

大气热力学基础

陈章益 编著

气象出版社

大气热力学
PDG

编者的话

大气热力学是气象学基础理论的重要组成部分。它运用热力学基本原理阐明了大气热状态变化和热力过程的规律，是每个气象工作者必备的基础理论知识之一。这部分内容通常是分散在普通气象学和动力气象学课程之中，而且学习时还必须具备大学普通物理学中的热力学知识。所以，一般的学习顺序是先学普通物理学的热力学，尔后学习普通气象学中的热力学部分，进而学习动力气象学中的大气热力学。在学习过程中，特别是自学过程中常常发生重复和脱节现象，不仅浪费不少宝贵的时间，而且造成学习上的困难。

为了帮助中等专业学校学生和广大自学者用较少的时间顺利地学习和掌握大气热力学的基本内容，本书试图根据讨论大气热状态变化和热力过程的需要，从普通物理学中选取了一部分热力学内容，并采用气象学上常用的表述方法，使一般热力学原理和分散在普通气象学和动力气象学中的内容，与有关大气热力学的传统内容融为一体。力求使已具备中等气象学基础知识、中专物理和初等微积分等数理基础知识的读者能较顺利地阅读学习。

本书是一本中级水平的入门书，主要供气象专业的中专生和广大在职的初级技术人员系统地提高基础理论之用。同时也可供干部专修科和高等气象函授班学生参考。

在写作本书过程中，得到了北京师范大学施尚文副教授的热情鼓励和帮助，特表深切的感谢！

因编者水平所限，本书定有不少缺点和错误，恳请读者和同行们提出批评指正。

作者

1988年10月

引言

随着空气温度的变化,空气微团的压力、体积也会作相应的变化。同时,在适当的条件下空气中的水汽还可发生相态变化——通过凝结(固),水汽可变成液态水(或冰);通过融解,冰可变为水;通过蒸发液态水(或冰)可变为水汽。物理学上,把上述与温度变化有关的物体状态及其性质的变化统称为热现象。我们知道,宏观物体(气体、液体和固体)都是由大量的分子(或原子)所组成。分子和原子又总是无休止的杂乱无章的运动着。从微观上说,热现象是组成宏观物体的大量分子、原子无规则运动的结果。因而把分子、原子无规则运动称为热运动。个别分子、原子的运动虽然带有很大的偶然性,但大量分子、原子的运动,在总体上却有确定的规律性,这是热运动的特点。热运动和机械运动有很大的差别,机械运动所表现的是物体的位置变化,而热运动所表现的是物体的温度变化以及相应的体积、压力等状态变化和蒸发、凝结、融解等物态变化。它们是一种比机械运动更复杂的物质运动形式。

组成宏观物体的分子、原子都具有各自的体积、质量、速度、能量等。这些描述个别分子、原子物理特征的量称为微观量。用普通实验手段所观测到的并不是个别分子、原子的微观量,而是大量分子、原子的微观量的某种平均值。例如,气象观测中所测得的大气压力就是大量空气分子撞击器壁所表现出来的平均效应,它是大量分子的集体表现,是大量分子的集体特征。这种表征大量分子集体特征的物理量,如温度、气压、热容量等称为宏观量。

物理学中研究热现象、热运动的规律性以及热运动和其它运动形式的相互转化的这个分支称为热学,它可从宏观和微观两个方面去研究。人们对于热现象的认识首先是通过实验和观测。在大量的观测和实验基础上,从能量的观点,根据能量守恒和转换的经验定律,概括自然界有关热现象的一些共同规律而建立起来的是有关热现象的宏观理论,即热力学理论。热力学是用能量的观点,从宏观上研究物体状态变化时,热、功和内能转换规律的科学。根据物体的微观结构,用统计学方法建立起分子微观量与宏观量之间的关系,是热现象的微观理论,它就是分子物理学的研究内容。可见,分子物理学和热力学研究的是同一对象,只是采用的方法不同而已。微观理论通过热力学的研究得到验证,而热力学所阐明的宏观理论又从分子物理的分析中了解其微观本质。所以,宏观理论(热力学)和微观理论(分子物理学)相辅相成、相互补充,使我们对热现象的认识逐渐深入。

运用热力学的基本原理来研究大气中所发生的热现象的规律性,是大气热力学的基本内容。本书是大气热力学入门书,它包括两方面的内容:一是根据学习大气热力学的需要,从普通物理中选择的一部分热力学一般原理;二是大气状态变化及基本热力过程的规律性。它们都是气象工作者必不可少的基础理论知识。学好这一部分内容,对于进一步学习气象学的其他分支是十分有益的。

必须指出,大气过程是热力过程和动力过程同时发生的综合过程。但本书侧重于阐明大气过程的热力因素,有关动力因素可参看编者所写的另一本入门书——《大气动力学》*或其他有关书籍。

* 《大气动力学》,气象出版社,1986年12月出版。

目 录

引言

第一章 空气状态方程.....	(1)
§1.1 气体的状态参量.....	(1)
§1.2 温度和温标.....	(4)
§1.3 空气状态方程.....	(9)
第二章 大气静力平衡方程.....	(17)
§2.1 重力和重力位势.....	(17)
§2.2 铅直气压梯度力和静力平衡方程.....	(20)
§2.3 气压测高公式.....	(23)
§2.4 气压测高公式的应用.....	(27)
第三章 热力学第一定律.....	(33)
§3.1 热力学第一定律.....	(33)
§3.2 热流量方程.....	(37)
§3.3 等温过程、绝热过程及卡诺循环.....	(43)
第四章 热力学第二定律.....	(52)
§4.1 热力学第二定律·可逆和不可逆过程.....	(52)
§4.2 卡诺定理和克劳修斯不等式.....	(54)
§4.3 熵及热力学第二定律的数学表达式.....	(58)
第五章 水相变化和空气湿度.....	(66)
§5.1 水相变化.....	(66)
§5.2 空气湿度.....	(71)
第六章 大气中的热力过程.....	(76)
§6.1 未饱和湿空气的绝热过程.....	(76)
§6.2 未饱和湿空气的多元过程.....	(82)
§6.3 饱和湿空气的绝热过程.....	(85)
§6.4 热力图解原理.....	(88)
§6.5 等焓蒸发和等焓混合.....	(95)
§6.6 假湿球位温和假相当位温.....	(100)
第七章 大气静力稳定性和对流.....	(105)
§7.1 稳定度的概念和气块法 I.....	(105)
§7.2 对流和不稳定能量.....	(111)
§7.3 补偿气流和卷入过程的影响.....	(117)
§7.4 空气整层升降及乱流混合对层结的影响.....	(124)

附录

I 大气热力学常用物理量的国际制 (SI) 单位表.....(130)

II 有关常量.....(131)

III 纯液态水平面上饱和水汽压与温度 (或水汽压与露点) 的关系表.....(132)

IV 纯水平面上饱和水汽压 (hPa) 与温度 (°C) 的关系表.....(132)

第一章 空气状态方程

本章首先简要介绍热力学系统平衡态的状态参量以及温度和温标等概念，尔后由气体的实验定律导出理想气体处于平衡态时，气压、容积和温度之间的相互关系——理想气体状态方程，并把它转化为气象学上常用的形式——干、湿空气状态方程。

§1.1 气体的状态参量

一、热力学系统的平衡态

在热力学中，把所研究的那一部分由大量原子和分子所组成的物体称为热力学系统，简称系统。处于系统之外而与系统的状态直接有关的一切称为外界。在大气热力学中，常把所要研究的那一部分空气块视为热力学系统，把该气块之外而与气块的状态有关的一切视为外界。必须指出，作为热力学系统的气块必须包含大量的空气分子。单个的空气分子是不能视为热力学系统的。也就是说，热力学系统属于宏观系统。描写宏观系统性质的物理量称为宏观量。

在力学中是用物体的位置矢量和速度和加速度矢量来描述物体的运动状态。对于热力学系统，也可用一系列物理量来描述其热状态。由于系统的状态不断受到外界条件的影响——系统和外界发生能量交换或外界条件发生变化都可以影响系统的状态，系统的状态呈现出极为复杂的情况。只有在系统不受外界影响（不交换能量）或外界条件不变的情况下，经过足够长的时间，系统才可能达到一个确定不变的状态，其宏观性质将不随时间而变。我们把这种不受外界影响或外界条件不变的情况下，系统的宏观性质不随时间变化的状态称为平衡态。

在自然条件下，绝对的平衡是没有的，例如，作为热力学系统的空气块，其状态总是要不断受到外界的影响，同时，外界条件也总是不断变化的，所以它总是处于不平衡之中。但是，一般来说，只要外界的影响或外界条件的变化足够缓慢，以致气块内部来得及均匀化，就可近似地认为气块已处于平衡态。因此，在大气热力学中总是把气块视为一个处于平衡态的热力学系统。

二、气体的状态参量

处于平衡态的热力学系统，其状态可用一系列确定的物理量来描述。这些用来描述处于平衡态的热力学系统的宏观性质的物理量称为状态参量。对于质量为 M 的同种气体，其状态可用容积 V 、气压 p 和温度 T 来描述。这三个物理量称为气体的状态参量。它们都是宏观量，并不表示个别分子的特性，而是表示大量分子的集体特性。

容积 (V) 气体的容积是指气体分子无规则热运动所活动的空间。并不是指每个分子本身的体积之总和。例如，某密闭容器内的气体，其容积就是该密闭容器的容积。在SI单位制中，容积的单位是米³ (m^3)。有时也用分米³ (dm^3)，即升 (liter)。

气压 (p) 由于气体分子的热运动，致使气体分子不断碰撞容器器壁。这种碰撞的宏观表现就是气体对器壁的压力。通常所说的气压就是指垂直作用于单位面积器壁上的这种压

力（即压强）。如以 F_n 表示器壁上所受的压力， S 表示器壁的面积，则气压（或称压强）为：

$$p = \frac{F_n}{S}$$

这就是气压的定义式。由分子运动论可知，理想气体的压力公式为：

$$p = \frac{2}{3} n_0 \overline{w}$$

其中 n_0 是单位容积内的分子数； $\overline{w} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ 是分子平均平动动能。由此式可见，单位容积内分子越多，压力越大；分子平均平动动能越大（即分子的平均速度越大），压力也越大。

在 SI 制中，力的单位是 N（牛顿），面积的单位是 m^2 （米²），因此，气压的单位应为 $N \cdot m^{-2}$ （牛顿·米⁻²），称为 Pascal（帕斯卡），简称 Pa（帕）。即：

$$1Pa = 1N \cdot m^{-2}$$

常用的气压单位还有以下几种：

- （1） $dyn \cdot cm^{-2}$ （达因·厘米⁻²），也称 μb （微巴）；
- （2）mmHg（毫米水银柱高），简称 Torr（托）；
- （3）mb（毫巴）；
- （4）atm（大气压）

它们的换算关系见表1.1。mb 原是气象学上常用的气压单位。从表1.1可知， $1mb = 100Pa$ 。为了统一用 SI 制，同时又照顾到长期以来的习惯，从1982年1月1日起气象上的气压单位

表1.1 气压单位的相互换算表

(Pa=N·m ⁻²)	($\mu b=dyn \cdot cm^{-2}$)	(mb=100Pa)	(mmHg)	(atm)
1	10	0.01	7.5006×10^{-3}	9.869×10^{-6}
0.1	1	0.001	7.5006×10^{-4}	9.869×10^{-7}
100	1000	1	7.5006×10^{-1}	9.869×10^{-4}
133.322	1.33322×10^3	1.33322	1	1.316×10^{-3}
1.01325×10^5	1.01325×10^6	1.01325×10^3	760	1

改为 hPa（百帕）， $1hPa = 100Pa = 1mb$ 。

温度（T） 温度是表示物体冷热程度的物理量。温度高低的数值，与温标（温度的数值表示方法）有关。最常用的温标有以下三种：

- （1）**摄氏温标（°C）** 将纯水的冰点定为 0 °C，标准气压下的沸点定为 100 °C。冰点和沸点之间分 100 等分，每一等分就是一摄氏度。
- （2）**华氏温标（°F）** 将纯水的冰点定为 32 °F，标准气压下的沸点定为 212 °F。冰点和沸点之间分为 180 等分，每一等分就是一华氏度。
- （3）**绝对温标（K）** 将纯水的冰点定为 273.15K，而且规定绝对温度一度即为摄氏温度一度。故有：

$$T = 273.15 + t$$

其中 T 为绝对温度， t 为摄氏温度。

由于华氏温标从冰点至沸点相差 180°F ，摄氏温标这两点间只相差 100°C ，所以华氏温度相差 9°F 相当于摄氏温度相差 5°C 。同时考虑到摄氏 0°C 相当于华氏 32°F 。因而摄氏温度和华氏温度有如下换算关系：

$$C = \frac{5}{9} (F - 32)$$

$$F = \frac{9}{5} C + 32$$

从微观上来说，温度的高低反映了分子热运动的剧烈程度。由气体分子运动论可知，理想气体分子平均平动动能和气体的绝对温度有如下关系：

$$\overline{w} = \frac{3}{2} kT$$

其中 $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，称为玻耳兹曼 (Ludwig Boltzmann) 常量。由上式可见，温度越高，气体内部分子热运动越剧烈，分子平均平动动能越大。温度是分子平均动能大小的标志。

由于温度在热力学中有其特殊的重要地位，在 §1.2 中还将作进一步的讨论。

三、准静态过程

一定量理想气体，如起初处于平衡状态，其状态可用 p_0 、 V_0 、 T_0 表示（称初态）。当它与外界发生能量交换（如外界对它加热和作功或两者皆有）时，其平衡态就受到破坏。当它和外界停止能量交换并经过相当时间，气体内部状态逐渐趋于一致后，气体就达到新的平衡态。这时，气体的宏观状态从 p_0 、 V_0 、 T_0 变化为 p 、 V 、 T 。气体的状态从一个平衡态经过一连串中间状态变化到另一个平衡态的过程称为状态变化过程。如果系统和外界能量交换足够缓慢，以致系统状态变化过程中所经历的中间状态都接近于平衡态，则称它为平衡过程。平衡过程只是实际状态变化过程的科学抽象。实际的过程并非绝对的平衡过程。例如，气缸的活塞迅速外移时（如图 1.1a 所示），气体分子的活动空间迅速增大，而气体分子又不能立即

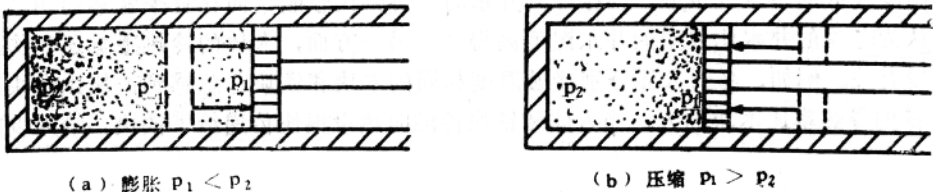


图1.1 气体的膨胀和压缩

均匀扩充到新增的空间。所以靠近活塞处的气体必然比离活塞较远处要稀疏，密度和压力较小，反之当活塞迅速向里移动时，靠近活塞处的气体密度和压力比离活塞较远处的大。所以，气缸内的气体在膨胀和压缩过程中，其内部状态是不均匀的，处于非平衡状态。当压缩和膨胀过程进行得充分缓慢，以致气体内部状态得以均匀化，则气体状态时刻接近于平衡状态，而且气体在变化过程中所经历的两相邻中间状态之间的差别极小。这一连串的中间状态中的两相邻的状态互为准平衡状态。由一系列准平衡状态所构成的过程称为准静态过程。由于气体从非平衡态变化到平衡态所需的时间（弛豫时间）极短，故实际过程通常可视为准静态过程。

一定量理想气体的准静态过程中的每一中间状态，可用状态参量 p , V , T 来表示。这三个状态参量是由理想气体状态方程（见下节）联系起来的，即三者并非都是独立变量，当选定了其中的任意两个作为独立参量，第三个参量便可通过状态方程求出。所以，我们只需任选其中的两个参量，就可表示一定量理想气体的平衡态。例如，取 p , V 。因此，一定量理想气体的平衡状态对应 p - V 图（压容图）上一个点，所以 p - V 图是一种状态图。一定量理想气体的准静态过程在状态图上对应一条曲线，如图 1.2 中的曲线就代表一定量理想气体从初态 I (p_1 , V_1 , T_1) 经无数中间状态（曲线上每一个点）到终态 II (p_2 , V_2 , T_2) 的准静态过程，并称为过程曲线（或称状态曲线）。

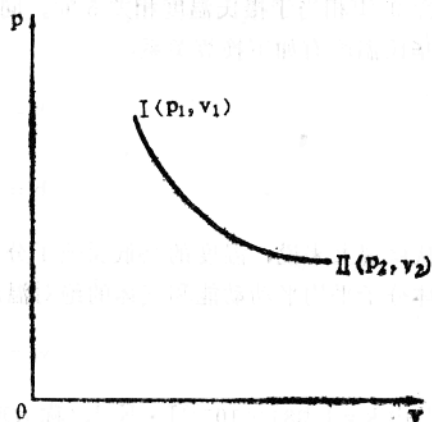


图1.2 过程曲线

§1.2 温度和温标

作为气体的状态参量，§1.1中已对温度作了简要介绍。由于温度在热力学中有其特殊的重要地位，而且它是一个很特别的物理量，所以有必要对它作进一步的讨论。

一、热力学第零定律和温度的定义

温度是表示物体冷热程度的物理量。热的物体温度高，冷的物体温度低，这是人们的常识。但必须指出，只凭人们的直接感觉不但不能判明物体的冷热程度，不能给出温度高低的具体数值，而且有时还会得出错误的结论。这是因为人体对物体冷热感觉有明显的相对性。例如，深井里的水，温度随季节变化并不大，但冬天由于人们生活于气温较低的环境，人体长期与温度较低的冷空气接触，当接触到井水时就感到比较暖，而在夏季就感到井水比较凉，误认为冬季的井水比夏季的井水温度高得多。另一方面，人体的冷热感觉还和物体的热传导快慢有关。例如，冬天人体分别接触温度相同的木块和铁块，总感到铁块比木块冷。这是因为铁的导热率比木块的大，当人体和铁块接触时热量很快传递给了铁块，给人以冷的感觉。

为了正确地定量地表示物体的冷热程度，必须对温度下一个严格的科学定义和科学的测温方法。温度的科学定义是建立在热平衡定律（即热力学第零定律）基础上的。由大量的实验可知，几个冷热程度不同，但各自处于平衡态的物体，一旦发生热交换（包括直接接触和通过热辐射和热对流进行热交换）各种物体平衡态立即破坏，较冷的物体会逐渐变热，较热的物体会逐渐变冷。经过足够长的时间，这几个物体的冷热程度相同，并且不再发生变化。但必须注意，这时各物体之间热交换仍在进行，只是各物体支出的热量和吸收的热量相等，它们之间达到了热量收支平衡，具有一个共同的宏观物理性质而已。我们把相互处于热平衡状态的物体都具有的那个共同的宏观物理性质定义为温。也就是说，一切互为热平衡的物体具有相同的温度。

若有 A, B, C 三个物体，B 和 C 相互热隔绝——不交换热量，但 B、C 同时和 A 发生

热交换，经过足够长的时间，A和B以及A和C都达到了热平衡，具有相同的温度。这时如果再使B和C进行热接触，由于它们已具有相同的冷热程度（即具有相同的温度），也即达到了热平衡。因而可得如下结论：两个物体同时和第三个物体建立了热平衡，这两个物体之间也必然达到热平衡。这是热力学中一个基本定律，称为热平衡定律，也称热力学第零定律。

二、温标——温度高低的数值表示法

由热力学第零定律和温度的定义可知，处在同一个热平衡状态的一切物体都有相同的温度，所以我们在比较各物体的温度时，不必将各物体直接接触，只须任选一个物体作为标准，让它分别与其他物体接触即可。这个选作标准的物体就是温度表（计）。例如，我们要比较A、B两杯水的温度时，可用一个在玻璃毛细管内装有水银或有色酒精等液体的物体C（即温度表）分别插入A和B中（假使C极小，当插入A和B中不至于使A、B的温度发生明显的变化），当C和A、B分别达热平衡后，玻璃管内的水银或酒精就稳定在某一高度上，我们在此高度上作一标记，只要比较这两个标记的高低就能知道这两杯水的温度高低——由于水银和酒精都是热胀冷缩的，所以玻璃管内水银或酒精柱上升较高的那杯水的温度较高。不过，这样做只能从原则上给出了比较物体温度高低的方法，并没有能做到用数值来定量地表示温度的高低。要定量地用数值来表示温度的高低，除了要选定用来测量温度的物质（称测温质，如前面所用的水银或酒精），并研究它有那些宏观性质（称测温属性，如水银或酒精的体积，压力不变时气体的体积，体积不变时气体的压力，金属丝的电阻以及双金属片的曲率等都可作为测温属性）是随温度变化以外，为了把一定温度下测温物质的某一测温属性（如水银的体积）“换算”成相应的温度数值，还必须作出确定温标的两项规定：

（1）规定温度的分度方法——选定参考点及规定相应的温度数值。例如，摄氏温度选定一个标准大气压条件下，冰和纯水保持热平衡时的温度为 0°C （即冰点）及水汽和纯水保持热平衡的温度为 100°C （即沸点）为两个参考点。可见，从冰点到沸点分为100个等分，每一分即一摄氏度。（2）规定表示测温属性的物理量（称为温标变量）与温度之间的依赖关系。通常都是假定温标变量和温度成线性关系。即假定温标 t 和温度变量 x 有如下关系：

$$t = ax + b$$

其中 a 和 b 是由两个参考点所决定的常量。如按前面所说的摄氏分度法，则有：

$$100 = ax_s + b$$

$$0 = ax_0 + b$$

其中 x_0 和 x_s 是选定的温标变量在冰点和沸点时的数值。它们可由实验直接测得。由以上关系可知：

$$a = \frac{100}{x_s - x_0} \quad b = -\frac{100x_0}{x_s - x_0}$$

所以摄氏温标：

$$t = \frac{100x}{x_s - x_0} - \frac{100x_0}{x_s - x_0} = \frac{100(x_s - x_0)}{x_s - x_0} \quad (1.1)$$

或

$$x = x_0 + \frac{x_s - x_0}{100} t = x_0 (1 + \beta t)$$

其中 $\beta = \frac{x_s - x_0}{100x_0}$ 。若温标变量选为水银的体积，则式中的 x 即为一定质量水银的体积， x_0 和 x_s 分别为冰点和沸点的水银体积。 β 为水银的体胀系数。

因为水银温度表都是用玻璃毛细管制成的。在毛细管孔径均匀时，水银的体积可用水银在毛细管内的高度来表示（如图 1.3 所示）。因而（1.1）式可改成：

$$t = 100 \frac{l - l_0}{l_s - l_0} \tag{1.2}$$

其中 l_0 、 l_s 和 l 分别为水银柱在 0℃、100℃ 和 t ℃ 时的高度。因为 l_0 和 l_s 是可以事先测定的，所以只要知道了 l 就可以用上式算出物体的摄氏温标。

例1.1 水银温度表浸入冰、水共存系统时，水银柱的高度 $l_0 = 4\text{cm}$ ，浸入沸水中时，水银柱的高度 $l_s = 24.0\text{cm}$ ，浸入一杯不知温度是多少的热水中时，水银柱的高度 $l = 8.4\text{cm}$ ，问该杯热水的温度是几摄氏度？

解 将有关的数据代入（1.2）式可得：

$$t = 100 \frac{8.4 - 4.0}{24.0 - 4.0} = 22\text{ (}^\circ\text{C)}$$

由于各种测温质的物理属性和温度的关系并不完全相同。当假定某温标变量和温度成线性关系建立了温标之后，再用这个温标去测量其他测温属性和温度的关系就不一定是线性关系了。因而，用不同的测温属性建立起来的各种温标，测量同一冷热程度的物体，除了冰点和沸点之外，会得到不同的温度数值，如表 1.2 所示：这种以某一物质的测温属性随温度的变化为依据、并用任意一种定温度数值的规定所制定的温标称为**经验温标**。前面所提到的摄氏和华氏温标均为经验温标。

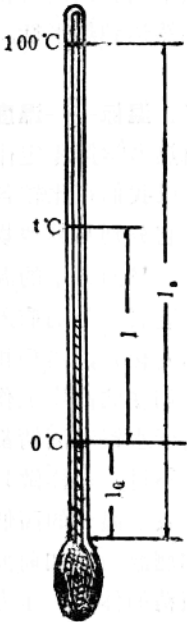


图1.3 摄氏水银温度表及其分度法

表1.2 几种经验温标的比较（0℃）

水银温度表	0	20.091	40.111	60.086	80.041	100
空气定容温度表	0	20.008	40.001	59.990	79.989	100
铂电阻温度表	0	20.240	40.360	60.360	80.240	100

三、理想气体温标

为了统一各种经验温标，必须建立一个标准温标，对各种经验温标进行校正。国际规定以绝对热力学温标（简称绝对温标）作为标准温标，它是根据热力学第二定律来建立的。这里先根据理想气体的特性建立理想气体绝对温标，以后将会看到它和根据热力学第二定律建立起来的热力学温标是一致的。

在讨论理想气体温标之前，首先要复习一下理想气体的基本性质。

玻意耳（Boyle, 1627—1691）和马略特（Mariotte, 1620—1684）各自独立地做了大量的实验，发现一定质量的气体，在温度不变的条件下，容积压缩到原来的几分之一，它的压力就增大到原来的几倍，容积膨胀到原来的几倍，它的压力就减小为原来的几分之一。也就

是说，一定量的气体，在温度不变的条件下，它的容积V和压力p的乘积是一个常量C，

即：

$$pV = C \tag{1.3}$$

这就是玻意耳-马略特定律。其中的常量C，对于不同的温度取不同的数值。大量实验表明，在压力不太大，温度不太低的情况下，无论何种气体均以相当高的精确度遵守玻意耳-马略特定律，而且是压力越低精确度越高。所以玻意耳-马略特定律反映的是一切气体的共同性质，并把完全遵守这一定律的气体称为理想气体。

(1.3) 式在p-V图上是一族双曲线(如图 1.4 所示)。曲线上的每一点代表一个平衡态。每一条曲线表示在某一个温度下其

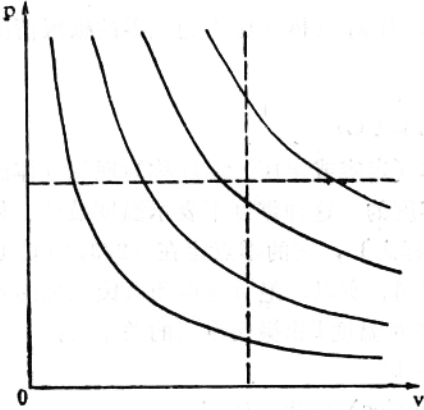


图1.4 理想气体等温线

状态的准静态变化过程。因为它表示的状态变化过程是在等温条件下进行的，故称为等温线。

如在 p-V 图上作一条平行于 p 轴的直线(如图 1.4 上的虚线所示)。由于该直线上每点的容积不变，所以它和等温线族的每一个交点，代表了等容条件下气压和温度的对应关系。这一对应关系可用以下线性函数来表示：

$$p = p_0(1 + \beta t) \tag{1.4}$$

同样，如在 p-V 图上作一条平行于 V 轴的直线，它和等温线族的每一个交点代表了等压条件下容积和温度的对应关系，它可用以下线性函数来表示：

$$V = V_0(1 + \alpha t) \tag{1.5}$$

以上关系说明，在定容条件下，可用气体的压力大小来定量地测定温度的高低；在定压条件下，可用气体的容体大小来定量地测定温度高低。前者称为定容气体温度表，后者称为定压气体温度表。

(1.4) 和 (1.5) 式分别表示 p-t 图(见图1.5)和V-t图(见图 1.6)上的一条直线。其中 p₀ 和 V₀ 分别为纵坐标的截距，它们是 0℃时的气压和容积。β 和 α 分别为压力系数和

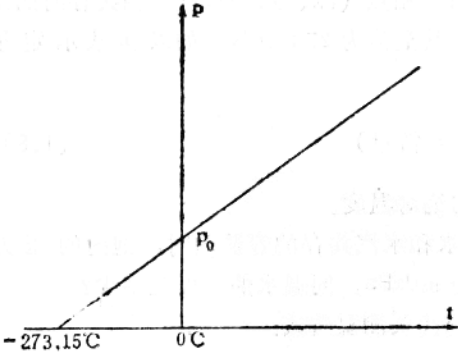


图1.5 理想气体的等容线

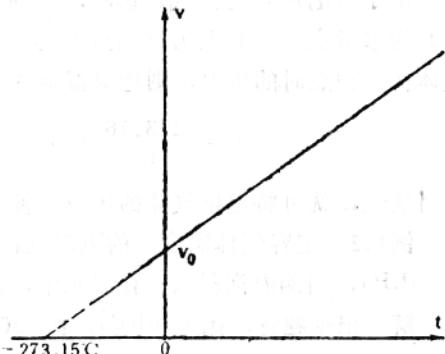


图1.6 理想气体的等压线

体胀系数。根据实验测定, 无论何种气体, 在压力不太高, 温度不太低的情况下, $\alpha = \beta \approx \frac{1}{273.15^\circ\text{C}}$, 压力越低越接近于 $1/273.15^\circ\text{C}$, 任何气体在压力趋近零的极限情况下:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273.15^\circ\text{C}}$$

这是气体的共性, 利用这一共性建立起来的气体(定容或定压)温标称为理想气体温标。这种理想气体温标仍然是按摄氏分度法以冰点为零度的。这种零度不表示温度最低。如引进一个新的温度——绝对温标(以“开”或符号K为标志), 它的零点定在 -273.15°C (称为绝对零度, 以 0 K 表示), 其分度方法和摄氏温度相同。所以, 绝对温标和摄氏温标的差别只是零点向低温方向推移了 273.15 K (见图1.5), 绝对温度 T 和摄氏温度的关系为:

$$T = 273.15 + t$$

对于理想气体 $1/\alpha = 1/\beta = 273.15$, 因而查理 (Charles) 定律可改写为:

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \beta t = \frac{1/\beta + t}{1/\beta} = \frac{273.15 + t}{273.15} = \frac{T}{T_0}$$

或

$$\frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0} \quad (1.6)$$

盖·吕萨克 (G. Lussac) 定律可改为:

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \alpha t = \frac{1/\alpha + t}{1/\alpha} = \frac{273.15 + t}{273.15} = \frac{T}{T_0}$$

或

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} \quad pV = cT \quad V = \frac{cT}{p} \quad (1.7)$$

由 (1.6) 式可知, 绝对温标的测温关系为:

$$T = \frac{T_0}{P_0} P = \frac{273.15}{P_0} P \quad (V = \text{常量})$$

可见, 只要确定了定量气体在 273.15 K 时的压力 P_0 , 就能将气体在定容条件下的气压值 P “换算”成绝对温度。

由于水的冰点受大气压影响, 1954年国际上改用三相点(冰、水和水汽三相共存时的温度)为参考点。这时因为三相点不受大气压的影响, 其数值为 273.16 K 。如以 P_3 表示定量气体在三相点时的压力, 则绝对温标的测温关系为:

$$T = \frac{273.16}{P_3} P (\text{K}) \quad (V = \text{常量}) \quad (1.8)$$

利用该式, 就可将定量气体的压力“换算”成相应的绝对温度。

例1.2 定容气体温度表的测温气泡浸没在冰、水和水汽共存的容器内时, 泡内的压力为 70 hPa , 当测温泡浸入一杯温水中, 泡内的气压为 90 hPa , 问温水的温度是多少?

解 根据题意, $P_3 = 70\text{ hPa}$; $P = 90\text{ hPa}$, 将它们代入测温公式:

$$T = 273.16 \frac{P}{P_3} (\text{K})$$

可得水温:

$$T = 273.16 \frac{90}{70} = 351.21 (\text{K})$$

还应说明, 由 (1.8) 式建立起来的定容气体温标与气体在三相点时的压力 p_3 有关, 即与所选用的测温气泡内气体的稀薄程度有关。所以, 即使选用同一种气体, 用气泡内气体稀薄程度不同的几个定容气体温度表去测量处于同一状态的系统温度时, 所得的结果也略有不同。不过由实验可知, 气体越稀薄, 差值越小。可以想象, 在 $p_3 \rightarrow 0$ 的极限情况下, 这个差值也就消失了。因此, 我们将气体在水的三相点时的压力 p_3 趋近于零的极限情况下所建立的气体 (定容) 温标称为理想气体温标。它的定义式为:

$$T(p) = 273.16 \lim_{p_3 \rightarrow 0} \frac{p}{p_3} (\text{K}) \quad (1.9)$$

§1.3 空气状态方程

在气象学一般研究范围内, 空气的各组成成分与理想气体十分接近。一定量的理想气体, 在状态变化过程中, 其状态参量 p ,

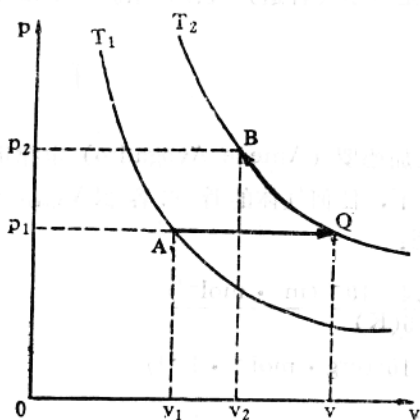


图1.7 状态方程的导出

V , T 始终具有确定的内在联系。这一联系的数学表达式称为理想气体状态方程。下面我们先简要复习高中物理中已经讲过的理想气体状态方程, 尔后根据空气的特点, 导出干、湿空气的状态方程。

一、理想气体状态方程

设有质量为 M 的理想气体, 其初态为 A (p_1, V_1, T_1), 它在 p - V 图上对应状态点 A (见图1.7)。经过某一过程其状态变为 B (p_2, V_2, T_2)。现在来讨论状态 A 和 B 的两组状态参量之间的内在联系。因为问题不涉及经过的是什么过程, 所以由 A 至 B

的过程是可以任选的。现选定由状态 A (p_1, V_1, T_1) 经等压过程到达中间状态 Q (p_1, V, T_2), 接着由 Q 经过等温过程到达状态 B (p_2, V_2, T_2)。由于 $A \rightarrow Q$ 是等压过程, 其状态变化应服从盖·吕萨克定律, 故有:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V}{T_1} \quad \text{或} \quad \frac{V_1}{V} = \frac{T_1}{T_2}$$

由 $Q \rightarrow B$ 是等温过程, 根据波义耳-马略特定律, 可得:

$$p_1 V = p_2 V_2$$

将这一关系代入前式, 消去 V , 可得

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

该式由克拉珀龙 (Clapeyron) 于 1834 年首先导出, 故称克拉珀龙方程, 是状态方程的最初形式。由于 A , B 状态是任选的, 该式可推广到任何状态, 即:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{p_n V_n}{T_n}$$

也就是说, 在质量不变的条件下, 理想气体的状态无论发生什么变化, 它在任何一个平衡态时的 $\frac{pV}{T}$ 都是不变的, 等于一个确定的常量, 即:

$$\frac{pV}{T} = \text{常量} \quad (1.10)$$

这就是一般形式的状态方程。

由上式可知, 对于 1mol (摩尔) 理想气体, 其状态方程可写为:

$$\frac{pV_{m,0.1}}{T} = R^* \quad (1.11)$$

或

$$pV_{m,0.1} = R^* T \quad (1.12)$$

其中 $V_{m,0.1}$ 是 1mol 气体的容积称为摩尔容积; R^* 是摩尔 (普适) 气体常量。由于以上关系也适用于标准状态, 因而有:

$$R^* = \frac{p_0 V_{0.1, m, 0.1}}{T_0}$$

其中 $V_{0.1, m, 0.1}$ 为标准状态下气体的摩尔容积。由阿伏加德罗 (Amede Avogadro) 定律可知, 在标准状态 ($p_0 = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, $T_0 = 273.15 \text{K}$) 下, 任何气体的摩尔容积 $V_{0.1, m, 0.1} = 22.41 = 22.4 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将这些数据代入上式可得:

$$\begin{aligned} R^* &= \frac{p_0 V_{0.1, m, 0.1}}{T_0} = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{Pa} \times 22.4 \times 10^{-3} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}{273.15 (\text{K})} \\ &= 8.3143 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 8.3143 \times 10^7 (\text{erg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \end{aligned}$$

(1.12) 式两边乘摩尔数 $n = \frac{M}{\mu}$, 并考虑到 $\frac{M}{\mu} V_{m,0.1}$ 即为质量为 M 的理想气体的容积 V , 可得:

$$\begin{aligned} p \frac{M}{\mu} V_{m,0.1} &= \frac{M}{\mu} R^* T \\ \boxed{pV} &= \frac{M}{\mu} R^* T \end{aligned} \quad (1.13)$$

此即理想气体状态方程的常用形式。它适用一切接近于理想气体的实际气体, 但必须注意, 对于不同的气体, μ 应取不同的值。

引用比容 $v = \frac{V}{M}$ 和密度 $\rho = \frac{1}{v}$ (1.13) 式还可写为:

$$pV = \frac{R^*}{\mu} T \quad \text{或} \quad p = \rho \frac{R^*}{\mu} T$$

为了掌握 (1.13) 式的应用, 举例如下:

例1.3 测得容积为 200l 的钢瓶中二氧化碳气体的压力为 2.5atm, 温度 300K, 求瓶内 CO₂ 的质量。

解 因 C 的原子量为 12, O₂ 的分子量为 32, 故 CO₂ 的摩尔质量 $\mu = 44\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.044\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据题意:

$$p = 2.5 \times 1.01325 \times 10^5 (\text{Pa}) = 2.533125 \times 10^5 (\text{Pa})$$

$$V = 200\text{l} = 0.2 (\text{m}^3)$$

$$T = 300 (\text{K})$$

将这些数据代入 (1.13) 式可得 CO₂ 的质量:

$$\begin{aligned} M &= \frac{pV\mu}{R^*T} = \frac{2.533125 \times 10^5 \times 0.2 \times 0.044}{8.31 \times 300} \\ &= \frac{2.22915 \times 10^3}{2.495 \times 10^3} = 0.894 (\text{kg}) \end{aligned}$$

例1.4 钢瓶中盛有温度为 320K 的氧气 1kg, 其压力为 10atm。因漏气, 过了一段时间后, 其压力降为 6atm, 温度降为 300K。求 (1) 钢瓶的容积; (2) 这段时间内漏气多少?

解 (1) 由题意可知: $M = 1\text{kg}$, $T = 320\text{K}$, $p = 10 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 。因氧的分子量为 32, 故 $\mu = 32\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.032\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将这些数据代入 (1.13) 式可得钢瓶的容积:

$$V = \frac{M}{\mu} \frac{R^*T}{p} = \frac{1 \times 8.31 \times 320}{0.032 \times 1.01325 \times 10^6} = 8.201 \times 10^{-2} (\text{m}^3)$$

(2) 因漏气后的 $p' = 6\text{atm}$, $T' = 300\text{K}$, 故瓶内尚存的氧气质量为:

$$\begin{aligned} M' &= \frac{\mu p' V}{R^*T'} = \frac{0.032 \times 6 \times 1.013 \times 10^5 \times 8.2 \times 10^{-2}}{8.31 \times 300} \\ &= \frac{1.59487 \times 10^3}{2.493 \times 10^3} = 0.64 (\text{kg}) \end{aligned}$$

漏掉的氧气质量为:

$$M - M' = 1 - 0.64 = 0.36 (\text{kg})$$

二、混合理想气体及干空气状态方程

干洁空气是由表 1.3 中所列的四种主要气体所组成的混合气体。要导出干洁空气状态方程, 首先要导出混合理想气体的状态方程。

表1.3 干洁空气的主要成分

气 体 成 分	含 量 (%)	分 子 量
氮 (N ₂)	75.52	28.013
氧 (O ₂)	23.15	31.999
氩 (Ar)	1.23	39.948
二氧化碳 (CO ₂)	0.05	44.010

* CO₂ 的浓度在近地面层变化较大, 表中所列数据系较高层的情况, 近似不变。

在混合气体之间不发生化学反应的条件下，各种气体是独立存在，并有各自的压力。设第 1 种气体的质量为 M_1 ，摩尔质量为 μ_1 ，压力为 p_1 ；第 2 种气体的质量为 M_2 ，摩尔质量为 μ_2 ，压力为 p_2 ；……。由于几种气体放置在同一容器内，几种气体占有相同的空间（即等于容器的容积 V ）和相同的温度 T 。应用理想气体的状态方程，可得各种气体的状态方程：

$$p_1 V = \frac{M_1}{\mu_1} R^* T;$$

$$p_2 V = \frac{M_2}{\mu_2} R^* T;$$

$$p_3 V = \frac{M_3}{\mu_3} R^* T;$$

.....

因此有：

$$(p_1 + p_2 + p_3 + \dots) V = \left(\frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} + \frac{M_3}{\mu_3} + \dots \right) R^* T$$

由实验可知，混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和〔道尔顿 (Dalton) 分压定律〕。即总压力：

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

如令：

$$\frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} + \frac{M_3}{\mu_3} + \dots = N \quad (1.14)$$

并称它为混合气体的摩尔数，就可得到形式上和理想气体状态方程一样的混合理想气体状态方程：

$$pV = NR^*T$$

由于混合气体的总质量：

$$M = M_1 + M_2 + M_3 + \dots$$

因而，套用摩尔质量的定义，可得混合理想气体的表观摩尔质量（或称平均摩尔质量）：

$$\mu = \frac{M}{N} \quad N = \frac{M}{\mu} \quad (1.15)$$

则混合理想气体的状态方程可写为：

$$pV = \frac{M}{\mu} R^* T \quad (1.16)$$

此式从形式上看，和 (1.13) 式完全一样，但必须注意，该式中的 μ 是混合气体的表观摩尔质量。

如以 μ_a 表示干洁空气的表观摩尔质量，则干空气状态方程可写为：

$$pV = \frac{M}{\mu_a} R^* T$$