

大 气 热 力 学

中国人民解放军空军气象学校训练部译

一九七八年四月

译 者 前 言

本书是艾里巴(*J. V. Iribarne*)和戈德森(*W. L. Godson*)在加拿大多伦多大学及阿根廷布宜诺斯艾利斯大学授课所编写的教材,是1973年12月出版的。

全书共八章,一至四章为物理预备知识,五、六章介绍热力学图解和大气热力学过程的分析,七章讨论大气静力学,八章分析垂直稳定度兼考虑一些非热力学过程的大气现象。各章之末列有习题,书末附有习题答案。可供教学和气象工作者参考。

本书各章由下列同志分工译出:第一章,陆以信;第二、三、四章,吴家华;第五、六章,陶永昕;第七、八章,郭用护。最后由郭用护对全文作了校订。

由于我们水平有限,译文中错误及不妥之处,请提出批评指正。

一九七九年四月

83年11月24日

序

大气热力学在教科书中多被列为动力气象学中的若干章，英文书笈中迄今尚未对这课目写出论述广泛的专著。现在撰写本书，是想为大气科学文献填补这一明显的缺陷。写书目的无它，是想为气象专业读者提供一本类似于化学热力学对化学工作者那样起作用的教科书。书中包括普通热力学的预备知识，这是读者在普通物理学中已经熟悉的，所以在前四章中虽对这些基本原理加以复习，不过是只作简单论述，着重点是放在以后诸章需要用到的题目上，通过它们才能应用于大气问题。不可逆过程热力学，这里不予备介绍；另一方面，从多相系和开放单相系的讨论，可使我们对云的热力学函数作出严谨的表达式（不考虑微观效应），并对在实际中常用的近似方法获得较深刻的理解。

本书余下的三分之二篇幅论述一些典型气象学问题。在第五章里先讨论广被采用的一些高空图解，它们在气象的实际工作及其论述方面（以后各章中将详细论证）都起着重要作用。第六章介绍的是一些基本上属于热力学性质的重要大气过程的分析，其中的绝大多数是水质物相变在起关键作用，例如雾、云和降水的形成就是。这一章中，可称为具备新颖特色的，是对飞机尾迹作了广泛论述，这是近年来环境保护方面值得注意的一个课题。

第七章讨论大气静力学——垂直气柱中热力学诸参量间的关系。最后（也是最长）那一章，分析一些需要同时考虑到热力学的和非热力学的过程的大气现象（非热力学过程包括水平运动、垂直运动以及辐射等）。这课题的广泛论述包括大量新的内容，由于这些内容着重于有天气意义的热力学参量的时间演变，对气象专业人员是特别有用的。

本书是在多伦多（Toronto）大学及布宜诺斯艾利斯（Buenos Aires）大学为攻读气象学位的学生所授课程基础上，几经修改而成的。受课学生中绝大多数以后都从事大气科学的工作，有的留在学院里，很多是从事气象专业各个方面如天气予报和科研工作。所以，本教科书从作为教材时的初稿起，就对基础问题和实际应用问题同等重视。因此可以予期，本书对于身任解决大气问题的工程师、研究行星大气以及涉及到大气特性的科研人员，不论初学或在以后从事各项专业之时，都不无裨益。

目 录

第一章 基本概念及单位制	1
1.1 系统.....	1
1.2 特性.....	1
1.3 系统的组成及状态.....	1
1.4 平衡.....	2
1.5 温度 温标.....	3
1.6 单位制.....	5
1.7 膨胀功.....	6
1.8 态变和过程 可逆性.....	7
1.9 状态变量及状态函数 状态方程.....	8
1.10 气体状态方程.....	8
1.11 理想气体的混合气体.....	9
1.12 大气的组成.....	10
习题.....	12
第二章 热力学第一原理	13
2.1 内能.....	13
2.2 热量.....	14
2.3 第一原理 焓.....	16
2.4 Q 的表示式 热容量.....	17
2.5 内能和焓的计算.....	18
2.6 纯物质的潜热 基尔霍夫方程.....	21
2.7 理想气体的绝热过程 位温.....	23
2.8 多元过程.....	25
习题.....	25
第三章 热力学第二原理	28
3.1 熵.....	28
3.2 绝对温度的热力学温标.....	29
3.3 第二原理的表示式.....	31
3.4 第二原理的开尔文和克劳修斯表述.....	32

3.5	第一和第二原理的联合数学表示式 热力位势	32
3.6	平衡条件和自然过程的方向	34
3.7	熵的计算	36
3.8	热力学状态方程 内能和焓的计算	37
3.9	理想气体的热力学函数	37
3.10	理想气体混合时的熵	38
3.11	等压热容量同等容热容量之差	39
	习题	40
第四章	水—空气系统	41
4.1	多相系	41
4.2	开放系的基本方程	44
4.3	多相系的方程 内部平衡	45
4.4	多相系基本公式概述	46
4.5	自变量的数目	47
4.6	水的相变平衡	48
4.7	水质物的热力面	51
4.8	克劳修斯—克拉珀龙方程	51
4.9	水汽和湿空气	54
4.10	湿度变量	57
4.11	湿空气的热容量	59
4.12	湿空气的绝热线	60
4.13	湿空气和云的焓, 内能及熵	61
	习题	66
第五章	高空图解	68
5.1	高空图解的功用和坐标的选择	68
5.2	克拉珀龙图解	69
5.3	温熵图解 ($T-\phi$ 图解)	70
5.4	饱和绝热膨胀曲线 基本线条的相对方位	71
5.5	埃玛图解或诺好夫图解	73
5.6	列夫斯达图解	74
5.7	假绝热图解或施蒂威图解	75
5.8	面积等价变换	76
5.9	图解概述	78
5.10	由相对湿度确定混合比	78
5.11	面积计算及能量积分	79
	习题	82

第六章 大气中的热力过程	84
6.1 等压冷却 露点和霜点.....	84
6.2 大气中等压冷却的凝结.....	87
6.3 绝热等压(等焓)过程 相当温度和湿球温度.....	89
6.4 无凝结的绝热等压混合(水平混合).....	92
6.5 有凝结的绝热等压混合.....	94
6.6 大气中的绝热膨胀.....	99
6.7 绝热上升引起的空气饱和.....	101
6.8 可逆的饱和绝热过程.....	104
6.9 假绝热过程.....	105
6.10 云冻结的作用.....	105
6.11 垂直混合.....	107
6.12 假相当或绝热相当温度和假湿球或绝热湿球温度.....	108
6.13 温度和湿度参量概述 保守特性.....	100
习题.....	111
第七章 大气静力学	113
7.1 位势场.....	113
7.2 流体静力方程.....	116
7.3 等位势面和等压面 动力高度和位势高度.....	117
7.4 热力梯度.....	118
7.5 等直减率大气.....	119
7.6 均质大气.....	120
7.7 干绝热大气.....	121
7.8 等温大气.....	121
7.9 标准大气.....	122
7.10 高度表.....	123
7.11 流体静力方程的积分.....	126
习题.....	128
第八章 垂直稳定度	129
8.1 气块法.....	130
8.2 稳定度判据.....	130
8.3 干、湿和饱和绝热上升的直减率.....	132
8.4 气块直减率及环境空气直减率.....	135
8.5 绝热过程的稳定度判据.....	136
8.6 条件性不稳定.....	138

8.7	稳定气层中的振荡	140
8.8	分析稳定度的薄层法	141
8.9	卷入作用	144
8.10	位势不稳定或对流不稳定	145
8.11	干空气发生稳定度变化的过程	148
8.12	饱和空气和未饱和空气的稳定度参量以及它们的时间变化	153
8.13	辐射过程及其热力后果	160
8.14	最大降水率	166
8.15	大气中的内能和位能	168
8.16	等直减率气层的内能和位能	171
8.17	马古列斯对气团翻腾的计算	172
8.18	等直减率气层的变性	173
8.19	有效位能	174
	习题	175
	附录	179
	习题答案	182

第一章 基本概念及单位制

1.1 系 统

从热力学观点研究物质某一部分的特性、与其他物体的相互作用、以及其发生的变化，被研究的这部分物质称为系统。系统一经确定，所有可能与之发生作用的物质环境统称为外界。

系统可依其是否与外界交换物质而分为开放的或闭合的。如果一闭合系统不与外界交换任何形式的能量则称为孤立系统。

大气热力学中的系统是大气中发生变化的部分空气。它们显然是开放系统。然为简化起见，将它们当作闭合系统处理。只要它们的容积足够大以至可以忽略其外层与外界的混合，就可认为是合理的。同样道理，也可以考虑那包含在质量很大的大块空气中的一小部分典型空气；只要所取的这部分质量不变（譬如说：单位质量），与外界的任何交换不影响所取系统，因为外界与系统具有相同的特性。在多数情况下这个近似很好，但当所研究的整块空气由于与外界发生交换而变化就不行了。这可在以后要讨论的对流过程中，由于湍流混合而发生；例如，从积云云中升起的云塔，由于水滴蒸发使云的整体变淡以至消失，就是能看到的例子。

1.2 特 性

系统在某一时刻的完全描述，由表示系统特性的所有物理变量的数值赋予。对于闭合系统，通常认为质量及其化学组成确定系统本身；其它的特性确定其状态。

如果特性与质量有关称为广延的，否则为强度的。强度特性能够在系统的每个点上确定；比特性（单位质量或单位容积的广延特性）亦属强度特性。除某些例外，我们将用大写字母表示广延特性及对一摩尔的比特性： V （容积）， U （内能），等等；用小写字母表示单位质量的比特性： v （比容）， u （比内能）等等。系统从外界的能流接受的功和热亦依同样规定；相应的为 A ， a 及 Q ， q 。质量 m 及温度 T 对这一规定为例外。

1.3 系统的组成及状态

如果系统的任何强度变量对每一点都具有相同的数值，系统称为均匀的（单相的）。取均匀系统的不同部分，它们任何广延特性的数值 Z 将与其质量成正比：

$$Z = mz$$

式中 z 为相应的比特性。

如果系统有几个或几组彼此不同的均匀部分，每一均匀部分称为系统的一个相，而系统称为多相系统。

对一多相系统，有：

$$Z = \sum_{\alpha} m_{\alpha} z_{\alpha}$$

此和式扩延及所有的相。

除非另外声明，我们将不考虑那些和相与相之间的分界面或‘内界面’的形状和大小有关的特性。例如，小水滴的水汽压同水滴的曲率有关，或对给定质量的水滴与其细分的情况有关，都是需要声明的情况，这些都是云的微观物理的重要课题。

还有，强度特性值有逐点作连续变化的情况，这时的系统称为非均匀的。考虑的大气如果相当厚就可作为一例，因为这时压强是随高度而连续变化的。

1.4 平 衡

置于一定环境中的系统的状态，可以随时间保持或不保持常定。如果它变化，便谓系统不处于平衡状态。所以与时间无关是定义平衡的必要条件，但不是充分条件。

定态按定义具有与时间无关的特性。例如，一电阻在单位时间内损失于外界一定量的热与其从外界能沉接受的电能相当时就属于这一情况。然而我们在平衡的定义中，却没有包括这些情况。使上述规定更严格些即可免除这种情况；特性随时间常定必需对系统的每一部分都成立，即使将它与系统的其他部分以及外界隔离亦然。

这一规定提供一个包括不稳定的及亚稳定的平衡态的定义。例如，压强保持不变时小水滴与它们的水汽之间可以存在不稳定的平衡。可以证明，如果一水滴由于凝结而稍有增大或由于蒸发而稍为缩小，必将继续进行不已，结果就会离开平衡越来越远。因此，在这种情况下，水滴周围水汽压有微小变动即足以破坏平衡状态。

亚稳定的例子有如室温下，与外界处于机械平衡与热平衡的过冷水（参阅第5节）或在同样条件下的氢、氧混合气体。在第一例中，极小一部分的水冻结或抛进小块冰晶将导致全部过冷水的冻结。在第二例中，一个火花或少量催化剂便足以引起整个系统的爆发性化学反应。所以这两个系统对于温度及压强等的微小变化保持平衡；但在一种情况下对冻结，另一种情况下对化学反应却不能保持平衡。它们在受干扰前无变化是因为不应从纯热力学考虑其原因而应由分子运动论解释；因为分子过程的发生，不能不克服一定能垒。最初放冰晶或催化剂提供了一个使能垒降低而让一个过程加快的途径。

如果我们加上一个假如系统作微小变动不至于使总特性变化的条件，就可以从定义中排除不稳定的和亚稳定的情况。如果它对任何变化都能成立，就可设想有一个稳定的或真正的热力学平衡。这个问题借助第二原理可作更好的论述；通过考虑变量的假想或虚拟变化而提供了一个检验平衡态的适当而严格的准则（参阅第三章）。

机械变化、化学反应、物理状态变化或热状态变化中都表明系统没有达到平衡。在这种意义下，我们来讲机械的、化学的或热的平衡。机械平衡以压强来表征。热平衡将在下一章讨论而化学平衡则在第四章中讨论。

1.5 温 度 温 标

经验指出,系统的热状态可由于与外界物体接近或接触而受影响。我们说这种情况是由透热壁把系统与这些物体隔开的。一些能阻挡这种影响的壁或容器称为绝热的。

如果一绝热容器包含互相接触或以透热壁隔开的两物体,则它们的特性,经过足够长的一段时间后,一般将变化至使一切特性保持常定的终态。这时它们即称为处于热平衡中。经验证明,如果物体A与物体B处于热平衡,B又与C处于热平衡,则A与C亦处于热平衡(这种可传性有时称之为“热力学第零原理”)。

基于上述理由,具有选定参考体的,处于热平衡的确定状态中的所有物体有一共同特性。这就是说它们有个相同的温度。参考体可称为测温器。为了对这一特性的每个不同状态给一个数字,就需要规定一个温标。为此,选择了一种测温物质,和这物质的一个测温特性X与可能的热状态有一一对应的关系。利用这种物质制造的测温器,测量其特性X,采用一种人为的关系,如

$$T = cX \quad (1)$$

或

$$t = aX + b \quad (2)$$

就可用数值确定与测温器平衡的系统的热状态。测温器必须比系统小得多,这样才能使它常系统平衡而系统又不被扰乱。我们可通过这样的方法确定经验温标。表I—1列出的是最与用的测温物质和特性。

表 I—1 经验温标

测 温 物 质	测 湿 特 性
定容气体	压强
定压气体	比容
定压及定张力热电偶	电动势
定压及定张力铂丝	电阻
定压汞	比容

这个由(2)式定义的温标需要选择两个确定的热状态作为‘固定点’,以便决定常数a及b。一般选取的是在一个大气压下,为空气所饱和的水—冰(定为 $t = 0$)及水—水汽(定为 $t = 100$)相平衡的这两个热状态。(1)式中决定常数c只需要一个固定点,现在就选定此点为水的三相点,即冰—水—水汽并存的平衡热状态。

不同的经验温标不会等同,相互间也没有简单关系。然而,可用气体测温器(表I—1中前面两种)确定一个较为普适的温标;例如在第一种情形,可在给定容积下减少气体质量以测量压强。当质量趋于零时压强亦趋于零,但两个热状态的压强比却趋向有限值。改写(1)式;

$$T = T_0 \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_0} \quad (3)$$

式中下标 t 表示以三相点为标准状态。这样定义的温度与气体的性质无关。这个普适的温标称为理想气体的绝对温标。 T_0 是任意选择的，为了保持上面的温标对固定点所规定的数值，命 $T_0 = 273.16\text{K}$ 。在这里以代表开尔文温标或开的符号 K 作为这一温标的温度单位。

前面 (2) 式中所提的两个固定点具有 $T_0 = 273.15\text{K}$ 以及 $T_{100} = 373.15\text{K}$ 的数值。另有摄氏温标，可通过下式参照上述温标来定义，

$$t = T - 273.15 \quad (4)$$

于是这温标的两个固定点的数值便为 $t_0 = 0^\circ\text{C}$ 和 $t_{100} = 100^\circ\text{C}$ 。符号 $^\circ\text{C}$ 表示摄氏温度。两种温标间的关系如图 I-1 所示。

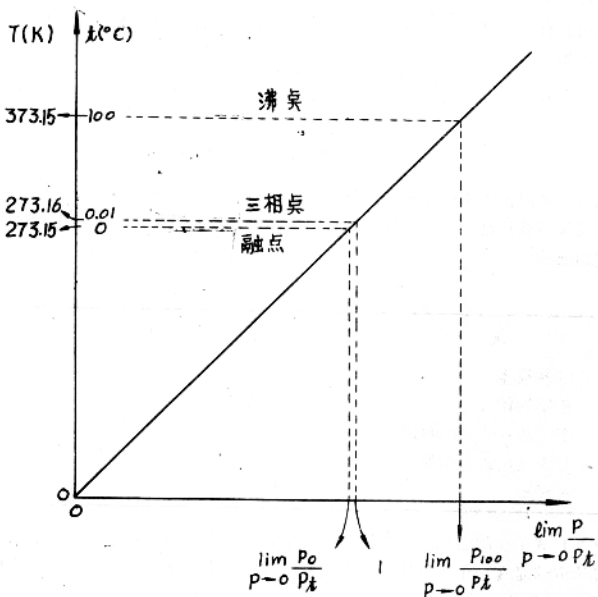


图 I-1 温度标

气体绝对温标是在气体能够存在的热状态的范围内确定的，可以低至 1K (低压下的氦)。第二原理容许引进一个与所用热力学系统性质无关的测温新温标，它扩用及于任何可能的热状态，在整个有效范围内与气体温标一致。这温标称为热力学绝对温标或开尔文温标 (第三章第 2 节)。

华氏温标 t_F , (华氏温度 $^{\circ}F$) 由下式定义:

$$t_F = \frac{9}{5}t + 32$$

1.6 单位制

力学量的通用单位制是以选择三个基本量: 长度、质量及时间的特殊单位为基础的。

‘MKS制’选取的是: 米(m)、千克(kg)和秒(s)。米为氪86的橙红谱线在真空中波长的1,650,763.73倍。千克为巴黎国际计量局所保存的铂铱合金标准体(千克原体)的质量。秒为与铯133的特殊跃迁相关的辐射9,192,631,770周所持续的时间。1960年国际计量大会通过的国际单位制(SI单位制), 对力学量采用MKS制而对热力学温度采用K。

物理学中, 长期传统应用的‘cgs制’单位采用厘米(cm)、克(g)及秒(s), 前二个为上述长度及质量单位的相应分数。

其它力学量的单位都从这些基本单位导出。其中有一些有公认的专门名称。兹特选取若干录于表 I-2 中。

第三种单位制, 曾经一度推广(1911年国际气象会议), 但现在只有历史意义的, 是以米、吨(1吨=1000千克)、秒为基本单位。这一单位制的压强单位为厘巴; 1厘巴 = 10^4 微巴。

表 I-2 力学量的导出单位

物理量	单 位	
	SI(MKS制)	cgs制
加 速 度	米 秒 ⁻²	厘米 秒 ⁻²
密 度	千克 米 ⁻³	克 厘米 ⁻³
力	牛顿(N) = 千克 米 秒 ⁻²	达因 = 克 厘米 秒 ⁻²
压 强	帕斯卡(Pa) = 牛顿 米 ⁻² = 千克 米 ⁻¹ 秒 ⁻²	微巴(μ bar) = 达因 厘米 ⁻² = 克 厘米 ⁻¹ 秒 ⁻²
能 量	焦耳(J) = 牛顿 米 = 千克 米 ² 秒 ⁻²	尔格(erg) = 达因 厘米 = 克 厘米 ² 秒 ⁻²
比 能 量	焦耳 千克 ⁻¹ = 米 ² 秒 ⁻²	尔格 克 ⁻¹ = 厘米 ² 秒 ⁻²

另外还有一些在上述单位制中未提到但常被采用的单位, 有必要提一提。因此, 举出压强的单位:

巴(bar);	1 巴 = 10^5 微巴 = 10^5 帕斯卡
毫巴(mb);	1 毫巴 = 10^3 微巴 = 10^3 帕斯卡
托或毫米汞高(torr);	1 托 = 133.322 帕斯卡
大气压(atm);	1 大气压 = 1.01325 巴 = 760 托 = 1.01325×10^5 帕斯卡

磅英寸⁻²($lb\ in^{-2}$)($p.s.i.$)， $1\ p.s.i. = 6,894.76$ 帕斯卡

在目前，采用大气压与巴的当量作为大气压的定义，即选取在 $0^{\circ}C$ 及标准重力加速度 $g_0 = 9.80665$ 米秒⁻²下760毫米汞柱所具有的压强，以便与原定义相符。气象学中常用的单位是毫巴。

能量的一种重要单位是卡或克卡(cal)。它的经典定义是一克 $15^{\circ}C$ 的水的温度升高 $1\ K$ 所需的热量(参阅第二章第2节)； $1\ cal_{15} = 4.1855\ J$ 。有时采用它的若干倍的千卡或千克卡($k\ cal$ 或 Cal)为单位。另外，还定义有一些与上述稍有出入的当量，即：

国际蒸汽表卡($IT\ cal$)； $1\ IT\ cal = 4.1868\ J$

热化学卡($TC\ cal$)； $1\ TC\ cal = 4.1840\ J$

国际卡是工程中关系到水质物的特性时引用的。热化学卡是经物理化学工作者公认并由上述当量准确定义的。气象上一般采用国际蒸汽表卡($IT\ cal$)。

最后，还必须提到一个理论化学的质量单位：摩尔(注)(mol)。它定义为包含与12克碳 C^{12} 中碳原子数目完全相同的基本粒子(根据情况可以为分子、原子、离子或电子)所组成的系统的质量。它等于以克为单位的化合式质量。这个‘一元化定义’与旧的给氧 O^{16} 的原子量定为16(严格地)的‘物理标度’以及给氧的同位素的自然混合体的原子量定为16的‘化学标度’稍微不同。

1.7 膨胀功

如果系统与外界不处于机械平衡，它将膨胀或收缩。设 S 为系统的表面，它在 ds (图1-2)方向上作一无穷小的膨胀至 S' 。面积元 $d\sigma$ 反抗外压力 p 作功：

$$(dW)_{e.o.} = p\ d\sigma\ ds\ \cos\phi = p(dV)_{e.o.} \quad (5)$$

式中 $(dV)_{e.o.}$ 为 $d\sigma$ 扫过柱体的容积元。如果整个表面上外界对系统所施加的压强为常量，对

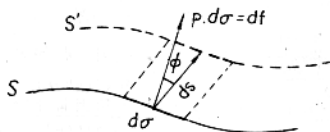


图1-2 膨胀功

整个系统积分得：

$$dW = p \int (dV)_{e.o.} = p dV \quad (6)$$

dV 为全部容积变化。

对一有限膨胀

注 译者：摩尔或译为克分子

$$W = \int_i^f p dV \quad (7)$$

式中的 i 和 f 分别代表初态和终态。对于一个循环 (见图 I-3)

$$W = \oint p dV = \left(\int_a^b p dV \right)_1 - \left(\int_b^a p dV \right)_2 \quad (8)$$

顺时针进行时为正。图中即是曲线所包围的面积。

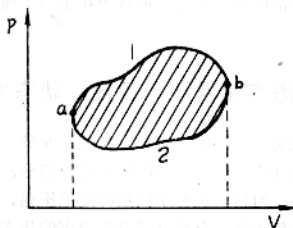


图 I-3 一个循环中的膨胀功

在大气系统中，膨胀功是我们唯一考虑的一种功。

1.8 态变和过程 可逆性

给定系统中发生了任何状态上的差别，我们称之为态变或变化，它与经历的中间状态无

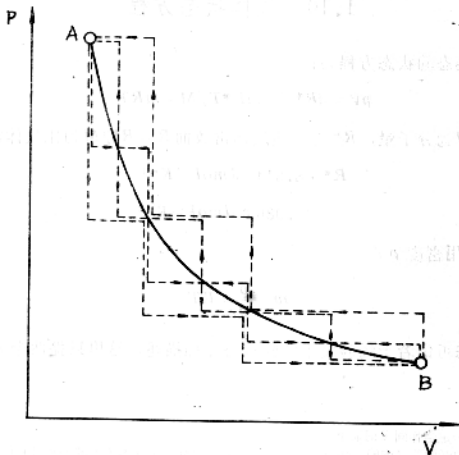


图 I-4 可逆过程是不可逆过程的极限

关。所以变化完全由初态及终态决定。

系统发生变化时，所经历的整个一系列的步骤称为过程。

热力学着重考虑一种很特殊的、理想的过程：这种过程中，任一瞬间状态变量的数值只与平衡状态相差一个无穷小量。这种过程称为可逆过程或准静力过程(注一)。例如，我们可以考虑一气体的等温膨胀或压缩(见图 I-4)。图中曲线 AB 表示可逆过程，它是压强的增加或减少为有限差值时的实际过程所形成的膨胀或压缩(折线轨迹)的共同极限。在图中 p 为作用于气体的外界压强。气体内部压强只在连续曲线 AB 上的平衡态时才有确定数值，而这时与外界压强相等。

1.9 状态变量及状态函数 状态方程

描写一系统状态的所有物理变量，其中只有几个是独立变量。对成分不变(无化学变化)的单相系统，如果不算质量(它可当作系统的定义的一部分)，只有两个变量是独立的。它们可以从许多特性中选择，习惯上在易于测量的变量压强、容积和温度中挑选。并称为状态变量。所有其它特性将依赖于这两个独立变量所决定的状态，所以称为状态函数。状态变量与状态函数之间除了从前述选择独立变量的习惯以外没有差别(注二)。

联系单相系统的三个变量 p 、 V 、 T (其中两个是独立的)的方程

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

称为状态方程。

1.10 气体状态方程

确定气体理想性态的状态方程为：

$$pV = nR^*T = mR^*T/M = mRT \quad (9)$$

式中 n 为摩尔数， M 为分子量， R^* 为普适气体常数而 $R = R^*/M$ 为比气体常数。

$$R^* = 8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= 1.986 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

这式又可写为：(引用密度 ρ)

$$pv = \frac{p}{\rho} = RT \quad (10)$$

实际气体的性态可由若干经验或半经验状态方程描述。这里只提两个方程：范德伐耳方程：

注一 这两个词不一定当作同义词来用。

注二 应注意：热力学函数(内能、焓及导出函数)与其它函数间在基本方面的差别是它们的定义中包含一任意附加常数，它们不是真正的点(状态)函数，而是成对的点(成对状态)的函数。(参阅以下各章)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = R^*T \quad (1 \text{ mol}) \quad (11)$$

式中 a 和 b 是每种气体的特殊常数。还有卡末林-翁尼斯 (Kammerlingh-Onnes) 方程, 它是以 p 的幂级数表示 pV , 能得到很接近实验数据的近似式:

$$\begin{aligned} pV &= A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \\ &= A(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots) \quad (1 \text{ mol}) \quad (12) \end{aligned}$$

A, B, C, \dots 称为维里系数, 为温度的函数。第一个维里系数对任何气体都为 $A = R^*T$, 它是 $p \rightarrow 0$ 时 pV 的数值。其他系数对每一气体有各自的值。例如对氮 (N_2), 即表 I-3 中所列的数值。

表 I-3 氮的维里系数

$T(K)$	$B'(10^{-3} \text{ atm}^{-1})$	$C'(10^{-6} \text{ atm}^{-2})$	$D'(10^{-9} \text{ atm}^{-3})$	$pV/R^*T (p = 1 \text{ atm})$
200	-2.125	-0.0801	+57.27	0.9979
300	-0.183	+2.08	+2.98	0.9998

可见对于压强到一个大气压以及这个温度范围内, 只需要考虑第一修正项 (第二维里系数) 就够了。

1.11 理想气体的混合气体

在混合气体中, 第 i 种气体的分压 p_i 定义为它在同一温度下, 单独占据同样容积时所具有的压强。同样, 分容积 v_i 为同样质量的第 i 种气体在同样压强和温度下所占的容积。对于理想混合气体, 道尔顿定律可由

$$p = \Sigma p_i \quad (13)$$

表示, 式中 p 为总压, 是所有气体分压的总和, 或者用

$$V = \Sigma v_i \quad (14)$$

表示, 式中 V 为总容积。

对每一种气体

$$p_i V = n_i R^* T = m_i R_i T$$

$$M_i = \frac{m_i}{n_i} = \frac{R^*}{R_i} \quad (15)$$

应用道尔顿定律, 有

$$pV = (\Sigma n_i) R^* T = (\Sigma m_i R_i) T \quad (16)$$

式中 $\Sigma n_i = n$ 为总摩尔数, 如果我们定义平均比气体常数 \bar{R} 为:

$$\bar{R} = \frac{\sum m_i R_i}{m} \quad (17)$$

则混合气体的状态方程与单一气体的就有相同的表示式:

$$pV = nR^*T = m\bar{R}T \quad (18)$$

混合气体的平均分子量 \bar{M} 定义为:

$$\bar{M} = \frac{\sum n_i M_i}{n} = \frac{m}{n} \quad (19)$$

所以

$$\bar{M} = R^*/\bar{R} \quad (20)$$

每一种气体的摩尔分数 $N_i = n_i/n$ 将为

$$N_i = p_i/p = V_i/V \quad (21)$$

1.12 大气的组成

大气可考虑为由以下诸成分组成:

- (1) 将在下面描述的一种混合气体;
- (2) 水质物三态中的任一态; 还有
- (3) 极细小的液态或固态微粒。

水质物对于大气中各种过程来说, 是一种极为重要的成分。它所占的比例变动很大, 将在以后, 与其状态变化而产生的水滴云或冰晶云一齐讨论。

悬浮着的固态或液态微粒(非水质物)构成所谓的大气气溶胶。它的研究对于云和降水物理都很重要, 对于大气辐射和大气光学同样亦很重要。对大气热力学来说却不算重要。我们这里不予备讨论它。

首先注意的是混合气体, 将称它为干空气。它的四种主要成分列于表 I-4 中, 次要成分则列在表 I-5 中。

表 I-4 干空气的主要成分

气 体	分子量(注)	摩尔(或容积)分 数	质量分数	比气体常数 ($Jkg^{-1}K^{-1}$)	$\frac{m_i R_i}{m}$ ($Jkg^{-1}K^{-1}$)
氮(N_2)	28.013	0.7809	0.7552	296.80	224.15
氧(O_2)	31.999	0.2095	0.2315	259.83	60.15
氩(Ar)	39.948	0.0093	0.0128	208.13	2.66
二氧化碳(CO_2)	44.010	0.0003	0.0005	188.92	0.09
		1.0000	1.0000		$\frac{\sum m_i R_i}{m} = 287.05$

注 以 C^{12} 的分子量12.000为基础。