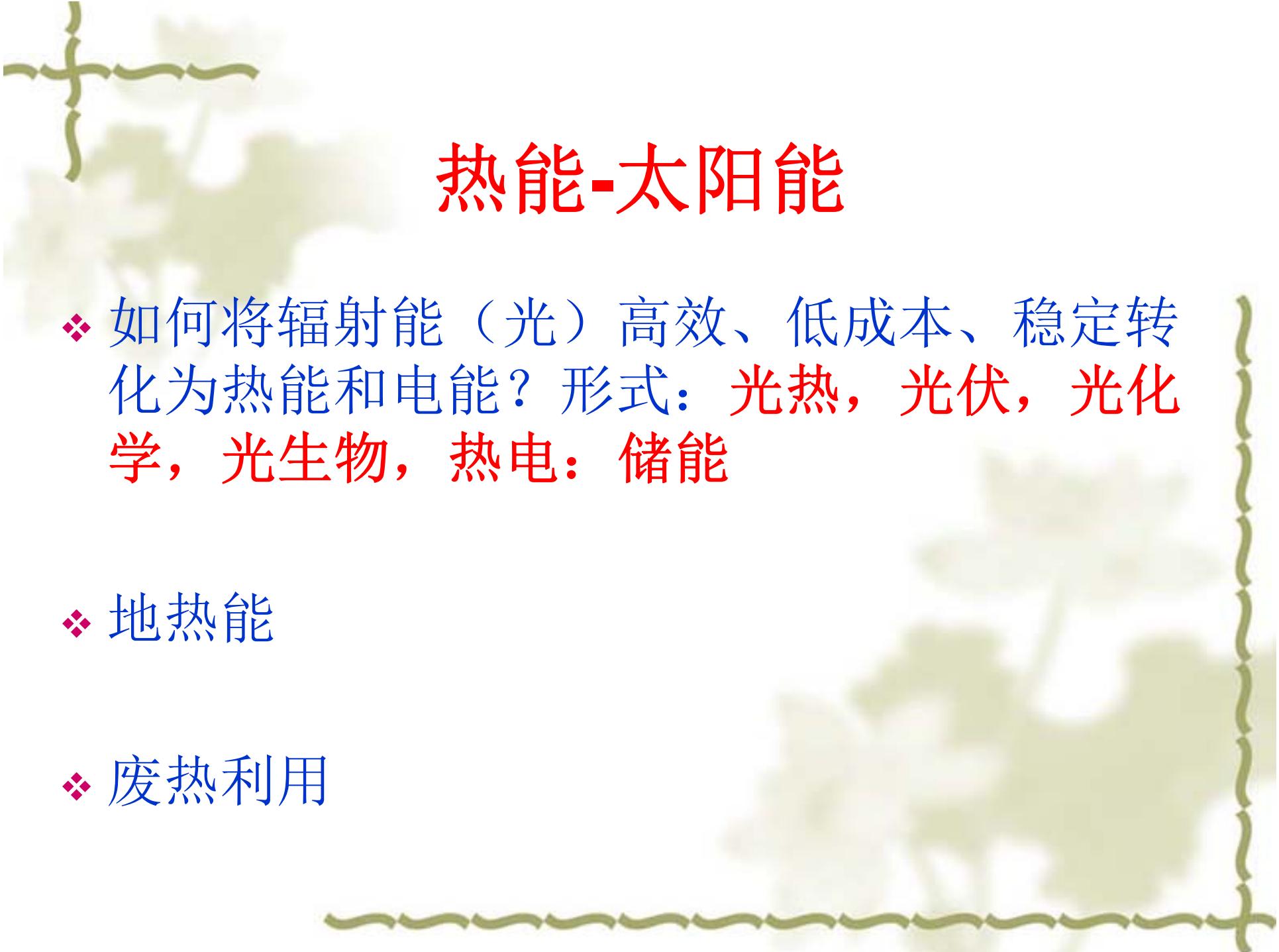
“热”本质上究竟是什么？

- ❖ 热： 热质说， 热动说
- ❖ 温度： 迄今知道的最高温，最低温
- ❖ 热量： 大量微观粒子的平动动能
- ❖ 热容、比热、潜热、熵、焓、自由能……

核心概念： 能、 熵

热是大量微观粒子无规则运动的宏观表现

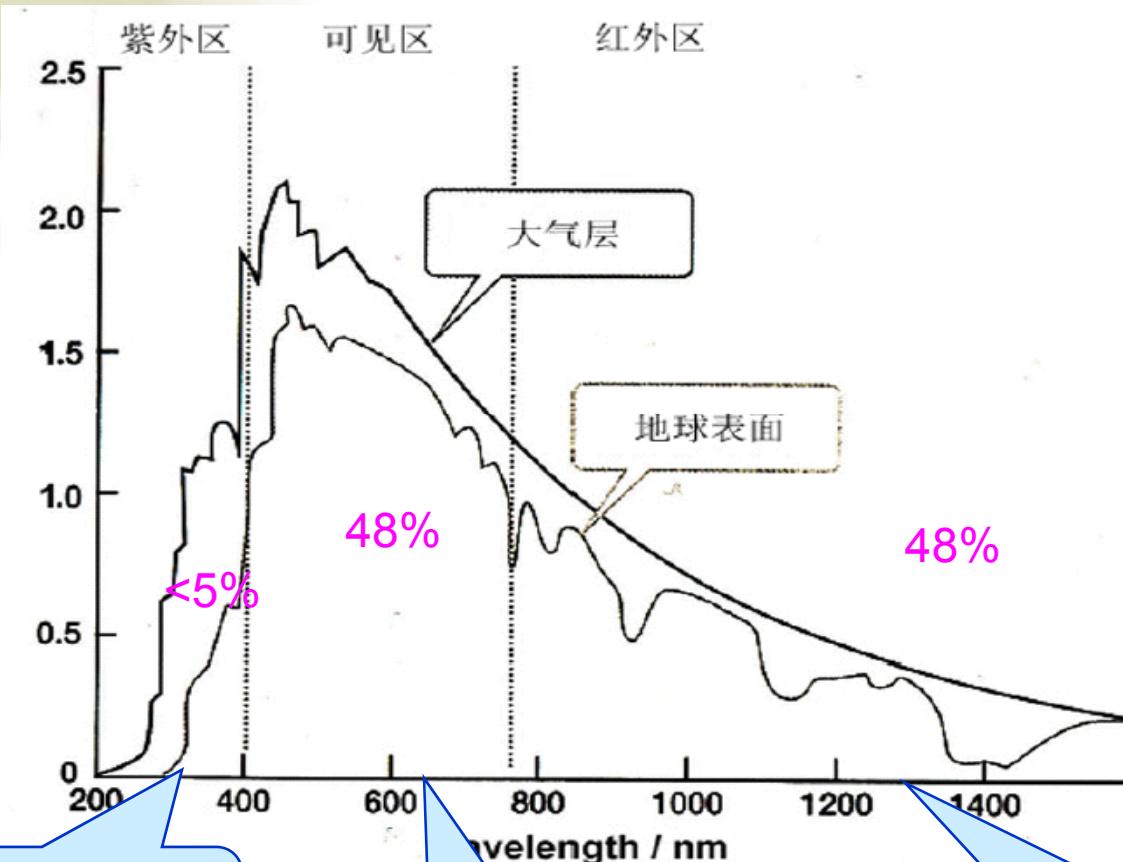




热能-太阳能

- ❖ 如何将辐射能（光）高效、低成本、稳定转化为热能和电能？形式：光热，光伏，光化学，光生物，热电：储能
- ❖ 地热能
- ❖ 废热利用

Solar energy: full solar spectrum applications and technology



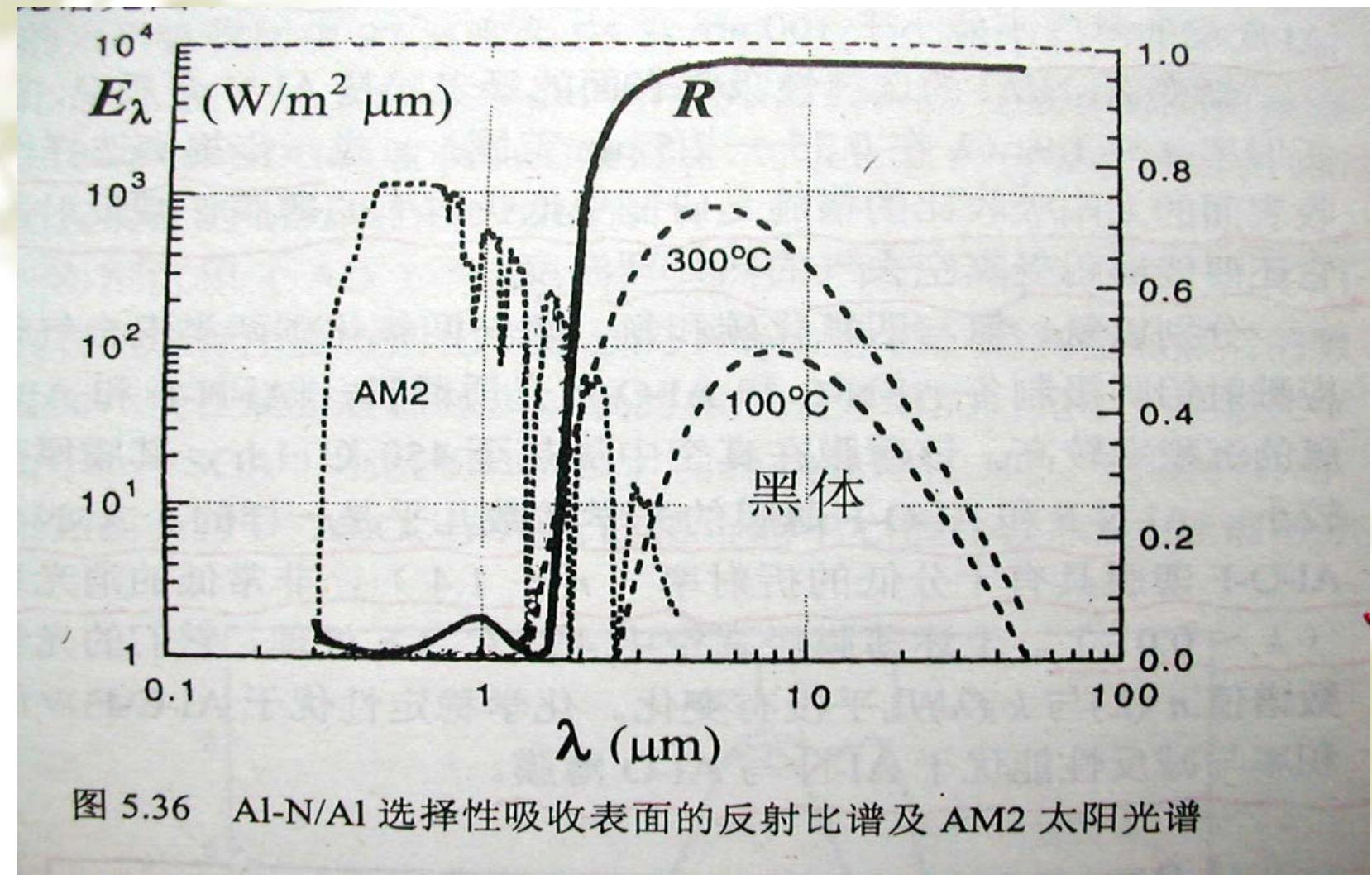
photochemistry
(photocatalysis)

Photovoltaic
cell

Photothermal utilization



Idea and purpose



- ❖ “热”是大量微观粒子无规则运动的宏观表现
- ❖ “热”是一种能量：能量的转化与利用
- ❖ 如何表征“热”？（**U, H, F, G, S, ...**）
- ❖ 遵循哪些规律？热力学定律（**0、1、2、3**）



热学 (Thermal Physics)

热是人类最早发现的一种自然力，是地球上一切生命的源泉。

—恩格斯

热学是研究与热现象有关的规律的科学。热现象是物质中大量分子无规则运动的集体表现。大量分子的无规则运动称为热运动。

所有的物质、能量、意识均由于大量微粒物质运动所致。其形态与运动皆是大量微粒运动的宏观表现。



热力学、统计物理的任务：

- ❖ 研究热运动的规律，
- ❖ 研究与热运动有关的物性及宏观物质系统的演化
- ❖ 热运动：大量微观粒子的无规则运动

序 (2)

§ 1 热学研究对象及内容

▲ 对象: 宏观物体 (大量分子原子系统)
或物体系 — 热力学系统。



▲ 内容: 与热现象有关的性质和规律。

热现象 { 宏观上说是与温度 T 有关;
微观上说是与热运动有关。

▲研究方法：

热力学 (thermodynamics)

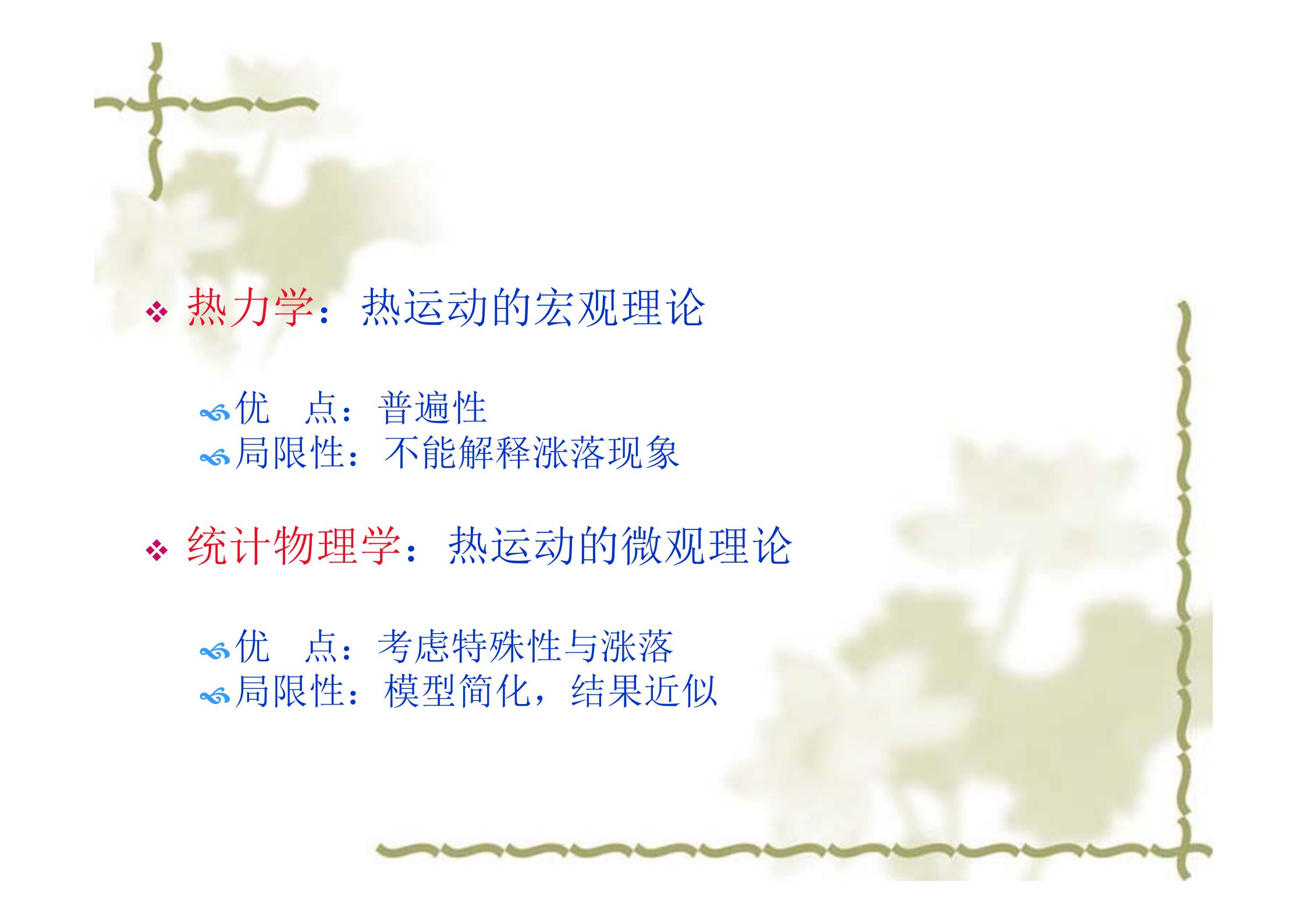
宏观基本实验规律 $\xrightarrow{\text{逻辑推理}}$ 热现象规律

特点：普遍性、可靠性。

统计力学 (statistical mechanics)

对微观结构提出模型、假设 $\xrightarrow{\text{统计方法}}$ 热现象规律

特点：可揭示本质，但受模型局限。



❖ 热力学：热运动的宏观理论

- ❖ 优 点：普遍性
- ❖ 局限性：不能解释涨落现象

❖ 统计物理学：热运动的微观理论

- ❖ 优 点：考虑特殊性与涨落
- ❖ 局限性：模型简化，结果近似

热力学与统计物理的关系

- ❖ 宏观性质是大量微观粒子性质的集体表现
- ❖ 宏观物理量是微观物理量的统计平均

热学发展史

一、温度的定义和热机的研制

(一) 对温度的研究

1593年，伽利略利用空气热胀冷缩的性质，制成了温度计的雏形。

1702年，阿蒙顿制成空气温度计，但不准确。

1724年，荷兰工人华伦海特在他的论文中，建立了华氏温标，首先使用水银代替酒精。

1742年，瑞典的摄尔修斯定义水的沸点为零度，冰的熔点为100度，后施勒默尔将两个固定点倒过来，建立了摄氏温标。

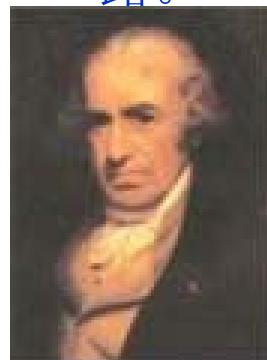
1779年，全世界有温标19种。

1854年，开尔文提出开氏温标，得到世界公认。

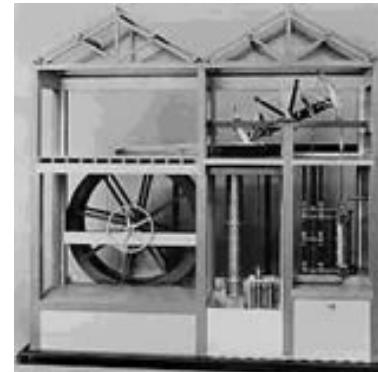
(二) 热机的发展

“蒸汽机是一个真正的国际发明，而这个事实又证实了一个巨大的历史进步。”

- 1695年，法国人巴本第一个发明蒸汽机，但操作不便，不安全。
- 1705年，纽科门和科里制造了新蒸汽机，有一定实用价值，但用水冷却气缸，能量损失很大。
- 1769年，英国技工瓦特改进了纽科门机，加了冷凝器，使机器运作由断续变连续，从而蒸汽机的使用价值大大提高，导致了欧洲的工业革命。
- 1785年，热机被应用于纺织。
- 1807年，热机被美国人富尔顿应用于轮船，1825年被用于火车和铁路。



瓦特



瓦特发明的蒸汽机

(三).量热学和热传导理论的建立

在18世纪前半叶，人们对什么是温度，什么是热量的概念含糊不清，热学要发展，有关热学的一系列概念就需要有科学的定义。

经彼得堡院士里赫曼于1744年开始，英国人布拉克和他的学生伊尔文等逐步工作，终于在1780年前后，温度、热量、热容量、潜热等一系列概念都已形成。



伦福德像

(四) 热本质说的争论

1，认为热是一种物质，即热质说。

代表人物：伊壁鸠鲁、付里叶、卡诺。(18世纪，热质的流动)。

热质说无法解释摩擦生热、撞击生热。

2，认为热是物体粒子的内部运动。

代表人物：笛卡尔、胡克、罗蒙诺索夫，伦福德。

他们认为：“尽管看不到，也不能否定分子运动是存在的。”(19世纪)



二、热力学第一定律的建立

(一) 定律诞生的背景:

1，为蒸汽机的进一步发展，迫切需要研究热和功的关系，以提高热机效率，适应生产力发展的需要。

2，能量转化与守恒思想的萌发

俄国的赫斯，1836年：“不论用什么方式完成化合，由此发出的热总是恒定的。”

1830年，法国萨迪·卡诺：“准确地说，它既不会创生也不会消灭，实际上，它只改变了它的形式。”但卡诺患了猩红热，脑膜炎，不幸又雪上加霜，患了流行性霍乱，于1832年去世。卡诺的这一思想，在1878年才公开发表，但热力学第一定律已建立了。



(二) 能量转化与守恒定律与三位巨星

1, 德国医生: 迈尔(1814-1878): 第一个以论文形式阐述能量守恒和转化思想的人。

迈尔曾是一位随船医生, 在一次驶往印度尼西亚的航行中, 给生病的船员做手术时, 发现血的颜色比温带地区的新鲜红亮, 这引起了迈尔的沉思。

他认为, 食物中含有的化学能, 可转化为热能, 在热带情况下, 机体中燃烧过程减慢, 因而留下了较多的氧。迈尔的结论是: “因此力(能量)是不灭的, 而是可转化的, 不可称量的客体”。

迈尔在1841年、1842年撰文发表了他的观点, 在1845年的论文中, 更明确写道: “无不能生有, 有不能变无。” “在死的或活的自然界中, 这个力(能)永远处于循环和转化之中。”

迈尔是将热学观点用于有机世界研究的第一人。恩格斯对迈尔的工作给予很高的评价。



2, 亥姆霍兹:

德国科学家，他认为，大自然是统一的，自然力(即能量)是守恒的。

1847年，发表著名论文《力的守恒》，把能量概念从机械运动推广到普遍的能量守恒。



亥姆霍兹像

3. 焦耳的实验研究：

焦耳是英国著名的实验物理学家，家境富裕。16岁在名家道尔顿处学习，使他对科学浓厚兴趣。

当时电机刚出现，焦耳在1841年发表文章指出：“热量与导体电阻和电流强度平方成正比。”这就是著名的焦耳——楞次定律。楞次也独立发现了这个定律。

探求热和得到的或失去的机械功之间是否存在一个恒定的比值，又成了焦耳感兴趣的问题。

1845年，焦耳为测定机械功和热之间的转换关系，设计了“热功当量实验仪”，并反复改进，反复实验。

1849年发表《论热功当量》。

1878年发表《热功当量的新测定》，最后得到的数值为423.85公斤·米/千卡。

焦耳测热功当量用了三十多年，实验了400多次，付出大量的辛勤劳动。

能量守恒和转化定律是自然界基本规律，恩格斯曾将它和进化论、细胞学说并列为三大发现。

热力学第一定律建立的成因

1) 理论——迈尔

迈尔是明确提出“无不能生有”，“有不能变无”的能量守恒与转化思想的第一人。而这理论正是建立热力学第一定律的基础。

2) 实验——焦耳

由于焦耳精心严谨地进行了热功当量测定等一系列实验，奠定了热力学第一定律的实验基础，得到了人们的认同。

3) 一批科学家的不懈努力

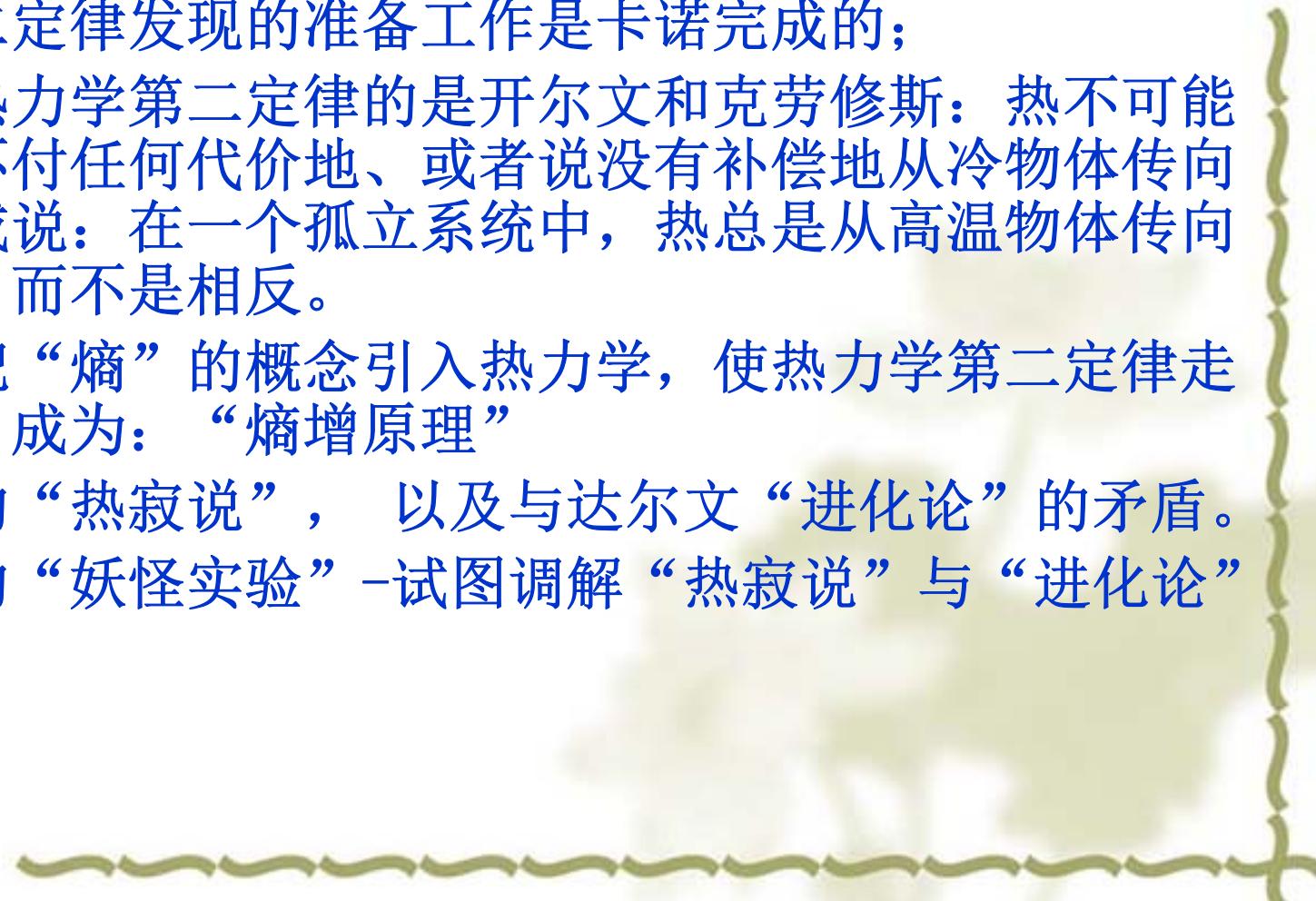
亥姆霍兹将能量守恒定律第一次以数学形式提出来，而卡诺、赛贝等人也都有过这方面的见解。

4) 说明了客观条件成熟，相应的自然规律一定会发现。



三、热力学第二定律的建立

- ❖ 热力学第二定律发现的准备工作是卡诺完成的；
- ❖ 最终发现热力学第二定律的是开尔文和克劳修斯：热不可能独立地、不付任何代价地、或者说没有补偿地从冷物体传向热物体；或者说：在一个孤立系统中，热总是从高温物体传向低温物体，而不是相反。
- ❖ 克劳修斯把“熵”的概念引入热力学，使热力学第二定律走向定量化，成为：“熵增原理”
- ❖ 克劳修斯的“热寂说”，以及与达尔文“进化论”的矛盾。
- ❖ 麦克斯韦的“妖怪实验”-试图调解“热寂说”与“进化论”



热力学第二定律的建立：在实际情况中，并不是所有满足热力学第一定律的过程都能实现，比如热不会自动地由低温传向高温，过程具有方向性。这就导致了热力学第二定律的出台。**克劳修斯、开尔文、玻尔兹曼**等科学家为此做了重要贡献。1917年，能斯特进一步提出“绝对零度是不可能达到的”**热力学第三定律**。

❖ 绝对零度和光速一起成为表示自然规律最重要、也是最神奇的两个极限数值，作为规范所有自然现象的最根本、甚至带有一点宿命色彩的这两个极限数值，应该与我们这个宇宙最初的起源有关。



克劳修斯像

四, 分子运动论的发展

热力学定律揭示了热运动的一般规律，但是，热运动的本质是什么当时并不清楚。从分子水平认识热运动本质，对热现象进行微观解释，以此建立了统计物理学。

(一)、早期的分子运动论

- 1) 德莫克里特（公元前460-前371）：认为物质皆由各种不同微粒组成。
- 2) 1658年，伽桑狄提出，物质是由分子构成的。

(二)、克劳修斯的理想气体分子模型

1857年发表《论热运动的类型》的文章，以十分明晰和信服的推理，建立了理想气体分子模型和压强公式，引入了平均自由程的概念。

(三)、麦克斯韦的贡献

1860年，麦克斯韦发表了《气体动力论的说明》，第一次用概率的思想，建立了麦克斯韦分子速率分布律。



麦克斯韦像

(四)、玻尔兹曼的工作

在麦氏速率分布率的基础上，第一次考虑了重力对分子运动的影响，建立了更全面的玻尔兹曼分布律，建立了知名过程方向性的玻尔兹曼H定理，建立了玻尔兹曼熵公式。



玻尔兹曼像

(五)、统计物理学的创立

在克劳修斯、麦克斯韦、玻尔兹曼研究的基础上，吉布斯提出：“热力学的发现基础建立在力学的一个分支上”，吉布斯由此建立了统计力学。

1902年发表了《统计力学的基本理论》，建立了完整的“系综理论”。

美国理论科学第一人，牛顿之后伟大的综合哲学家。

第一章 导论

系 统：孤立系

无物质、无能量交换

非孤立系



闭系：无物质、有能量交换

开系：有物质、有能量交换

体系(system)与环境(surroundings)

- 孤立体系 (isolated system): 体系与环境之间既无物质的交换，也无能量的交换。
- 闭 系 (closed system): 体系与环境之间既无物质的交换，但有能量的交换。
- 开 系 (open system): 体系与环境之间既有物质的交换，也有能量的交换。

体系的状态

热力学平衡态（孤立系，均匀系）

thermodynamics equilibrium state

热平衡

thermal equilibrium

力平衡

force equilibrium

相平衡

phase equilibrium

化学平衡

chemical equilibrium

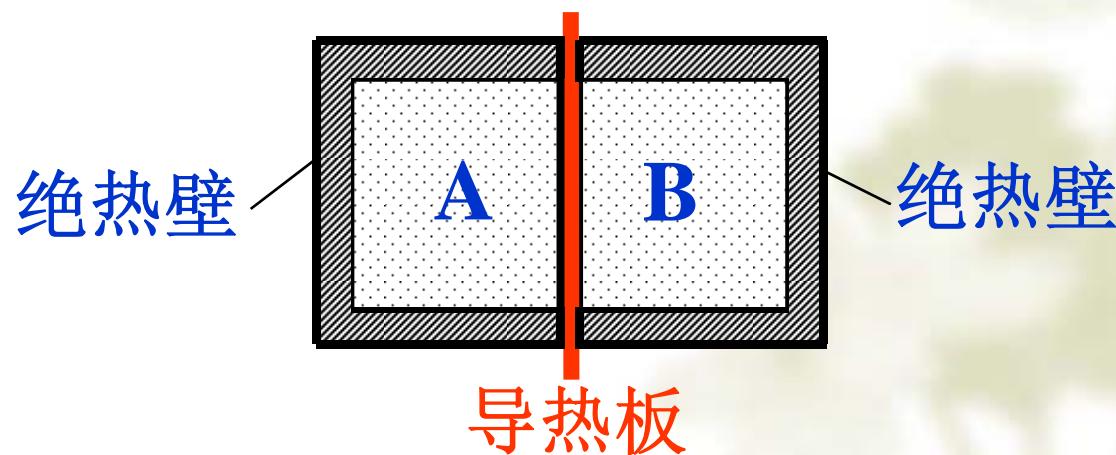
热力学平衡态 (thermodynamics equilibrium state)

热力学平衡态应同时存在下列平衡：

- ❖ 热平衡(thermal equilibrium): 体系中温度处处相等。
- ❖ 力平衡(force equilibrium): 体系各部分之间，没有不平衡的力存在。
- ❖ 相平衡(phase equilibrium): 体系中各相的组成和数量不随时间而变。
- ❖ 化学平衡(chemical equilibrium): 体系中发生的化学反应达到平衡，体系的组成不随时间而变。

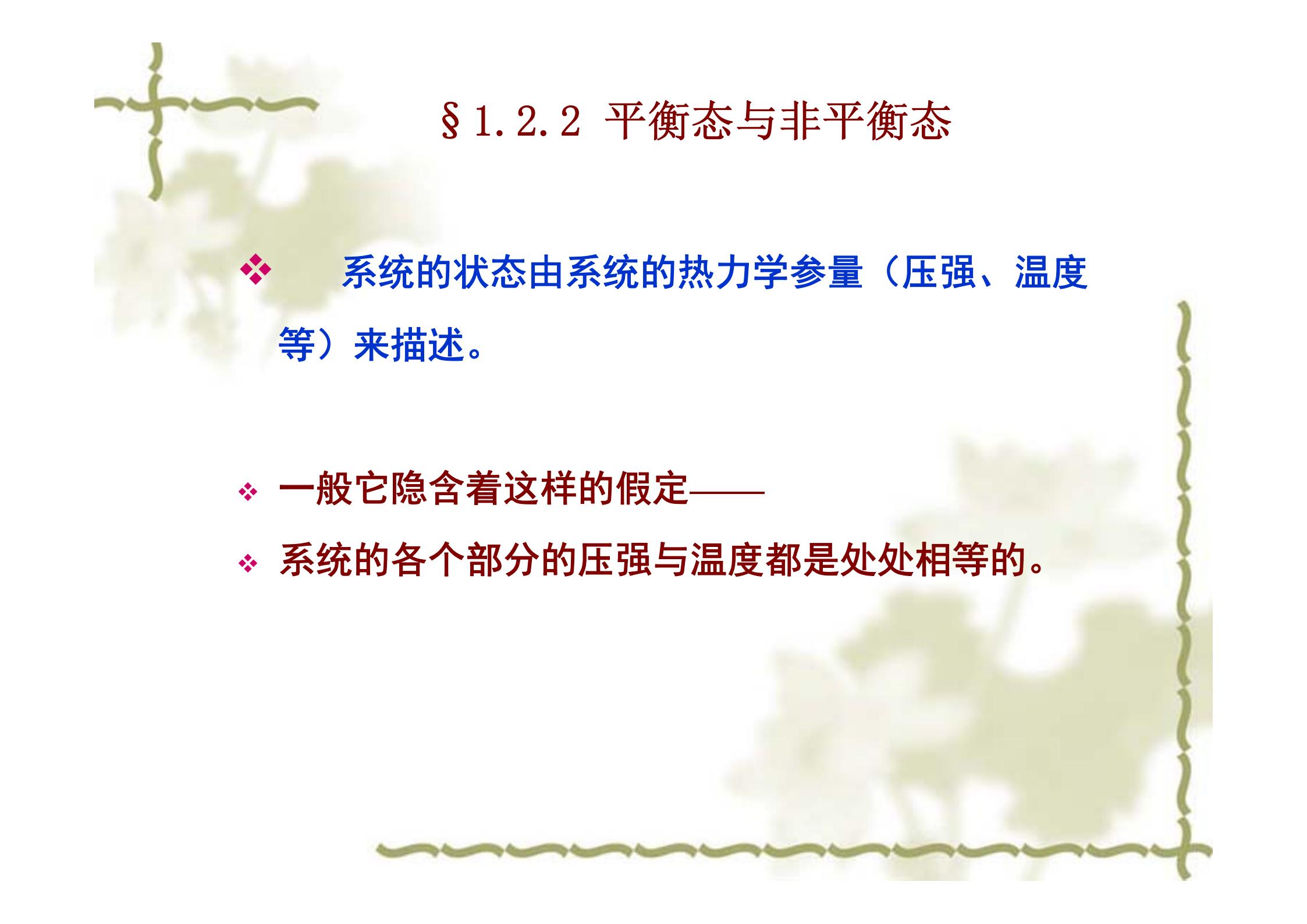
平衡态

在不受外界影响的条件下，也即与外界无任何形式的物质与能量交换的条件下，系统的宏观性质不随时间变化的状态称平衡态。



热力学平衡态性质

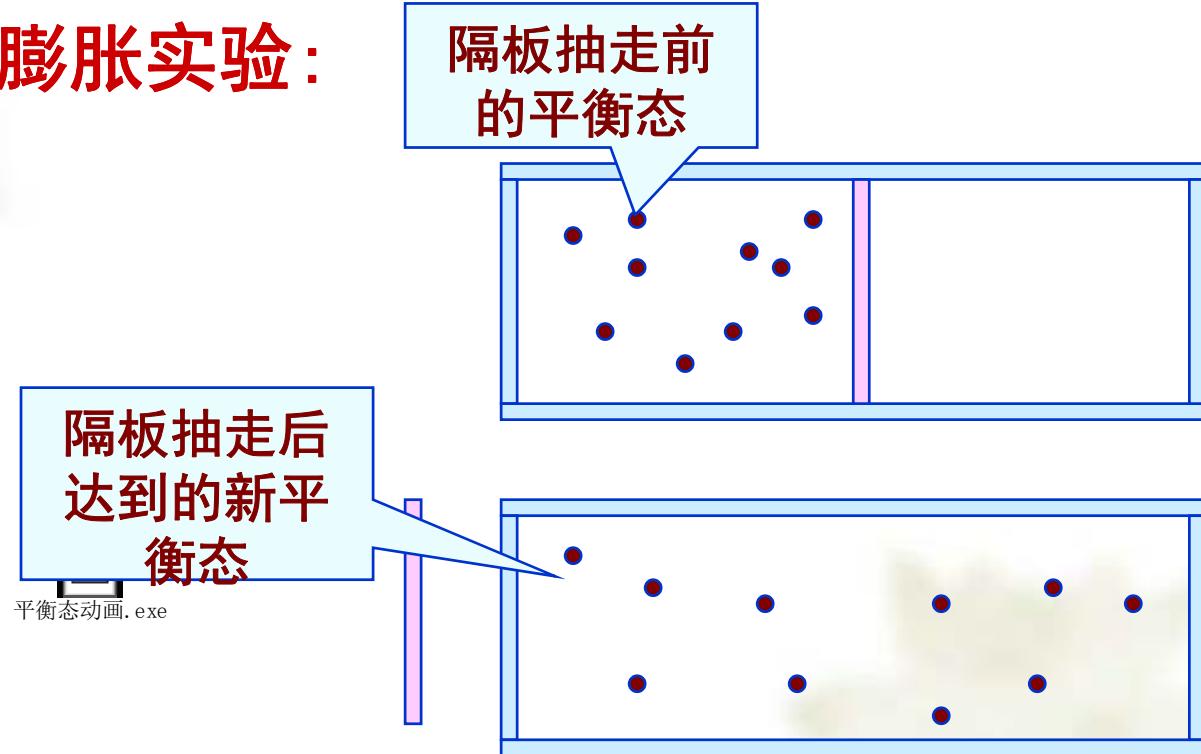
- ❖ 平衡态宏观性质不随时间变化：趋向平衡需要一定的时间：驰豫时间： $10^{-12} \text{ s - Hour}$
(费秒激光：测量物质现象热力学动态演变过程)
- ❖ 热动平衡（动态平衡）
- ❖ 忽略涨落
- ❖ 非孤立系的平衡态



§ 1.2.2 平衡态与非平衡态

- ❖ 系统的状态由系统的热力学参量（压强、温度等）来描述。
- ❖ 一般它隐含着这样的假定——
- ❖ 系统的各个部分的压强与温度都是处处相等的。

例1：自由膨胀实验：



- 隔板刚抽走的瞬间系统处于非平衡态。
- 但是经过并不很长的时间，容器中的气体压强趋于均匀，且不随时间变化，它已处于平衡态。

- 对平衡态的定义：
- 在不受外界条件影响下，经过足够长时间后系统必将达到一个宏观上看来不随时间变化的状态，这种状态称为平衡态。

❖ 应注意，这里一定要加上“不受外界条件影响”的限制。

例题2：热传导实验



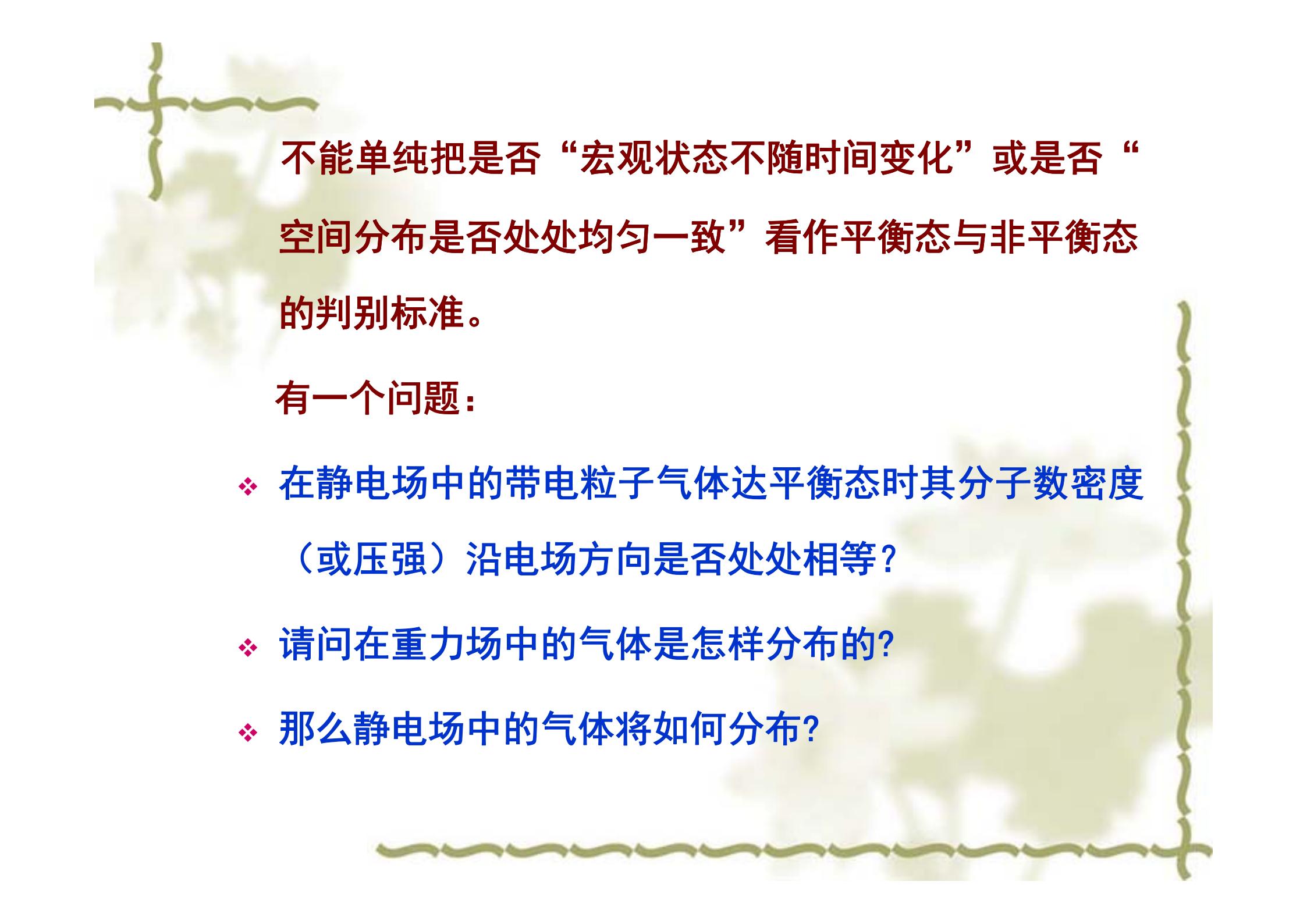
- ❖ 有热流不断地从沸水端流向冰水端，
- ❖ 经足够长时间，金属棒各处温度不再随时间变化，
但在水平方向，各点温度不相等。
- ❖ 热流（单位时间流过的热量）虽然不随时间变化，
但它始终存在；
- ❖ 这种状态下的金属棒仍处于非平衡态。

❖ 因为热流是由外界影响所致。

- ❖ 只要把热流切断就可以排除外界影响，
- ❖ (例如使金属棒不与沸水接触)， 金属棒各处温度就要变化。
- ❖ 我们把在有热流或粒子流情况下， 各处宏观状态均不随时间变化的状态称为稳恒态，
- ❖ 也称稳态或定（常）态。

是否空间各处压强、 粒子数密度等不均匀的状态，
就一定是非平衡态呢？未必。

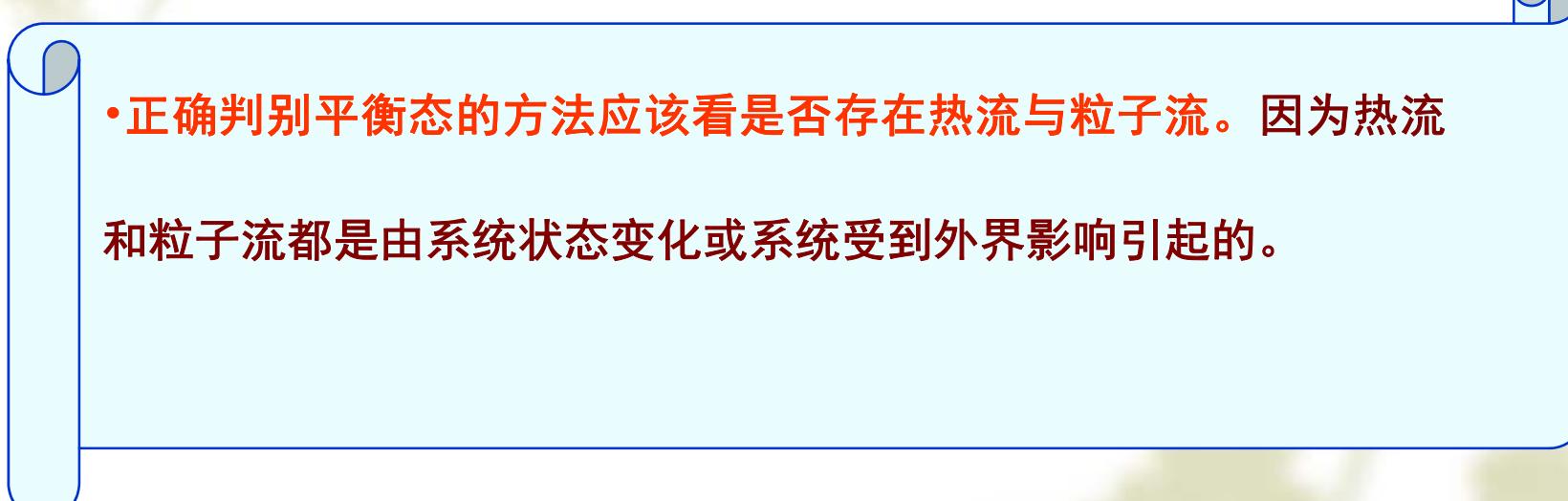
- ❖ 例如重力场中的等温大气处于平衡态。



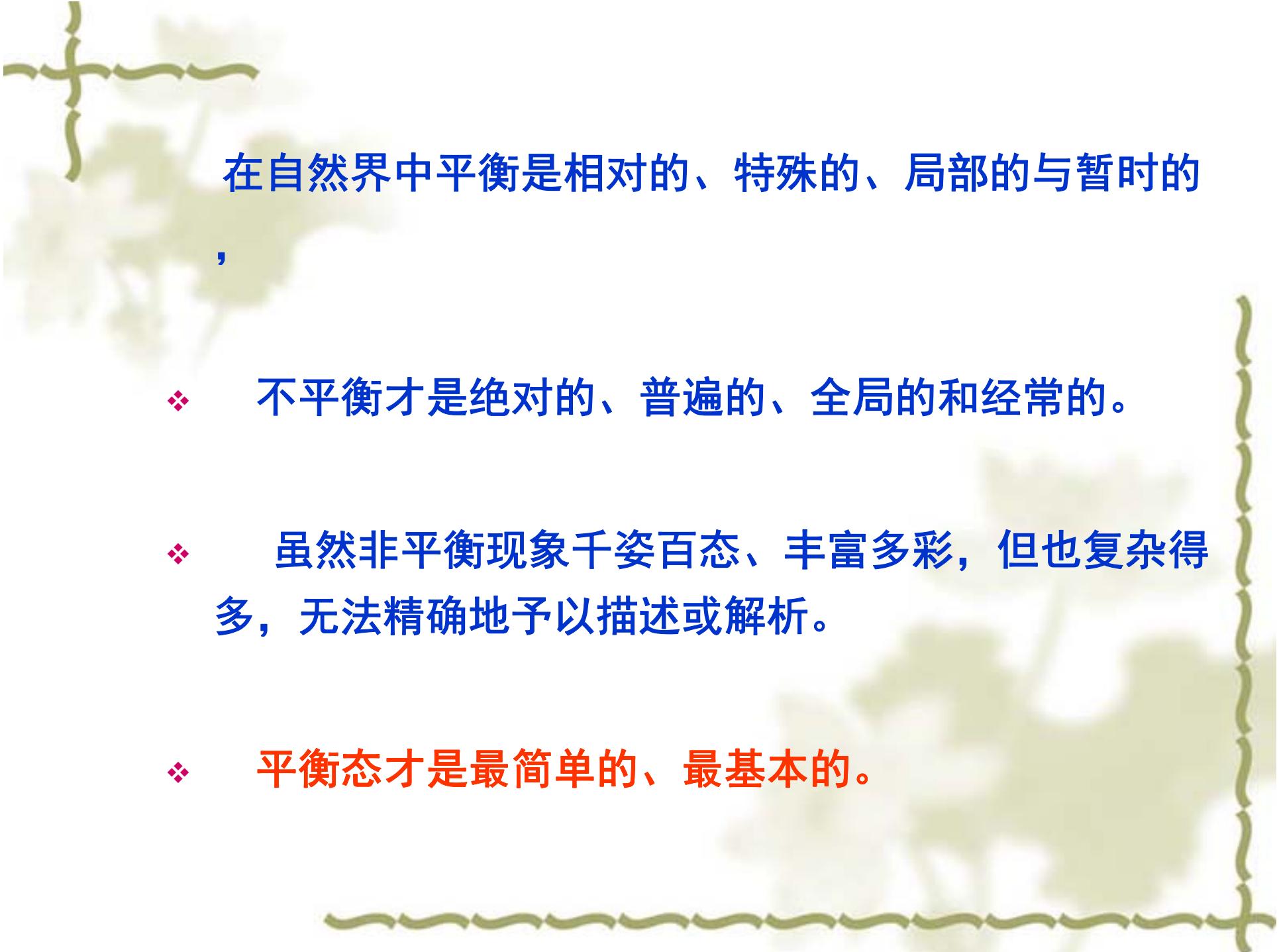
不能单纯把是否“宏观状态不随时间变化”或是否“空间分布是否处处均匀一致”看作平衡态与非平衡态的判别标准。

有一个问题：

- ❖ 在静电场中的带电粒子气体达平衡态时其分子数密度（或压强）沿电场方向是否处处相等？
- ❖ 请问在重力场中的气体是怎样分布的？
- ❖ 那么静电场中的气体将如何分布？



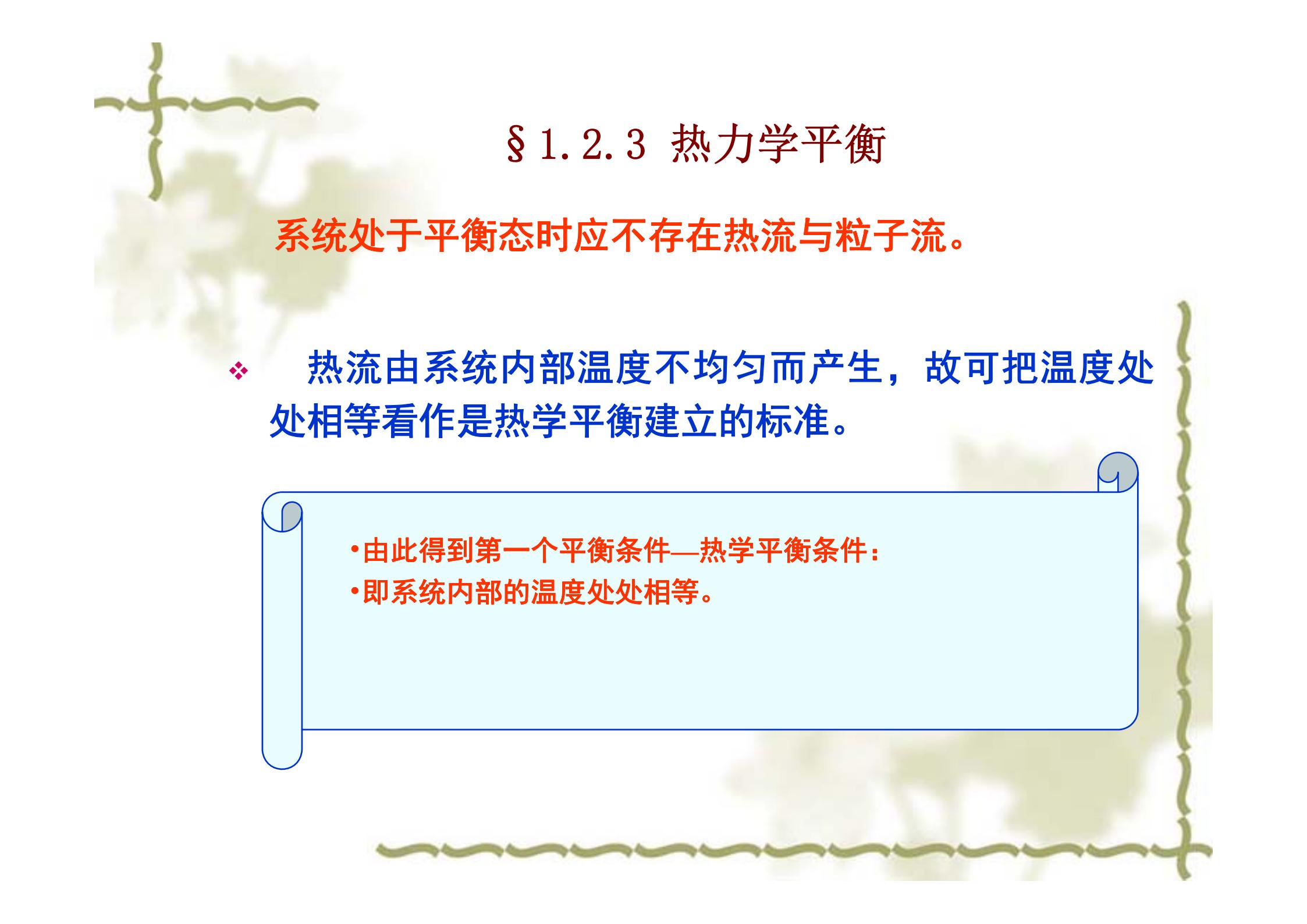
- 正确判别平衡态的方法应该看是否存在热流与粒子流。因为热流和粒子流都是由系统状态变化或系统受到外界影响引起的。



在自然界中平衡是相对的、特殊的、局部的与暂时的

,

- ❖ 不平衡才是绝对的、普遍的、全局的和经常的。
- ❖ 虽然非平衡现象千姿百态、丰富多彩，但也复杂得多，无法精确地予以描述或解析。
- ❖ 平衡态才是最简单的、最基本的。

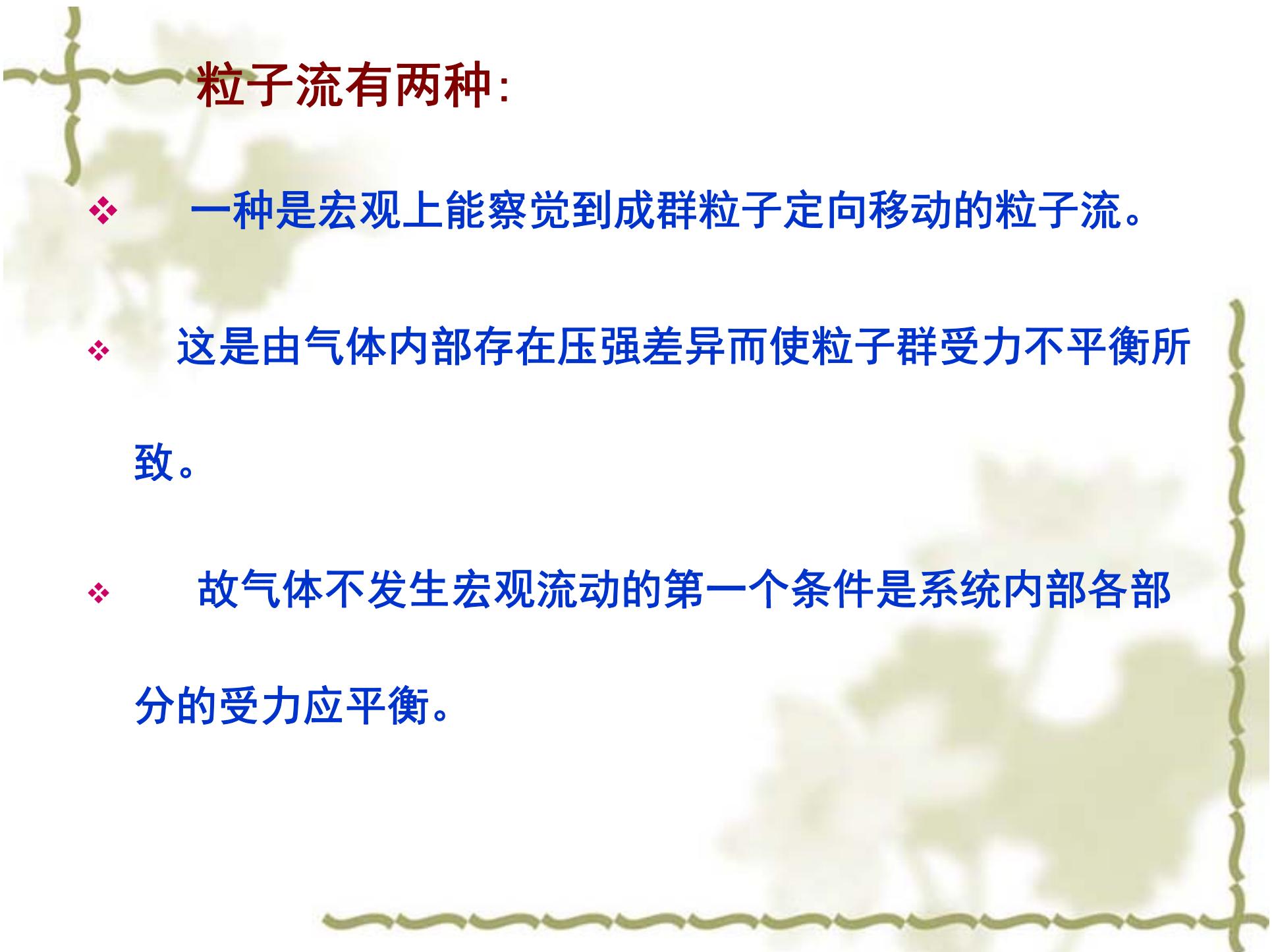


§ 1.2.3 热力学平衡

系统处于平衡态时应不存在热流与粒子流。

- 热流由系统内部温度不均匀而产生，故可把温度处处相等看作是热学平衡建立的标准。

- 由此得到第一个平衡条件—热学平衡条件：
- 即系统内部的温度处处相等。



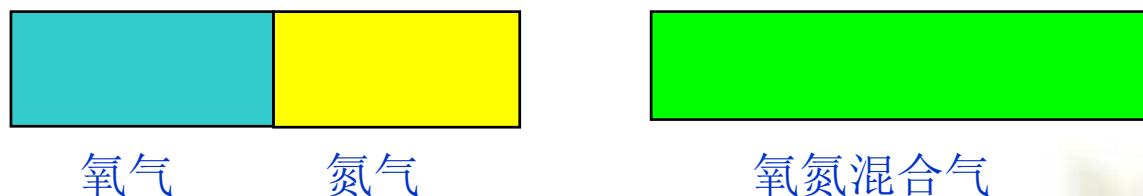
粒子流有两种：

- ❖ 一种是宏观上能察觉到成群粒子定向移动的粒子流。
- ❖ 这是由气体内部存在压强差异而使粒子群受力不平衡所致。
- ❖ 故气体不发生宏观流动的第一个条件是系统内部各部分的受力应平衡。

第二个平衡条件 — 力学平衡条件：即系统内部各部分之间、系统与外界之间应达到力学平衡。

- ❖ 在通常情况下（例如在没有外场等），力学平衡反映为压强处处相等。

- ❖ 第二种粒子流，它不存在由于成群粒子定向运动所导致的粒子宏观迁移。
- ❖ 例3：扩散现象如图所示：



- 对于非化学纯物质，仅有温度压强这两个参量不能全部反映系统的宏观物征，
- 还应加上化学组成这一热力学参量，扩散就是因为空间各处化学组成不均匀所致。

第三个平衡条件—化学平衡条件：

- ❖ 系统要建立平衡，还需满足化学平衡条件。

化学平衡条件是指：在无外场作用下系统各部分的化学组成也应是处处相同的。

只有在外界条件不变的情况下同时满足力学、热学、化学平衡条件的系统，才不会存在热流与粒子流，才能处于平衡态。

平衡态的性质：

处于平衡态的系统，可以用不含时间的宏观坐标（即热力学参量）来描述它。

只有处于平衡态的物理上均匀的系统，才可能在以热力学参量为坐标轴的状态图（ $p-V$ 图、 $p-T$ 图）上以一个确定的点表示它的状态。

- 处于非平衡态的系统无法用处处均匀的温度 T 、压强 p 及化学组成来描述整个系统。

体系热力学平衡态的宏观描述

- ❖ 自变量：独立改变：状态参量： P, V
- ❖ 应变量：状态函数： U, S
- ❖ 特殊态函数： T

① 状态参量

- ❖ 几何参量: V
- ❖ 力学参量: P
- ❖ 化学参量: m, μ
- ❖ 电磁参量: H, M

热力学所研究的全部宏观物理量都可以表达为这四类参量的函数

② 状态函数

其它宏观参量可以表达为状态参量的函数：

- ❖ 内能: U 巨热力势: J
- ❖ 熵: S 化学势: μ
- ❖ 焓: H
- ❖ 自由能: F
- ❖ Gibbs函数: G 特殊态函数: T

状态函数

状态函数 (state function)

描述体系状态的性质函数。特征有：是体系状态的函数，特征变，性质变，单值函数。其改变值只决定于始、终态，与过程历史无关。其微小变化在数学上是全微分。

二、状态参量

宏观量：表征系统宏观性质的物理量，如系统的体积**V**、压强**P**、温度**T**等。宏观量可直接测量。宏观量又可分为广延量和强度量，广延量有累加性，如质量**M**、体积**V**、内能**E**等。强度量无累加性，如压强 **P**，温度**T**等。

微观量：描写单个微观粒子运动状态的物理量，一般只能间接测量。如分子的质量 **m**、大小 **d**、速度 **v**等。

体系的性质

体系的性质(热力学变量：状态参量，状态函数)：
用于描述体系的热力学状态的物理量。

- 广延量：广度性质 (**extensive properties**)
其数值大小与体系所含物质的量正比。 m 、 V 、 U ...
- 强度量：强度性质 **intensive properties**
其数值大小与体系所含物质的量无关。 T 、 P 、 η ...

过程

过程 (**process**) : 体系所发生的一切变化。

简单状态变化过程(无相变、化学反应发生)

恒温过程 (T) : **isothermal process** $T_{\text{始}}=T_{\text{终}}=T_{\text{环}}$

恒压过程 (P) : **isobaric process** $P_{\text{始}}=P_{\text{终}}=P_{\text{环}}$

等容过程 (V) : **isochoric process** $V_{\text{始}}=V_{\text{终}}$

绝热过程 (Q) : **adiabatic process** $Q=0$

等 (恒, 定) 熵过程, 等焓过程等等

准静态过程: 每一微小的步骤 (每时每刻) 都处在热力学平衡态。

循环过程: 初态与终态相同

系统的其它分类

- ❖ 简单系统：只需要体积和压强两个状态参量确定的系统
- ❖ 单相系（均匀系）
- ❖ 复相系

物态方程

- ❖ 温度与状态参量之间的关系
对于简单系统: $f(p,v,T)=0$
- ❖ 物态方程的具体函数关系只能由实验测定

①物态方程

$$f(P, V, T) = 0$$

理想气体: $PV = nRT$

实际气体:

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

顺磁性固体: $\mu = \frac{C}{T} H$

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \beta &= \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ K_T &= - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \right\} \alpha = K_T \beta P$$

体膨胀系数、压缩系数、压强系数

通常状态方程有3个变量, 若某一变量保持不变, 其它两个变量之间可以建立微商关系(这就是偏微商), 因而可由状态方程求得反映系统的重要特性的三个系数。

(1) 等温压缩系数

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

由于物质受压时其体积一般总是要缩小的, 而等温压缩系数应该是正的, 所以有个负号。

(2) 体膨胀系数

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

- ❖ 它表示在压强不变的条件下，单位温度变化所引起的体积的相对变化。
- ❖ 由于物体具有3维结构，在体积增大的同时必然伴随有线度的增加。
- ❖ 这一性质是由线膨胀系数来表示的

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad l = l_0 (1 + \alpha t)$$

对于各向同性物质，
即各个方向的物理性质均相同的物质，

- 在一级近似情况下，体膨胀系数与线膨胀系数之间有如下关系
 $\beta_p = 3\alpha$

(3) 相对压力系数 α_V

- 它表示在体积不变的条件下，单位温度变化所引起的压强的相对变化。

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

一个系统的物态方程的精确表达式往往是很复杂的

,

- ❖ 在热学宏观理论中它只能由实验来确定。
- ❖ 而由实验来测定一个化学纯的系统的物态方程，常常是通过测量等温压缩系数、体膨胀系数、相对压力系数而得到的。

理想气体：

玻意耳定律：

$$PV = C \quad (1662\text{年})$$

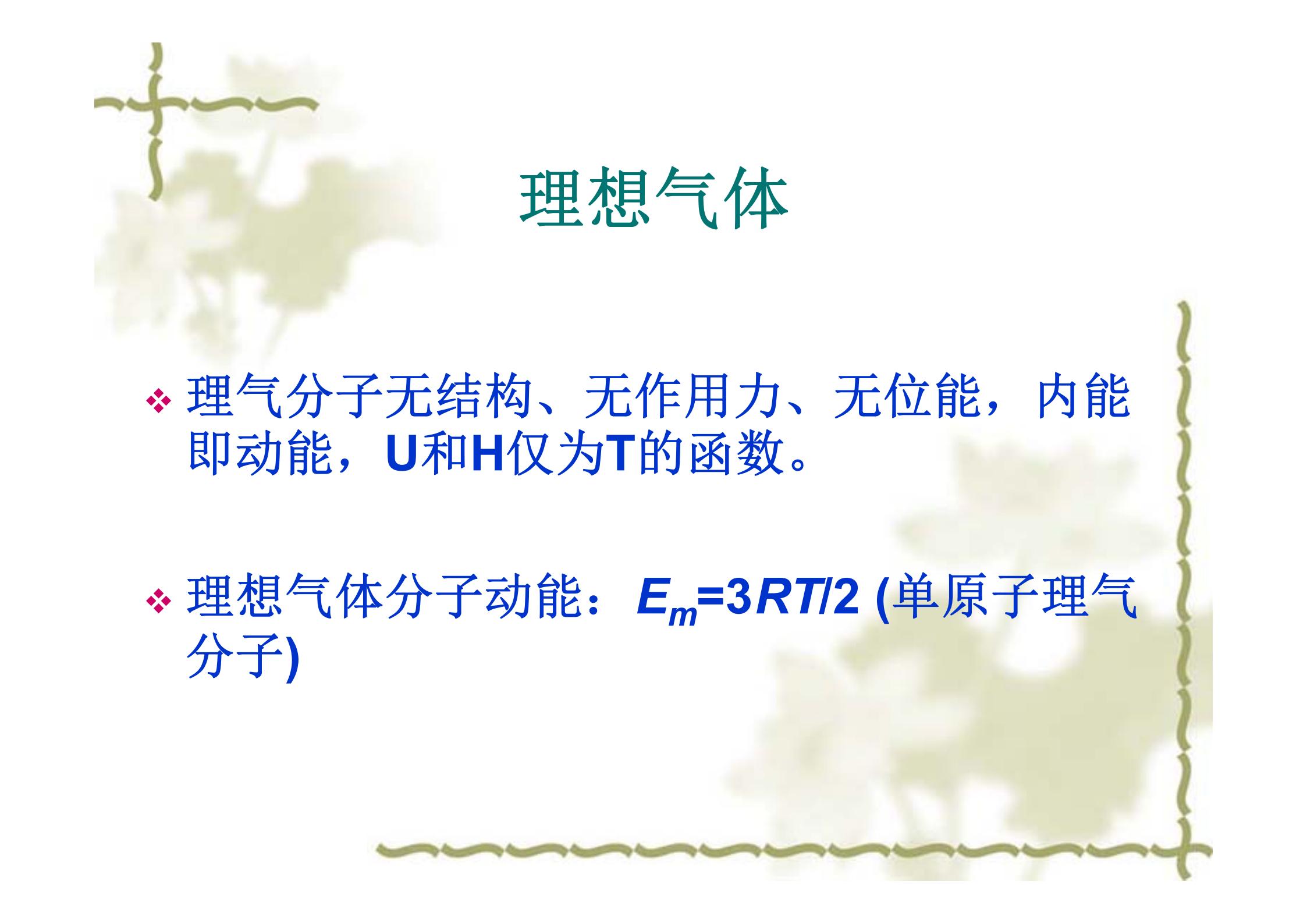
焦耳定律：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (1845\text{年})$$

阿氏定律：

(1811年)

- 从微观角度来看，理想气体是忽略了气体中分子之间相互作用的一个理论模型；
- 是实际气体，当压强趋于零时的极限性质。



理想气体

- ❖ 理想分子无结构、无作用力、无位能，内能即动能， U 和 H 仅为 T 的函数。
- ❖ 理想气体分子动能： $E_m=3RT/2$ (单原子理想分子)

三、混合理想气体物态方程

$$pV = (\nu_1 + \nu_2 + \cdots + \nu_n)RT$$

$$p = \nu_1 \frac{RT}{V} + \nu_2 \frac{RT}{V} + \cdots + \nu_n \frac{RT}{V} = p_1 + p_2 + \cdots + p_n$$

四、非理想气体的状态方程

理想气体: T 较高, p 较小, 满足理气物态方程;

真实气体: T 较低, p 较大, 不满足理气物态方程。

找真实气体物态方程的途径:

- ▲ 从实验中总结出经验的或半经验的公式
- ▲ 修改理气模型, 在理论上导出物态方程

1873年, 范德瓦尔斯 (荷兰人, 1910 N.P)

用简洁的物理模型导出了真实气体的物态方程

—— 范德瓦尔斯方程 (Van der Waals equation)。

$$(p + \nu^2 \cdot \frac{a}{V^2})(V - \nu b) = \nu RT$$

—范德瓦
尔斯方程

Onnes方程

$$pV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

温度和热力学第零定律

❖ 热平衡定律（热力学第零定律）：

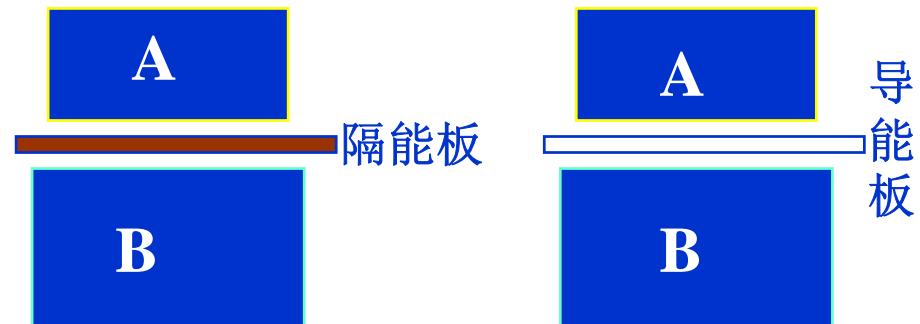
如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡，它们彼此也必处在热平衡。

❖ 温度：表征体系冷热程度的特殊态函数。



温度的概念

两类刚性板 {
隔能板
导能板



由导能板隔开的两个系统达到一个共同的平衡态时,我们说两个系统处于热平衡状态(热平衡).

热力学第零定律:如果系统A和系统B分别与系统C的同一状态处于热平衡,那么当A和B接触时,它们也必定处与热平衡.

温度的概念(宏观定义):两个(多个)热力学系统处于同一热平衡态时,它们必然具有某种共同的宏观性质.

图 1.2 两个系统用刚性板隔开

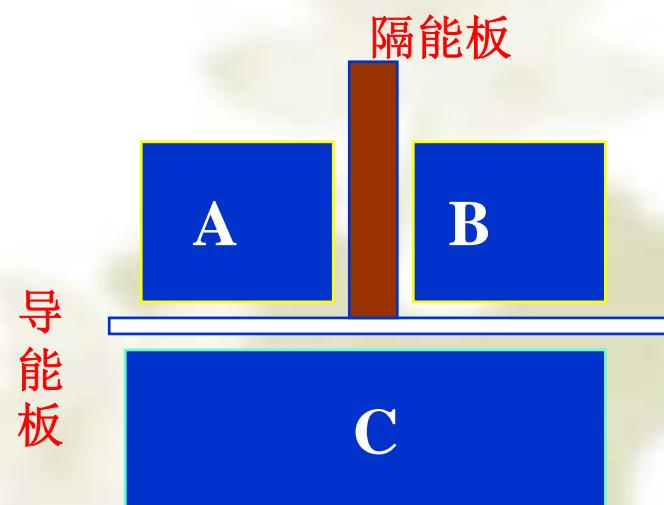
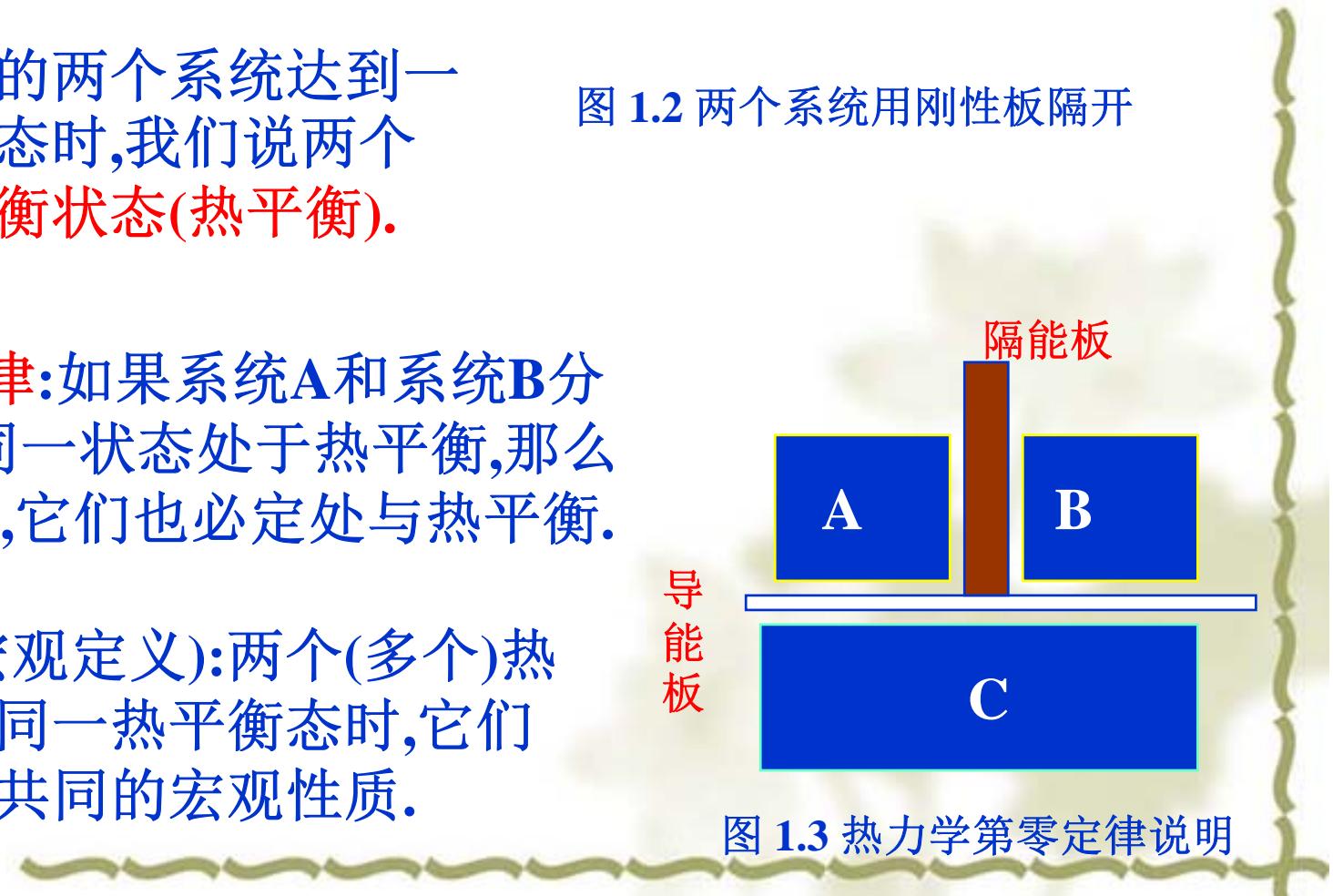


图 1.3 热力学第零定律说明



总结：热力学第零定律 温度

如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡，则这两个热力学系统彼此也必定处于热平衡。

----- 热力学第零定律 或 热平衡定律

处于同一平衡态的所有热力学系统都具有一个共同的宏观性质，这个决定系统热平衡宏观性质的物理量定义为温度。

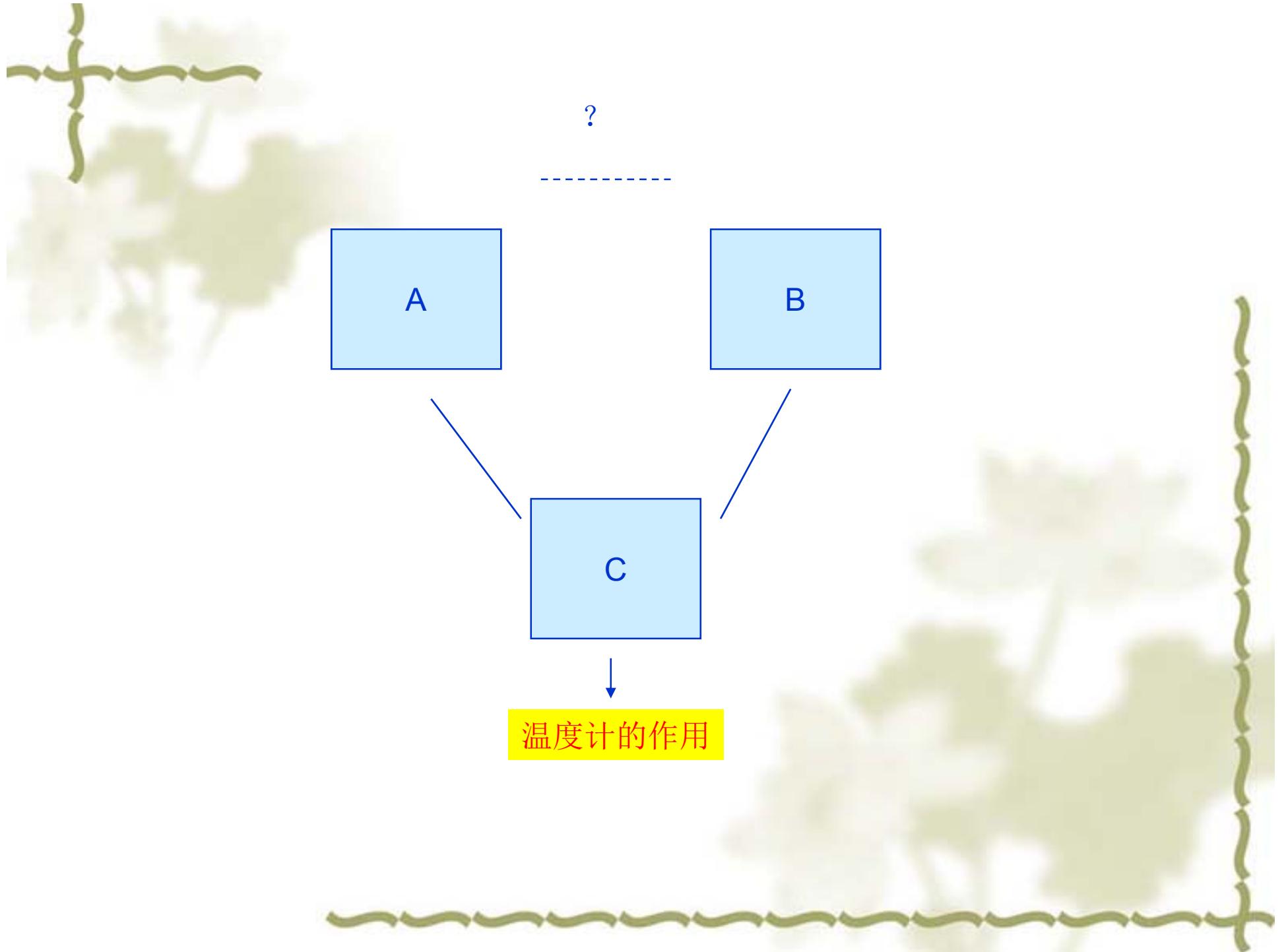
对温度概念的理解：

- 1) 宏观上，温度是物体冷热程度的量度；一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。
- 2) 从微观角度，温度是组成系统的大量微观粒子无规则运动剧烈程度的反映，温度是分子平均平动动能的量度。

热力学第零定律的物理意义

- 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。
- 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。

温度计



- ❖ 测量温度的方法： 温度计
- ❖ 定量确定温度的标准： 温标
 - ❖ 理想气体温标： 理想气体作为媒质
 - ❖ 定容气体温度计
 - ❖ 定压气体温度计
 - ❖ 热力学温标： 不依赖于任何具体物质特性

温标 (**temperature scales**) : 温度的数值标度。

1. 理想气体温标:

在 $> 0.5\text{K}$ 的范围适用 (低压 ${}^3\text{He}$ 气) 。

一定质量的理想气体: $\frac{T}{T_3} = \frac{pV}{p_3V_3}$

$T_3 = 273.16\text{K}$, 为水的三相点(**triple point**)

$$T = 273.16 \frac{pV}{p_3V_3}$$

2. 热力学温标 T : 不依赖测温物质及其测温属性,
在理想气体温标有效范围内二者一致。

单位: K (Kelvin), 规定: $T_3=273.16\text{K}$

3. 摄氏温标 t : $t = (T - 273.15)^\circ\text{C}$

$$t_3 = 0.01^\circ\text{C}$$

4. 华氏温标 t_F :

$$t_F = (32 + \frac{9}{5}t)^\circ\text{F} \begin{cases} \text{水的冰点 } t_F = 32^\circ\text{F} \\ \text{水的沸点 } t_F = 212^\circ\text{F} \end{cases}$$

$$t_F = 100^\circ\text{F} \rightarrow t = 37.8^\circ\text{C}$$

温 标

- ❖ 摄氏温标 ($^{\circ}\text{C}$): $T_{\text{C}}=T_{\text{K}}-273.15$
- ❖ 开氏温标 (K): T_{K}
- ❖ 华氏温标 (F): $T_{\text{F}}=\frac{9}{5}T_{\text{K}}-459.67$
- ❖ 朗肯温标 (R): $T_{\text{R}}=1.8T_{\text{K}}$

测温特性

- ❖ 气、液、固的体积
- ❖ 定容气体的压力
- ❖ 固体的电阻
- ❖ 两个不同物体间的电动势
- ❖ 辐射强度（高温下）
- ❖ 磁效应（极低温度下）

结束