

166540

热学
自学指导

-42

第一章 温 度

一、内 容 提 要

(一)、**平衡态**: 在不受外界影响的条件下(即外界对系统既不作功又不传热), 系统的宏观性质不随时间变化的状态叫做平衡态。

处在平衡态的系统, 可以用确定的物理量即状态参量描述, 如体积、压强、摩尔数、电磁参量等。

(二)、温度

1、**温度**: 互为热平衡的系统具有一个数值相等的状态函数, 这态函数称为温度。

2、**温标**: 温度的数值表示法叫做温标。建立一种温标需要包含三个要素: 选择某种物质的某一随温度变化的属性来标志温度; 选定固定点, 把一定间隔的冷热程度分为若干度; 对测温属性随温度的变化关系作出规定。

任一物质的任一物理属性, 只要随温度的改变而发生单调的, 显著的变化, 都可以用来标志温度。

3、几种常用的温标是: 热力学温标、理想气体温标、摄氏温标、华氏温标。理想气体温标在它适用的范围内与热力学温标一致。理想气体温标的定义是

$$T = 273.16 \text{ K} \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} \quad (\text{体积不变})$$

$$\text{或 } T = 273.16 \text{ K} \lim_{p \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}} \quad (\text{压强不变})$$

热力学温度T(K), 摄氏度t(°C), 华氏度tF(°F)的换算关系是

$$\checkmark t = T - 273.15,$$

$$t^{\circ}\text{F} = 32 + \frac{9}{5} t$$

(三)、理想气体状态方程

$$PV = \frac{M}{\mu} RT$$

当所研究的气体质量不变时, $PV/T = MR/\mu$ 是一个常数, 于是有

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

p、V、T三个参量有一个不变, 即可得出其它两个参量间的关系。这给出

1、温度不变时, $T_1 = T_2$, 得 $P_1 V_1 = P_2 V_2$,

这就是玻意耳—马略特定律;

2、体积不变时, $V_1 = V_2$, 得 $P_1/T_1 = P_2/T_2$

这就是查理定律;

3、压强不变时, $P_1 = P_2$, 得 $V_1/T_1 = V_2/T_2$,

此即盖·吕萨克定律。

(四)、混合理想气体

1、道耳顿分压定律: 混合理想气体的压强等于各组分的分压强之和。即

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

注意: 某组分的分压强, 是指这组分气体在摩尔数与混合气体中含该气体的摩尔数相同, 且与混合气体的温度, 体积相同的条件下单独存在时的压强。

2、混合理想气体的状态方程

$$PV = \frac{M}{\mu} RT$$

其中 $M = M_1 + M_2 + \dots + M_n$, $\mu = M/v$ 是平均摩尔质量, 而 $v = M_1/\mu_1 + M_2/\mu_2 + \dots + M_n/\mu_n$ 是总的摩尔数。

(五)、范德瓦耳斯方程

$$\left(p + \frac{M^2}{\mu^2} - \frac{a}{V^2} \right) \left(V - \frac{M}{\mu} b \right) = \frac{M}{\mu} RT$$

二、学习指导

这一章的主要问题是温标的计算和理想气体状态方程的应用。学习时应注意掌握以下几个问题：

(一)、平衡态的概念: 判断系统是不是处在平衡态, 不仅要看其宏观性质是否随时间变化, 还必须注意系统是否受外界影响。如果有外界影响, 即外界对系统作功或传热, 即使系统的宏观性质不随时间变化, 其状态也不是平衡态。

(二)、温标的计算: 为了方便, 通常都假设测温属性与温度成简单的线性关系。若以 X 代表测温属性, θ 代表测温物质与被测物质处于热平衡时的共同温度, 则有

$$\theta = ax + b$$

对气体温度计, 规定水的三相点温度 $T_{tr} = 273.16K$, 并规定 T 与测温属性 X 成正比, 即

$$T = \alpha X$$

α 为比例常数。定容气体温度计测温属性为压强 P , 定压气体温度计测温属性为体积 V 。

(三)、理想气体状态方程的应用

在利用理想气体状态方程解题时, 要注意以下几点:

第一、公式的选取。

①若题中所涉及的是气体的某一状态，则应对该状态用

$$PV = \frac{M}{\mu} RT$$
由已知量求出未知量。

②若题中讨论的是质量不变的气体从某一状态经过某一过程达到另一状态，则应该用公式 $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$ 求解。

③若题中涉及的气体质量是变化的，则应该对不同质量对应的不同状态分别应用 $PV = \frac{M}{\mu} RT$ 求解。如盛有气体的容器漏气或对容器充气等问题。

第二、单位的选取。

①任何情况下，温度都是热力学温度，即K。

②应用公式 $PV = \frac{M}{\mu} RT$ 时，P、V单位的选取必须与R的单位一致。例如，若R取0.082，则压强的单位必须是“大气压”，体积的单位必须是“升”，等等。

③应用公式 $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$ 时，只须对同一参量选取同一单位即可。例如，压强都可以用“大气压”为单位，也都可以用“mmHg”为单位；体积可同时用“升”或同时用“cm³”为单位。

第三、对于实际气体，在温度不太低（室温附近），压强不太高（几个大气压）时，可近似地当作理想气体处理。

最后，尤其要指出，当所求的量不直接是气体的参量，而是其它物理量（例如气体被水银柱封住，求系统状态的变化引起水银柱高度变化问题）时，首先应该注意，气体是研究对象，从气体的状态方程入手，可以方便地求出所要求的问题。对这类问题，初学者尤其要注意抓住这个解题关键。

三、思考题解

1·1 取一金属杆，使其一端与沸水接触，另一端与冰接触，当沸水和冰的温度维持不变时，杆的温度虽然不同，但将不随时间改变，这时金属杆是否处于平衡态？为什么？

答：取金属杆为热力学系统，它与外界的沸水和冰有热交换。一旦使杆脱离外界影响，其状态必发生变化。由定义知，杆此时并未处于平衡态。

1·2 系统A和B原来各自处于平衡态，现在使它们互相接触，试问在下列几种情况下，两系统相接触部分是绝热的还是透热的，或两者都可能：

(1) 当 V_A 保持不变， P_A 增大时， V_B 和 P_B 都不发生变化；

(2) 当 V_A 保持不变， P_A 增大时， P_B 不变而 V_B 增大；

(3) 当 V_A 减小，同时 P_A 增大时， V_B 和 P_B 都不发生变化。

答：(1) 绝热；(2) 透热；(3) 两者都可能。

1·3 当热力学系统处于非平衡态时，温度的概念是否适用？

答：根据温度定义可知，它是表示某一热力学系统处于平衡态时的宏观性质的物理量，它的特征就在于一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。当热力学系统处于非平衡状态时，此系统就不存在这一共同的宏观性质，因此温度这一概念就不再适用了。

✓ 1·4 在液体温度计中，用水银作测温物质比用水作测温物质有哪些优点？

答：其主要优点有三个方面：（一）水银的凝固点（ -39°C ）低于水的凝固点（ 0°C ），而水银的沸点（ 357°C ）则比水的沸点（ 100°C ）要高，所以利用水银作测温物质做成的温度计测温范围较大；（二）不论在什么温度下，水银比热都比水的比热小，故利用水银作测温物质的温度计灵敏度高；（三）水银的膨胀系数较稳定，所以用水银作测温物质制成的温度计准确度大。

1·5 在建立温标时，是否必须规定：热的物体具有较高的温度，冷的物体具有较低的温度？是否可作相反的规定？

答：不一定必须规定热的物体具有较高的温度，冷的物体具有较低的温度。也可以作相反的规定。

1·6 在建立温标时，是否必须规定用来标志温度的物理量随温度作线性变化？

答：不一定。一般说来，任一物质的任一物理属性，只要它随温度的改变而发生单调的、显著的变化，都可选用来标志温度，建立温标，制作温度计。所以不一定必须规定用来标志温度的物理量随温度作线性变化。

1·7 理想气体温标是否依赖于气体的性质？在实现理想气体温标时，是否有一种气体比其它气体更优越？

答：理想气体温标不依赖于任何一种气体的个性，它仅仅依赖于气体的共性。不过，在实现理想气体温标时，由于氦的液化点最低，所以用氦气作测温物质比其他气体更优越些，这时能测量的最低温度为 1 K 。

1.8 用 P_{tr} 表示定容气体温度计的测温泡在水的三相点时其中气体的压强值。有三个定容气体温度计：第一个用氧作测温物质， $P_{tr} = 20 \text{ cmHg}$ ；第二个也用氧，但 $P_{tr} = 40 \text{ cmHg}$ ；第三个用氢， $P_{tr} = 30 \text{ cmHg}$ 。

(1) 设用这三个温度计测量同一对象时其中气体的压强值分别为 P_1 、 P_2 、 P_3 ，则它们所确定的待测温度的近似值分别为

$$T_1 = 273.16K \frac{P_1}{20\text{cmHg}} ;$$

$$T_2 = 273.16K \frac{P_2}{40\text{cmHg}} ;$$

$$T_3 = 273.16K \frac{P_3}{30\text{cmHg}} .$$

试判断下列几种说法是否正确：

(a) 按上述方法，用三个温度计确定温度值都相同；

(b) 两个氧温度计确定的温度值相同，但与氢温度计确定的温度值不相同；

(c) 用三个温度计确定的温度值都不相同。

(2) 若用三个温度计确定的温度值都不相同，试说明怎样改进测量方法才可使之相同。

答：(1)、(a)、(b)是错的，(c)是正确的。因为由所给的 T_1 、 T_2 、 T_3 的表达式可见，虽然这三个温度计的定容温标在水的三相点的温度都是273.16开，但在实际上，离开水的三相点以后，不同的气体和不同的 P_{tr} 对应的温度有微小的差别（参看《热学》图1—5）。

(2) 调节这三个温度计的 P_{tr} ，求出当 $P_{tr} \rightarrow 0$ 时测量值的极限值，这时三个温度计确定的温度值都相同。

1.9 理想气体状态方程 $PV = \nu RT$ 是根据哪些实验定律导出的？这些定律的成立各有什么条件？

答：理想气体状态方程是根据玻—马定律、理想气体温标的定义及阿伏伽德罗定律导出的。

玻意耳定律、理想气体温标、阿伏伽德罗定律，这三者都是在压强趋于零的极限情形下准确成立。

不过，在气体压强不太高，温度不太低时，玻意耳定律也近似成立，在标准状态下，阿伏伽德罗定律也成立。

1.10 在一封闭容器中装有某种理想气体。

(1) 使气体的温度升高同时体积减小，是否可能？

(2) 使气体的温度升高同时压强增大，是否可能？

(3) 使气体温度不变，但压强和体积同时增大，是否可能？

答：(1) 是可能的。此时压强要增大；(2) 是可能的；(3) 是不可能实现的。当温度不变时根据玻—马定律 $PV = \text{常数}$ ，所以 P 与 V 不可能同时增大。

1.11 若使下列参量增大一倍，而其它参量保持不变，则理想气体的压强将如何变化？

(1) 温度 T ；(2) 体积 V ；(3) 摩尔数 $\nu = \frac{M}{\mu}$

答：由理想气体状态方程 $PV = \nu RT$ 可知：

(1) 当 T 增大一倍， ν ， V 保持不变，则压强将增大一倍

(2) 当 V 增大一倍, T 、 v 不变时, 则压强将减小一倍;

(3) 当 $\frac{M}{\mu} = v$ 增大一倍, T 、 V 保持不变时, 则压强将增大一倍。

1.12 当一定质量理想气体的压强 P 保持不变时, 它的体积 V 如何随温度 T 变化? 当一定质量理想气体的体积 V 保持不变时, 它的压强 P 如何随温度 T 变化?

答: 根据理想气体状态方程 $PV = vRT$ 可知: 当 v 、 P 一定时, 则温度增大几倍, 体积 V 也将增大几倍; 当 v 、 V 一定时, 温度增加几倍则压强 P 也将增加几倍。

1.13 盖·吕萨克 (Gay-Lussac) 定律: 当一定质量的气体的压强保持不变时, 其体积随温度作线性变化: $V = V_0(1 + \alpha_v t)$, 式中 V 和 V_0 分别表示温度为 $t^\circ C$ 和 $0^\circ C$ 时气体的体积, α_v 叫做气体的体膨胀系数。

查理 (Charles) 定律: 当一定质量气体的体积保持不变时, 其压强随温度作线性变化:

$P = P_0(1 + \alpha_p t)$ 式中 P 和 P_0 分别表示温度为 $t^\circ C$ 和 $0^\circ C$ 时气体的压强, α_p 叫做气体压强系数。

试由理想气体状态方程推证以上二定律, 并求出 α_v 和 α_p 的值。

证明:

(1) 证明盖·吕萨克定律: 当压强不变时由理想气体状态方程可知: $P_0 V_0 = 273.15 v R$

$$P_0 V = (273.15 + t) v R$$

其二者的比为: $\frac{V_0}{V} = \frac{273.15}{273.15 + t}$

$$V = \frac{273.15 V_0 + V_0 t}{273.15}$$

$$\text{即: } V = V_0(1 + \alpha_v t)$$

$$\text{其中 } \alpha_v = \frac{1}{273.15}, \text{ 证毕。}$$

(2) 证明查理定律: 当体积V保持不变时由理想气体状态方程可知:

$$P_0 V_0 = 273.15 v R$$

$$P V_0 = (273.15 + t) v R$$

$$\text{则它们的比为 } \frac{P_0}{P} = \frac{273.15}{273.15 + t}$$

$$P = \frac{273.15 P_0 + P_0 t}{273.15}$$

$$= P_0 \left(1 + \frac{1}{273.15} t\right)$$

$$\text{令 } \alpha_p = \frac{1}{273.15}$$

$$\text{则 } P = P_0(1 + \alpha_p t) \text{ 得证}$$

1.14 试由玻意耳定律、盖·吕萨克定律(或查理定律)和阿伏伽德罗定律导出理想气体状态方程。

推导: 由玻意耳定律, $P V = \text{常数}$, 或 $V \propto 1/P$

由盖·吕萨克定律, $V/T = \text{常数}$, 或 $V \propto T$

综之, $V \propto T/P$, 或 $P V/T = C$ (1)

式中C为比例常数。令 P_0 、 v_0 、 T_0 表示 1 mol 理想气体在标准状态下的参量, 阿伏伽德罗定律给出, $P_0 v_0 / T_0 = \text{常数} = R$, 因而由(1)式得

$$P V/T = P_0 V_0 / T_0 = v P_0 v_0 / T_0 = v R$$

$$\text{即 } P V = v R T$$

1.15 试解释下列现象：

- (1) 自行车的内胎会晒爆；
- (2) 热水瓶的塞子有时会自动跳出来；
- (3) 乒乓球挤瘪后，放在热水里泡一会儿会重新鼓起来。

答：(1) 自行车内胎的 V 一般变化不大，因爆晒胎内气体温度升高，压强必然增大，压强 P 增大至内胎承受不了的压强时，则内胎必然爆破。

(2) 热水瓶内装热水未满时，瓶内空气温度升高，压强增大，而瓶内气体压强 $P = P_{\text{空气}} + P_{\text{水蒸气}}$ 塞上塞子后，水蒸气不能向外扩散，水的蒸发使 $P_{\text{水蒸气}}$ 逐渐增大当瓶内外压力差大于塞子与瓶口的摩擦力跟塞子受的重力之和，塞子即跳出。

(3) 挤瘪的乒乓球内的气体，遇热温度升高，压强增大，在压强的作用下，乒乓球即可重新鼓起来。

1.16 两筒温度相同的压缩氧气，从气压计指示出的压强不同，问如何判断哪一筒氧气的密度大。

答：我们知道密度 $\rho = \frac{M}{V}$ ，所以在 $PV = \frac{M}{\mu}RT$ 式中可知： $\rho = \frac{\mu P}{RT}$ ，在题给两种情况下则 $\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{P_1}{P_2}$ 。所

以可断定压强示数高的那筒氧气的密度大。

1.17 人坐在橡皮艇里，艇浸入水中一定的深度，到夜晚温度降低了，但大气压强不变，问艇浸入水中的深度将怎样变化。

答：橡皮艇内的气体视为理想气体，据理想气体状态方程可知，夜晚气温降低时，艇内气体压强减小，外界压强不变的情况下，艇内外压强不平衡，从而艇的容积将要减少，以保证达到新的平衡状态，故橡皮艇浸入水里的深度将要增大。

1.18 给汽车胎打气，使其达到所需要的压强，问夏天和冬天，打入胎内的空气质量是否相同。

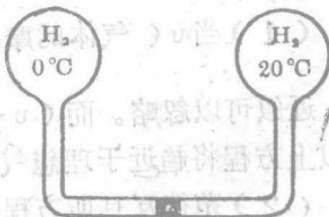
答：不相同。夏天打入胎内的气体质量少。因密度 $\rho = \frac{\mu P}{RT}$ ，在 μ 、P 不变的情况下，T 夏天则密度小。夏天的温度高，则密度小，所以夏天打入胎内的气体质量少。

1.19 一个氢气球可以自由膨胀（即球内外压强保持相等），随着气球的不断升高，大气压强不断减少，氢气就不断膨胀。如果忽略大气温度和分子量随高度变化，试问气球在上升过程中所受的浮力是否变化，说明理由。

答：以气球内的氢气为研究对象，在气球上升过程中根据题给条件，应满足 $P_0 V_0 = P V$ 因随气球上升外界气体压强将不断减少，故氢气体积不断膨胀。又因为外界空气的密度与压强成正比，所以 $\frac{V}{V_0} = \frac{P_0}{P}$ ，我们知道浮力 $F = V \rho g$ ，则 $V \rho g = \rho_0 V_0 g$ ，故在上

升过程中气球所受的浮力是不变的。

1.20 两个相同的容器都装有氢气，以一玻璃管相通，管中用一水银滴作活塞。当左边容器的温度为0℃而右边为20℃时，水银滴刚好在玻璃管的中央而维持平衡（见图1.20）。



(1) 若左边容器的温度由0℃升到10℃时，水银滴是否会移动？怎样移动？

(2) 如果左边升到10℃，而右边升到30℃，水银滴是否会移动？

答：先假定汞滴在管中央，即先假定两边气体的体积都不变，比较两边气体的压强，显然，右边气体均满足：

$$P \propto T$$

(1) 显然 $P_{\text{左}} > P_{\text{右}}$ ，汞滴将向右移动。

(2) 设原来平衡时两边气体的压强均为 P_0 ，当两边气体等容升温后，有 $P_{\text{左}}/P_0 = 283/273$, $P_{\text{右}}/P_0 = 303/293$

$$\text{综之, } P_{\text{左}}/P_{\text{右}} = 283/273 \times 293/303 > 1$$

即, $P_{\text{左}} > P_{\text{右}}$, 汞滴也将向右稍移。

1.21 试证明：当气体的摩尔体积增大时，范德瓦耳斯方程将趋近于理想气体状态方程。

证明：1摩尔气体的范德瓦尔斯方程为：

$(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$ 式中的a和b为范德瓦尔斯修正量，对于一定的气体来说均是常数，可由实验测定之。

(1) 当 v （气体的摩尔体积）增加时，则 $\frac{a}{v^2}$ 将变小，近似可以忽略。而 $(v - b)$ 中的b值与 v 相比也可忽略。故以上方程将趋近于理想气体状态方程 $Pv = RT$ 。

(2) 范德瓦尔斯方程可改写作

$$Pv = RT \left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} - \frac{a}{v}$$

由二项式定理可知： $\left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} = 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots$

$$\text{所以 } Pv = RT + \frac{(RTb - a)}{v} + \frac{RTb^2}{v^2} + \dots$$

当 v 增大时，等式右边从第二项开始以后的各项均可忽略，即可得 $Pv = RT$ 。

四、习题解

✓1-1 在什么温度下，下列一对温标给出相同的读数

(1) 华氏温标和摄氏温标； (2) 华氏温标和热力学温标； (3) 摄氏温标和热力学温标？

解：(1) $\because t_F = 32 + \frac{9}{5}t$ \therefore 当 $t = t_F$ 时

$$\text{即可由 } t = 32 + \frac{9}{5}t, \text{ 解得 } t = -\frac{32 \times 5}{4} = -40$$

故在 -40°C 时 $t_F = t$

(2) 又 $\because T = 273.15 + t$

当 $T = t_F$ 时 亦即 $273.15 + t = 32 + \frac{9}{5}t$

解得: $t = \frac{241.15 \times 5}{4} = 301.44$

$\therefore T = 273.15 + 301.44 = 574.59K$

故在 $T = 574.59K$ 时 $T = t_F$

(3) $\because T = 273.15 + t$, \therefore 若 $T = t$ 则有

$273.15 + t = t$ 显而易见此方程无解, 因此不存在 $T = t$ 的情况。

1-2 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 50 mmHg 。

(1) 用温度计测量 $300K$ 的温度时, 气体压强是多少?

(2) 当气体的压强为 68 mmHg 时, 待测温度是多少?

解: 对于定容气体温度计可知:

$$T(P) = 273.16K P / P_{tr}$$

$$(1) P_1 = \frac{P_{tr} T_1}{273.16} = \frac{50 \times 300}{273.16} = 55\text{ mmHg}$$

$$(2) T_2 = 273.16K \frac{P_2}{P_{tr}} = 273.16K \frac{68}{50} = 371.50K$$

1-3 用定容气体温度计测得冰点的理想气体温度为 $273.15K$, 试求温度计内的气体在冰点时的压强与水的三相点时压强之比的极限值。

解: 根据 $T = \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} T(P) = 273.16K \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tr}}$

已知 冰点 $T = 273.15\text{K}$

$$\therefore \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tr}} = \frac{T}{273.16\text{K}} = \frac{273.15\text{K}}{273.16\text{K}} = 0.99996.$$

1-4 用定容气体温度计测量某种物质的沸点。原来测温泡在水的三相点时，其中气体的压强 $P_{tr} = 500\text{mmHg}$ ；当测温泡浸入待测物质中时，测得的压强值为 $P = 734\text{mmHg}$ ，当从测温泡中抽出一些气体，使 P_{tr} 减为 200mmHg 时，重新测得 $P = 293.4\text{mmHg}$ ，当再抽出一些气体使 P_{tr} 减为 100mmHg 时，测得 $P = 149.68\text{mmHg}$ 。试确定待测沸点的理想气体温度。

解：根据 $T = 273.16\text{K} \cdot \frac{P}{P_{tr}}$

$$T_1 = 273.16\text{K} \frac{P_1}{P_{tr_1}} = 273.16\text{K} \frac{734}{500} = 401.0\text{K}$$

$$T_2 = 273.16\text{K} \frac{P_2}{P_{tr_2}} = 273.16\text{K} \frac{293.4}{200} \\ = 400.73\text{K}$$

$$T_3 = 273.16\text{K} \frac{P_3}{P_{tr_3}} = 273.16\text{K} \frac{149.68}{100} = 400.67\text{K}$$

从理想气体温标的定义：

$$T = 273.16\text{K} \quad \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tr}}, \text{ 依}$$

以上三次所测数据，作 $T-P$ 图看趋势得出 $P_{tr} \rightarrow 0$ 时， T

约为 400.5K 亦即沸点为 400.5K 。
题1-4图

1-5 铂电阻温度计的测温泡浸在水的三相点槽内时，