

高等學校交流講義

熱力學

南開大學 趙景員編

(內部交流 * 僅供參考)

中央人民政府高等教育部教材編審處

熱力學目錄

熱力學教學大綱	1—6 頁
第一章 物質的熱性質	6—17 頁
§1. 熱力學系統	6 頁
§2. 熱平衡	7 頁
§3. 溫度	9 頁
§4. 溫度的測量	9 頁
§5. 氣體溫度計	11 頁
§6. 物態方程	13 頁
§7. 簡單系統的偏微商	14 頁
第二章 熱力學第一定律	18—41 頁
§1. 功	18 頁
§2. 準靜態過程	18 頁
§3. 功的計算	18 頁
§4. 絕緣密閉器；絕緣過程	24 頁
§5. 熱力學第一定律	24 頁
§6. 熱：熱力學第一定律的數學形式	26 頁
§7. 熱和功	27 頁
§8. 熱力學第一定律的微分形式	29 頁
§9. 熱容量	29 頁
§10. 理想氣體的狀態方程	31 頁
§11. 理想氣體的內能	34 頁
§12. 理想氣體的熱力學第一定律的微分形式	36 頁
§13. 準靜態的絕熱過程	36 頁
§14. γ 的測量方法	38 頁
§15. 氣體等溫過程和絕熱過程的比較多方過程	40 頁
第三章 熱力學第二定律	42—108 頁
§1. 循環過程中熱轉換為功的問題	42 頁

§2.	熱機的循環	43頁
§3.	噶爾諾循環	48頁
§4.	熱機與致冷機	51頁
§5.	熱力學第二定律的述說	52頁
§6.	可逆過程和不可逆過程	53頁
§7.	噶爾諾定理	55頁
§8.	愷氏溫標	56頁
§9.	克勞休斯定理	59頁
§10.	可逆過程的熱力學第二定律	61頁
§11.	外延量和內含量	63頁
§12.	理想氣體的熵	64頁
§13.	$T-S$ 圖	65頁
§14.	熱力學第一定律第二定律的合併數學形式	67頁
§15.	熱力學函數	67頁
§16.	馬克士威方式	76頁
§17.	Tds 方程式	77頁
§18.	能方程式	81頁
§19.	熱容量 C_p, C_v 的差	83頁
§20.	熱容量 C_p, C_v 的比	86頁
§21.	焦爾——湯姆孫效應	87頁
§22.	氣體溫度計的校準	91頁
§23.	應用節流過程使氣體液化	93頁
§24.	黑體輻射	94頁
§25.	弦線的伸長	95頁
§26.	液體薄膜	95頁
§27.	可逆電池	96頁
§28.	絕熱退磁產生低溫	98頁
§29.	不可逆過程的第二定律	100頁

§30. 熵與能之退熱學說	104頁
§31. 熱力學第二定律的統計意義；熵與或蒸率	104頁
第四章 熱力學系統的平衡	108—143頁
§1. 熱力學系統的平衡的條件	108頁
§2. 物質的相	110頁
§3. 第一級相變	115頁
§4. 克希霍夫方程式	119頁
§5. 昇華曲線的方程式	122頁
§6. 第二級相變	123頁
§7. 凡得瓦爾方程式麥克斯威定理	126頁
§8. 相和組元	131頁
§9. 一相系的熱力學方程式	133頁
§10. 多相系的熱力學方程式	135頁
§11. 相律	139頁
第五章 混合理想氣體的化學平衡	144—151頁
§1. 道爾頓定律	144頁
§2. 吉卜斯定理	145頁
§3. 質量作用定律	147頁

熱力學教學大綱

I. 導言

歷史知識，熱力學與分子學說，宏觀與微觀的理論 2小時

II. 物質的熱性質

熱力學系統，狀態——平衡態與非平衡態，熱平衡，溫度，溫標，狀態方程，熱力學模數偏微商 4小時

III. 熱力學第一定律

功，熱量，熱的性質，熱力學第一定律述說，熱力學第一定律數學公式中每一項的個別攷察，內能，熱的概念，熱容量，定壓熱容量，定容熱容量，由此熱定內能， 5小時

理想氣體，理想氣體狀態方程式，理想氣體的內能焦耳試驗，焦耳湯姆孫實驗，理想氣體的熱力學第一定律的數學形式，熱容量，絕熱過程， V 量法 4小時

IV. 熱力學第二定律

熱與功的轉換，熱機，熱機的效率，汽油內燃機，狄賽爾內燃機，噶爾諾循環， 4小時

可逆過程，不可逆過程，熱力學第二定律述說，愷普說法克氏說法，兩種說法的一致性，可逆過程的第二定律噶爾諾定理，愷氏溫標與絕對溫標一致， 5小時

克勞修斯原理，熵，理想氣體的熵，熵與可逆過程及不可逆過程的熵，(熵增原理)熱力學第一第二定律合併的數學形式

熱力學對物質性質之應用：

純物質之 $P-V$ 圖， $P-T$ 圖 三相點， $T-S$ 圖

熱函，赫函，吉函，熱力學函數之名稱與符號。 2

馬克士威的熱力學的關係式， TdS 方程式，熱容量 C_p ， C_v 的差和比值。 3

然而湯姆孫效應，氣體液化，熱力學第一第二定律的數學合併式對伸長，薄膜，磁化現象之應用，絕熱退磁產生低溫。 2

不可逆過程的第二定律。 2

V 熱力學體系的平衡

熱力學體系平衡的條件，一質二相系的平衡，克拉貝龍，克拉休斯方程式，麥克斯威定理，第二種相變。 4

相的普遍定律綱要：相和組元，複相系的平衡條件化學勢，吉卜相律，混合理想氣體的化學平衡質量作用定律。 8

VI 熱力學問題的討論

熱力學第三定律，化學親合勢，熱力學方法的普遍性及局限性，熱力學總結。 2

本課每週講演三小時，課堂作業二小時，熱力學部分講授一學期，本學期按十七週預計。

講義內容以本校1952年度上學期陳仁烈先生的分子物理及熱力學的講義為基礎；但是本學期的內容沒有分子物理，所以熱力學的內容須加擴充，擴充部分則多取自北京大學王竹溪先生熱力學講義中的材料。因為是片段的拼湊的東西，所以可能失去了王先生和陳先生原講義的理論系統和主要精神。還有些內容是從Zemansky的*Heat and Thermodynamics*, Termi的*Thermodynamics*, Planck的*Treatise on Thermodynamics*, 等書摘取下來的。

因為本班同學在一年級所讀普通物理還是舊制的，熱學基礎還不夠好，所以本課仍是過渡性的。現時沒有蘇聯教材，是我們的最大困難。但講授內容儘可能地符合於蘇聯教學大綱。

導 言

1. 歷史知識

熱學是由於人類研究自然界的熱和冷的現象的本質中發展起來的，有史以前人類就發明了火，我國古代有燧人氏鑽木取火的傳說這就是一般人所知道的摩擦生熱的道理，中國古代和古希臘時代對火和熱有許多神奇的解釋，都沒有科學的根據。

自從1714年法倫漁脫(Daniel Fahrenheit)(1686—1736)

改良了水銀溫度計并製定了華氏溫度以後，熱學才走上了正規的實驗科學的道路，由於實驗的進展，一種簡單的專為解釋實驗結果的熱的學說就應運而生了。這個學說叫做熱質說，它的主要內容是：熱是起源於一種特殊的無重量的流質叫做熱質，有高度彈性，可通過許多物質，它和通常的物質混在一起，熱質不生不滅，遵守熱的平恆定律。物體裡的熱質越多，物體就越熱，熱質要從較熱的物體跑到較冷的物體裡去，比如拿火燒水，熱質就從火焰穿過器壁跑到水裡，熱質從較熱的物體跑到較冷的物體時也可能作功，正如水從高處流到低處，能夠推動水磨或渦輪機一樣。

除了熱質說早已有了一種對於熱現象的本質的看法，即分子運動的看法，十七十八世紀中，許多著名學者如波義耳，虎克，柏努利，羅蒙諾索夫等曾給這些學說作了很大的貢獻，特別是羅蒙諾索夫，他根據自己的普遍的物質和運動不滅定律，第一個人徹底證明了原子和分子的連續熱運動概念是正確的。1748年羅蒙諾索夫敘述物質不滅定律的時候，他同時也把自然界中的運動不滅定律簡明的陳述出來，他寫道：「在大自然中所發生的一切變化，其狀況都是這樣的，從某一物體取出的和給予另外一物體的是一樣多。……這普遍的自然定律並且伸展到運動規律中；因為當一個物體以自己的力量使另外一個物體運動時，這物體所失去的運動和它給與另一物體的運動是一樣多。」根據分子運動論的說法，熱現象是由於構成物質的分子原子運動的結果，物體的質點的運動越猛烈，物體就越熱，正和倫福德所說的一樣，鈴鐺搖得越凶就越響。

1798年倫福德在兵工廠監督鑄砲時發現磨下很少量之鐵屑能得到很多的熱量，他由實驗證明所生熱量（以水之溫度升高測量）與磨下的鐵屑的數量無關，而與鑽頭的運動成正比。他否定了熱質說，並結論出：「熱是一種運動，運動和熱量之間有一比例關係。」1799年達維的著名實驗也反駁了熱質說。當時熱質說認

為水較冰包含了較多的熱質，火燒冰時傳給了冰熱質因而變成水。達維指出用冰塊和冰塊互相摩擦時，冰就化成水，在這實驗中，冰化成水並不要「較熱的」物體參與，即無需「熱質的輸入」，如果按熱質說法水所含的熱質較冰所含的多，這熱質何以能不需外界輸入而自行增加？熱質平衡的學說便不能成立了，於是熱質論的基本觀念就垮台了。

1842年羅伯特梅爾提出能量平衡的理論，把熱當作一種能量，它可與其他形式的能量，例如機械能，互相轉換而數值不變，這個理論在當時大家還都不大相信，直到焦爾(1818—1889)發表了許多實驗結果，把能量平衡定律用各種方法證實以後大家才接受，到1850年這個定律已經為物理界所普遍承認，熱質說便無任何地位了，熱力學第一定律的嚴密的邏輯的分析指出了(卡拉台沃多利1909年)，甚至物理量「熱量」的引用也是不必要的。不過有些已經廢棄了學說中的述語，壽命往往比它原在的學說的壽命長些，這在科學史上倒是常見的事。「熱量」「熱容量」等等名詞現今仍然採用，對它們的意義必須有正確的了解。

熱力學第一定律的發現，是科學史上的大轉機之一。熱力學第一定律成了能量平恆的普遍定律，概括着所有物理學，化學，生物學等自然科學，對自然科學的發展有重大的影響，它高度的加強了分子運動論的說服性，這一理論在二十世紀初葉獲得了決定性的勝利，開創出新而有力的觀察方法，

1848年愷爾文根據噶爾諾在1824年所發表的噶爾諾定理製造絕對溫度，1850年克勞修斯根據同樣定理建立了熱力學第二定律依照第二定律，從一個物體取出熱來，使之完全變為有用的功是不可能的。

以上兩定律組成一個系統完整的熱力學，1910年能斯脫又加了一個熱力學第三定律：絕對溫度的零點是不可能達到的。這個定律是關於低溫現象的，它的內容在量子論發展後更清楚了。

2. 宏觀和微觀

熱學問題的討論，一般說來是用兩種不同的觀點進行的，一種是宏觀觀點，一種是微觀觀點。

宏觀觀點 這種方法是從能直接由實驗測量出來的整體性質出發的，找出它們之間的數學關係，推動一些物理的或化學的定則，獲得廣泛的應用，例如研究氣體的性質，從化學分析找出氣體組合的成分，從實驗測出它的體積，壓力，溫度，這些都是整體的性質，因此這些數量有時稱為宏觀座標，研究熱學體系所用宏觀座標因具體情況各有不同，但宏觀方法的應用具有一些基本上相同的特徵。

- 一、宏觀研究方法不需要深入討論物質構造或熱現象的本質，不從任何假設出發。
- 二、宏觀坐標是從整體觀察得到的性質，可以直接測量。
- 三、宏觀坐標為數不多，總結一些實驗結果，可另外推論出一些整體性質。

微觀觀點 研究熱學問題的第二種方法是用微粒觀點來說明物體的性質和物質狀態的變化，這種方法是從物質構造的假設出發，指出物質是由大量的微粒(分子和原子)構成，這些微粒運動不息，方向雜亂，這些微粒相互作用以及對外作用的總和，就是我們從實驗觀測到的物體的整體性質，微觀方法有以下的特徵：

- 一、微觀方法從分子從假設出發；開始運用時還要加上一些簡單的假設條件。
- 二、微觀坐標是分子個別的坐標，不能直接觀察。
- 三、微觀坐標為數極多，運算時常常需要學習一些求總和值和平均值的方法，即統計方法。

3. 熱力學和分子學說

熱力學是用宏觀方法研究熱學理論的，它根據我們所直接觀察的現象，在這理論中只承認熱是一種能量，而不追問熱到底是一種甚麼樣的運動表現，它的好處是不需任何假設，但是對熱現象的解釋還不够深。

入。

分子學說是用微觀方法研究熱學理論的。微觀世界中分子運動所表現出來的宏觀現象是一種統計的表現，因此在熱的分子運動學說中我們必須用統計方法，熱的分子學說的主要部分是統計力學與氣體分子運動論，由於分子學說的發展使我們對物質有了更深刻的認識，使我們能够建立起一個豐富的原子物理學的領域，因而推廣了整個物理學的發展，至於微觀方法中的許多假設的能否被承認，則須要看它所推導出來的結果能否與宏觀現象一致。

雖然我們從兩方面來研究熱學理論，但是我們不能只追求一個方面而完全不管另一方面，我們必須精通兩種方法才能對熱現象有全貌的認識，宏觀和微觀兩種學問互相影響，互相推動，使整個物理學向前進展。

第一章 物質的熱性質

§1. 熱力學系統。

我們描述一個物體系統的狀態是通過一些可直接測量的量，例如在力學中如果一質點系底各質點底相對位置和速度為已知，換句話說，如果各質點底坐標和速度向量為已知，則這質點系的狀態就是已知的，在更普遍的情形下只用力學的量來表示一系統的狀態是不夠的，還必須觀察其他的量，例如電荷溫度等等。表示，一系統底狀態的量叫做系統的坐標（或參量，變數）。

熱學的目的是研究物體的熱冷狀態的性質的，由於這樣的一個目的，在熱學中描寫物體的性質有其獨具的特殊方法，本節將說明熱力學中描寫一系統的狀態的方法。

平衡態 一系統的一個或一個以上變數的數值有所改變，我們就說這系統的狀態改變了。在熱學中平衡態是一種特別重要的情形，一個系統如果不受外界影響，它的狀態（即所有變數）長時間內保持不變，則該系統的狀態叫平衡態。

現在我們討論如何描寫一個物體的平衡態。首先討論一個固定質

量的氣體，盛在一個密閉容器裡，因為氣體的密度很小，我們可以不管重力的影響，在平衡態時氣體的密度與壓力將是均勻的，如果我們把氣體變熱些氣體體積由於封閉在容器裡沒有顯著的改變，但是壓力却增加了。因此要描寫這氣體的狀態至少要有兩個量，一個是體積，一個是壓力，這兩個量可以獨立的改變。這兩個描寫氣體狀態的量屬於兩種不同的類型，體積是幾何量，壓力是力學量。

對液體除以上兩個參量外還要加上表面張力，在固體問題上需要加上各種應力與應變，所加這些量還是不出幾何量和力學量兩類，不過獨立變數就不只兩個了。在普遍情形下，一個系統可能是氣體，液體，固體的混合物，對於這個系統底狀態的完全描寫須對每部分都有完全描寫。

有時描述一系統的狀態，除了上述幾何量和力學量外還需要一種化學量，例如一個混合氣體包含氮和氧，雖然它們的壓力與體積可以完全相同但它們仍然是兩種氣體，化學性質不同，我們更需給出這系統中的各種化學組元的數量，每個組元的數量可以用它的質量表示，也可以用它的克分子數來表示，也可以用兩者中任何一個的百分比來表示。

在有電磁現象出現的時候，在描寫狀態時必須再加上電磁量，如電場強度，磁場強度，電阻，磁化率等，在熱學上對於一個物體的平衡態需要用四類量去描寫才能完全，這四類是：幾何量，力學量，電磁量，化學量。

當一個物體的各部分完全一律的時候，它叫做均勻系，或單相系，例如我們以前所討論的氣體就是均勻系，一個非均勻系，或是複相系可以分成許多均勻系，這些均勻系之間由不連續面或是隔壁分開。每一個均勻部分叫做一個相。描寫一複相系的狀態的變數數目是各相變數數目的總和。

對於不平衡態的問題，還沒有普遍解決的方法，本課不包含它。

§ 2. 熱平衡

實驗證明當外界條件不變時，一個系統經過相當時間必趨近於平衡態。

如果兩個系統原來都已達到了平衡狀態，然後放在一起，讓它們互相影響，它們就改變它們自己的狀態，直到最後達到一個共同的平衡態為止。然後如果把它們分開，假定外界條件不改變，再把它們放在一起時，它們的狀態不再發生任何變化，普遍說來不管多少系統放在一起，讓它們互相影響，最後必達到一個共同的平衡態，這時兩個（或許多個）系統叫做達到了熱平衡。

為簡單起見，我們以一定質量和一定成分的系統為例。每個系統只需兩個獨立變數描寫其狀態，（這種假設只是為簡單，但並不失其普遍性。）令 Y, X 代表系統之變數，（例如 Y, X 可以是系統的壓力 P 、體積 V ）。實驗證明：



若系統甲乙經達到平衡態則 Y, X 之值將保持一定，若系統乙也達到平衡態則 Y', X' 之值將保持一定。如將甲乙兩系統放於一起，中間隔一絕緣壁（如厚木板，石棉等），則甲乙的狀態都沒變化，互不影響。如系統甲換另一平衡態，或系統乙換另一平衡態，彼此毫無關係，但是如果甲乙兩系統中間是一傳導壁（如薄金屬板），雖然兩系統已經各自達到平衡，放在一起後， Y, X 和 Y', X' 的值將自動變化，直至兩系統達到共同平衡狀態止。即以上所說的熱平衡，這就是說熱平衡時 Y, X 和 Y', X' 之間存在一個一定的關係， Y, X, Y', X' 的值不是任意的，

實驗又可證明：

若兩系統各自與第三系統達到熱平衡，則這兩系統必定彼此間是熱平衡。

這就是有些人所叫的熱力學第零定律（R.H.Fowler 是第一個這

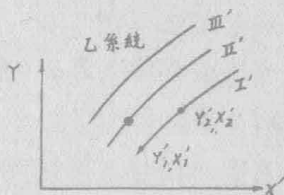
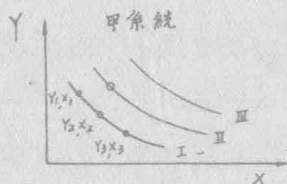
樣命名的人。)

§.3. 溫度

兩個或多個系統達到熱平衡，表明了各系統有一個共同性質，這個共同性質保證了各系統能夠共處於熱平衡的狀態；這個性質叫做溫度，換句話說，兩個互為熱平衡的系統，其溫度相等。反之如兩系統不互為熱平衡，則其溫度不同。

設想 甲系統的狀態變數是 Y_1, X_1 ，和乙系統的狀態 Y'_1, X'_1 達到熱平衡，如果將甲系統移開並變化它的狀態，我們仍然能夠找到另外狀態 Y_2, X_2 也能和原來乙系統的狀態 Y'_1, X'_1 互為熱平衡，實驗證明我們能找到一系列的狀態 $Y_1, X_1; Y_2, X_2; Y_3, X_3$ ……每個狀態都和乙系統的同狀態 Y'_1, X'_1 達到熱平衡。

當第零定律可知 $Y_1, X_1, Y_2, X_2, Y_3, X_3$ ……都是互為熱平衡，也就是說它們是在同一溫度，把這些狀態畫在 $Y-X$ 圖上，得到的曲線叫做等溫綫。

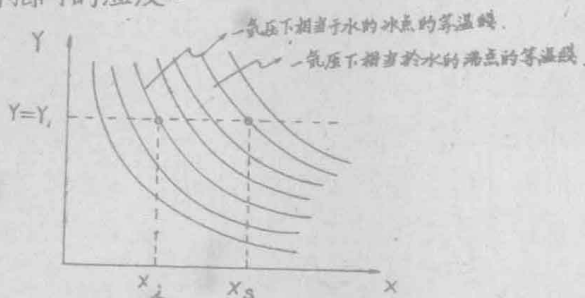


如果實驗從另一不同熱平衡開始，我們可得甲系統的等溫綫 II 與乙系統 II' 上各狀態互相為熱平衡，同理可得 III III' ……等。應用第零定律可得到丙，丁等系統的相當的等溫綫。由以上的討論可知每條等溫綫所代表的溫度是變數 Y, X 的函數，我們從以上的討論可以看出溫度的概念和我們日常生活上所理解的溫度為物體的熱冷的程度的概念完全相同。我們日常經驗知道當兩物體放在一起經過很長時間後，它們熱的程度必定達到相同程度，但是為了熱力學和統計力學的研究我們需要有這學理上的了解。

§.4. 溫度的測量

要想建立一個經驗溫標，我們首先選取一個以 Y, X 為變數的系統

作為標準，這個取作標準的系統叫做溫度計再採用一套法則比如給它的一系列的等溫綫中的每條等溫綫所代表的溫度以相當的數值。這樣任何其他系統的狀態和溫度計的某狀態呈熱平衡時，我們就說這系統和溫度計有相同的溫度。



最簡單的辦法是在等溫圖上固定一個變數，例如 $Y = Y_1$ ，則 $Y = Y_1$ 線與諸等溫綫的各交點有相同的 Y 坐標不同的 X 坐標，在等溫綫上的交點所代表的溫度是 X 的函數， X 叫做溫標性質，而溫標函數 $t(X)$ 可以用來決定溫標

現在我們用溫標性質和溫標函數來制定溫標：設溫標函數為一直線函數（這種假設是任意的，當然也可以選用其他形式的函數，但以直線函數所得結果較為簡便，因此選用直線函數），可寫為：

$$A = ax + b \quad (Y \text{ 為恒量}),$$

$$\text{則 } \Delta t = a \Delta X,$$

溫標間隔與溫標性質 X 的變化間隔成正比，即相等的溫度差相當於相等的溫標性質 X 的差，為了決定常數 a ， b 還需要兩個標準定點，並給兩個定點以任選的數值。

以下我們所講的是攝氏溫標決定 a ， b 的法則，令冰點（一大氣壓下，冰和含飽和空氣的水的平衡點）的溫度為零度，設這時的 X 值為 X_i 、令沸點（一大氣壓下純水和水蒸氣的平衡點）的溫度為 100 度、這時的 X 值為 X_s 。由以上的規定，得

$$0^\circ\text{C} = aX_i + b$$

$$100^\circ\text{C} = aX_s + b$$

解以上兩式得

$$a = \frac{100}{X_s - X_i}, \quad b = -\frac{100X_i}{X_s - X_i}$$

代入原來的溫標函數，

$$t = \frac{100X}{X_s - X_i} - \frac{100X_i}{X_s - X_i}$$

或 $t = 100 \frac{X - X_i}{X_s - X_i}$ (Y 保持不變)。

要注意的是在溫標建立以前“高”溫度或“低”溫度是沒有意義的，我們規定沸點的溫度的數值大於冰點的溫度的數值完全是任意的，如果願意的話相反的取法也是可以的，(最初 Celsius 就這樣製定過)。

根據以上法則可以製定各種溫度計：

定容氣體溫度計，

$$t(P) = 100 \frac{P - P_i}{P_s - P_i} \quad (\text{體積保持不變})，$$

定壓氣體溫度計，

$$t(V) = 100 \frac{V - V_i}{V_s - V_i} \quad (\text{壓力保持不變})，$$

水銀溫度計，

$$t(L) = 100 \frac{L - L_i}{L_s - L_i} \quad (\text{裝於玻璃毛細管中})，$$

熱電偶溫度計，

$$t(\varepsilon) = 100 \frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{\varepsilon_s - \varepsilon_i} \quad (\text{壓力和張力保持不變})，$$

鉑電阻溫度計

$$t(R) = 100 \frac{R - R_i}{R_s - R_i} \quad (\text{壓力和張力保持不變})，$$

§.5. 氣體溫度計。

按照攝氏標度法，各種溫標並不互相符合，所確定的溫標和所用的物質(叫測溫質)有關係，因為物質的選擇是偶然的，所以溫標也是偶然的，比如以定容氣體溫度計測得某物體的溫度是 50° ，這就是說，定量的空氣在定體積下，和該物體呈熱平衡時的壓強和冰點沸點呈熱平衡時的兩個壓強的算學中項。這並不能推論到水銀溫度計和該物體呈熱平衡時，水銀面的位置恰好是冰點沸點時水銀面位置 X 和 X_0 的算學中項。就是氣體溫度計；因所用氣體不同，溫標也不同，同一氣體的定容溫標和定壓溫標也不盡符合。

無數的實驗證明，所有的氣體溫度計，無論是定容溫度計還是定壓溫度計，當它們裡邊的氣體的壓力很低而趨近於零時，所出的溫標相同，這時攝氏溫標 t 可以下式表示，

$$\begin{aligned} \lim_{P_i \rightarrow 0} t(P) &= \lim_{P_i \rightarrow 0} 100 \frac{P - P_i}{P_s - P_i} \quad (V \text{ 保持不變}), \\ \lim_{P \rightarrow 0} t(V) &= \lim_{P \rightarrow 0} 100 \frac{V - V_i}{V_s - V_i} \quad (P \text{ 保持不變}), \end{aligned}$$

上式給出攝氏溫標的標準，

以下我們講絕對溫標，

實驗同時可以得到另外一個重要結果，

$$\lim_{P_i \rightarrow 0} 100 \frac{P_i}{P_s - P_i} \quad (V \text{ 保持不變})$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} 100 \frac{V}{V_s - V_i} \quad (P \text{ 保持不變})$$

對所有氣體而言，為一普通常數，令其數值為 T_i ，
從以上的實驗結果，可推出

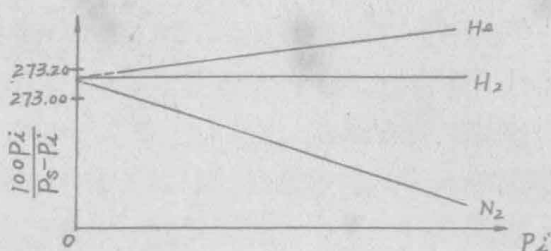
$$\lim_{P_i \rightarrow 0} 100 \frac{P}{P_s - P_i}$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} 100 \frac{V}{V_s - V_i}$$

對有氣體在任何溫度必為相同之值，令其數值為 T ，我們可以寫出

$$T = t + T_i$$

這樣我們得到一個新的溫標， T 所表示的數值叫絕對溫度， T_i 叫做絕對冰點，決定 T_i 的數值在物理學上是非常重要的實驗問題，先在普通壓力下測 $\frac{100P_i}{P_s - P_i}$ (或 $\frac{100V}{V_s - V_i}$)，然後逐漸減低壓力，用外插法得 $P_i \rightarrow 0$ 時的 T_i 數值，如下圖所示，



由很多精確實驗的結果，得出的平均值是

$$T_i = 273.165 + 0.015 t$$

所以絕對溫度是

$$T = t + 273.165 \quad (\text{更明確些 } T^{\circ}\text{A} = t^{\circ}\text{C} + 273.165^{\circ})$$

當 $t = -273.165^{\circ}$ 時， $T = 0$ 稱絕對零度，絕對零度的意義，現在還不能明確，學習熱力學第二定律以後，將給絕對零度一個嚴密的定義。

§. 6. 物態方程。

以前我們講過，一個均勻系統需要兩個變數，體積和壓力，來描寫它的狀態，有了溫度以後可能誤認為又多了一個獨立變數，實際上溫度不是獨立的，它和體積壓力有關，若令 P, V, T 分別表示壓力，體積，溫度，它們之間的關係可以寫為：

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

$$\text{或 } F(P, V, T) = 0$$

這兩個方程式是一個關係，兩個不同的寫法，這關係式叫做這系統的物態方程。

一個比較複雜的均勻系，需要較多的變數來描寫它的狀態，設 $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ 是描寫這系統的獨立變數，它的狀態方程可以寫為

$T = f(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n)$ ，其中 $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ 代表幾何量，力學量，化學量，電磁量等四種量。

一個非均勻系可以分為許多均勻部分，每一個均勻部分都有其狀態方程，但對於整個的非均勻系統來說，並沒有一個單一的總的物態方程。