

第四章 热力系统的状态和方程

4.1 热力系统的状态

热力系统

分析一个热学问题首先需要确定一个研究对象

系统： 人为划定的一定范围内的研究对象，或边界内所要研究的物体的总和；

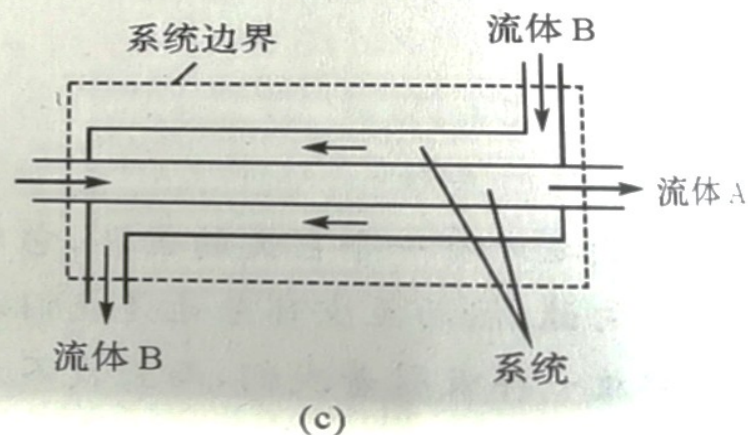
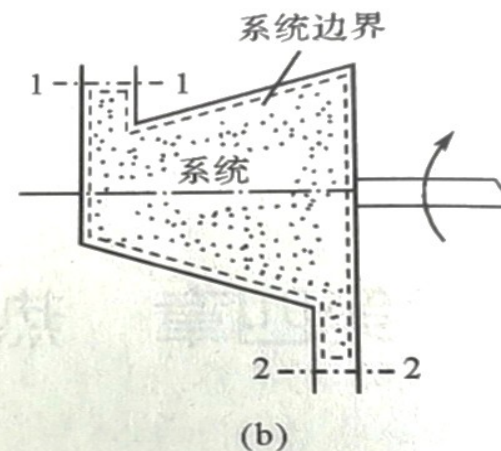
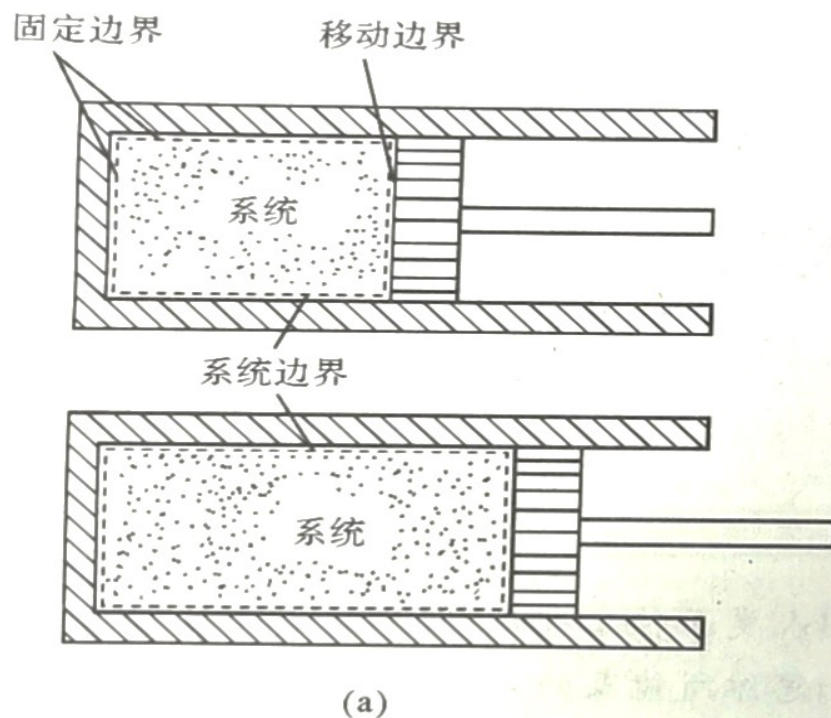
外界（环境）： 边界以外的物体；

边界： 可以是真实的也可以是假想界面。

系统分类（按与外界关系）

- 闭口系统——与外界无物质交换的系统，又称控制质量系统；
- 开口系统——与外界有物质和能量交换的系统，又称控制容积系统；
- 绝热系统——与外界无能量交换的系统；
- 孤立系统——与外界无物质和能量交换的系统。

系统举例



闭口系统、真实边界

开口系统、部分假想边界

例 4-1

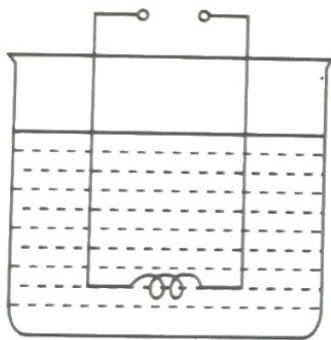
绝热的容器内工质用电加热器进行加热，若分别采用

(1) 图 (a)，容器内工质为系统

(2) 图 (b)，容器 (工质 + 电加热器) 为系统

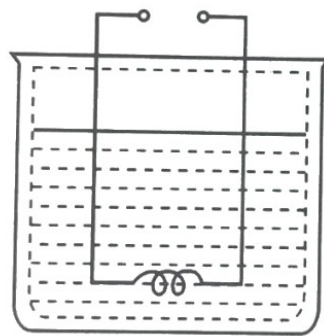
(3) 图 (c)，包括容器和电加热器电源在内的物体为系统

问：系统与外界交换的能量形式各是什么？



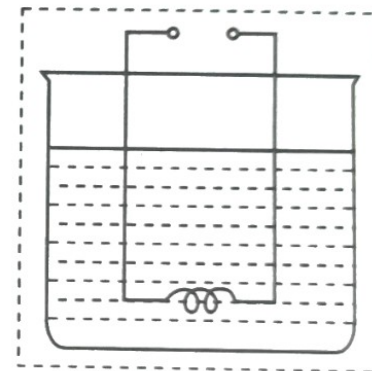
(a)

热能



(b)

电能



(c)

无能量交换

系统分类（按工质）

可压缩系统：由可压缩流体构成的系统

单元系：只包含单一化学成分的系

多元系：包含有两种以上物质的系

均匀系：各部分具有相同的性质，如单相系。

非均匀系：各部分具有不同的性质，如复相系。

系统的状态

分析一个热学问题还需要确定研究对象的状态

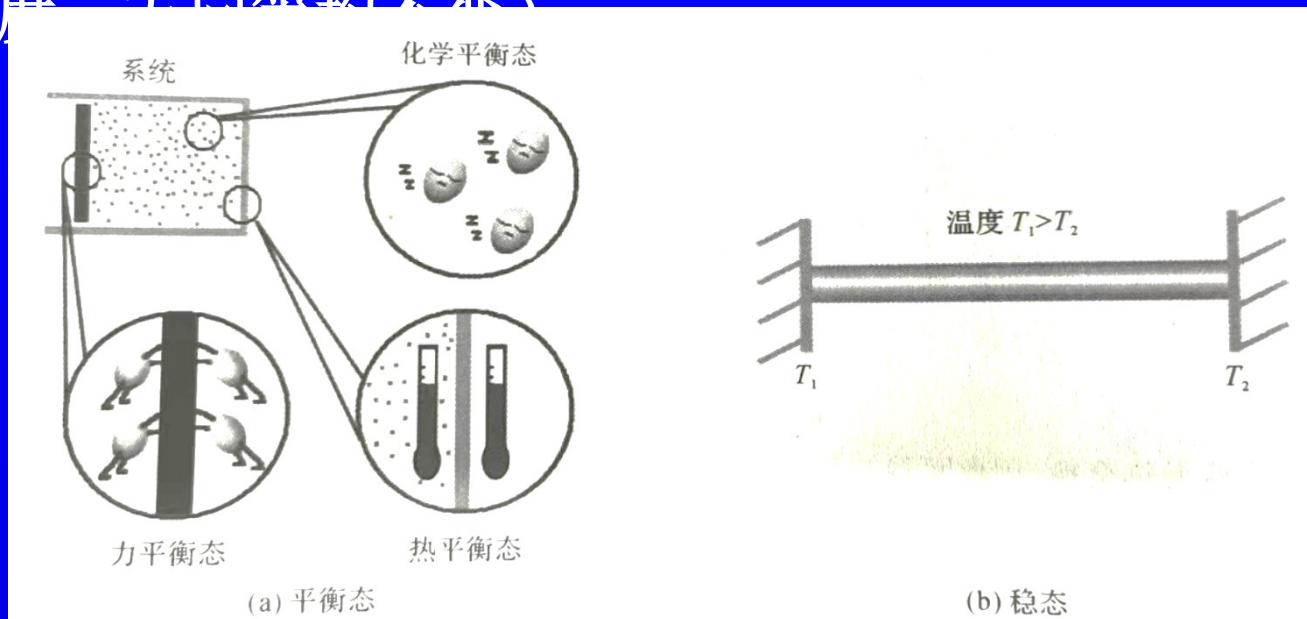
状态： 系统在某一时刻所呈现的宏观物理状况

状态参数： 确定平衡态的宏观性质的量

平衡态与稳态

- **平衡态**：是指在没有任何外界影响的条件下，系统的各部分在长时间内不发生改变的状态。
- **稳态**：一种非平衡态，存在稳定的热流或粒子流

(强度、方向等均不变)



状态参数

热学系统的状态参数：体积 V 、压力 p 、温度 T 、内能 U 、焓 H 、熵 S 等。

尺度量参数：与系统中所含物质的数量（如体积、质量）有关的物理量，具有可加性。

$$\text{如： } V=V_1+V_2+\dots \quad m=m_1+m_2+\dots$$

强度量参数：与系统中所含物质的数量无关，在系统中任一点具有确定数值的物理量，不具有可加性

如：压力 p 、温度 T 、比体积 $v=\Delta V/\Delta m$ 、密度

温度

- **温度 T** ：物体冷热程度的标志，是系统状态的函数，是一个状态参数，是系统间是否存在热平衡的物理量。
- 热力学温标 T (**K**) (国标)
- 摄氏温标 $t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$
- 华氏温标 $t_{\text{F}}(^{\circ}\text{F}) = 1.8t(^{\circ}\text{C}) + 32$
- 兰氏温标 $T_{\text{R}}(^{\circ}\text{R}) = 1.8T(\text{K})$, $T_{\text{R}} = t_{\text{F}}(^{\circ}\text{F}) + 459.67$

温度的微观意义

- 温度是对大量分子热运动的统计平均结果，对个别分子温度无意义。
- 温度是分子平均平动动能的标志。分子运动得越激烈，温度越高。不同气体温度相同，平均平动动能相同。

$$T \propto \overline{\varepsilon_t} \quad \overline{\varepsilon_t} = \frac{3}{2} kT$$

压力

- 压力 **p**： 单位面积上承受的垂直作用力，即物理学中的压强。 $p=F/A$ ， **kpa**, **Mpa**
- 国际单位： 牛顿 / 米²， **N·m⁻²**， 帕（ **Pa** ）， **1Pa=1N/m²**,
- 常用单位： 大气压， **atm** **1atm=1.013×10⁵Pa** ,

$$1\text{bar}=10^5\text{Pa} =$$

0.1Mpa

- 其它单位： 托， **Torr**， 毫米汞柱， **mmHg**

$$1\text{Torr}=1\text{mmHg}=133.3\text{Pa}$$

压力的微观意义

- 压强是由于大量气体分子碰撞器壁产生的，是对大量分子统计平均的结果，对单个分子无压强概念。

- 分子平均平动动能：
$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad P = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_t}$$

- 理想气体状态方程的变形：
$$P = nkT$$

- 玻尔兹曼常数 $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ， n 分子数密度

一个压力问题

例 2-2 某刚性容器被一刚性壁分成 I、II 两部分。在容器的不同部位装有压力计,如图 2-8 所示。设大气压力为 98 kPa。

(1) 若压力表 B 和 C 的读数分别为 75 kPa 和 0.11 MPa, 试确定压力表 A 的读数; 容器两部分的工质绝对压力为多少?

(2) 若表 C 为真空表, 读数为 24 kPa, 压力表 B 的读数为 36 kPa, 试问如果表 A 有读数, 则表 A 是什么表? 其读数为多少?

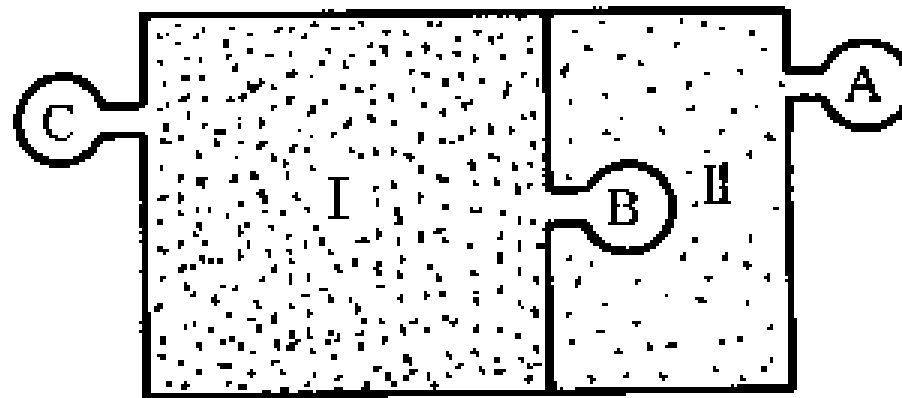
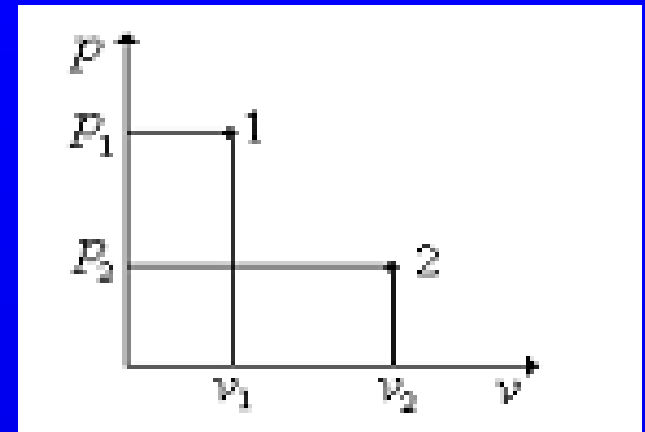


图 2-8

状态方程

各个状态参数并非独立的，而是相互关联的

- 状态方程： $F(p, v, T) = 0$
- 纯物质构成的简单热力系统，其独立的状态参数只有两个， $T=f(p, v)$, $p=f(T, v)$, $v=f(p, T)$
- 状态参数坐标图：如 $p-v$ 系， $T-p$ 系等等
- 只有平衡状态才能在状态坐标



4.2 什么是理想气体


实际气体

- 气体是由大量分子组成的，气体分子的直径约为 10^{-10}m ；
- 标准状态下， 1m^3 的气体约有 10^{25} 个分子。 1mol 气体有 6.023×10^{23} 个分子。
- 标准状态下，气体分子间的平均距离约为 10^{-9}m
- 分子在不停地作热运动，在常温常压下每秒发生几亿次碰撞。
- 分子之间有作用力。当分子间距离较小时为斥力，分子间距离较大时为引力。
- 分子之间有间隙。如 50ml 水与 50ml 酒精混合，混合液的体积为 97ml 而不是 100ml 。再如：在 2 万个大气压下油从钢瓶壁渗出。说明分子之间有间隙。

理想气体微观模型假设

- 理想气体分子像一个个极小的彼此间无相互作用的弹性质点。
- 气体分子本身线度（物体从各个方向来测量时的最大的长宽度）比起分子间的平均距离来说，小得多，可以忽略不计；
- 气体分子间和气体分子与容器壁分子间除了碰撞的瞬间外，不存在相互作用；
- 分子在不停地运动着，分子之间及分子与容器壁之间频繁发生碰撞，这些碰撞都是完全弹性碰撞；
- 每个分子都遵从经典力学规律。

理想气体宏观模型

- 在各种压强下都严格遵守玻意耳定律的气体。实际气体在压强趋于零时的极限情况。
- 玻意耳定律：一定质量气体， $pV=\text{const.}$ （温度不变）
- $pV \propto T$ 一定质量的同种理想气体


$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$
- $\rightarrow pV/T = f(m)$, As $V/m = v$, $pv/T = ?$
- or $pV/T = f(n)$, $n = m/M$
- 气体质量 m (kg), 气体摩尔数 n (mol)
- 气体摩尔质量 M (kg/mol) ,

理想气体宏观模型

- 在各种压强下都严格遵守玻意耳定律的气体。实际气体在压强趋于零时的极限情况。
- 玻意耳定律：一定质量气体， $pV=\text{const.}$ （温度不变）

$$pV \propto T \quad \xrightarrow{\text{一定质量的同种理想气体}} \quad \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

法则 1：当一个封闭容器中的分子数量增多时，压力会上升

法则 2：当一个封闭容器中的分子数量下降一半，压力也会下降一半

法则 3：缓慢增加容器的容积，会使气压下降

法则 4：如果要保持同样的压力，温度的变化必须与容积的变化相匹配

理想气体状态方程

理想气体处于热平衡态下时，各状态参量之间遵循克拉贝龙状态方程：

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

或
$$pV = m \frac{R}{M}T = mR_gT$$

n—— 摩尔数

m—— 质量

M—— 摩尔质量（**kg/kmol**）

普适气体常数： $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

单位数量某种气体的气体常数： $R_g = R/M$

误差说明：

- 压力不太高、温度不太低时，常见气体可以作理想气体处理
- 空气压力不超过 20MPa，只要温度不低于 -20℃，误差不超过 4%

例题 4-5: 氮气罐容积为 50L, 由于用掉部分氮气, 压强由 100atm 减为 40atm, 同时罐内氮气温度由 30℃ 降为 20℃, 求:

(1) 罐中原有的氮气质量;

(2) 用掉的氮气质量;

(3) 用掉的氮气在 1atm 和 20℃ 时所占的体积有多少?

解: (1) 已知 $V_1 = 50\text{L} = 5.0 \times 10^{-2}\text{m}^3$, $p_1 = 100\text{atm} = 1.013 \times 10^7\text{Pa}$, $T_1 = 303.15\text{K}$ 和 $M = 28 \times 10^{-3}\text{kg/mol}$, 所以罐中原有氮气质量:

$$m_1 = \frac{Mp_1V_1}{RT_1} = \frac{2.8 \times 10^{-2} \times 1.013 \times 10^7 \times 5.0 \times 10^{-2}}{8.31 \times 303.15} \text{kg} = 5.63\text{kg}$$

(2) 已知 $V_1 = V_2$, $p_2 = 40\text{atm} = 4.052 \times 10^6\text{Pa}$, $T_2 = 293.15\text{K}$, 所以罐中剩余的氮气质量:

$$m_2 = \frac{Mp_2V_2}{RT_2} = \frac{2.8 \times 10^{-2} \times 4.052 \times 10^6 \times 5.0 \times 10^{-2}}{8.31 \times 293.15} \text{kg} = 2.31\text{kg}$$

用掉的氮气质量为 $\Delta m = m_1 - m_2 = (5.63 - 2.31)\text{kg} = 3.32\text{kg}$

(3) 用掉的氮气在 1atm 和 20℃ 时所占的体积为

$$V = \frac{\Delta m RT}{pM} = \frac{3.32 \times 8.31 \times 293.15}{2.8 \times 10^{-2} \times 1.013 \times 10^5} \text{m}^3 = 2.85\text{m}^3$$

例题 4-6 试分别用理想气体状态方程和实际气体状态方程——范德瓦耳斯、

例题：房间内的容积为 300m^3 ，问在标准状态下，这个房间内的空气质量为多少 kg ？（已知空气的平均摩尔质量是 $29 \times 10^{-3}\text{kg/mol}$ ）

解：

$$m = \frac{pV}{R_g T}$$

$$= \frac{1.013 \times 10^5 \times 300}{8.31 / 29 \times 10^{-3} \times (273 + 0)} = 388.3\text{kg}$$

例题：一个篮球在室温为 0°C 时打入空气，使其达到 $1.52 \times 10^5 \text{Pa}$ ，试计算：（1）在球赛时篮球温度升高到 30°C ，这时球内的压强有多大？（2）球赛过程中，球被扎破一个小洞，开始漏气。球赛结束后，篮球逐渐回复到室温，最终球内剩下的空气是原有空气的百分之几？（篮球体积不变，室内外压强均为 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ ）

解：1)
$$\frac{p_1 V}{T_1} = \frac{p_2 V}{T_2} \quad p_2 = \frac{p_1 T_2}{T_1} = \frac{1.52 \times 10^5 \times (273 + 30)}{273} = 1.687 \times 10^5 \text{Pa}$$

2)
$$m = \frac{pV}{R_g T} \quad \frac{m_2}{m_1} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} = \frac{1.01325 \times 10^5 \times (30 + 273)}{1.687 \times 10^5 \times (273 + 0)} = 66.66\%$$

理想气体过程熵计算示例

- 等温膨胀过程的熵变化: $dU=\delta Q-pdV$
- $C_v dT=\delta Q-pdV$ $dT=0$ $pV=RT$ $\delta Q=RTdV/V$
- $dS=\delta Q/T=RdV/V$ $\Delta S_{1-2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{R}{V} dV = R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
- 等容可逆加热过程:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = c_v \frac{dT}{T} \quad \Delta S_{1-2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

- 定压加热过程:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{c_p dT}{T} \quad \Delta S_{1-2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

4.3 相与相变

相

以水为例：



固相 液相 气相

0°C 100°C 温度

相

固相 (solid)

液相 (liquid)

气相 (gas)

等离子相 (plasma)

液晶相 (liquid crystal)

相的特征

P71-72

相	宏观特征	微观特征
固	<ul style="list-style-type: none">• 固定的体积与形态• 质地坚硬	<ul style="list-style-type: none">• 分子呈一定刚性排列、保持高度有序• 需要较大外力改变分子排布
液	<ul style="list-style-type: none">• 没有确定形状• 体积几乎不变（不可压缩）	<ul style="list-style-type: none">• 分子以近似无规则方式自由扩展，有序度大大低于固相• 分子间相当靠近，能改变形状使其流动，但不宜改变密度——课后兴趣阅读“液压”
气	可流动、可压缩、可自由扩散	杂乱无章的分子运动、有序度更小、分子间作用力更小、更易改变体积与密度
等离子	电子化的气体状物质	部分电子被剥夺后的原子及电离后产生的正负离子组成——课后兴趣阅读“等离子刻蚀”
液晶	既有液体的流动性，又有晶体的各向异性	分子失去位置有序性，保留某些取向有序性——课后兴趣阅读“液晶电视”

相变

定义：在一定条件下物质从一种相转变为另一种相

本质：温度等变化使分子间作用力变化，发生相变

以水为例：

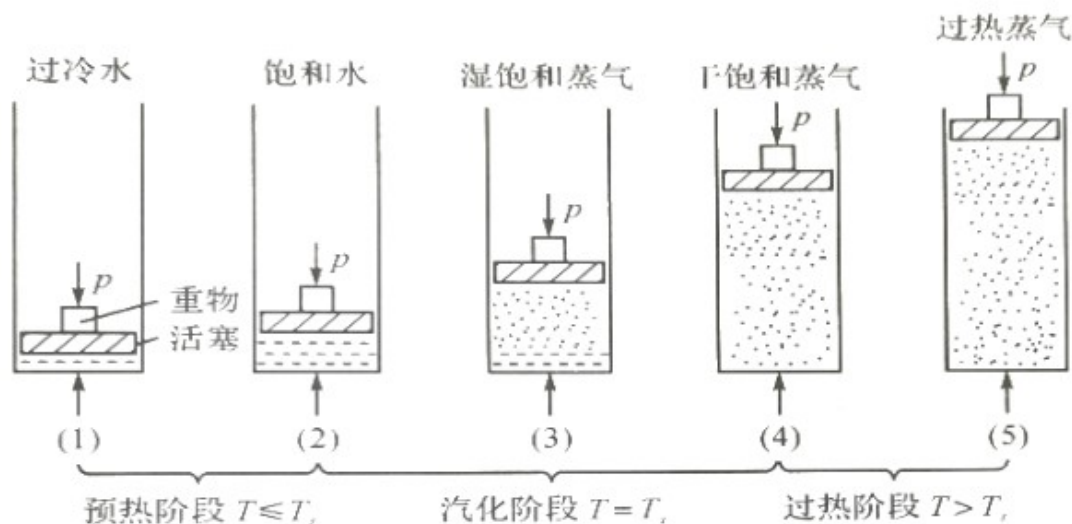
加热

加热

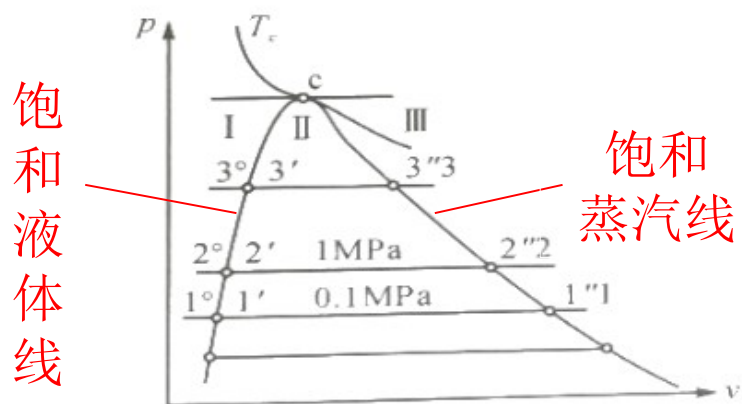
- 1atm， $<0^{\circ}\text{C}$ 时，分子排列紧密，一定的无规则运动，但稳定在一定位置——固相
- 1atm， $>0^{\circ}\text{C}$ 时，分子无规则运动加剧，四处游动，但相互靠近——液相
- 1atm， $>100^{\circ}\text{C}$ 时，分子无规则运动剧烈到无法保持相互靠拢，四处飘散——气相

课后兴趣阅读：等离子相与液晶的相变条件是什么？

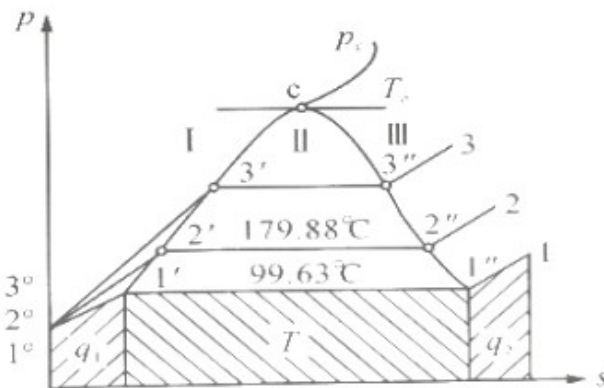
水的汽化过程



(a) 压力 p 下水的汽化过程



(b) 不同压力 p 下汽化过程的 $p-v$ 图



(c) 不同温度 T 下汽化过程的 $T-s$ 图

图 4.9 水的汽化过程

4.4 自然界的空气

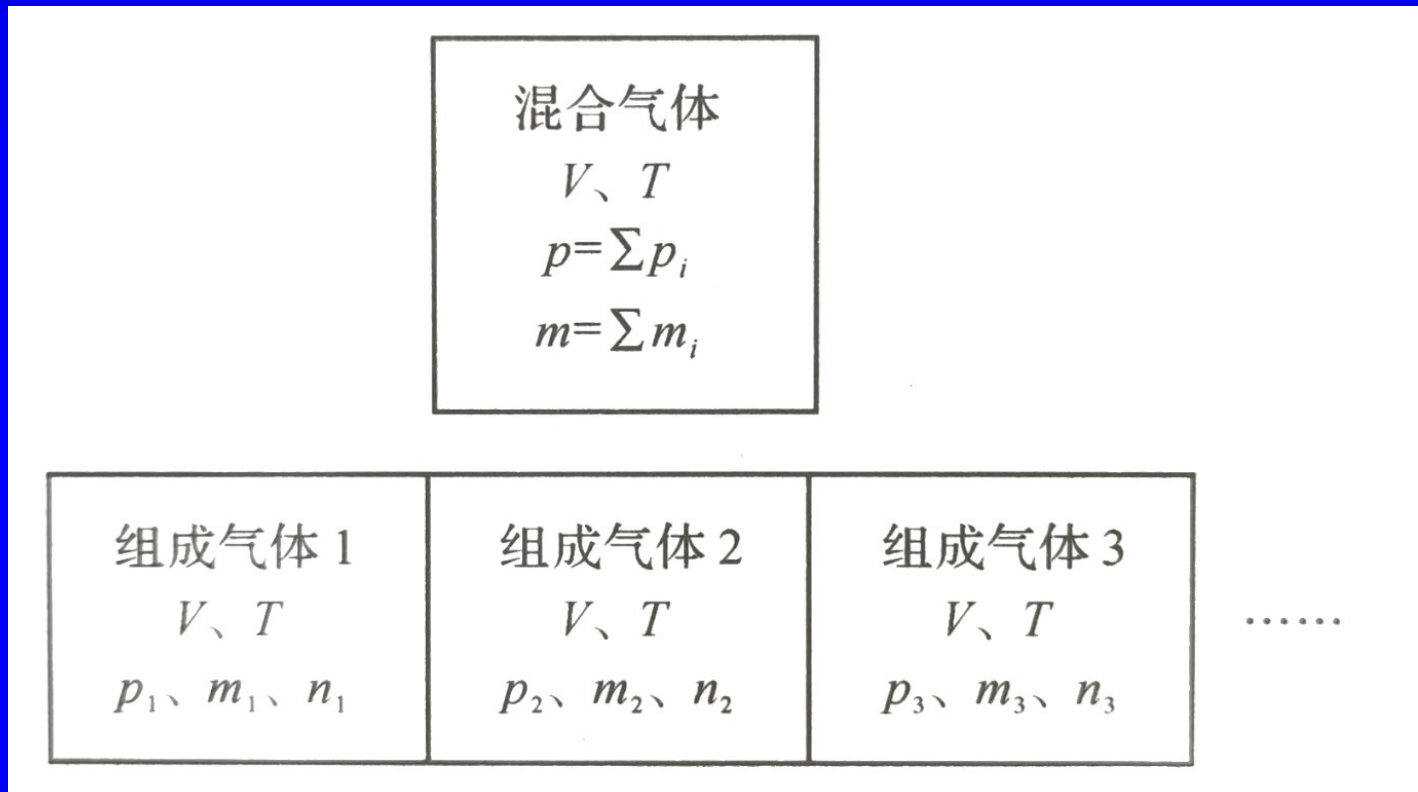
湿空气

自然界的空气实际上是湿空气，是干空气和水蒸气的混合物。

分析湿空气的两个假设：

- 1) 湿空气中的水蒸气凝结成的水或冰不含有空气
- 2) 空气的存在不会影响到水蒸气与水或冰的相平衡，其相平衡温度为水蒸气分压力所对应的饱和温度。

道尔顿分压力定律



湿空气: $p = p_a + p_v$

p_a : 干空气分压力

p_v : 水蒸气分压力

湿度和露点

湿度： 每立方米湿空气中所含的蒸气质量，应等于水蒸气的密度

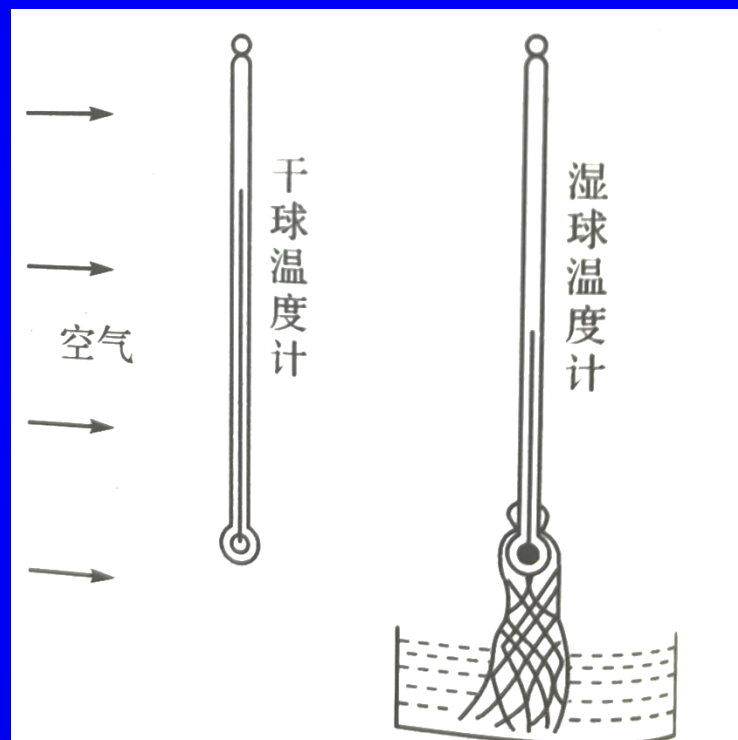
$$\rho_v = \frac{m_v}{V} = \frac{p_v}{R_{g,v}T}$$

水蒸气气体常数 $461.5 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$

相对湿度： 表征湿空气吸收水蒸气——吸湿的能力（ % ）

$$\varphi = \frac{\rho_v}{\rho_s} = \frac{p_v}{p_s}$$

天气预报提到的空气湿度



未饱和湿空气流过：湿纱布水分向空气蒸发，引发温差
饱和湿空气流过：无温差

4.5 绝对零度和第三定律

绝对零度时的熵与第三定律

- 普朗克称：在绝对零度，固体和液体的熵等于零。
- 能斯特热定律： $\lim_{T \rightarrow 0K} (\Delta S)_T = 0$ $\Delta S_{0K} = 0$
- 在绝对零度附近，所有状态参数都与温度无关，物质性质发生了根本的变化。
- 由于绝对零度的熵值为零，则使得绝对零度问题与真空问题具有同一性。
- 我们对真空的认识，就构成我们对绝对零度本质的认识。

第三定律：不可能应用有限个方法使物体冷却到绝对温度的零度，即绝对零度是不能达到的。

发现超流体

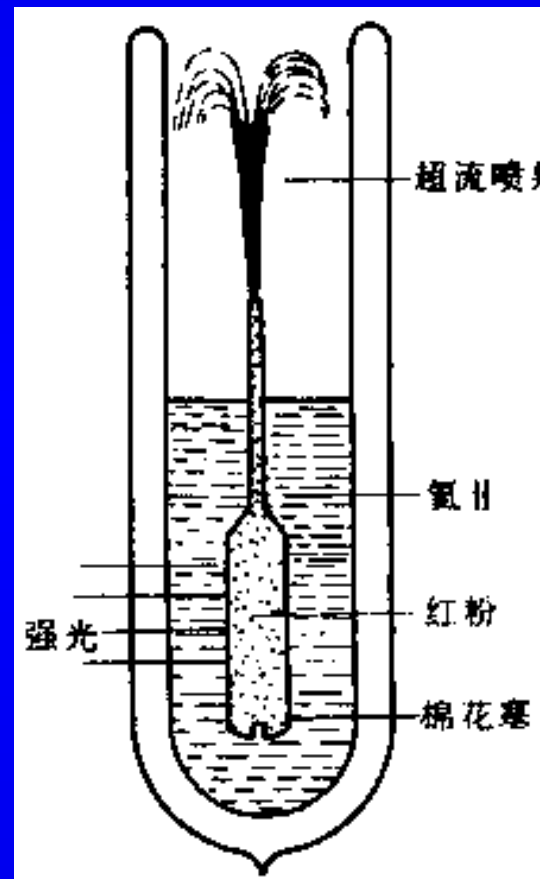
- 1908 年荷兰物理学家开默林—昂内斯 (Onnes 1853-1926) 首次成功液化氦气 (沸点 4.2K) , 并发现了超导电性, 获 1913 年诺贝尔物理奖。
- 1938 年苏联科学家彼得·卡皮察 (kapitza 1894-1984) 观测到液氦的超流体性 (在 2.17K 以下氦 II 能畅通无阻通过极细小 (孔径小于 10^{-7}m) 的小孔或毛细管而不损耗其动能, 即其粘度 = 0), 获得 1978 年诺贝尔物理奖。

超流体 (Superfluid)

低温下有些与“热”相联系的自发过程是可逆的，如

(1) 超流体从强光照射中所吸收的能量可以无条件地、全部转化为机械功；

(2) 超流体在机械热效应中可自发发生能量从低温区流动到高温区的现象。



超流体的“喷泉效应”

超流体模型

- 1838 年蒂萨 (Tisza) 提出氦 II 的二流体模型， 1941 年苏联科学家列夫·朗道用凝聚态理论成功解释：
- 氦 II 由两部分流体组成： $\rho_0 = \rho_{\text{super}} + \rho_{\text{normal}}$
- 超流体：热运动动量 $p=0$ 的粒子组成，其 $u=0$, $s=0$ ，具有高热导率；
- 正常流体：粒子动量 $p \neq 0$, $u \neq 0$, $s \neq 0$ 。
- 超流体的自发过程并没有与微观粒子的无规热运动相联系，所以不违背第二定律。

课后兴趣阅读——超流体的应用

- 超临界二氧化碳在萃取中的应用
- 超临界二氧化碳在印染中的应用
- 超临界二氧化碳在硅片清洗中的应用
- ...

作业题

- 习题： 4---1, 4 , 8, 10