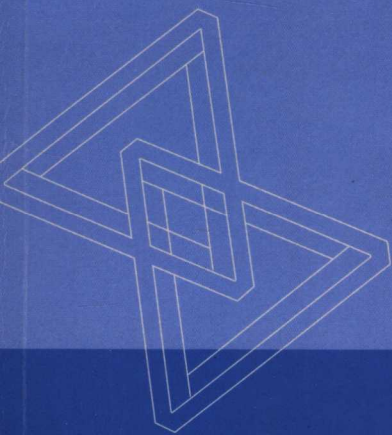




FENZI WULI YU RELIXUE

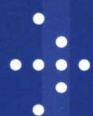
FENZI WULI YU RELIXUE



FENZI WULI YU RELIXUE

FENZI
WULI YU
RELIXUE

分子物理



与热力学

成元发 蒋碧波 甘永超 主编



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

本书根据现行教学大纲编写而成,对分子物理学与热力学的基本概念、基本规律和基本内容做了较深入细致的分析,打破了传统教材的编写内容,将原普通物理中的分子物理、热学与理论物理中的热力学进行重新整合,从体系、结构上进行改革探索,使内容更具科学性和前瞻性。全书包括温度,气体动理论,气体内的输运过程,热力学第一定律、第二定律和第三定律,热力学函数及其应用,固体、液体、单元系的相变,多元系的复相平衡及化学平衡,不可逆过程热力学简介等方面的内容。

本书可作为高等学校物理类各相关专业的教材,也可供其他有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

分子物理与热力学/成元发,蒋碧波,甘永超主编. - 北京:科学出版社, 2006

ISBN 7-03-017250-7

I. 分… II. ①成…②蒋…③甘… III. ①分子物理学-高等学校-教材②热力学-高等学校-教材 IV. ①O561②O414.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第050243号

责任编辑:冯贵层/责任校对:王望容

责任印制:高 嵘/封面设计:曹 刚

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

武汉大学出版社印刷总厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年6月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2006年6月第一次印刷 印张:11 1/4

印数:1~3 000 字数:269 000

定价:16.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序 言

我国高校长期以来,将物理基础课分为普通物理和理论物理两个不同层次的课程,出现了课程内容的许多重复和脱节,有些教学内容过于陈旧;同时,课程设置又出现了“课程多、课时紧”的突出矛盾。我们将《热学》和《热力学与统计物理学》中的热力学部分从结构、体系上进行改革,有机地整合为一门课程《分子物理与热力学》,是解决上述矛盾的有效途径之一。基本思路是:

(1) 保证基础,优化结构,内容简明。主要阐明分子物理与热力学的基本概念、基本规律、基本方法及它们之间的相互联系,使学生能够较好地把握分子物理学与热力学的基本结构和理论体系及其在整个物理学中的地位 and 重要性。

(2) 增加前沿,内容适当。适量增添反映物理学前沿及其在高新技术中应用的新内容,如引入热力学在生命科学、物理化学、宇宙学方面的重要应用。

(3) 整体协调,求实、创新。教材做到前后呼应,整体协调,并处理好与力学、高等数学、统计物理学之间的联系,内容求实创新。

(4) 联系实际,加强应用。尽量联系生产实际和生活实践,定义概念,总结规律,导出定理,在尽可能的范围内指导生活和生产实践,培养学生独立分析问题和解决问题的能力。

本教材按照教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的要求,打破传统教材的编写内容,将原普通物理中热学与理论物理中的热力学进行重新整合,从体系、结构上进行改革探索,使内容更具科学性和前瞻性,并经过我校物理专业从 2000 级至 2003 级教改实践,在此基础上逐渐形成。

本书在编者共同拟定了全书的构思后,第三、第四章由蒋碧波和甘永超执笔,其余部分皆由成元发执笔,全部书稿经多次交换意见后,最后由成元发统一定稿。由于编者的水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请读者赐正。

编 者

2005 年 9 月

目 录

第一章 温度	1
§ 1.1 平衡态 状态参量	1
1.1.1 热力学系统的平衡状态	1
1.1.2 状态参量	1
§ 1.2 温度和温标	2
1.2.1 热力学第零定律	2
1.2.2 温度	3
1.2.3 温度的数值表示法——温标	4
1.2.4 气体温度计和理想气体温标	4
1.2.5 热力学温标和国际实用温标	6
§ 1.3 状态方程	7
1.3.1 理想气体的状态方程	8
1.3.2 混合理想气体的状态方程	8
1.3.3 实际气体的状态方程	9
1.3.4 简单固体和液体的状态方程	10
1.3.5 顺磁性固体的状态方程	11
思考题一	11
习题一	12
第二章 气体动理论	15
§ 2.1 气体动理论的基本观点与分子力	15
2.1.1 气体动理论的基本观点	15
2.1.2 分子力	17
§ 2.2 理想气体的压强公式和温度的微观意义	19
2.2.1 理想气体的压强公式	19
2.2.2 温度的微观解释	21
2.2.3 对理想气体定律的推证	22
§ 2.3 实际气体的压强	23
2.3.1 分子体积所引起的修正	23
2.3.2 分子间引力所引起的修正	24
§ 2.4 气体分子的速率分布律	25
2.4.1 实验的一般结果	25
2.4.2 速率分布函数	26
2.4.3 麦克斯韦速率分布律	26
2.4.4 用麦克斯韦速率分布函数求平均值	27
2.4.5 麦克斯韦速度分布律	28

2.4.6 统计规律	30
2.4.7 麦克斯韦速率分布律的实验验证	31
§ 2.5 玻尔兹曼分布律 重力场中微粒按高度的分布	31
2.5.1 玻尔兹曼分布律	31
2.5.2 重力场中微粒按高度的分布	32
§ 2.6 能量均分定理与理想气体热容量	33
2.6.1 自由度与能量均分定理	33
2.6.2 理想气体的热力学能与热容量	35
思考题二	38
习题二	39
第三章 气体内的输运过程	42
§ 3.1 气体分子的平均自由程	42
3.1.1 分子间的碰撞与无引力的弹性刚球模型	42
3.1.2 分子的平均自由程和碰撞频率	42
3.1.3 分子按自由程的分布	44
§ 3.2 输运过程的宏观规律	45
3.2.1 黏滞现象的宏观规律	45
3.2.2 热传导现象的宏观规律	46
3.2.3 扩散现象的宏观规律	46
§ 3.3 输运过程的微观解释	47
3.3.1 黏滞现象的微观解释	47
3.3.2 热传导现象的微观解释	48
3.3.3 扩散现象的微观解释	49
3.3.4 理论与实验结果的比较	50
3.3.5 稀薄气体中的输运过程	52
思考题三	52
习题三	53
第四章 热力学第一定律	55
§ 4.1 热力学过程	55
4.1.1 准静态过程的概念	55
4.1.2 准静态过程的性质	55
§ 4.2 功	56
4.2.1 体积功	56
4.2.2 表面张力的功	58
4.2.3 电介质的极化功	58
4.2.4 磁介质的磁化功	59
§ 4.3 热量	60
§ 4.4 热力学第一定律	61
4.4.1 热力学能	61
4.4.2 热力学第一定律	62

§ 4.5 热容 焓 理想气体的热力学能	63
4.5.1 热容 焓	63
4.5.2 理想气体的热力学能	63
4.5.3 焦耳实验	64
§ 4.6 热力学第一定律对理想气体的应用	65
4.6.1 等容过程	65
4.6.2 等压过程	66
4.6.3 等温过程	66
4.6.4 绝热过程	67
4.6.5 多方过程	69
§ 4.7 循环过程和卡诺循环	70
4.7.1 循环过程及其效率	70
4.7.2 卡诺循环及其效率	71
4.7.3 几种典型的循环过程及效率	73
思考题四	75
习题四	76
第五章 热力学第二定律与熵	79
§ 5.1 热力学第二定律	79
5.1.1 热力学第二定律的基本表述	79
5.1.2 热力学第二定律两种表述的等效性	80
5.1.3 实际宏观过程的不可逆性	80
§ 5.2 卡诺定理与热力学温标	82
5.2.1 卡诺定理	82
5.2.2 热力学温标	83
§ 5.3 克劳修斯等式与不等式	84
§ 5.4 熵和热力学基本方程	86
§ 5.5 热力学第二定律的数学表达式和熵增原理	88
5.5.1 热力学第二定律的数学表达式	88
5.5.2 熵增加原理	88
5.5.3 熵的统计解释	89
5.5.4 对热寂论的批判	90
§ 5.6 理想气体的熵	90
§ 5.7 T - S 图及其应用	92
§ 5.8 系统熵变的计算	93
思考题五	95
习题五	96
第六章 热力学函数及其应用	97
§ 6.1 自由能和吉布斯函数	97
§ 6.2 麦克斯韦关系及其应用	98
6.2.1 麦克斯韦关系	98

6.2.2 麦克斯韦关系的应用	99
§ 6.3 气体的节流膨胀与绝热膨胀	101
6.3.1 气体的节流膨胀(焦耳—汤姆孙效应)	101
6.3.2 气体的绝热膨胀	103
§ 6.4 基本热力学函数的确定	103
6.4.1 热力学能 U	103
6.4.2 焓 H	104
§ 6.5 吉布斯-亥姆霍兹方程	106
§ 6.6 热辐射场的热力学性质	108
§ 6.7 磁介质的热力学性质 绝热去磁致冷	109
§ 6.8 热力学第三定律	110
习题六	111
第七章 固体 液体	114
§ 7.1 固体性质简介	114
7.1.1 晶体的宏观特性	114
7.1.2 晶体的微观结构	115
7.1.3 结合力的普遍特征 结合能	116
7.1.4 固体的热容和热膨胀	117
§ 7.2 液体的表面张力	118
§ 7.3 弯曲液面下的附加压强	119
7.3.1 球形液面下的附加压强	119
7.3.2 任意弯曲液面下的附加压强	120
§ 7.4 毛细现象	121
7.4.1 润湿和不润湿 接触角	121
7.4.2 毛细现象	122
习题七	123
第八章 单元系的相变	125
§ 8.1 相变的一般概念及一级相变的特征	125
8.1.1 相与相变	125
8.1.2 单元系一级相变的普遍特征	125
§ 8.2 开放系的基本热力学方程	127
§ 8.3 热动平衡判据和热动平衡条件	127
8.3.1 热动平衡判据	127
8.3.2 热动平衡的平衡条件和稳定性条件	129
§ 8.4 单元系的复相平衡与相平衡条件	131
§ 8.5 单元系相图	132
§ 8.6 克拉珀龙方程	133
8.6.1 气化曲线	134
8.6.2 熔解曲线	134
8.6.3 升华曲线	135

§ 8.7 气液两相的转变	136
8.7.1 等面积法则与范氏等温线稳定性讨论	137
8.7.2 临界点和对应态定律	138
§ 8.8 弯曲界面的气液两相平衡	139
8.8.1 分界面为曲面时的平衡条件	139
8.8.2 液滴的形成 临界半径	140
8.8.3 沸腾现象	141
§ 8.9 相变分类与液氮的超流动性	143
8.9.1 相变分类	143
8.9.2 液氮的超流动性与 λ 相变	144
§ 8.10 朗道二级相变理论	144
习题八	146
第九章 多元系的复相平衡及化学平衡	149
§ 9.1 多元系的热力学函数和热力学方程	149
9.1.1 多元系的热力学函数	149
9.1.2 多元系的热力学基本方程	150
§ 9.2 多元系复相平衡条件	151
§ 9.3 吉布斯相律	151
§ 9.4 气体中的化学反应 质量作用定律	152
9.4.1 混合理想气体的性质	152
9.4.2 化学平衡条件 质量作用定律	154
9.4.3 质量作用定律应用举例	155
习题九	156
第十章 不可逆过程热力学简介	159
§ 10.1 局域熵产生率	159
§ 10.2 线性不可逆过程 昂色格倒易关系	160
10.2.1 线性不可逆过程	160
10.2.2 昂色格倒易关系	161
§ 10.3 温差电现象	162
§ 10.4 耗散结构	164
附录	166
(一) 两个常用的偏导数公式	166
(二) 复合函数	167
(三) 雅可比行列式	167
参考书目	168

第一章 温 度

§ 1.1 平衡态 状态参量

1.1.1 热力学系统的平衡状态

热力学研究的对象是由大量微观粒子(分子或原子等)组成的有限宏观物质系统,称为热力学系统或简称系统;把系统以外的周围物体称为外界或环境。一般而言,系统与外界之间存在相互作用,依据它们之间的相互作用,可以作以下区分:完全不受外界影响的系统称为孤立系统;与外界有能量交换但没有物质交换的系统称为封闭系统;与外界既交换能量又交换粒子的系统称为开放系统。在实际中,完全不受外界影响的系统是不存在的,只是在与外界的相互作用十分微弱以至远远小于系统本身的能量时,才将该系统近似视为孤立系统。毫无疑问,整个宇宙没有外界影响,但宇宙不是一个有限大的宏观体系,因而宇宙不是一个热力学系统,当然也就不是一个热力学中的孤立系统。所以孤立系统的概念只是一个理想的极限概念。

实验表明,一个孤立系统,不论其初态如何复杂,经过足够长的时间后,它必将达到这样一种状态,即系统的各种宏观性质不随时间变化,这样的状态称为热力学平衡态。

热力学平衡态有时可区分为热平衡、力学平衡、相平衡、化学平衡等。需要说明的是:

(1) 热力学平衡态是指描述系统的宏观物理量不随时间变化,但组成系统的大量微观粒子仍在不停运动,只是这些微观粒子运动的平均效果不变而已。因此,热力学平衡态是一种动态平衡,称为热动平衡。

(2) 在平衡状态之下,系统的宏观物理量仍会发生微小的变化,称之为涨落。在组成系统的微观粒子数量极大时,这种涨落很小从而可以忽略。在热力学中我们将不考虑涨落,而认为平衡状态下系统的宏观物理量具有确定的数值。

1.1.2 状态参量

现在讨论如何描述一个热力学系统的平衡状态。前面已经说过,在平衡状态之下,系统各种宏观物理量都具有确定值,热力学系统所处的平衡状态就是由其宏观物理量的数值确定的。由于宏观量之间存在一定的内在联系,表现为数学上存在一定的函数关系,这些宏观量不可能全部独立地改变。我们可以根据问题的性质和考虑的方便选择其中几个宏观量作为自变量,这些自变量本身可以独立地改变,我们所研究的系统的其他宏观量又都可以表达为它们的函数。在热力学系统中,把用来描述系统平衡态的几个相互独立的物理量叫做状态参量,其他可以表达为状态参量函数的宏观变量称为状态函数。下面通过具体例子加以说明。

假如所研究的系统是具有固定质量的化学纯的气体。气体装在一个封闭的容器里,具有确定的体积和压强。如果对气体加热,气体的体积由于封闭在容器内没有显著的改变,但压强却增加了。因此要描述该气体的状态至少需要体积和压强两个参量,这两个参量是可以独立改变的。体积描述气体的几何性质,叫做几何参量;压强描述气体的力学性质,叫做力学参量。对于液体和各向同性的固体,也可以用体积和压强作为几何参量和力学参量来描述它们的平

衡状态。

如果所研究的是混合气体,例如气体含有氢、氧和水蒸气三种化学组分,则仅用体积和压强这两个参量不足以完全描述该混合气体的状态。因为在给定总质量、体积和压强下,三种气体所含的百分比不同,混合气体的某些性质便不相同,其状态也就不同。因此要确定系统的状态,还必须知道各种化学组分的数量,例如各组分的质量和物质的量,这些参量称为化学参量。

如果物质系统是处在电场或磁场中的电介质或磁介质,还必须引进电磁参量来描述系统的状态,例如电场强度、电极化强度、磁场强度、磁化强度等。

总的来说,在热力学中需要几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等四类参量来描写热力学系统的平衡状态。这四类参量都不是热力学所特有的参量,它们的测量分别属于力学、电磁学和化学范围。我们将会看到,热力学所研究的全部宏观物理量都可以表达为这四类参量的函数。当然,如果在所研究的问题中,不涉及电磁性质,就不必引入电磁参量;不考虑与化学成分有关的性质,系统中又不发生化学反应,就不必引入化学参量;在这种情形下,只需要体积和压强两个状态参量便可以确定系统的状态。我们称这样的系统为简单系统。

当系统处于非平衡状态时,描写它就更为复杂。在非平衡状态下,系统各部分具有各不相同的性质,例如处于非平衡状态下的气体,它的压强在各部分具有不同的数值,显然就不能用惟一的压强来表征气体的力学状态,因而系统所处的状态就不能由惟一的一组状态参量来描述。不过,如果将系统分成许多小部分,虽然每一部分从宏观看来足够小,但都仍然包含大量的微观粒子,在这种宏观小的各部分内,一切热力学量可近似认为有相同的数值,于是对于每一小部分就都可以用以上四类参量来描述。显然,非平衡态下系统状态的描述要比平衡态复杂得多,但仍是建立在平衡态的描述基础之上的。

最后介绍一下热力学量的单位。在国际单位制中,长度的单位是米(m),体积的单位是立方米(m^3),压强的单位是牛[顿]每平方米($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$),称为帕[斯卡](Pa)。压强的另一个单位atm,称为标准大气压, $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。能量的单位是焦[耳](J), $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$ 。其他热力学量单位将在以后陆续介绍。

§ 1.2 温度和温标

温度这个物理量是热力学中所特有的一个物理量,它源于物体的冷热程度,但人的冷热感觉范围有限,且靠感觉判断物体的冷热程度既不精确也不完全可靠,温度这个物理量从概念的引入到定量测量都是建立在下面将讨论的热力学第零定律基础上的。

1.2.1 热力学第零定律

经验表明,两个原来各自处在一定平衡态下的物体互相接触后,它们之间便发生热交换。物体之间发生热交换的接触简称为热接触。一般说来,热接触后两个物体的状态都将发生变化,但经过足够长的时间之后,它们的状态便不再发生变化,而达到一个共同的平衡态,我们称这两个物体达到了热平衡。

如果将物体A和物体B隔开,而令A和B同时与物体C进行热接触,如图1-1(a)所示,经过足够长的时间后,A和B将与C达到热平衡。这时如果将A和B与C隔开,而使A与B热接触,如图1-1(b)所示,实验表明A,B的状态不会发生任何变化,亦即这时物体A和物体B仍然处在热平衡。这就是说,如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡,它们彼此也必处

于热平衡。这个实验规律称为热力学第零定律,也叫做热平衡定律。

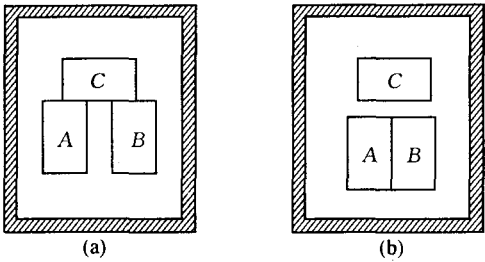


图 1-1

在历史上,人们认识热力学第零定律的重要意义经历了一个较长的过程,在它被公认为热力学公理之前,热力学第一、第二定律已被确立,但按热力学逻辑叙述而言,它又应在第一、第二定律之前。热力学第零定律是实验经验的总结,不是逻辑推理的结果,它不能被认为是理所当然或显而易见的,它的真实性是由大量实验所确证的。

1.2.2 温度

热力学第零定律指出,如果 A, B 两个系统都与 C 系统处于热平衡,则 A, B 系统也彼此处于热平衡。从这个定律可以推证,互为热平衡的系统具有一个数值相等的态函数。为此,为简便起见,我们假定 A, B, C 三个系统的平衡状态可由两个独立的状态参量确定。当系统 A, C 处于热平衡时,则它们的状态参量 V_A, p_A 和 V_C, p_C 不是完全独立的,它们之间必然存在一个函数关系:

$$f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0 \quad (1.1)$$

系统 B, C 也处于热平衡,同样有函数关系:

$$f_{BC}(p_B, V_B; p_C, V_C) = 0 \quad (1.2)$$

根据热力学第零定律,系统 A, B 也必定处于热平衡,因而也有同样的函数关系:

$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0 \quad (1.3)$$

由(1.1)式和(1.2)式解出 p_C , 分别为

$$p_C = g_{AC}(p_A, V_A; V_C) \quad p_C = g_{BC}(p_B, V_B; V_C)$$

则有

$$g_{AC}(p_A, V_A; V_C) = g_{BC}(p_B, V_B; V_C) \quad (1.4)$$

显然,要使(1.3)式与(1.4)式同时成立,必须要求(1.4)中的参量 V_C 可以消去,即(1.4)式应简化为

$$h_A(p_A, V_A) = h_B(p_B, V_B) \quad (1.5)$$

因系统 A, B, C 互为热平衡,运用同样的论证,可以得到

$$\theta = h_A(p_A, V_A) = h_B(p_B, V_B) = h_C(p_C, V_C)$$

式中,函数 h 仅由各系统的状态参量确定。这表明,互为热平衡的系统具有一个数值相等的态函数,这个态函数就是温度。存在这样一个共同的函数,在物理上说明处在互为热平衡的系统必定拥有一个共同的物理性质,我们把这个表征物体热平衡时所拥有的共同性质的函数定义为温度,用 θ 表示。

热力学第零定律不仅给出了温度的概念,而且指明了比较温度的方法。由于互为热平衡的物体具有相同的温度,我们在比较两个物体的温度时,不需要令两个物体直接进行热接触,

只需取一个标准的物体分别与这两个物体进行热接触就行了。这个作为标准的物体就是温度计。

当然,以上关于温度的定义是理论性的,给出测量温度的方法也只是定性的。若要定量地测定物体的温度,则应对温度计的温度表示法进行细致的研究。

1.2.3 温度的数值表示法——温标

为了定量地进行温度的测量,首先必须确定温度的数值表示方法。温度的数值表示法叫做温标。每一种温度计都是根据某一种温标制造的,我们先结合常用的液体温度计来说明如何建立温标。

液体温度计是利用液体的体积随温度改变的性质制成的,即用液体的体积来标志温度,这种温度计一般采用摄氏(Celsius)温标。历史上的摄氏温标规定冰点(指纯冰和纯水在一个标准大气压下达达到平衡时的温度,而纯水中有空气溶解在内并达到饱和)为0度,汽点(指纯水和
水蒸气在蒸汽压为一个标准大气压下达达到平衡时的温度)为100度,并认定液体体积随温度作线性变化,0度和100度之间的温度按线性关系将温度计刻度。从这种摄氏液体温度计的例子可看出,建立一种温标需要包含三个要素:① 选择温度计中用于测量温度的物质,这些物质叫做测温质;② 确定固定点;③ 对测温质的测温属性随温度变化的关系作出规定。

表 1-1 几种常用的温度计

温度计	测温属性
定容气体温度计	压强
定压气体温度计	体积
铂电阻温度计	电阻
铂—铂铑热电偶温度计	热电动势
液体温度计	液柱长度

当温度改变时,不仅液体的体积会随着变化,物质的许多其他物理属性,如一定容积气体的压强、一定压强气体的体积、金属导体的电阻、两种金属导体组成的热电偶电动势……都会发生变化。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,即制作温度计。

表 1-1 中列出了几种常用的温度计及其选用的

测温属性,这些温度计都可按照上述摄氏温标刻度来确定温度的数值。

不难看出,这样建立的温标依赖于测温物质和测温属性的选择,用不同的测温物质制造出来的温度计在测量物体的温度时,除了在固定点外,其他温度将不完全一致,因此,我们称这种利用特定测温物质的特定测温属性建立的温标为经验温标。

1.2.4 气体温度计和理想气体温标

气体温度计有定容温度计和定压温度计两种,它们都是以气体作为测温物质。定容温度计是保持气体的体积不变,用气体的压强作为温度的标志;定压温度计是在压强不变的条件下,利用气体的体积随温度的变化来标示温度。气体温度计可以利用摄氏分度法建立摄氏温度计,也可以建立理想气体温标的温度计。下面以定容温度计为例加以说明。

图 1-2 是定容气体温度计的示意图。测温泡 B(材料由待测温度范围和所用气体决定)内贮有一定质量的气体,经毛细管与水银压强计的左臂 N 相连。测量时,使测温泡与待测系统相接触,上下移动压强计的右臂 M,使左臂中的水银面在不同的温度下始终固定在同一位置 O 处,以保持气体的体积不变,当待测温度不同时,气体的压强不同,这个压强可由压强计两臂水银面的高度差 h 和右臂上端的大气压强求得。这样,就可由压强随温度的改变来确定温度。实际测量时,还必须考虑到各种误差来源(如测温泡和毛细管的体积会随温度改变,毛细管中

那部分气体的温度与待测温度不一致,等等),对测量结果进行修正。

上述气体温度计是按摄氏分度法来建立温标的,所测得的温度就是摄氏温度。下面着重讨论如何建立热力学温标和理想气体温标。

热力学温标以 T 表示温度,用 p 表示定容温度计内气体的压强,规定温度 T 与压强 p 成正比关系

$$T(p) = \alpha p \quad (1.6)$$

式中, α 是比例系数,可由水的三相点确定。设用 p_{tr} 表示气体在三相点时的压强,代入(1.6)式可得

$$273.16 \text{ K} = \alpha p_{tr}$$

$$\alpha = \frac{273.16 \text{ K}}{p_{tr}}$$

故(1.6)式可写成

$$T(p) = \frac{p}{p_{tr}} \times 273.16 \text{ K} \quad (1.7)$$

利用上式,就可以由定容气体温度计所测得的压强 p 来确定待测的温度 $T(p)$ 。

气体温度计常用的气体有氢(H_2)、氦(He)、氮(N_2)、氧(O_2)和空气等。不同气体温度计测同一热力学系统的同一平衡态的温度时,其读数的差异情况可用下面的实验结果说明。

我们用定容气体温度计来测量水的汽点温度。假设在温度计的测温泡内装入某种气体,它在水的三相点的压强 p_{tr} 为 1000 mmHg, 设用 p_{s1000} 表示这时测得的气体在水的汽点的压强值,则根据(1.7)式,汽点的温度为

$$T(p_s) = \frac{p_{s1000}}{1000 \text{ mmHg}} \times 273.16 \text{ K}$$

现在从测温泡中抽走一部分气体,使 p_{tr} 减为 800 mmHg, 这时重新测得汽点的温度为

$$T(p_s) = \frac{p_{s800}}{800 \text{ mmHg}} \times 273.16 \text{ K}$$

不断地从测温泡内抽出气体,使 p_{tr} 逐渐减小为 600 mmHg, 400 mmHg, ..., 依次重复测量汽点的温度,就可得到一组对应的温度值 $T(p_s)$, 最后取 $T(p_s)$ 为纵坐标、 p_{tr} 为横坐标作图,就可得到一条直线。把这条直线外推到 $p_{tr} = 0$, 还可由它与纵坐标的交点确定压强 p_{tr} 趋于零时,汽点温度的极限值 $\lim_{p_{tr} \rightarrow 0} T(p_s)$ 。图 1-3 中给了用四种不同气体做上述实验所得的结果,从图中可看出,气体的压强 p_{tr} 越低,即测温泡内的气体越稀薄,不同气体定容温标的差别越小;当压强 p_{tr} 趋于零时,各种气体定容温标的差别完全消失,给出相同的温度值 $\lim_{p_{tr} \rightarrow 0} T(p_s) = 273.15 \text{ K}$ 。

定压气体温度计是在保持压强不变的条件下,用气体的体积来标志温度的。与上面定义定容气体温标相似,可定义定压气体温标为

$$T(V) = \frac{V}{V_{tr}} \times 273.16 \text{ K} \quad (1.8)$$

式中: V_{tr} 为气体在水的三相点时的体积; V 为气体在任一待测温度 $T(V)$ 时的体积。实验表明,定压气体温标具有与定容气体温标相同的特点,即用不同气体建立的温标只有微小的差别,随着气体压强的降低这种差别逐渐消失,而且在压强趋于零时不同的温标趋于一个共同的

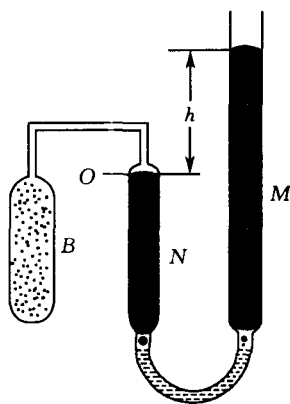


图 1-2

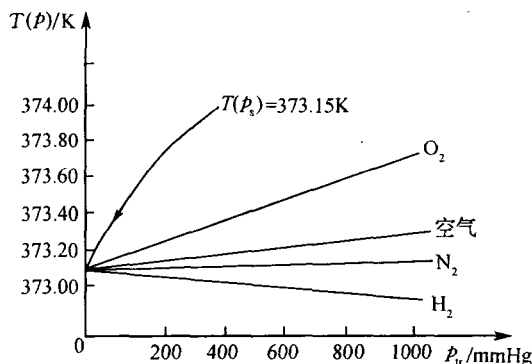


图 1-3

极限值 $\lim_{p \rightarrow 0} T(V)$ 。

实验表明,无论是定容气体温度计还是定压气体温度计,在气体温度计中,无论用何种气体作为测温物质,其温标的差别都非常微小,而且随着压强的降低,即测温泡内的气体越稀薄,这种差别逐渐消失。我们知道,当实际气体的压强非常小,即 $p \rightarrow 0$ 时,任何实际气体都可以当作理想气体。所以,将这个极限下的温标称为理想气体温标,它的定义式在定容情况下为

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

在定压情况下为

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T(V) = 273.16 \text{ K} \lim_{p \rightarrow 0} \frac{V}{V_u} \quad (1.10)$$

理想气体温标不依赖于任何一种气体的个性,用不同气体时所指示的温度几乎完全一样(因为都要外推至压强为零),但它毕竟有赖于气体的共性,对极低的温度(气体的液化点以下)和高温(1000℃是上限)就不适用,用这种温标所能测量的最低温度为 1 K,这时只能用氦作测温物质,因为它的液化点最低,更低的温度氦也变成了液体,就不再能用理想气体温标确定。这就是说,在理想气体的温标中,低于 1 K 的温度是没有物理意义的。

1.2.5 热力学温标和国际实用温标

能否找到一种温标,它完全不依赖于任何测温物质及其物理属性呢?在本书第五章中我们将会介绍开尔文在热力学第二定律基础上引入一种这样的温标,这种温标称为热力学温标。热力学温标是国际上规定的基本温标,不过这种温标是无法实现的理论温标,然而理论上可以证明,在理想气体可以使用的范围内,理想气体温标与热力学温标是完全一致的,所以实际上,热力学温标是通过理想气体温标来实现的。

由于气体温度计的设备复杂,实现困难,且受测温范围的限制,不能满足科学技术上的各种需要,为了统一各国的温度计量,1927 年开始建立国际实用温标来逼近热力学温标。现在国际采用的是 1990 年国际温标(ITS-90)。ITS-90 温标规定以热力学温标为基本温标,热力学温度计做 T ,温度的单位为开尔文(符号为 K),1 K 等于水的三相点的热力学温度的 $1/273.16$ 。国际温标温度(即热力学温标或理想气体温标温度) T 与摄氏温标温度(用符号 t 表示)之间的关系为

$$T = t + 273.15 \quad (1.11)$$

摄氏温度的单位为摄氏度(符号为℃),它的大小与开尔文相等。根据(1.11)式可确定水的冰

点(0.00℃)为 273.15 K,沸点(100.0℃)为 373.15 K。

除摄氏温标外,某些国家常用华氏温标。华氏温标 t_F 与摄氏温标 t 的关系为

$$t_F = 32 + \frac{9}{5}t \quad (1.12)$$

华氏温度的单位叫华氏度,以 $^{\circ}\text{F}$ 表示,因此,冰点为 32.0 $^{\circ}\text{F}$,沸点为 212.0 $^{\circ}\text{F}$ 。

§ 1.3 状态方程

我们知道,一个热力学系统的平衡状态可以由几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量的数值确定。根据热力学第零定律,在平衡状态下热力学系统存在状态函数温度。状态方程就是给出温度与状态参量之间函数关系的方程。例如,气体、液体和各向同性的固体等简单系统,可以用压强 p 和体积 V 来描述它们的平衡状态,所以简单系统的状态方程一般形式为

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.13)$$

上式中的具体函数关系视不同的物质而异。由于 p, V, T 之间存在这一函数关系,在实际问题中可以根据情况将其中两个量看做独立参量,而将第三个量看做这两个量的函数。例如,若将 p 和 V 看做独立参量, T 便是它们的函数;若将 T 和 p 看做独立参量, V 便是它们的函数。

在应用热力学理论研究实际问题时,往往要用到状态方程的知识,因此状态方程在热力学中是一个很重要的方程。各种物质的状态方程的具体函数关系不可能由热力学理论推导出来,而要由实验测定。根据物质的微观结构,应用统计物理学的理论,原则上可以导出状态方程。这将在统计物理学部分讲述。

在介绍具体物质的状态方程之前,我们先介绍几个与状态方程有关的物理量。体胀系数 α_V 是

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.14)$$

α_V 给出在压强保持不变的条件下,温度升高 1 K 所引起的物体体积变化的百分率。

压力系数 β 是

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.15)$$

β 给出在体积保持不变的条件下,温度升高 1 K 所引起的物体压强变化的百分率。

等温压缩率 κ_T 是

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.16)$$

κ_T 给出在温度保持不变的条件下,增加单位压强所引起的物体体积变化的百分率。在温度不变时,物体的体积一般都随压强的增加而减少(以后我们会看到,这是平衡稳定性的要求),式(1.16)中含一个负号是为了使 κ_T 取正值。

由于 p, V, T 三个变量之间存在函数关系(1.13),其偏导数之间将存在下述关系

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \quad (1.17)$$

因此 $\alpha_V, \beta, \kappa_T$ 满足

$$\alpha_V = \kappa_T \beta p \quad (1.18)$$

实验中令固体或液体升温而保持其体积不变是难以实现的。因此压强系数 β 通常由(1.18)并

利用实验测得的 α_V , κ_T 计算得到。

如果已知状态方程,通过(1.14)和(1.16)式可以计算出 α_V 和 κ_T ;反之,通过实验测得 α_V 和 κ_T 也可以获得关于状态方程的信息。下面讨论几种物质系统的状态方程。

1.3.1 理想气体的状态方程

理想气体是反映各种气体在压强趋于零时的共同极限性质的一种气体。各种实际气体在压强同 1 atm 相比不是太大时,其性质近似于理想气体,因此在精确度允许的情况下,人们常把气体当作理想气体来处理。

理想气体状态方程可由玻意耳(Boyle)1662年提出的玻意耳定律导出来。根据玻意耳定律,一定质量的气体在温度保持不变的情况下,其压强 p 和体积 V 的乘积是一个常数,即

$$pV=C \quad (1.19)$$

常数 C 在不同的温度下有不同的数值,表明 C 是温度的函数,其函数形式取决于温标的选择,于是我们可以利用气体温标来确定 C 的函数关系。我们知道,无论是定压气体温标还是定容气体温标,其测温属性总是假定与温度成正比,亦即假定气体的体积或者是压强与温度成正比,因而可将玻意耳定律应用于气体温度计中的气体,显然(1.19)式中的 C 就是 AT 的形式,即

$$pV=AT \quad (1.20)$$

式中 A 为待定常数。由上式可得

$$A=\frac{pV}{T}=\frac{pnv}{T}=n\frac{pv}{T}=nR \quad (1.21)$$

式中: R 是摩尔气体常量; n 是气体的物质的量; v 是摩尔体积。下面需要确定摩尔气体常量 R 。

按照阿伏伽德罗(Avogadro)定律,在相同的温度和压强下,1 mol 任何气体所占的体积都相同,且在 $T_0=273.15\text{ K}$, $p_0=101325\text{ Pa}$ (即 1 个标准大气压下),1 mol 气体所占体积 $V_0=22.41\times 10^{-3}\text{ m}^3$,所以摩尔气体常量 R 的数值为

$$R=\frac{p_0V_0}{T_0}=8.31\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1.22)$$

将 $A=nR$ 代入(1.20)式,便得到服从玻意耳定律的气体状态方程为

$$pV=nRT \quad (1.23)$$

上式是按照玻意耳定律导出的结果。实验指出,在气体压强趋于零的极限情况下,玻意耳定律是完全正确的,所以我们将完全遵守玻意耳定律的气体称为理想气体,(1.23)式便是理想气体的状态方程。严格来讲,(1.23)式只对理想气体才适用。对于压强不是太大的实际气体来说,在精度允许的范围内可以近似适用。

1.3.2 混合理想气体的状态方程

前面的讨论只限于化学成分单纯的气体,而在许多实际问题中,往往遇到包含各种不同化学组分的混合气体,例如我们周围的空气。

在处理混合气体问题时,需要用到由实验得到的道尔顿(Dalton)分压定律,根据这个定律,混合气体的压强等于各组分的分压强之和。所谓某组分的分压强,是指这个组分单独存在时(即在与混合气体的温度和体积相同,并且与混合气体中所包含的这个组分的物质的量相等

的条件下,以化学纯的状态存在时)的压强。道尔顿分压定律也只在混合气体的压强较低时才准确地成立,即它也只适用于理想气体。

假如用 p 表示混合气体的压强,用 $p_1, p_2, \dots, p_n$ 分别表示各组分的分压强,则道尔顿分压定律可表示为

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad (1.24)$$

根据理想气体状态方程和道尔顿分压定律,可以导出适用于混合理想气体的状态方程,把(1.23)式分别用于各组分,列出各组分的状态方程,并将所有的方程相加,则得

$$(p_1 + p_2 + \dots + p_n)V = \left(\frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} + \dots + \frac{M_n}{\mu_n} \right) RT = \sum_i \frac{M_i}{\mu_i} RT$$

式中: μ_i 表示第 i 组分的摩尔质量。根据(1.24)式,等式左端的括号为混合理想气体的压强 p ;右端的括号为混合气体的物质的量,如用 $\bar{n}$ 表示,即令

$$\bar{n} = \sum_i \frac{M_i}{\mu_i}$$

则上式可写为

$$pV = \bar{n}RT$$

这就是适用于混合理想气体的状态方程。

由上式看来,混合理想气体的状态方程完全类似于化学成分单纯的理想气体的状态方程,物质的量即等于各组分的物质的量之和,混合气体好像也具有一定的摩尔质量 $\bar{\mu}$,通常称为平均摩尔质量,它由下式确定:

$$\bar{\mu} = \frac{M}{\bar{n}} = \frac{\sum_i M_i}{\sum_i \frac{M_i}{\mu_i}}$$

式中, M 是各组分的质量之和,作为上式的应用,可以计算空气的平均摩尔质量。按质量百分比来说,空气中含有:氮气 76.9%,氧气 23.1%,由于 $\mu_{N_2} = 28.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$, $\mu_{O_2} = 32.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$,所以可求出空气的平均摩尔质量 $\bar{\mu} = 28.9 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$,也可认为空气的平均分子量为 28.9。

引入平均摩尔质量后,混合理想气体的状态方程可以写为

$$pV = \frac{M}{\bar{\mu}} RT \quad (1.25)$$

1.3.3 实际气体的状态方程

理想气体是实际气体的极限情况,在通常的压强和温度下,可以用理想气体状态方程来近似处理实际气体的问题。但是在高压或极低温情况下,实际气体与理想气体的性质偏差很大。为更精确地描述实际气体的行为,人们提出了很多实际气体的状态方程,其中最重要、最有代表性的是范德瓦耳斯方程,它是范德瓦耳斯(Van der Waals)和克劳修斯(Clausius)考虑到气体分子间吸引力和斥力的作用,把理想气体状态方程加以修正而得到的(见 § 2.3)。对于 1 mol 气体的范德瓦耳斯方程为

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (1.26)$$

对于 n mol 的气体,范氏方程为