

热学

§ 1 热学基础知识与温度

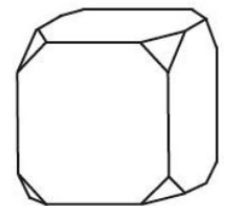
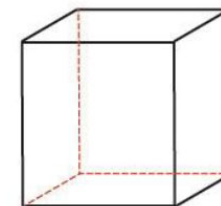
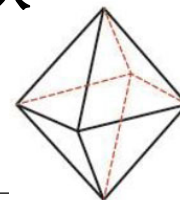
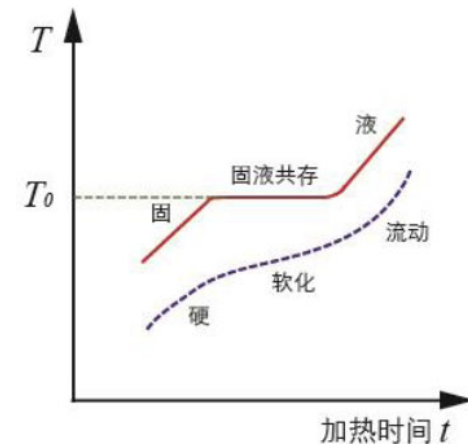
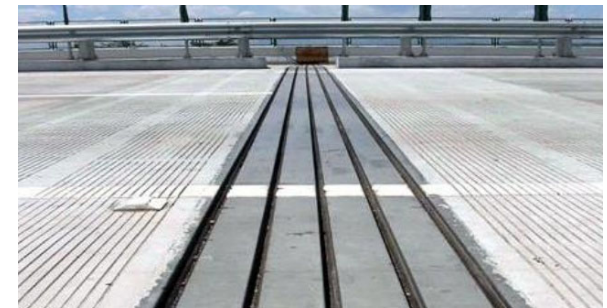
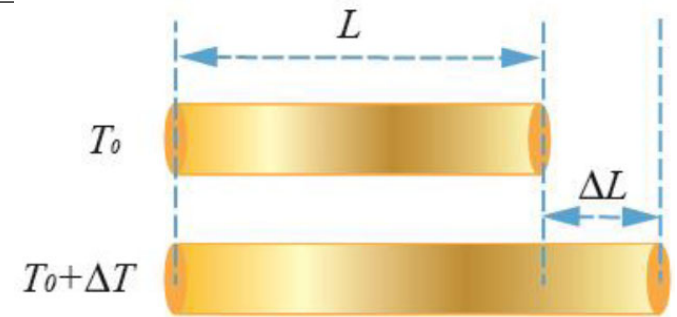
2024/5/20

§ 1.1 热学基础知识

§ 1.1.1 热现象及其宏观理论

热现象：

- 冷、热
- 相变（固态、液态、气态等）
- 热胀冷缩
- 超导态、铁磁/顺磁等
- 热辐射
-
- 一切与宏观物体冷热状态相关联的自然现象



热现象的普遍规律：

- 热传递规律
- 做功与热传递
- 不可逆的热过程
- 绝对零度

热力学三定律--宏观理论

通过数学手段进行严密的演绎和推论，得到描述热现象的各种宏观物理量之间的关系和热现象过程进行的方向与限度，从而建立起一套处理热现象的宏观理论。专门阐述这一理论的学科称为**热力学**。

§ 1.1.2 热运动与热现象的微观理论

宏观理论存在的问题：

- 缺失所研究的物体特性；
- 不能揭示热现象的本质；
- 无法解释涨落现象

统计热力学—微观理论

从宏观物体是由大量热运动分子所组成的微观角度出发，通过大量分子热运动所遵循的统计规律性，计算描述热现象的各种宏观量所对应的微观量的统计平均，从而达到对各种热现象的解释与研究，这种从微观角度对热现象进行研究的理论称为**统计热力学**。

1. 宏观物体是由大量微观粒子组成的

例：分子质量 $\sim 10^{-27}\text{kg}$

原子质量单位：碳的同位素 $^{12}_6\text{C}$ 原子质量的十二分之一作为度量分子或原子质量的单位。简写为u， $1\text{u}=1.6605655 \times 10^{-27}\text{kg}$ 。

分子量：一个分子的质量 $m=M_r\text{u}$ ，量 M_r 为该分子的分子量。

摩尔：当某种相同分子组成的物质系统中所包含的分子数与质量为 0.012kg 的碳- $^{12}_6\text{C}$ 中的原子数相同时，该物质系统中的物质的量为1摩尔，即 1mol

例：阿伏伽德罗常数

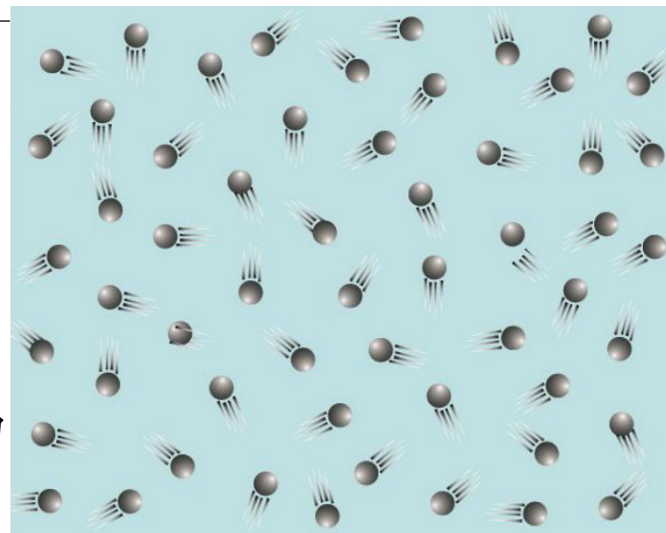
分子量为 M_r 的1mol物质的质量为

$$\mu = \frac{0.012}{12u} \cdot M_r u = M_r \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1mol物质所包含的分子数目

$$N_A = \frac{\mu}{m} = \frac{M_r \times 10^{-3}}{M_r u} = 6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

阿伏伽德罗常数是联系微观世界和宏观世界的桥梁，通过该常数把摩尔质量、摩尔体积跟分子质量、分子大小等微观物理量联系起来。



例：宏观物体单位体积内的分子数n

$$n = \left(\frac{\rho}{\mu} \right) N_A = \frac{\rho}{M_r \times 10^{-3}} N_A \quad \text{即分子数密度}$$

气体： $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

固、液体： $n \sim 10^{22 \sim 23} \text{ cm}^{-3}$

46亿年：一秒数一个，1.45066E+17

宏观物体是由大量微观粒子组成的

2. 分子的热运动及其实实验事实

分子间有间隙—物体的可压缩性

例： 压缩气体：液氮、液氢

铁的密度：地表 $\sim 7.9 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

地心 $\sim 13 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

大量实验证明：一切物体的分子都在做永不停息的无规则运动，称为热运动

(a) 扩散现象

① NO_2 和 N_2

②墨水滴入水中，扩散成均匀溶液；墨水在纸张上的扩散

③钢件渗碳

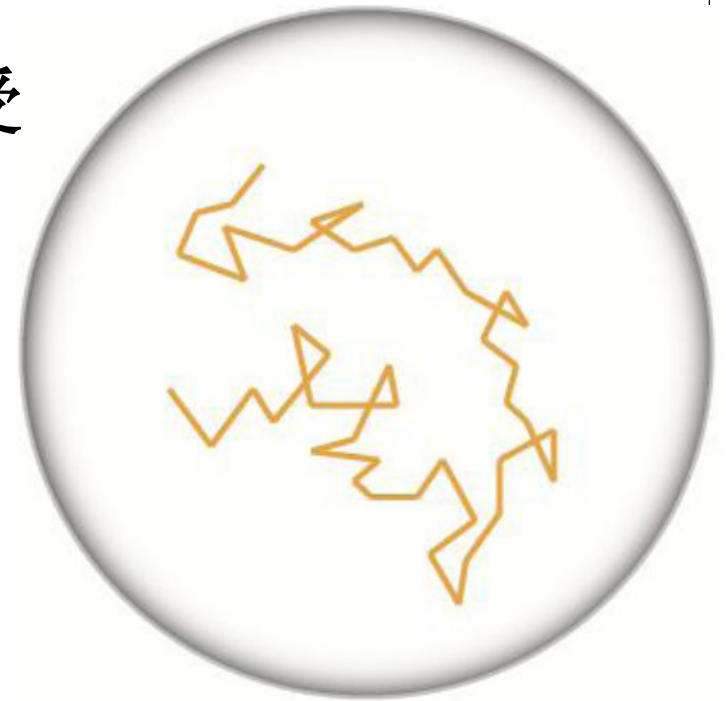
不同宏观物接触后，组成宏观物体的大量分子或原子在不停地运动和相互碰撞而产生扩散现象；随着温度的升高，扩散效果更强，即分子的热运动越剧烈。

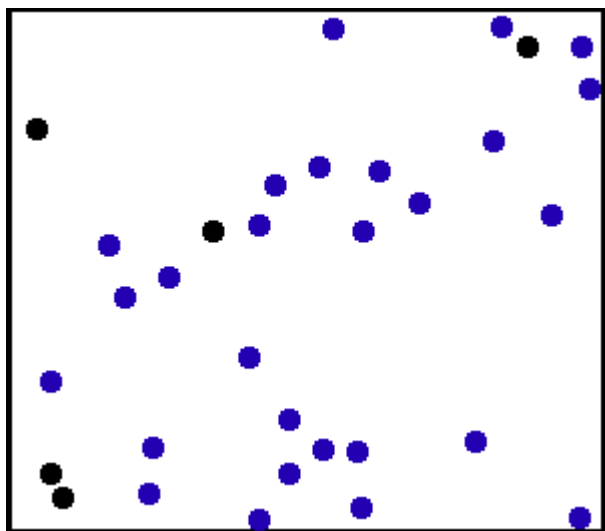
(b) 布朗运动

1827年英国植物学家布朗发现

1877年，德尔菲提出这些颗粒受到周围液体分子碰撞的不平衡而引起的。

1905年，物理学家爱因斯坦运用统计理论的观点，对布朗粒子受到运动分子的随机碰撞进行了计算，建立起布朗运动的理论



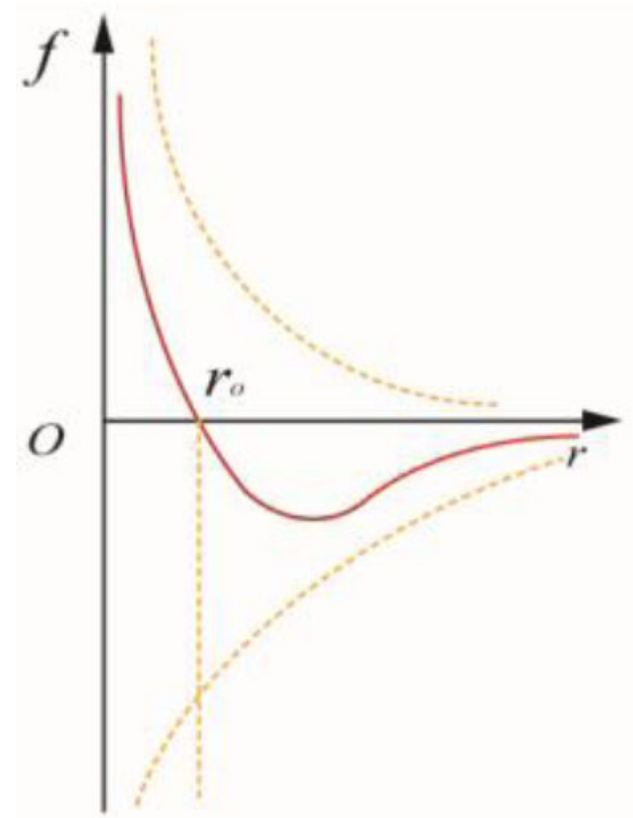


大量实验事实证明：组成宏观物体的大量分子是在永不停息地无规则运动着，这种分子运动与温度相关。温度越高，分子运动越剧烈。这种与物体冷热相关的大量分子的无规则运动，称为“**热运动**”。
一切热现象都是大量分子热运动的宏观表现。

3. 分子间的相互作用力

分子间作用力与分子间距离有关。当分子接近一定距离之后出现吸引力，并随 r 减小，吸引力逐渐增强。但它们之间距离太小时，还会出现斥力。

r_0 —分子间的平衡距离，亦为分子的斥力作用半径。



分子之间的相互作用力

简化的模型

假设分子间的相互作用力具有球对称性，有半经验公式

$$f = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t}, (s > t)$$

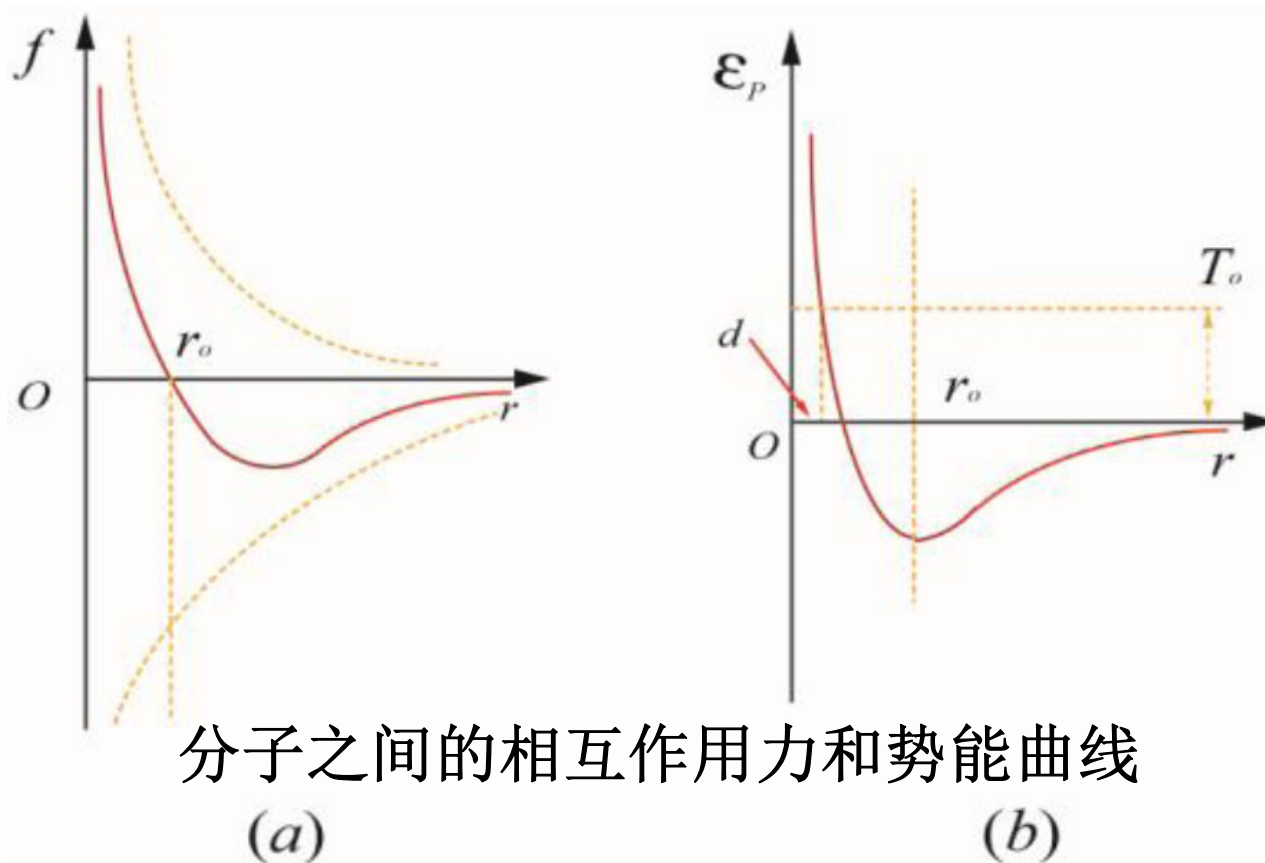
斥力 引力

通常s 的数值介于9到15之间，t 在4到7之间。

$$r_0 = \left(\frac{\mu}{\lambda} \right)^{\frac{1}{t-s}}$$

$$\varepsilon_p = -\int_{\infty}^r F dr = \frac{\lambda'}{r^{s-1}} - \frac{\mu'}{r^{t-1}}$$

斥力势能 引力势能



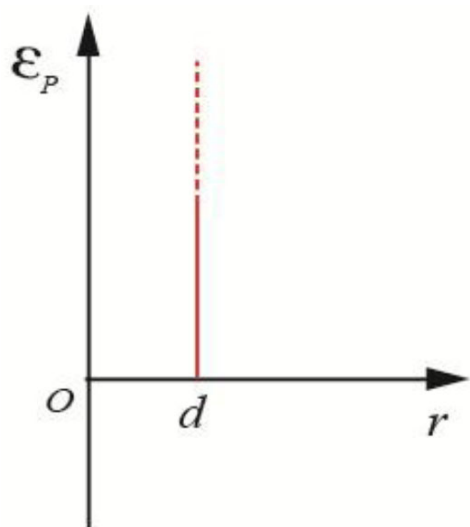
气体分子能够靠近的最
近距离 d_0 为
分子的有效
直径。

简化模型

- 体积趋于零的刚球模型—稀薄气体

当 $r \rightarrow 0, \varepsilon_p \rightarrow \infty$, 而当 $r > 0, \varepsilon_p = 0$, 不考虑分子间相互作用。

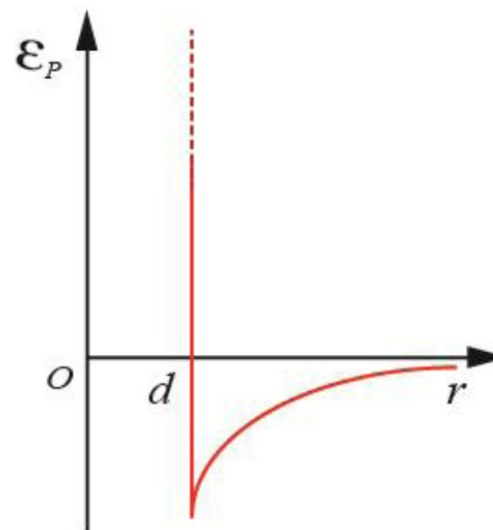
- 钢球模型



$$r < d, \varepsilon_p \rightarrow \infty$$

$$r > d, \varepsilon_p = 0$$

- 苏则朗模型



$$r < d, \varepsilon_p \rightarrow \infty$$

$$r > d, \varepsilon_p = -\frac{\mu}{r^{t-1}}$$

决定物质热现象、热性质的根本原因是分子
间相互作用力和分子的热运动

气体：分子热运动为主导因素

固液：分子间相互作用力为主导因素

4. 热运动的混乱无序性

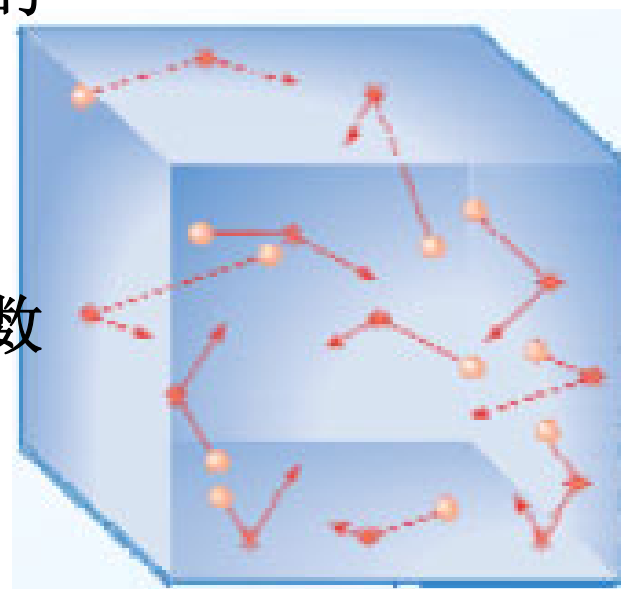
由气体压强 P 和气体摩尔质量 μ 推导宏观物体的一些物理量：分子热运动的平均速率 \bar{v} 、单位时间内碰撞单位器壁面积的分子数 Γ 、单个分子在单位时间内与其它分子的平均碰撞次数 Z 。

气体压强是由气体分子碰撞器壁产生的

单位体积内平均有 $\frac{1}{6}n$ 个分子沿 y 轴正向运动

单位时间内碰撞单位器壁面积的分子数

$$\Gamma = \frac{1}{6}n\bar{v}$$



单个分子同器壁的一次碰撞平均给器壁的冲量为

$$2m\bar{v}$$

故气体压强为

$$p \approx \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot 2m\bar{v} = \frac{1}{3} nm\bar{v}^2$$

即分子热运动的平均速率为

$$\bar{v} \approx \left(\frac{3p}{nm} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3p}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3V_0 p}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$V_0 = 22.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

标准条件（温度0°C，压强1atm）
下，任何气体的摩尔体积相等

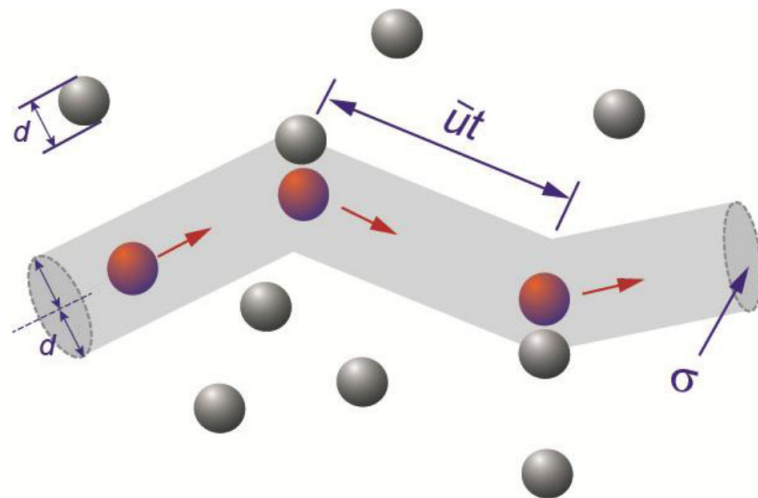
单位时间内碰撞单位器壁面积的分子数

$$\Gamma \approx \frac{1}{6} n \bar{v} \approx \frac{1}{6} N_A \left(\frac{3p}{\mu V_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

单个分子在单位时间内与其它分子的平均碰撞次数 Z

碰撞频率（假设一个气体分子以平均速率运动，其他与之碰撞的气体分子不动）

$$Z = \frac{n \sigma \bar{v} \Delta t}{\Delta t} = n \bar{v} \pi d^2$$



考虑所有气体分子都在热运

平均相对速率 $\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$

碰撞频率 $Z = \sqrt{2} n \bar{v} \sigma = \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v} \approx \sqrt{2} \pi d^2 N_A \left(\frac{3p}{\mu V_0} \right)^{\frac{1}{2}}$

平均自由程 $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$

例：标准条件下的 1cm^3 氮气，有效直径 d 约 $4\times 10^{-10}\text{m}$
已知 $\mu = 28\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $V_0 = 22.41\times 10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

得： 气体数目 2.5×10^{19}

热运动平均速率 $\bar{v} \approx \left(\frac{3V_0 p}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 5\times 10^2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

碰壁数 $\Gamma \approx \frac{1}{6} n \bar{v} \approx 2.2\times 10^{27}\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

碰撞频率 $Z = \sqrt{2}\pi d^2 n \bar{v} \approx 9.4\times 10^9\text{s}^{-1}$

整个气体系统内大量分子热运动
的微观状态是**混乱无序**的

一个不受外界影响的宏观物体系统（称为孤立系统），其内部大量分子不停的热运动，总是通过频繁的碰撞，交换能量，使得气体分子的运动的大小方向分布都趋于完全无序的均匀分布状态，即趋向于最无序最混乱的状态。**混乱和无序是大量分子热运动的基本特征。**

$$Z = \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v} \quad \bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2}$$

思考题：

1. 容器中贮有一定量的气体，保持容积不变，使气体的温度升高，则分子的碰撞频率和平均自由程各怎样变化？

碰撞频率变大

平均自由程不变

2. 一定量理想气体定压膨胀时，分子的平均自由程和碰撞频率怎样变化？

平均自由程变大

碰撞频率减小

3. 当气体分子为非刚性分子时，气体的密度恒定时，平均自由程是否与温度有关？

气体密度不变时平均自由程随温度升高而增加

例题 试估计下列两种情况下空气分子的平均自由程：(1) 273 K、 1.013×10^5 Pa

(2) 273 K、 1.333×10^{-3} Pa

(空气分子有效直径： $d = 3.10 \times 10^{-10}$ m)

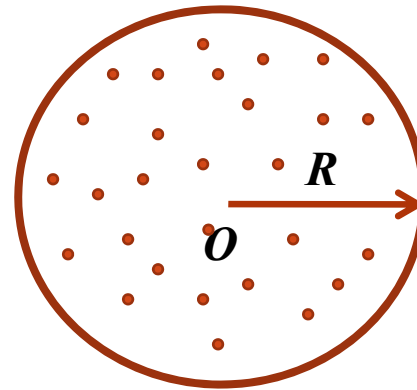
解

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

$$\bar{\lambda}_1 = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273}{\sqrt{2}\pi \times (3.10 \times 10^{-10})^2 \times 1.013 \times 10^5} \text{ m} = 8.71 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\bar{\lambda}_2 = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273}{\sqrt{2}\pi \times (3.10 \times 10^{-10})^2 \times 1.333 \times 10^{-3}} \text{ m} = 6.62 \text{ m}$$

例题 如图所示，一半径为 R 的球形容器内盛有 N 个同类性质的理想气体分子，每个分子都可看成弹性小球，重力影响不计，求气体作用于器壁的压强（用分子数密度和方均根速率表示）。



解： 1s内，分子与器壁相碰 $\frac{v_i}{2R \cos \theta_i}$ 次
 分子在每次碰撞中，作用于器壁的冲量为

$$I_i = 2m v_i \cos \theta_i$$

所以1个分子在1s内对器壁的总冲量为

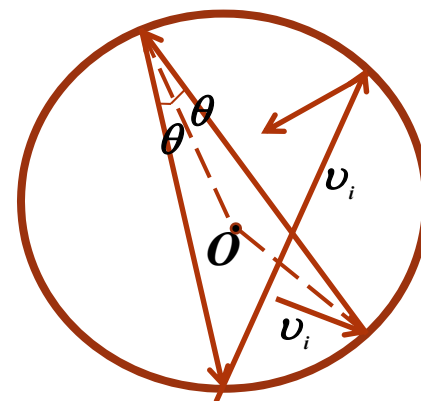
$$\frac{v_i}{2R \cos \theta_i} 2m v_i \cos \theta_i = \frac{m v_i^2}{R}$$

1s内N个分子对球形内壁的总冲量为

$$\sum_{i=1}^N \frac{m v_i^2}{R}$$

所以，得

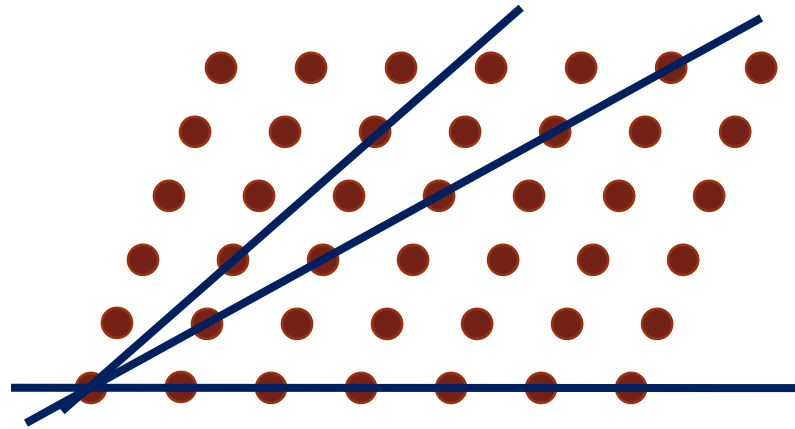
$$p = \sum_{i=1}^N \frac{m v_i^2}{R} / 4\pi R^2 = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right)$$



固体的微观特征

- 固体分子的作用力与热运动特征

固体中**分子力**占主导地位。分子在相互作用力的影响下被束缚在各自的平衡位置附近作微小的振动，称为**热振动**。



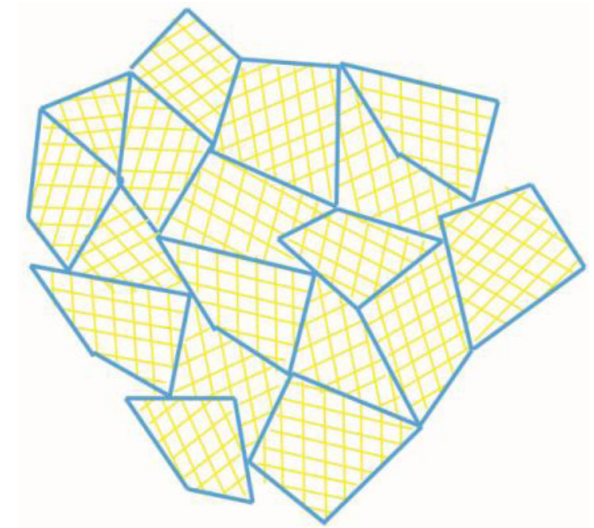
热运动**混乱无序**

液体的微观特征

- 液体的短程有序结构

液体分子主要是在平衡位置附近做微小振动（短暂时间）

在宏观上显示出各向同性的性质



液体分子的热运动特征

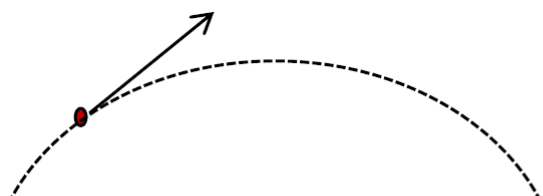
平衡位置变化：液体分子不会长时间在一个固定平衡位置上振动，仅仅能在一个平衡位置保持一个短暂的时间。

流动性和具有确定的体积

5. 统计规律性与热现象微观理论

确定性现象：力学、电磁学

随机现象：热学



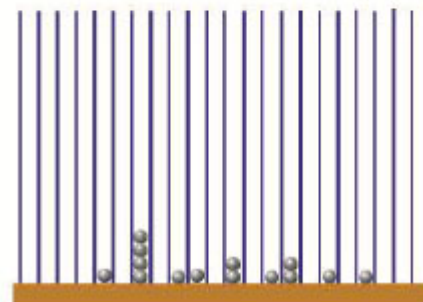
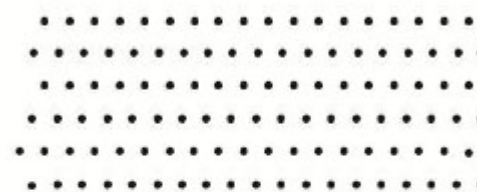
斜抛运动

确定

牛顿力学可以预测运动

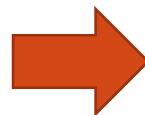


伽耳顿板实验



随机

统计规律



热力学—大数粒子

概率

- 概率及其基本性质

- 概率 $f_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$

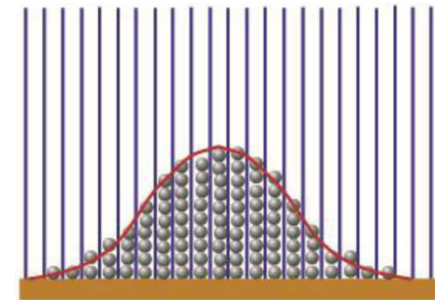
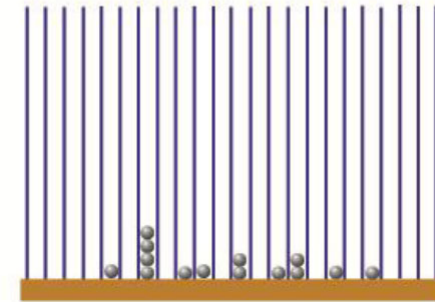
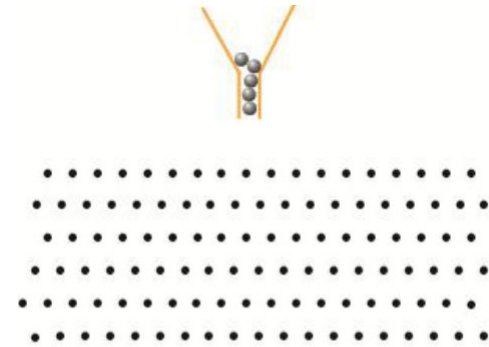
- 概率的归一化

$$\sum_i f_i = \sum_i \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_i \frac{N_i}{N} = 1$$

- 统计平均值

$$\bar{p} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i N_i p_i = \sum_i f_i p_i$$

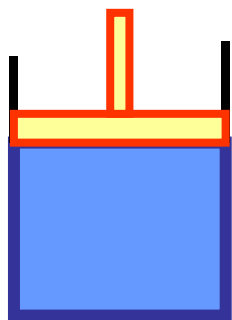
随机现象中的各个随机事件在为数不多的重复试验观测中出现的情况时混乱无规的，但每个随机事件出现的概率是确定的--统计规律性。热运动服从统计规律性



§ 1.2 热力学系统、状态与过程

§ 1.2.1 热力学系统

- **热力学系统**：在热力学中把有大量分子组成的宏观物体(气体、液体、固体)称为热力学系统，简称系统。
- 热力学系统以外的对系统有影响的物体或环境称为**外界**。



例：若汽缸内气体为系统，
其它（如：活塞、缸壁）为外界。

- **分类** **根据与外界的相互作用**

- **孤立系统**: 与外界不发生任何能量和物质交换的热力学系统. (刚性壁+绝热壁)
- **封闭系统**: 与外界只有能量交换而没有物质交换的系统.
- **开放系统**: 与外界既有能量交换又有物质交换的系统.

思考：系统与外界是绝对的吗？



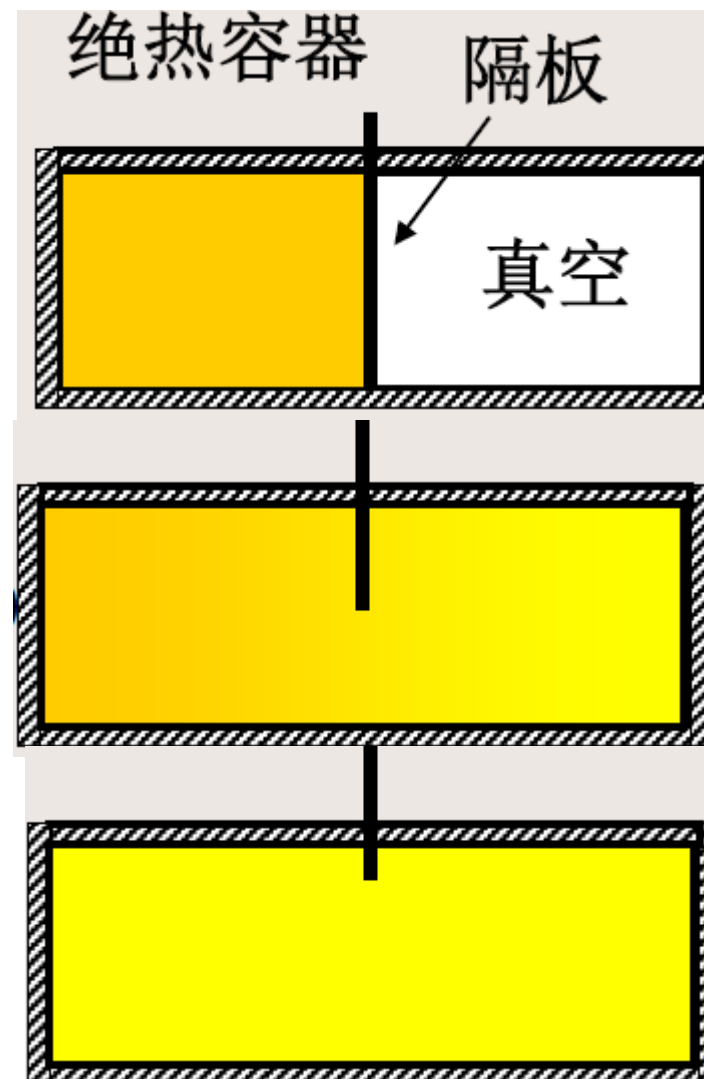
§ 1.2.2 系统状态与状态参量

平衡状态：

热力学—在**没有外界影响**的情况下，系统的**宏观性质不随时间变化**且具有确定值的系统状态。

没有外界影响—无物质交换，
无力的做功，无能量的传递。

平衡态也是理想化的模型



判别系统是否处于平衡态

➤ 外界条件不变的情况下是否同时满足以下平衡条件：

(1) **力学平衡条件**：系统内部各部分之间、系统与外界之间达到力学平衡。

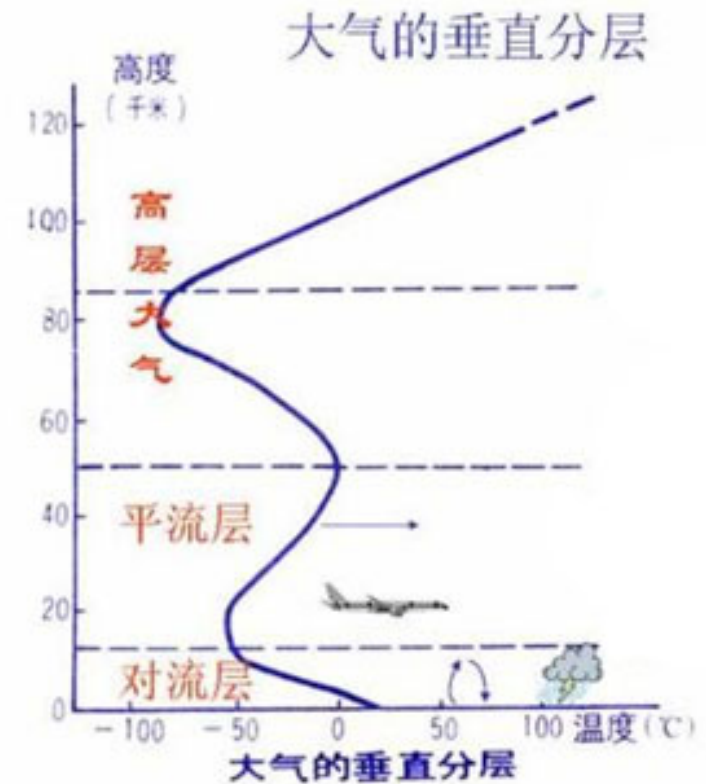
(2) **热平衡条件**：系统内部的温度处处相等

(3) **相平衡条件**：系统内各相物质稳定不变。

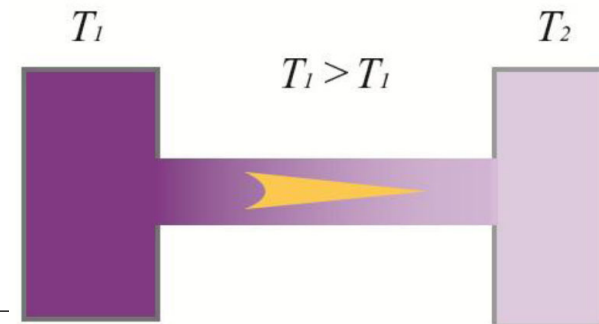
(4) **化学平衡条件**：化学反应能同时进行逆反应。

平衡态特点:

- 动态平衡
- 不限于孤立体系
- 可以不均一



- **稳态**: 一种内部存在稳定的能量和粒子流动的非平衡态。



例：太阳中心温度 10^7K ，太阳表面温度 6000K ，太阳内部不断发生热核反应，所产生的热量以恒定不变热产生率从太阳表面向周围散发。试问太阳是否处于平衡态？

例：作匀加速直线运动的车厢中放一匣子，匣子中的气体是否处于平衡态？从地面上看，匣子中的气体分子不是形成粒子流了吗？

性质—物理量

- 力学参量：压力、压强
- 几何参量：体积、长度、密度
- 化学参量：组分摩尔数
- 电磁参量：电场、磁场强度
- 热学参量：温度—表征系统冷热程度的宏观物理属性

广延量：它与系统的总质量成正比，例如摩尔数、体积等；

强度量：物质的内在性质，与总质量无关，如压强、密度、温度等。

态函数

例：p-V系统，状态参数为压强p和体积v，表征系统其它宏观性质的物理量S是态函数，并且

$$S=S(p, V),$$

即量S是描述系统状态的参量p、V的函数。

状态 (p, V) 发生微小变化到 (p+dp, V+dV), 则

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV$$

系统从状态 (p_i, V_i) 发生微小变化到 (p_f, V_f), 则态函数S的变化量为

$$\Delta S = \int_i^f dS = S(p_f, V_f) - S(p_i, V_i)$$

是状态量
非过程量

$$\oint dS = 0$$

§ 1.2.3 准静态过程

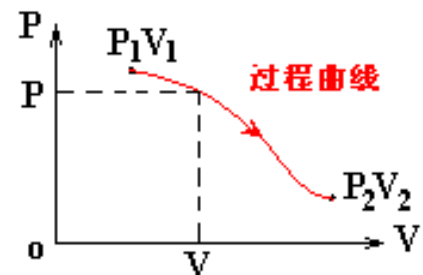
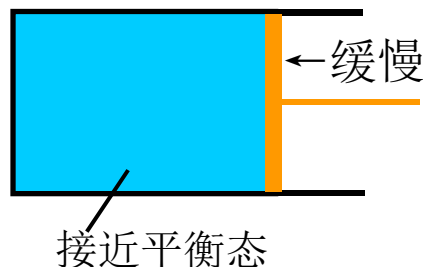
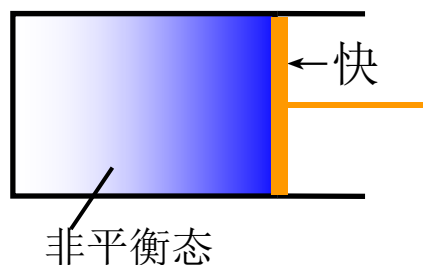
热力学系统从一个状态变化到另一个状态，
称**热力学过程**。



如何研究热力学过程？

为了在**理论上**能利用系统处于平衡态时的性质，
引入理论模型—**准静态过程**。

准静态过程



准静态过程是实际过程的理想化模型

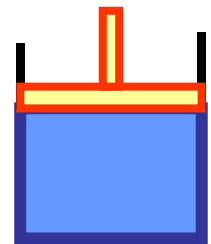
(无限缓慢)有理论意义，也有实际意义

只有过程进行得无限缓慢，每个中间态才可看作是平衡态。所以，实际过程仅当进行得无限缓慢时才可看作是准静态过程。

- 怎样算“无限缓慢”——准静态过程的条件
弛豫时间 τ ：由非平衡态到平衡态所需的时间。
准静态过程的条件： $T_{\text{过程}} \gg \tau$

例：实际气缸的压缩过程可看作是准静态过程。

气缸内处于平衡态的气体受到压缩后再达到平衡态所需的时间，即弛豫时间，大约是 10^{-3} 秒或更小，实际内燃机气缸内经历一次压缩的时间大约是 10^{-2} 秒。理论上作初步研究时，也把它当成准静态过程处理。

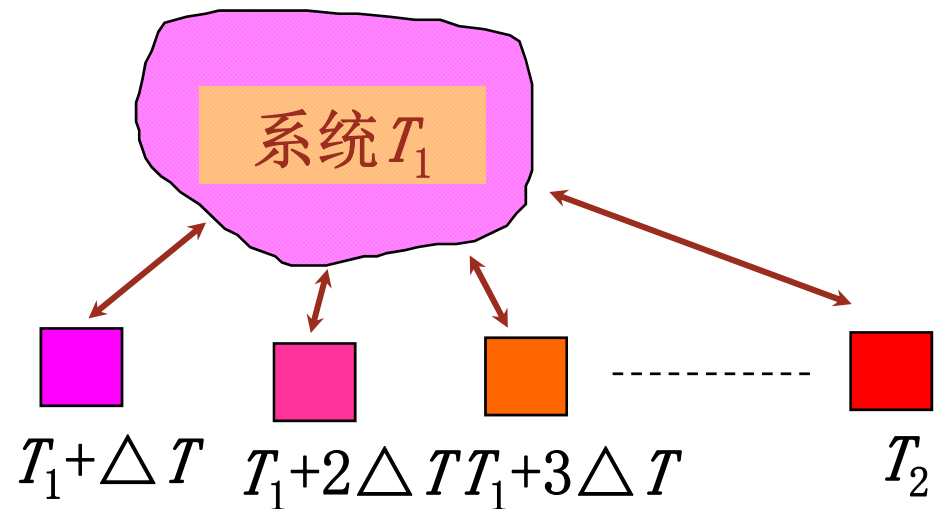


准静态过程是由无数个平衡态组成的过程

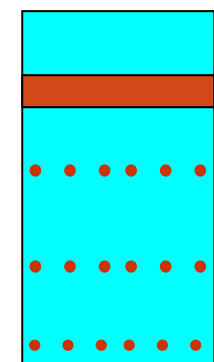
例：系统（初始温度 T_1 ）从外界吸热，最终系统温度达到 T_2 。

ΔT 为小量

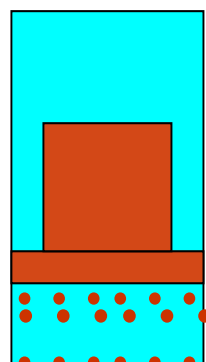
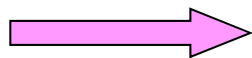
从 T_1 到 T_2 是准静态过程



例

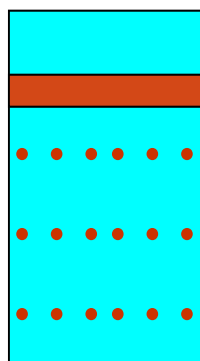


$$P_0 V_0 T_0$$

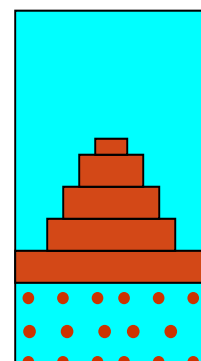
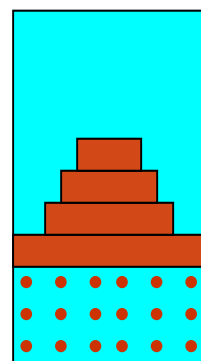
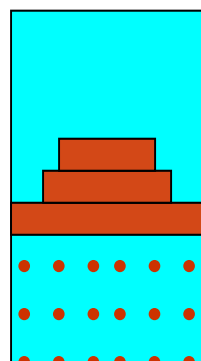
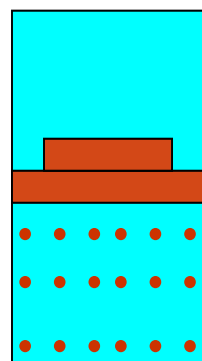


$$PVT$$

非静态过程



$$P_0 V_0 T_0$$



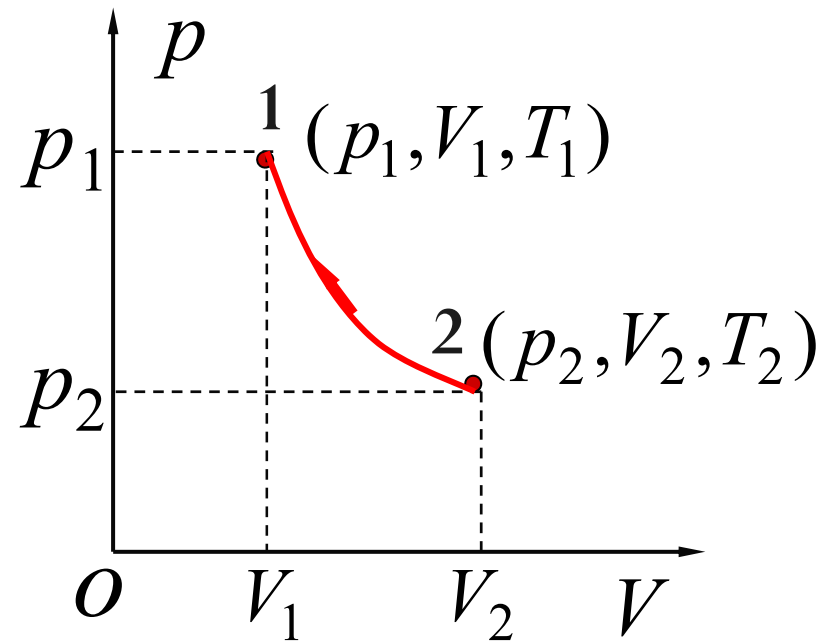
$$PVT$$



准静态过程

准静态过程可以用状态图上的一条曲线（过程曲线）来表示

状态图（如P-V图）上的
每一点代表一个平衡态；
每一条线代表一个准静态过程。



§ 1.3 热力学第零定律与温度

温度是热力学特有的物理量

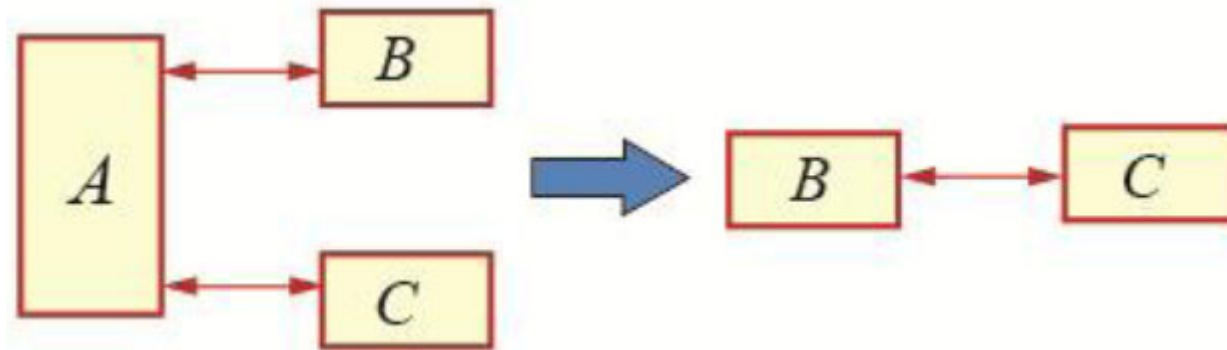
§ 1.3.1 热力学第零定律

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**。



§ 1.3.2 温度

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

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

同理，B、C处于热平衡，有

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

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

同时根据热力学第零定律，A、B也处于热平衡，有

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

要求 (*) 式中 x_C 可以消去

即 (*) 可以简化为

$$\psi_A(x_A, y_A) = \psi_B(x_B, y_B)$$

因为A、B、C互为热平衡，同理，可得

$$\psi_A(x_A, y_A) = \psi_B(x_B, y_B) = \psi_C(x_C, y_C)$$

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。

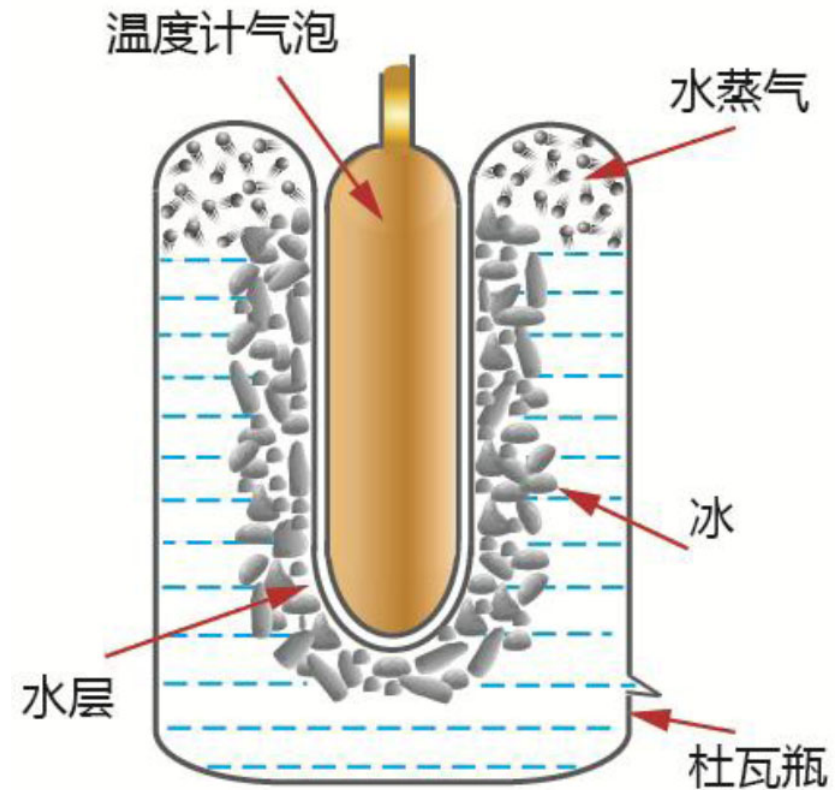
§ 1.3.3 温标

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：

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

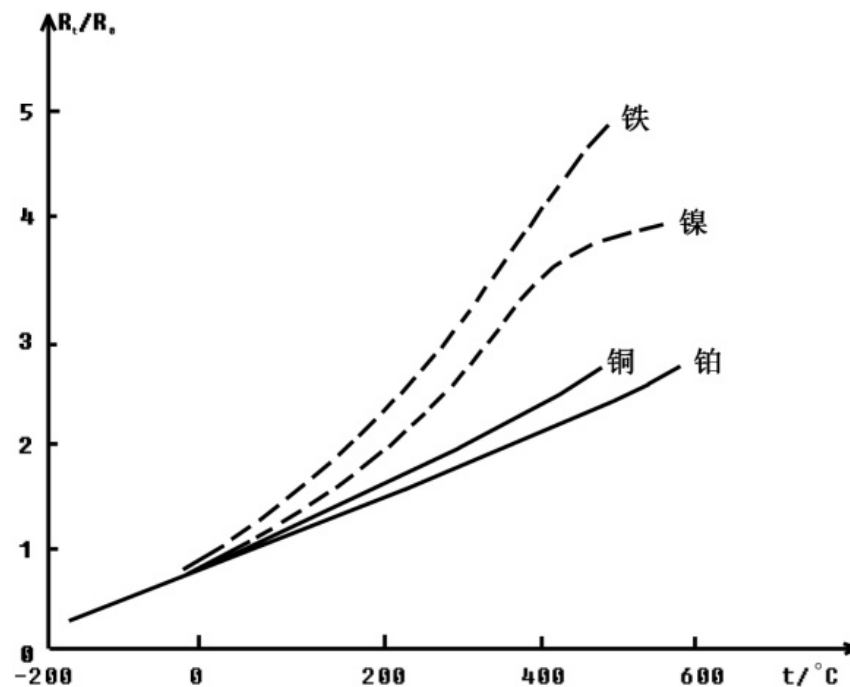


水的三相点的实验装置图

- 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？

§ 1.3.3 理想气体温标

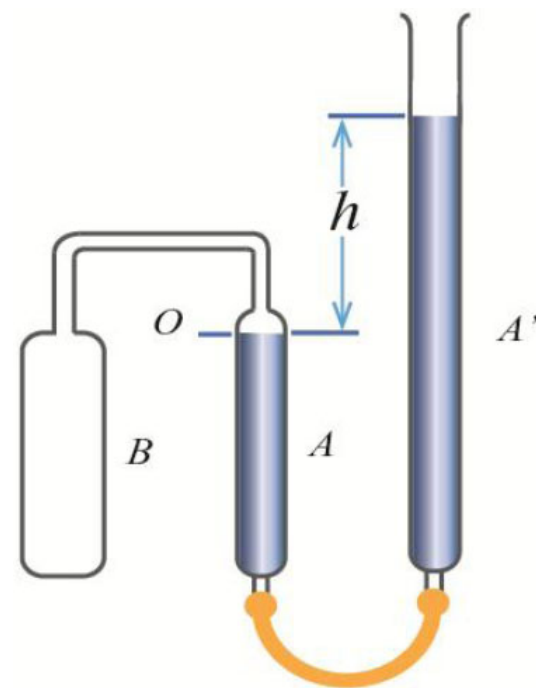
定容气体温度计

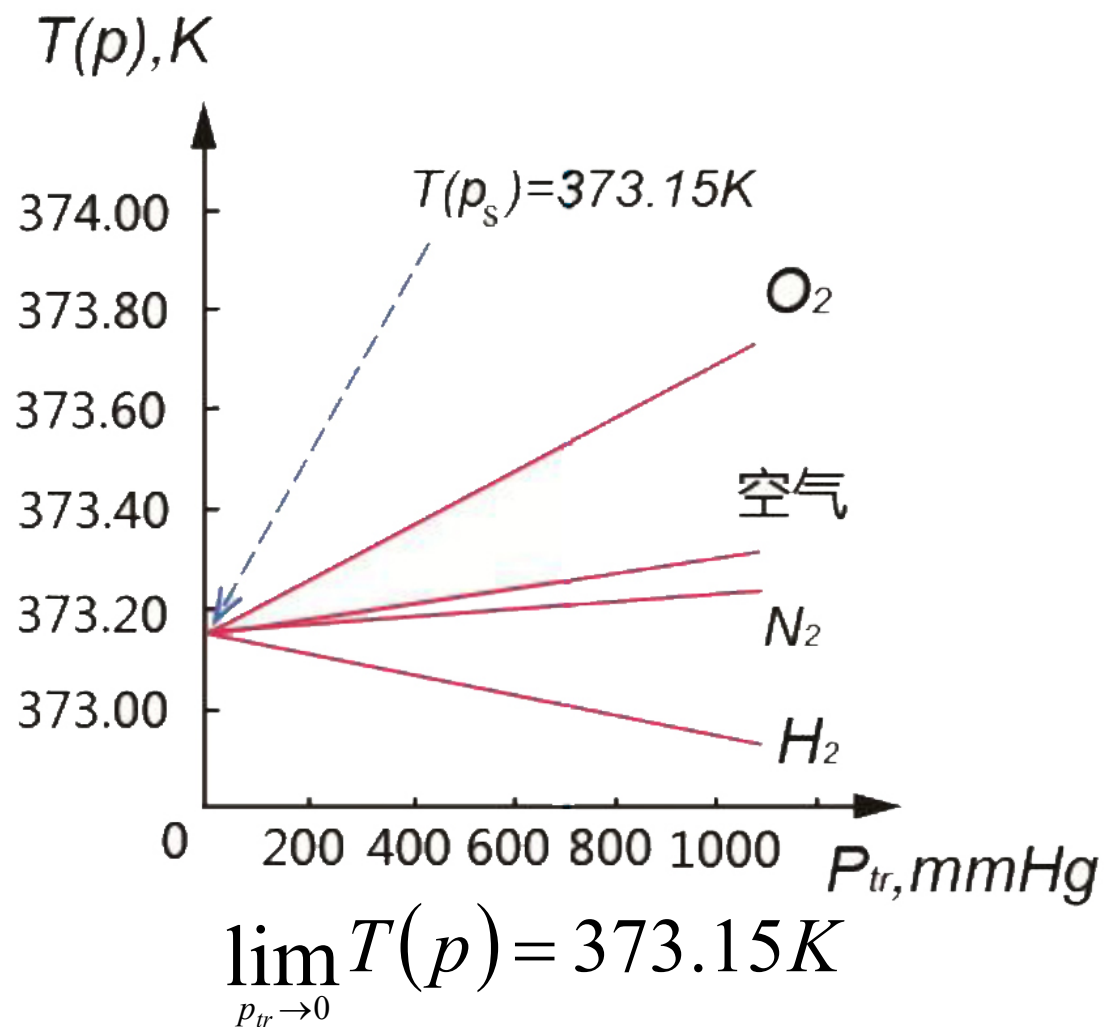
定容气体温度计

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

定压气体温度计

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





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 以气体为测温物质，利用理想气体状态方程中体积（压强）不变时压强（体积）与温度成正比关系所确定的温标称为理想气体温标

$$T = \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} T(p) = \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} T(V)$$

局限性：依赖于气体的共性，不适合极低或极高的温度。

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300K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_{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

$$p = \frac{T(p)p_{\text{tr}}}{273.16 \text{ K}} = \frac{300 \text{ K} \times 6.7 \times 10^3 \text{ Pa}}{273.16 \text{ K}} = 7.358 \times 10^4 \text{ Pa}$$

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

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

§ 1.3.4 热力学温标及其他温标

- 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（瑞典天文学家）

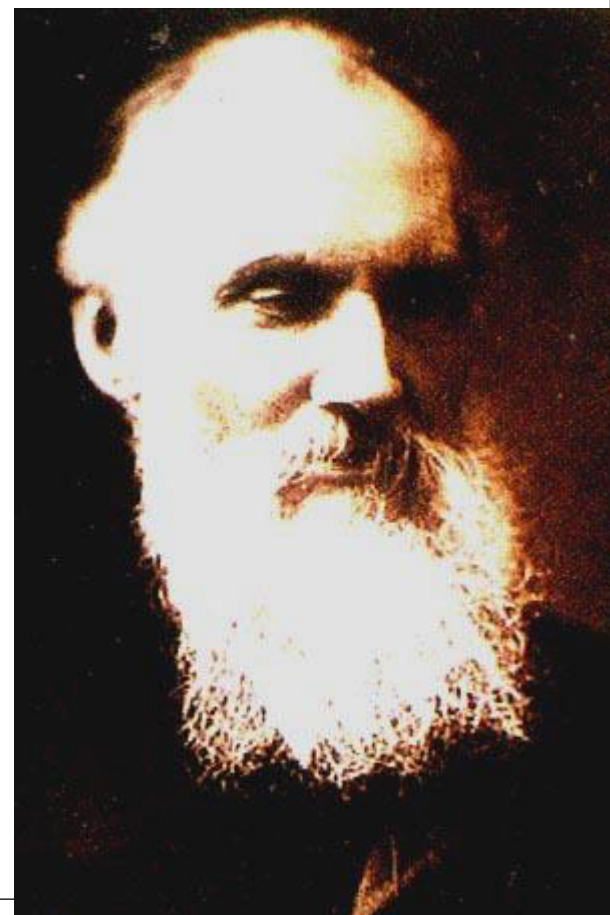
时间：1848年

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



- 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。

热力学温度T

1K为水的三相点温度的1/273.16

物质状态	T_{90} (K)	t_{90} (°C)
氮，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， 3.3×10^4 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
氙的三相点	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℃，

标准大气压下，水的沸点：100℃

分度：等分

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

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



摄尔修斯

- 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

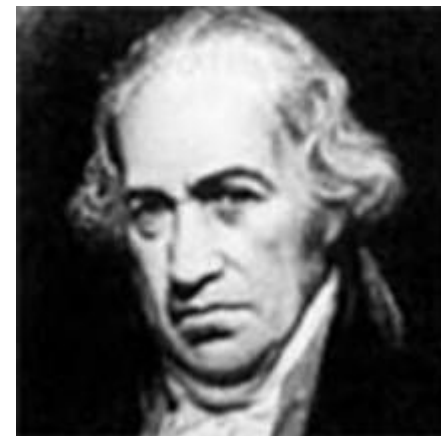
固定标准点：无盐的冰水混合物：32°F

一大气压下水的沸点：212°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



华伦海特

例题 道尔顿提出一种温标：规定理想气体体积的相对增量正比于温度的增量，采用在标准大气压时，水的冰点温度为零度，沸水温度为100度。试用摄氏温度 t 来表示道尔顿温标的温度 τ 。

解：设比例系数为 α ，有：
$$\frac{dV}{V} = \alpha d\tau$$

从 $(\tau_0, V_0) \rightarrow (\tau, V)$ 积分得 $\alpha(\tau - \tau_0) = \ln \frac{V}{V_0}$

另由等压条件，有 $\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} = \frac{t + 273.15}{t_0 + 273.15}$

将 $\tau_0 = t_0 = 0$ ， $\tau = t = 100$ 代入，得

$$\alpha = \frac{1}{100} \ln \frac{373.15}{273.15} \quad \text{于是} \quad \tau = \frac{100 \ln \frac{t + 273.15}{273.15}}{\ln \frac{373.15}{273.15}} = 320.6 \ln \frac{t + 273.15}{273.15}$$

§ 1.4 状态方程

用 p , v , T 三个参量中
的任意两个作为状态
参量来描述的系统

P-V系统

$$T = f(p, V)$$

$$F(p, V, T) = 0$$

更一般情况，若描述系统平衡态的状态参量为

$$(x_1, x_2, \cdots, x_n)$$

则系统的状态方程为

$$F(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0$$

§ 1.4.1 理想气体的状态方程

- 气体的实验定律

波义耳定律:

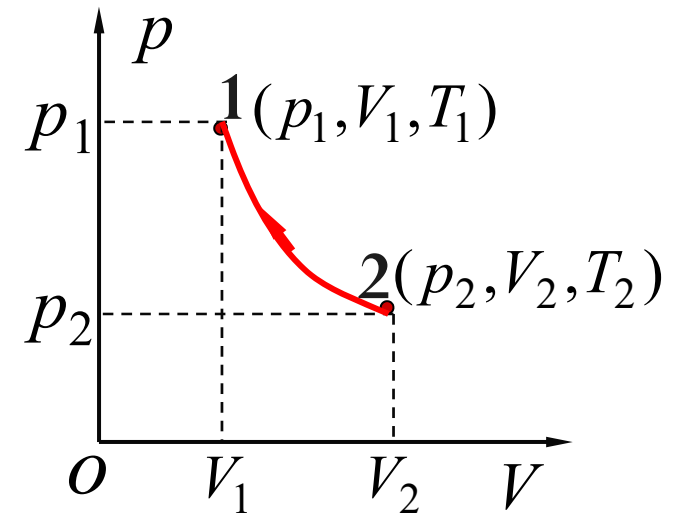
$$pV = C_1$$

盖-吕萨克定律:

$$\frac{V}{T} = C_2$$

查理定律:

$$\frac{p}{T} = C_3$$



- 理想气体的物态方程

$$T_1(p) = 273.16K \cdot \frac{p_1}{p_{tr}}$$

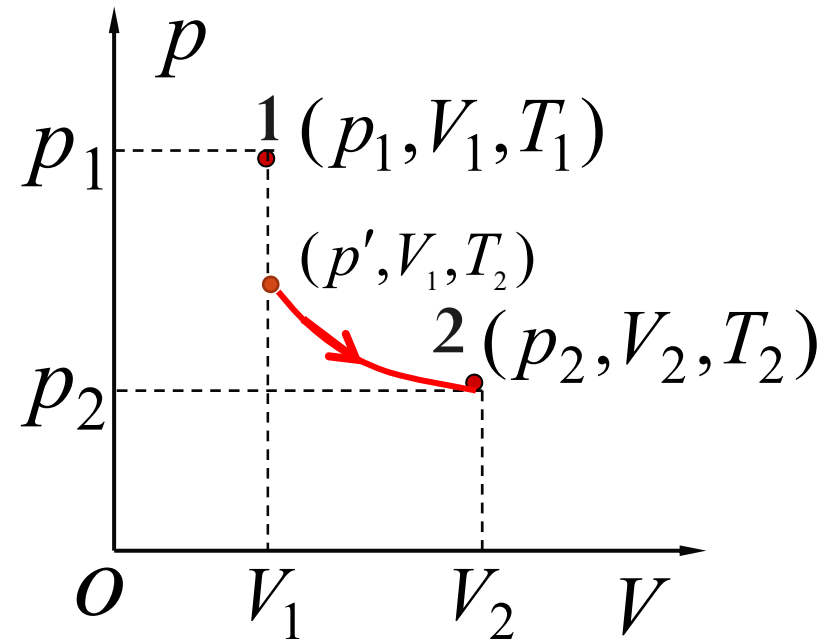
等容

$$T_2(p) = 273.16K \cdot \frac{p'}{p_{tr}}$$

$$\Rightarrow \frac{p'}{p_1} = \frac{T_2(p)}{T_1(p)}$$

等温过程: $(p', V_1, T_2) \Rightarrow (p_2, V_2, T_2)$

$$p'V_1 = p_2V_2 \Rightarrow \frac{p_1V_1}{T_1(p)} = \frac{p_2V_2}{T_2(p)}$$



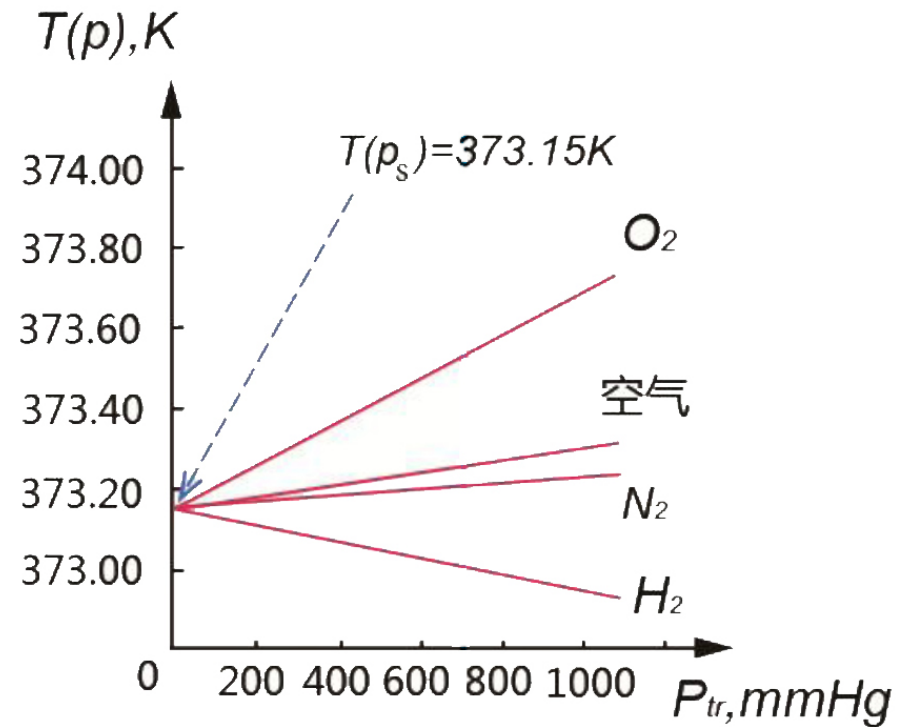
当气体非常稀薄时，根据理想气体温标有

$$T_1(p) \rightarrow T_1, \quad T_2(p) \rightarrow T_2$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1(p)} = \frac{p_2 V_2}{T_2(p)} \Rightarrow$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

理想气体
状态方程



重要意义：只要气体无限稀薄，就严格满足该气体方程。 引入理想气体概念。

- 常用的几个物理量

- 阿伏伽德罗常数: $N_A = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- 原子质量单位u:

$$1u = \frac{0.012}{12N_A} \text{ kg} = 1.660540 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

- 摩尔质量 μ : $\mu = N_A m = m_r \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 普适气体常数 R :

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = 8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$= 1.9872 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = R$$

代入 $V_0 = \nu V_m = \frac{M}{\mu} V_m$

$$\Rightarrow \frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \nu \frac{p_0 V_m}{T_0} = \nu R = \frac{M}{\mu} R$$

即

$$pV = \nu RT = \frac{M}{\mu} RT$$

理想气体
状态方程

M, μ 体现体系特征
 p, V, T 是系统平衡态的状态参数

- 理想气体的状态方程

$$pV = \nu RT = \frac{\nu N_A RT}{N_A} = NkT$$

其中，N为 ν mol气体所包含的总分子数

$$N = \nu N_A$$

K为玻尔兹曼常数

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$p = \frac{N}{V} kT = nkT \quad n = \frac{N}{V} \text{ 为分子数密度}$$

例：一柴油机的汽缸容积为 $0.827 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。压缩前汽缸的空气温度为 320 K ，压强为 $8.4 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，当活塞急速推进时可将空气压缩到原体积的 $1/17$ ，使压强增大到 $4.2 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。求这时空气的温度。

解

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} T_1$$

$$T_2 = \frac{4.2 \times 10^6}{8.4 \times 10^4} \times \frac{1}{17} \times 320 = 941 \text{ K}$$

$T_2 > \text{柴油的燃点 } (220^\circ\text{C})$

若这时将柴油喷入汽缸，柴油将立即燃烧，发生爆炸，推动活塞做功，这就是柴油机点火的原理。

§ 1.4.2 混合理想气体的状态方程

道尔顿分压定律: $p = p_1 + p_2 + \cdots + p_n$

设混合气体由n个成分气体组成 $p_i V = \frac{m_i}{\mu_i} RT$

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i \downarrow$$
$$pV = \left(\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\mu_i} \right) RT$$

第i种气体的分压: 指同温下, 在容器中把其它气体都排走后, 仅留下第i种气体时的压强

$$M = m_1 + m_2 + \cdots + m_n = \sum_{i=1}^n m_i, \nu = \sum_{i=1}^n \nu_i$$

得到混合气体的平均摩尔质量：

$$\bar{\mu} = \frac{M}{\nu} = \frac{M}{\sum_{i=1}^n \nu_i} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\mu_i} \right)}$$



$$pV = \frac{M}{\bar{\mu}} RT$$

混合理想气体
状态方程

[例题] 对于混合气体，通常把某组分气体在相同温度下单独占有混合气体原有体积时的压强，称为该组分气体的分压强；而把某组分气体单独处在与混合气体相同的压强和温度下所应占有的体积，称为该组分气体的分体积。各个分体积占总体积的百分比，称为混合气体中各组分的体积百分比。

已知空气中几种主要组分的体积百分比是：氮78%，氧21%，氩1%，它们的分子量为：氮(N_2) 28.0，氧(O_2) 32.0，氩(Ar) 39.9，试求在标准状态下空气中各组分的分压强和密度以及空气的密度。

[解] 用下标1、2和3分别表示氮、氧和氩。在标准状态下，它们的分体积分别为：

$$V_1=0.78V, \quad V_2=0.21V, \quad V_3=0.01V$$

把这三种气体混合成标准状态下的空气后，它们的状态将分别从

(p, V_1, T) (p, V_2, T) (p, V_3, T) 变到 (p_1, V, T) (p_2, V, T) (p_3, V, T)

由于在气体混合过程中温度 T 保持不变，由物态方程可得：

$$pV_1=p_1V \quad pV_2=p_2V \quad pV_3=p_3V$$

又由于 $p=1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

因此有 $p_1 = pV_1/V = 7.9 \times 10^4 \text{ Pa}$

$$p_2 = pV_2 / V = 2.1 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_3 = pV_3 / V = 1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$$

由物态方程可得，摩尔质量分别为 M_1, M_2 和 M_3 的各组分气体的密度分别为：

$$\rho_1 = \frac{p_1 M_1}{RT} = 0.97 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad \rho_2 = \frac{p_2 M_2}{RT} = 0.30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\rho_3 = \frac{p_3 M_3}{RT} = 0.02 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

所以，空气在标准状态下的密度为

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = 1.29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

例题 中等肺活量的人在标准状况下一次大约吸进1.0g的氧，如果空气温度及各组份含量不随高度变化，飞行员飞到气压为 $5.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 的高空时每次吸进的氧气有多少克？

设在标准状态下飞行员每次吸进的氧气质量为 m_o ，则实际吸进的空气质量为 m_o/x ，则

$$p_0 V = \frac{m_o / x}{\bar{\mu}} RT \quad x \bar{\mu} = \frac{m_o RT_0}{p_0 V}$$

$$\therefore m = \frac{pV}{RT} \cdot \frac{m_o RT_0}{p_0 V} = \frac{p T_0}{p_0 T} m_o$$

$$T_o = T$$

$$\therefore m = \frac{p}{p_0} m_o = \frac{5.0 \times 10^4}{1.01325 \times 10^5} \times 1.0 \text{ g} = 0.493 \text{ g}$$

思考：

- **1 mol理想气体状态方程 $PV_m=RT$ 中 P 和 V 的含义？**

P： 不考虑分子间作用力情况下气体分子对器壁的压强

V： 气体分子自由活动空间的体积

§ 1.4.3 实际气体的状态方程

1. 范德瓦尔斯方程 考虑分子间的引力和斥力作用

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT$$

a,b为范德瓦尔斯常数

$\frac{a}{V^2}$ 分子间的吸引力

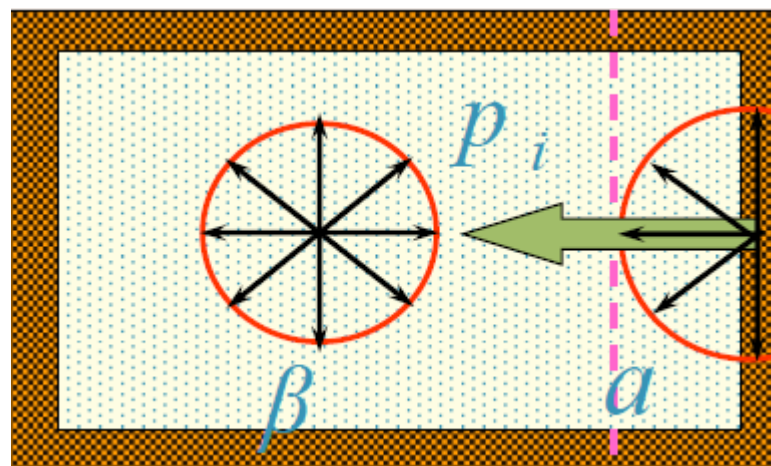
b 分子间的斥力

气体	a (Pa·m ⁶ ·mol ⁻²)	b (10 ⁻⁶ ·m ³ ·mol ⁻¹)
氦	0.00345	23.4
氢	0.0248	26.6
氧	0.138	31.8
氮	0.137	38.5
氩	0.132	30.2

范德瓦尔斯常数

分子固有体积修正：考虑分子本身有大小，分子间自由活动的空间为 $V_m - vb$ ；

分子间作用力修正：考虑器壁附近的分子受力不对称，分子实际上受到一个指向容器内部的内压强 Δp ，故气体压强修正为 $p + \Delta p$ 。



$$\Delta p \sim \frac{v^2 a}{V^2}$$

下表给出了 1 摩尔氮气在 $T = 273\text{K}$ 时的数据：

实 验 值		计 算 值	
p (atm)	V_m (l)	pV_m (atm·l)	$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b)$ (atm·l)
1	22.41	22.41	22.41
100	0.2224	22.24	22.40
500	0.06235	31.17	22.67
700	0.05325	37.27	22.65
900	0.04825	43.40	22.4
1000	0.0464	46.4	22.0

$$pV = RT$$

$$= 22.41\text{atm} \cdot L$$

此表说明范氏气体方程更符合实际。

范德瓦耳斯由于在研究气态和液态方程方面的贡献， 获1910年诺贝尔物理学奖。



范德瓦耳斯
(1837-1923)
荷兰人

2. 昂尼斯方程

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \cdots$$

A, B, C, D, \cdots 维里系数

$$pV = A + \frac{B_v}{V} + \frac{C_v}{V^2} + \frac{D_v}{V^3} + \cdots$$

§ 1.4.4 简单固体和液体的状态方程

- 体膨胀

热胀冷缩现象

平衡态时 $V = V(p, T)$

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

等压体积膨胀系数 $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

等温体积膨胀系数 $\beta \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

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

在一定温度范围内， α 、 β 可看成常数，则固体和液体的状态方程可化为

$$V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \beta(p - p_0)]$$

热膨胀系数为零：

通常是应用在高精度仪器、光学设备、精密机械等领域。

因瓦合金热膨胀系数为零或极小的物理实质：热膨胀引起的晶格延伸和磁性消失引起的晶格收缩达到平衡。

热膨胀系数为负：

水

思考：

- 对于单个分子能否问它的温度是多少？对于100个分子的系统呢
- 为什么实际气体的宏观性质和理想气体有差别？

例题1、在标准状态下，空气、氧和氮的密度分别为

$$\rho = 1.293 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}, \quad \rho_1 = 1.429 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}, \quad \rho_2 = 1.251 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

假设空气中只有氧和氮，试计算空气中氧的分压强及氧的质量比（都视为理想气体）

解：先求氧在空气中的分压强 p_1 。

由理想气体状态方程： $pV = \frac{M}{\mu} RT \Rightarrow p\mu = \frac{M}{V} RT$

道尔顿分压定律： $p = p_1 + p_2$

$$\therefore p\mu = p_1\mu_1 + (p - p_1)\mu_2 \quad (M = M_1 + M_2)$$

又由状态方程可得： $\rho = \frac{p\mu}{RT} \quad \therefore \rho_i = \frac{\mu_i p}{RT}$

代入上式整理后可得： $p_1 = \frac{\mu - \mu_2}{\mu_1 - \mu_2} p = \frac{\rho - \rho_2}{\rho_1 - \rho_2} p = 23.9(\text{kPa})$

同样氧的质量比为： $\frac{M_1}{M} = \frac{p_1\mu_1}{p\mu} = \frac{p_1\rho_1}{p\rho} = 0.261$

某抽气机的抽气速率为 u ，现用它将容积为 V 的密封容器排气。问需工作多少时间才能把容器中的气压自 p_1 降至 p_2 ？

解： t 时刻，容器中气体压强为 p ，

$t+dt$ 时刻，容器中气体压强为 $p+dp$ ，

$t+dt$ 时间内排出的气体体积为 $u dt$ ，压强为 $p+dp$

将容器内的和 dt 内抽出的气体看作一个系统，按等温过程处理。

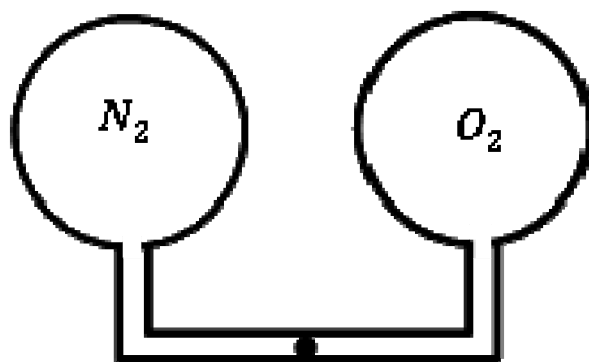
根据玻意尔定律有：
$$pV = (p + dp)(V + u dt)$$

展开略去高阶小量，即得

$$\frac{dp}{p} = -\frac{u}{V} dt$$

两边积分：
$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = -\frac{u}{V} \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad t = \frac{V}{u} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

例 两个容器的容积相等，分别装有相同质量的氮气（左）和氧气（右），用一内壁光滑的水平玻璃管相通，玻璃管正中间有一小滴水银，如图。试问：1）如果两容器内气体的温度相同， $T_1 = T_2 = 0^\circ\text{C}$ ，水银滴能否保持平衡？如不能保持平衡，水银滴会往右还是左移动？2）如果将氧气的温度保持为 30°C ，氮气的温度为 0°C ，则水银滴将如何移动？3）要使水银滴不移动，并维持两边的温差为 30°C ，则氮气的温度应为多少？



解：由理想气体状态方程 $pV = \nu RT$ 可得

$$p = \frac{mRT}{V\mu}$$

其中，气体质量 m 和体积 V 相同，气体常数 R 定值，气体 p 取决于温度和分子量之比 $\frac{T}{\mu}$ 。

下面讨论中 $N_2: (p_1, T_1); O_2: (p_2, T_2)$ 。

1) $T_1 = T_2 = 0^\circ\text{C}$ 的情况下：

$$p_1:p_2 = \mu_2:\mu_1 = 32:28 > 1$$

所以左侧氮气压强大，水滴不能保持平衡，往右侧移动；

2) $T_1 = 0^\circ\text{C} = 273\text{K}$, $T_2 = 30^\circ\text{C} = 303\text{K}$ 的情况下:

$$p_1:p_2 = T_1\mu_2:T_2\mu_1 = 273 \times 32:303 \times 28 \\ = 2284:2121 > 1$$

所以左侧氮气压强大, 水滴不能保持平衡, 往右侧移动;

3) $T_2 = T_1 + 30\text{K}$ 的情况下, 由

$$p_1:p_2 = 1 = T_1\mu_2:T_2\mu_1 = 32T_1:28(T_1 + 30)$$

可得

$$T_1 = 210\text{K}$$

例题 在 0°C 和 1 个 P_n 下, 测得一铜块的等压体胀系数和等温压缩系数分别为 $\alpha = 4.85 \times 10^{-5} K^{-1}$ 和 $\beta = 7.8 \times 10^{-7} p_n^{-1}$. α 、 β 可看成常数。今使铜块加热至 10°C 。问:

(a) 压强要增加多少 P_n 才能使铜块的体积维持不变?

(b) 若压强增加 $100P_n$, 铜块的体积改变多少?

解: (a) 状态方程
$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \beta dp \Rightarrow dp = \frac{\beta}{\alpha} dT$$

$$\Rightarrow \Delta p = \frac{4.85 \times 10^{-5}}{7.8 \times 10^{-7}} \times 10 = 622 p_n$$

(a) 状态方程
$$\frac{\Delta V}{V} \approx \alpha dT - \beta dp$$

$$= 4.85 \times 10^{-5} \times 10 - 7.8 \times 10^{-7} \times 100$$

$$= 4.07 \times 10^{-4}$$

例 已知1mol某种气体等压膨胀系数 $\alpha = \frac{\nu R}{pV}$ 和等温压缩系数 $\beta = \frac{1}{p} + \frac{a}{V}$, 其中 a 是常数; ν 是气体摩尔数; R 为气体常数。试求这种气体的状态方程。

解; 由 α 和 β 的定义可知

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{V}{p} + a\right) \quad (2)$$

对(1)式积分得

$$pV = RT + pA(p) = RT + B(p) \quad (3)$$

对上式在 T 不变时对 p 求偏导

$$V + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0 + \frac{dB(p)}{dp}$$

将(2)式代入可得

$$\frac{dB(p)}{dp} = -ap$$

解得 $B(p) = -ap^2/2 + C$

代入(3)式可得 $pV = RT - ap^2/2 + C$

考虑到气体无限稀薄时为理想气体，即 $p \rightarrow 0$ 时， $C=0$ 。

所以气体状态方程为： $pV = RT - ap^2/2$