

第 1 章 气体的平衡态及其物态方程

1.1 平衡态 物态参量

1.1.1 热力学系统的平衡态与非平衡态

一定的热力学系统,在一定的条件下具有一定的热力学性质,处于一定的宏观状态,称之为系统的**热力学状态**(thermodynamic state),简称状态。热力学系统按所处的状态不同,可以分为平衡态系统和非平衡态系统。在不受外界影响的条件下,一个系统的宏观性质不随时间改变的状态称为**平衡态**(equilibrium state),反之称为**非平衡态**(non equilibrium state)。

图 1-1 所示是中间有一个隔板的绝热容器,起初左边密封有气体,右边为真空,左边气体有确定的体积、温度和压强。抽去隔板后气体向右边扩散,隔板刚抽走的瞬间,系统处于非平衡态。但是经过并不很长的时间,气体分子已经均匀分布在整個容器中,气体也有相应的体积、温度和压强。此时从微观上看,虽然气体分子的运动状态时刻在变,但空间各处的分子数密度相同,气体的所有宏观性质不随时间改变,气体处于平衡态。

由于平衡态是热力学系统宏观状态的重要的特殊情形,因而必须对它作以下几点说明。“不受外界影响”是指外界对系统既不做功又不传热,也没有电磁作用和化学作用,总之,系统与外界无能量交换,这是必不可少的条件。若系统与外界接触,只要外界条件不变,已经处于平衡态的系统可以长时间处于此状态。当外界条件改变时,状态也相应变化,但经过一段时间后,又达到新的平衡态。例如,在密闭容器内装有一定的液体(如保温杯中的热水),在某温度下蒸发,经过一段时间后达到饱和状态,蒸发现象停止,液体和液体蒸汽都不再发生宏观变化,也就是说,系统处于平衡状态。若将外界条件改变,例如对容器加热,则平衡态受到破坏,温度升高。加热后,温度升高到另一温度,系统达到新的平衡态。要注意区分平衡态与稳定态,如果外界对系统做功或有热流(单位时间流过的热量),即使各部分的宏观性质不随时间变化,也不是平衡态。这种在外界条件影响下(做功或有热流)而达到的稳定不变的状态称为**稳定态**。例如,金属杆的一端浸在沸水中,另一端浸在冰水混合物中,如图 1-2 所示,这时有热流从高温端流向低温端,经过一段时间后,杆上各点的冷热程度虽然不同,但不随时间改变,这个金属杆受到外界的影响(有热流),故系统(金属杆)处于稳定态,而不是平衡态。接通电源的电炉,长时间后达到稳定的温度,但由于炉丝中有电流的流动,

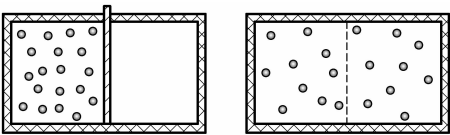


图 1-1

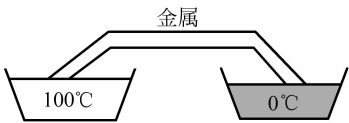


图 1-2

即有外界的影响,故电炉处于稳定态而不是平衡态。因此,不能单纯地把“宏观状态不随时间变化”看作平衡态与非平衡态的判别标准,正确判别平衡态的方法应该看是否存在热流与粒子流。这是因为热流和粒子流都是由系统状态变化或系统受到外界影响引起的。

“宏观性质不随时间改变”并不是说宏观性质处处相同。宏观性质是否处处相同,要根据具体情况而定。当无外力场或外力场可忽略不计时,处于平衡态下的均匀系统的各种宏观性质不但不随时间改变,而且各处相同;处于平衡态的非均匀系统(如上所说的密闭的水与水蒸气所组成的系统)的各种宏观性质不随时间改变,但不一定各处相同。非均匀系统的一些宏观性质各处相同,另一些则不一定各处相同,但是可将非均匀系统分成很多均匀部分,每一部分的宏观性质则处处相同,当有外力场(如重力场)作用时,处于平衡态的系统的某些宏观性质则各处不同。例如,在地面上不同高度处,大气的压强和密度都不相同。

处于平衡态时,系统的宏观性质虽然不随时间变化,但组成物质的分子却在永不停息地做无规则运动,只是大量分子运动的统计平均效果不变。系统处于平衡态时,系统宏观性质的数值(观测值)仍会出现偏离统计平均值的现象,称为**涨落现象**(fluctuation)。例如,处于平衡态下的气体的压强和温度值会偏离统计平均值。因此,平衡态的概念是相对的,不是绝对的。热力学的平衡状态是一种动态平衡,称为**热动平衡**(thermal equilibrium),简称**热平衡**。如上面讲的密闭容器内装有一定的液体(如热水)的例子,它在一定的外界条件(温度一定)时达到饱和状态(平衡态)。实际上,液体分子在不断地蒸发,气态分子在不断地凝结,达到饱和状态时,逸出液面的分子数与进入液体的分子数大致相等。

必须指出,处于平衡态的物体必须满足一定的平衡条件,包括力学平衡(在无外场时表现为系统内部各处压强相等),热平衡(温度相同),相平衡(若无相变的情形,则不考虑),化学平衡(本书只讨论无化学反应的情形)。因此,对于外力场作用可忽略的一定质量的气体而言,必须在各处的压强、温度相等时才是平衡态。任何一种平衡的破坏都将引起系统平衡态的破坏。

在现实生活中,不会有完全不受外界影响而宏观性质永远保持不变的系统存在,所以平衡态是理想概念,是最简单的和最基本的,是外界条件变化很慢时的近似。但有很多实际问题可以近似作为平衡态处理。因而,研究平衡态问题不仅具有理论意义,而且具有现实意义。

1.1.2 物态参量

如何描述一个热力学系统的平衡态?在力学中,物体的机械运动状态是由它的位置和动量来进行描述的,位置和动量就是表征物体机械运动状态的两个参量。对于热力学系统来说,当系统处于平衡态时,系统的宏观性质不随时间改变,因而可以用某些确定的物理量来描述系统的宏观性质。描述系统宏观性质和状态(平衡态性质)的物理量称为**物态参量**(state parameter)。热力学的物态参量可以分为几何、力学、电磁、化学和热学参量五类。

为了确定热力学系统的空间范围,需要引入几何参量。因为常见的热力学系统一般都分布于三维空间,所以常见的几何参量是体积。对于气体来说,几何参量就是气体的体积,是气体所能达到的空间即容器的体积,记为 V ,在国际单位制(SI)中,体积的单位为立方米,

记为 m^3 ；实际应用中，体积的单位也常用升，记为 L， $1\text{L}=10^{-3}\text{m}^3$ 。对于某些特殊的热力学系统，有时以模型形式假定为一维或二维的。从而对一些特殊的热力学系统，其几何参量可以是长度或面积。

热力学系统与外界之间可能有相互作用，系统各部分之间通常也有相互作用，因此，力是热学中的一个重要的力学参量。因为单位面积所受的垂直压力为压强，所以，热力学系统常见的力学参量是压强 (pressure)，记为 p 。在国际单位制 (SI) 中，压强的基本单位为帕斯卡，简称帕，记为 Pa，

$$1\text{Pa} = 1\text{N}/\text{m}^2$$

由于历史原因，在气象学、医学、工程技术等领域的各国文献中常用一些其他单位。如巴 (bar)、毫米汞柱 (mmHg) 或托 (Torr)、标准大气压 (atm) 等，它们之间的换算关系为

$$1\text{bar} = 1.0 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$1\text{atm} = 760\text{mmHg} = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$1\text{Torr} = 1\text{mmHg}$$

对于混合气体系统，在一定的条件下可能有化学反应，从而需要化学物态参量。表征系统化学组分的化学参量是**物质的量**，记为 ν 。物质的量的单位为摩尔，记为 mol。1mol 物质所包含的基本单元 (可以是分子、原子、离子、电子或其他粒子) 的数目与 0.012kg 碳-12 (^{12}C) 的原子数相等，它对任何物质都为一个常数，称为阿伏伽德罗常量 (A. Avogadro number)，记为 N_A 。

$$1N_A \approx 6.0221367 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$$

1mol 物质的质量称为该物质的**摩尔质量**，记为 M_m 。

热力学系统可能受到电场或磁场的作用，有些系统本身就带电或具有磁性。因此，除了上述几类参量外，还需要电磁物态参量来描述系统的平衡态。例如，当有电磁场作用时，则需要加上电场强度、电极化强度、磁感应强度、磁化强度、电容和电阻等电磁参量来描述系统的电磁状态。

由于热学研究的特点是一切热现象及物质热运动的性质和规律，都与直观上可以感知的物体的冷热程度有关。那么，为了完备地描述热力学系统的宏观状态，需要引入一个表征物体 (或系统) 冷热程度的**热学参量** (thermal parameter)，该参量称为温度 (temperature)，记为 T 。关于温度的概念见 1.2 节。

1.2 温度

1.2.1 热力学第零定律

温度是表征物体冷热程度的物理量，是热力学中的核心概念之一。1690 年，英国哲学家洛克 (John Locke, 1632—1704) 设计了一个简单的实验。将左手放入热水中，右手放入冷水中，然后双手同时放入同一个温水中，则左手会感觉水冷，右手会感觉水热。这个实验说明，由于人的主观因素的影响，只凭触觉来判断物体的温度的高低是不可靠的。因此，要正确地定量表示物体的温度，必须对温度的概念给出严格的、科学的定义。

温度的概念的建立和温度的定量测量都是以热平衡现象为基础的。

1. 热平衡实验

假设有两个热力学系统(物体) A 和 B ,处在各自的平衡态,如图1-3所示。现在使系统 A 和 B 互相接触,如果二者之间是用刚性绝热板(insulating wall)(如厚石棉板等)隔开(无热交换),则 A 、 B 两系统互不影响,仍各自处于平衡态。如果二者之间是用刚性导热板(diathermanous wall)(如金属板)隔开(有热交换),使它们之间能发生热传递,这种接触称为**热接触**(thermal contact)。一般说来,热接触后系统 A 和 B 的状态都将发生变化,但经过充分长的一段时间后,系统 A 和 B 将达到一个共同的平衡态。由于这种共同的平衡态是在两系统有传热的条件下实现的,因此称为**热平衡**(thermal equilibrium)。然后再将它们分开,它们仍各自保持热平衡状态不变。

2. 热力学第零定律(热平衡定律)

如果有 A 、 B 、 C 三个热力学系统,如图1-4所示。系统 A 和系统 B 用刚性绝热板隔开,但各自经刚性导热板同时与系统 C 热接触,经过一段时间后,它们都分别与系统 C 处于热平衡状态。再将系统 A 、 B 用绝热板与系统 C 分开,将系统 A 、 B 间的绝热板换成导热板,使系统 A 、 B 热接触,则系统 A 、 B 的状态也不再发生变化。这就表明系统 A 、 B 已达到热平衡。通过大量的实验事实,概括为一条定律。

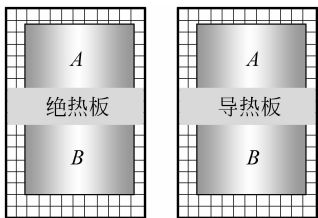


图 1-3 绝热板与导热板

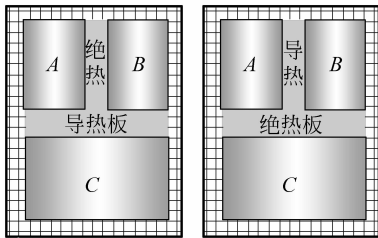


图 1-4 热平衡实验

如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡,则它们彼此也必定处于热平衡,这称为**热力学第零定律**(zeroth law of thermodynamics),也称**热平衡定律**。这个定律道理很简单,但并非显然如此。例如,两块铁都能吸引磁铁,但它们彼此并不能相互吸引。之所以称为第零定律是因为在1931年福勒(R. H. Fowler)正式提出这个定律之前已经建立了热力学第一、二定律,但从性质上说,这个有关热平衡的定律更基本,应该在热力学第一、二定律之前,所以称为热力学第零定律。由于这是有关热平衡的规律,因而又称为热平衡定律。热力学第零定律为温度概念的建立提供了可靠的实验基础。

1.2.2 温度、温标

1. 温度

根据热力学第零定律,我们有理由相信,处于同一热平衡状态的所有热力学系统都具有某种共同的宏观性质,描述这个宏观性质的物理量就是**温度**(temperature),也就是说,一切互为热平衡的系统都具有相同的温度^①。经验表明,当几个系统作为一个整体已经达到热

^① 关于热力学第零定律与温度的进一步讨论可参考李椿等编著的《热学》(第2版)第26页的内容。

平衡后,如果再将它们分开,并不会改变各个系统本身的热平衡状态。由此可见,温度是一个宏观概念,量化以后就是一个宏观量,与系统和何种介质相接触及经过哪条路径到达这个平衡状态无关。上面对温度的定义并未限制温度的范围、方向甚至正负。

2. 测温的基本依据

一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。这不仅给出了温度的基本概念,也指出了比较温度、测量温度的方法。我们在比较两物体的温度时,不需要使两物体直接接触,只需要取一个标准物体分别与这两个物体进行热接触。这个作为标准的物体就是温度计,而温度计的计数值可通过平衡态的物态参量表示,测温时将温度计与待测物体接触,经过一段时间达到热平衡,由于温度计的热容量小,则加入温度计测出的温度与未加温度计时待测物体的真实温度基本无异。于是,温度计指示的数值(温标)就是待测物体的温度。

3. 温标

为了定量地测量温度,给出温度的数值表示方法,就必须制定一个标准。温度的数值表示就是**温标**(temperature scale)。

我们知道物质的许多属性(如压强、体积、电阻、热电动势、光的亮度等)都随着物体冷热程度的变化而发生变化。一般来说,任何物质的任一属性,只要它随冷热程度发生单调的显著的变化都可以用来计量温度。利用特定物质的一种随温度变化的属性来建立的温标称为**经验温标**(empirical temperature scale)。按经验温标去测量温度的仪器称为**温度计**(thermometer)。由于测温属性(thermometric property)(用来标定温度的物理量)各不相同,因而有各种各样的温度计。表 1-1 列出一些常用温度计及测温属性。

表 1-1 几种常用温度计和测温属性

温 度 计		测 温 属 性
液体温度计	水银温度计	体积
	酒精温度计	
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
热电偶温度计		温差电动势
光学高温计		光亮度或黑体辐射的全辐射定律

温标的选取不仅要考虑实验上的方便,还要依据在表述物理定律时此温标是否有效而定。建立经验温标的要素有:①选择测温物质(thermometric substance);②选择物质的测温属性(thermometric property);③选定固定点;④进行分度,即对测温属性随温度变化的关系做出规定。通常为线性关系, $T=\alpha x$,其中 α 为与测温属性 x 无关的待定系数,由所选的固定点决定。自 1954 年以后,为了提高标定的温度的准确性,国际上规定只采用一个固定点确定系数 α ,这个固定点就是水的三相点(the triple point)。水的三相点是指纯水、纯冰和水蒸气三相平衡共存的状态,水的三相点温度值规定为 273.16 开尔文,记为 273.16K。该状态只有在一定压强($6.106\times10^2\text{Pa}$)和一定温度下才能实现,因而这个状态是唯一的。

几种常见物质三相点的数据见表 1-2。

三相点亦称“三态点”。一般指各种稳定的纯物质处于固态、液态、气态三个相(态)平衡共存时的状态。该点具有确定的温度和压强。所谓相,指的是系统中物理性质均匀的部分,相与相间必有明显可分的界面。例如,食盐的水溶液是一相,若食盐水浓度大,有食盐晶体,即成为两相。水和食油混合,是两个液相并存,而不能成为一个相。水在三相平衡共存的状态称为水的三相点状态。其中的水、水蒸气、冰都是物理、化学性质完全相同、成分相同的均匀物质的聚集态,并且有边界把它们分隔开。水、冰和汽三相共存时,其温度为 $273.16\text{K}(0.01^\circ\text{C})$,压强为 $6.106\times 10^2\text{Pa}$ 。由于在三相点物质具有确定的温度,因此用它来作为确定温标的固定点比汽点和冰点具有优越性,所以三相点这个固定温度适于作为温标的基点,现在都以水的三相点的温度作为确定温标的固定点。

下面我们以水银温度计为例来说明摄氏温标(由瑞典天文学家摄尔修斯(Anders Celsius,1701—1744)在 1742 年建立)是如何建立的。水银温度计是以水银作为测温物质,以水银的体积作为测温属性,摄氏温度的单位为摄氏度,记为 $^\circ\text{C}$ 。在一个标准大气压下,选水的冰点的温度为 0°C ,沸点的温度为 100°C ,设水银体积随温度作线性变化,即记摄氏温度 $t(^\circ\text{C})$ 与水银柱长度(水银体积) L 的关系为

$$t(L) = aL + b$$

再记 $t=0^\circ\text{C}$ 时,水银柱长度为 L_i , $t=100^\circ\text{C}$ 时,水银柱长度为 L_s ,则有

$$t(L) = 100 \frac{L - L_i}{L_s - L_i}$$

于是从水银柱的长度 L 即可直接读得温度 t 的数值。若将沸点与冰点中间等分 100 份,则一份为一个单位,即 1°C 。这种温标简单方便,但测温范围小(一般在 $-30\sim 300^\circ\text{C}$),受水银凝固点和沸点的限制。

表 1-2 几种物质三相点的数据

	温度/K	压强/Pa		温度/K	压强/Pa
氢	13.81	7038.2	氮	63.18	12 530.2
氦	18.63	17 062.4	二氧化碳	216.55	517 204
氖	24.56	43 189.2	水	273.16	610.6

例题 1-1 设水银温度计浸在冰水中时,水银柱的长度为 0.040m 。温度计浸在沸水中时,水银柱的长度为 0.240m 。

- (1) 在室温 22.0°C 时,水银柱的长度为多少?
- (2) 温度计浸在某种沸腾的化学溶液中时,水银柱的长度为 0.254m ,试求溶液的温度。

解: 设水银柱长 L 与温度 t 之间的线性关系为:

$$L = at + b$$

当 $t_i=0^\circ\text{C}$ 时,则 $L_0=a\times 0+b$,得 $b=L_0$;

当 $t_s=100^\circ\text{C}$ 时,则 $L_{100}=a\times 100+b$,得 $a=\frac{L_{100}-L_0}{t_2}$;

所以

$$L = \frac{L_{100} - L_0}{t_2} t + L_0$$

(1) 在室温 22.0℃时,水银柱的长度为

$$L = \frac{L_{100} - L_0}{t_2} t + L_0 = \frac{0.240 - 0.040}{100} \times 22.0 + 0.040 = 0.084(\text{m})$$

(2) 温度计浸在某种沸腾的化学溶液中,水银柱长度 0.254m,相应溶液的温度为

$$t = \frac{L - L_0}{L_{100} - L_0} t_2 = \frac{0.254 - 0.040}{0.240 - 0.040} \times 100 = 107(^{\circ}\text{C})$$

实验表明,选择不同测温物质(如水银、酒精等)或同一物质的不同测温属性(如体积、压强等)所确定的经验温标,除固定点(如冰点、沸点)一致外,其他温度并不严格一致。即不同测温物质或同一物质的不同测温属性所确定的温标不会严格一致。例如,利用摄氏温标下的二氧化碳定压温度计、铂电阻温度计或其他温度计,测量一系列状态的温度所得的结果,相对于横坐标氢定体温度计测量结果的差别如图 1-5 所示。究竟将哪种物质的哪种属性作为温标更符合实际? 为了使温度的计量统一,需要建立统一的温标,以它为标准来校正其他各种温标。由图 1-5 可知,二氧化碳定压温度计测量的结果与氢定体温度计测量结果的差别相对其他温度计最小。进一步的实验表明,各种气体温度计的测量结果比较接近。特别是随着气体温度计中的气体压强的减少,不同气体温度计的测量结果之间的差异也随之减少。于是,为建立统一的温标可选低压气体作为测温物质。在温度的计量工作中,实际采用的是理想气体温标为标准温标,这种温标是用气体温度计来实现的。

4. 理想气体温标

1) 气体温度计

现在我们来讨论气体温标。气体温度计分为定体气体温度计(气体的体积保持不变,压强随温度改变)和定压气体温度计(气体的压强保持不变,体积随温度改变)。定压气体温度计结构复杂,不便操作,一般使用定体气体温度计。

图 1-6 是定体气体温度计的示意图,测温泡 B(其材料由待测温度范围和所用的气体决定,如玻璃、石英、瓷料、铂或铂铱合金等)内储存有一定质量的气体(一般装有氦、氢或氮

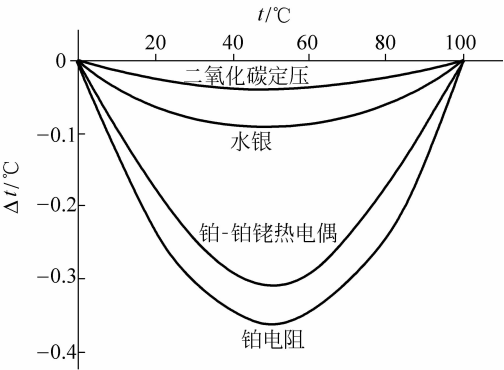


图 1-5 横坐标 t 表示氢定体温度计的读数,纵坐标 Δt 表示其他温度计相对氢定体温度计测量结果的偏差

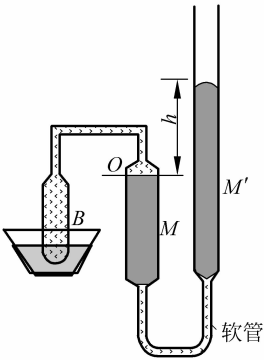


图 1-6 定体气体温度计

气),经毛细管与水银压强计的左臂 M 相连。测量时,使测温泡 B 与待测系统相接触,然后上下移动压强计的右臂 M' ,使左臂 M 中的水银面在不同的温度下始终保持固定在同一位置 O 处,以保持气体的体积不变。当待测温度不同时,气体温度计的测温泡内气体的压强不同,即测温属性为压强,这个压强可由压强计两臂水银面的高度差 h 和右臂上端水银面所受的大气压强求得。这样,就可由压强随温度的改变来确定温度。测温规定,体积一定时温度 T 随压强 p 作线性变化,即

$$T(p) = \alpha p \quad (1.2.1)$$

式中, α 为比例系数,由固定点确定。选取水的三相点为固定点,规定在三相点有

$$T_{\text{tr}} = 273.16\text{K}$$

令 p_{tr} 为温度计测温泡内气体在水的三相点时的压强,则

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

将 α 代入式(1.2.1)中得定体气体温标公式为

$$T(p) = T_{\text{tr}} \frac{p}{p_{\text{tr}}} = 273.16\text{K} \frac{p}{p_{\text{tr}}} \quad (1.2.2)$$

设右臂上端水银面所受的大气压强为 p_0 ,则测温泡内的气体压强 p 可表示为

$$p = \rho gh + p_0$$

代入式(1.2.2)就可得到待测系统的温度 T 。

在实际测量过程中,还必须考虑到各种误差的影响。例如,测温泡和毛细管的体积随温度的改变,以及毛细管内那部分气体的温度与待测温度不一致等。因此,还必须对测量的结果进行修正。

对于定压气体温度计,测温属性为体积,将式(1.2.2)中的压强 p 换成体积 V ,得到定压气体温标公式为

$$T(V) = T_{\text{tr}} \frac{V}{V_{\text{tr}}} = 273.16\text{K} \frac{V}{V_{\text{tr}}} \quad (1.2.3)$$

式中, V_{tr} 为温度计测温泡内气体在水的三相点时的体积; V 为在任一待测温度 $T(V)$ 时的体积。

2) 理想气体温标

气体温度计测温泡中的气体在水的三相点时的压强 p_{tr} 取决于气体的性质和量。现在用某种定体气体温度计来测量水的沸点温度 T_s 。所得到的温度 T_s 与 p_{tr} 有关,减少测温泡中气体的量,使 p_{tr} 逐渐减小,依次重复测量沸点的温度,可以得到一系列的 (T_s, p_{tr}) 值。取 p_{tr} 为横坐标, T_s 为纵坐标作图,就可得到一条直线。将这条直线外推至 $p_{\text{tr}} = 0$,此直线与纵坐标的交点就是沸点温度。即 $p_{\text{tr}} \rightarrow 0$ 时,沸点温度的极限值为 373.125K 。图 1-7 中给出了用不同定体气体温度计测量水的沸点温度的结果,在给定的 p_{tr} 下各种定体气体温度计所测得的结果并不相同,但随着 p_{tr} 的减小,测量结果的差异也在减小。实验结果表明,对于不同量的不同气体,只有当

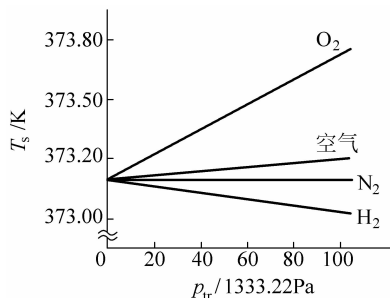


图 1-7

$p_{tr} \rightarrow 0$ 时才有一个共同的沸点温度 373.125K。可以设想在这样的条件下,不但沸点如此,其他温度也会一样。这对于真实气体是不可能的,我们可以设想存在一种“理想气体”,其行为如同无限稀薄的真实气体,但它没有密度方面的限制。关于理想气体我们将在后面讨论。进一步实验的结果表明,无论用什么气体,无论是定体还是定压,所建立的温标在气体压强趋于零时都趋于共同的极限值。这个极限温标称为理想气体温标(ideal gas temperature scale)(简称气体温标)。理想气体温标 T 的定义式为

$$T = \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} T(p) = 273.16\text{K} \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} \quad (\text{体积 } V \text{ 不变}) \quad (1.2.4)$$

或

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T(V) = 273.16\text{K} \lim_{p \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}} \quad (\text{压强 } p \text{ 不变}) \quad (1.2.5)$$

必须注意:理想气体温标相比经验温标,其优点在于它与任何气体的任何特定性质均无关。不论用何种气体,在外推到压强为零时,由它们所确定的温度值都一样。因而,理想气体温标比一般的经验温标具有广泛的意义。但是,理想气体温标毕竟还要依赖于气体的共性,对极低温度(氦气在低于 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的蒸汽压下的沸点 1K 以下)和高温(1000℃ 以上)不再适用,而且理想气体温标在具体操作上也不够便捷。因此理想气体温标还不能完全满足理论上和实践上的需要。事实上也找不到一种经验温标,能把测温范围从绝对零度覆盖到任意温度。

5. 热力学温标

开尔文(Lord Kelvin,原名 William Thomson,1824—1907)在热力学第二定律的基础上建立了热力学温标(thermodynamic scale of temperature)。热力学温标是不依赖任何测温物质、任何测温属性的理论温标。由于热力学温标不依赖任何测温物质和任何测温属性,因而用任何测温物质的任何测温属性由热力学温标定义的温度的数值均相同。正因为它与测温物质及测温属性无关,它已不是经验温标,所以也称为绝对温标。理论证明(6.5.2 节),理想气体温标在它所能确定的温度范围内等于热力学温标。因而我们不再区分它们,可以用气体温度计来实现热力学温标。即热力学温标不仅具有理论意义,而且具有现实意义。国际上规定,热力学温标为基本温标,一切温度测量最终都以热力学温标为准。

6. 国际实用温标

国际实用温标(international temperature scale)是国际间协议性的温标,记为 ITS。理想气体温标测温程序繁复,极不方便快捷,并有一定的适用范围。国际计量大会曾多次开会讨论制定国际实用温标,以便能简单、方便、正确地测量温度。1990 年,国际温标规定以热力学温标为基本温标,由热力学温标确定的温度称热力学温度或绝对温度,记为 T ,在国际单位制中,热力学温度是七个基本量之一,其单位为开尔文(Kelvin),简称开,记为 K。1K 等于水的三相点热力学温度的 $1/273.16$ 。

国际实用温标包含三项基本内容:①定义一系列纯物质的平衡相变点(固定点);②规定不同待测温度段使用的测温仪器(标准器);③给出为确定不同固定点之间的温度与测温属性关系的内插公式。而且,国际实用温标必须做到尽可能地与作为基本温标的热力学温标相一致。国际实用温标于 1927 年制定第一版,其后曾多次进行修订。现在国际上采用的是 1990 年国际温标(ITS—90)。表 1-3 所示为 ITS—90 定义的 17 个标准温度点。

表 1-3 ITS—90 定义的 17 个标准温度点

物 质 状 态	温 度	
	T/K	$t/^{\circ}\text{C}$
氮在一大气压下的沸点	3~5	-270.15~-268.15
平衡氢的三相点	13.8033	-259.3467
平衡氢在 25/26 标准大气压下的沸点	≈17	≈-256.15
平衡氢在一个标准大气压下的沸点	≈20.3	≈-252.85
氖三相点	24.5561	-248.5939
氧三相点	54.3584	-218.7916
氩三相点	83.8058	-189.3442
汞三相点	234.3156	-38.8344
水三相点	273.16	0.01
镓熔点	302.9146	29.7646
铟凝固点	429.7485	156.5985
锡凝固点	505.078	231.928
锌凝固点	692.677	419.527
铝凝固点	933.473	660.323
银凝固点	1234.93	961.78
金凝固点	1337.33	1064.18
铜凝固点	1357.77	1084.62

ITS—90 规定摄氏(Celsius)温度 t 由公式

$$t = T - 273.15 \tag{1.2.6}$$

导出。即规定热力学温度 273.15K 为摄氏温度的零点。摄氏温标与热力学温标之间仅是温度的计量起点不同，温度间隔是一样的，因此，涉及温度差或温度间隔时，可直接以摄氏度代表开尔文，或用开尔文代替摄氏度，无需换算。现在的摄氏温度($^{\circ}\text{C}$)为导出单位，不再有独立的摄氏温标。

在一些国家中，还沿用另一种温标——华氏温标。华氏温标由德国物理学家华伦海特(Fahrenheit)于 1714 年建立，它也是利用了水银体积随温度变化的属性，是世界上第一个经验温标。华氏温标的单位为华氏度，记为 $^{\circ}\text{F}$ 。华氏温度 t_{F} 与摄氏温度 t 之间的换算关系为

$$t_{\text{F}} = 32 + \frac{9}{5}t \tag{1.2.7}$$

即 1 华氏度为 1 摄氏度的 5/9。华氏度标的冰点为 32 $^{\circ}\text{F}$ ，汽点为 212 $^{\circ}\text{F}$ 。把氯化氨、冰、水混合物的熔点定为 0 $^{\circ}\text{F}$ 。

现代技术涉及的温度范围可以从 $5 \times 10^{-8}\text{K}$ 到 $5 \times 10^8\text{K}$ 。

1.3 理想气体物态方程

所谓物态方程就是处于平衡态系统的热力学参量之间所满足的函数关系。实验表明,描述一个没有外力场作用、一定质量气体平衡态的三个物态参量压强 p 、体积 V 、温度 T 中,三者之间必然存在一定的函数关系,表示这种函数关系的数学公式可记为

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.3.1)$$

式(1.3.1)就是一定质量气体处于平衡态时的**物态方程**(equation of state),其具体形式与气体的性质有关。由于 p 、 V 、 T 之间存在这一函数关系,当任一参量发生变化时,其他两个也将随之变化。即 p 、 V 、 T 中只有两个是独立的。在实际问题中,我们可以将其中两个量看作独立参量,而将第三个量看作这两个量的函数。例如,若将 V 和 T 看作独立参量, p 就是它们的函数;若将 p 和 T 看作独立参量, V 便是它们的函数。

应用热力学理论研究实际问题时,要用到物态方程的知识,因此物态方程在热力学中是一个很重要的方程。各种物质的物态方程的具体函数关系一般是很复杂的,通常要由实验确定。

1.3.1 玻意耳定律

实验证明:当一定质量的气体温度保持不变时,它的压强和体积的乘积是一个常量,即

$$pV = C \quad (1.3.2)$$

常量 C 只与温度有关,与气体的性质无关。此关系称为玻意耳定律,有时也称为玻意耳-马略特定律。这是因为英国科学家玻意耳(R. Boyle, 1627—1691)和法国科学家马略特(E. Mariotte, 1620—1684)二人先后于 1662 年和 1667 年从实验上独立地发现了这个定律。

实验证明:玻意耳定律并不完全正确。不过其偏差会随着气体的压强的减小而减小,气体的压强越低,遵守以上定律的准确程度越高。我们可以设想,当气体的压强趋于零时,各种气体都严格遵守此定律。

关于零压气体温标的研究,促进了人们对气体热力学性质的研究。人们发现,当压强趋近于零时,所有真实气体具有相同的热力学性质。我们现在称压强趋于零的极限状态下的气体为理想气体。在此基础上,建立理想气体物态方程。

1.3.2 理想气体物态方程

设有定压气体温度计,气泡中充满遵守玻意耳定律式(1.3.2)的气体,由定压气体温标定义式(1.2.3)可得

$$V = \frac{V_{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}} T(V)$$

其中 $T_{\text{tr}} = 273.16\text{K}$, V_{tr} 是气体在水的三相点时的体积。 V 是在任意温度 $T(V)$ 时的体积。上式两边同乘气体在水的三相点时的压强 p_{tr} 得

$$p_{\text{tr}} V = \frac{p_{\text{tr}} V_{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}} T(V) \quad (1.3.3)$$

实验指出,在一定的温度和压强下,气体的体积与其质量 M 或气体的物质的量 ν ($\nu = \frac{M}{M_{\text{m}}}$, M_{m} 为气体的摩尔质量)成正比。用 $V_{\text{m, tr}}$ 表示 1mol 气体在水的三相点时的体积,

则 $V_{\text{tr}} = \nu V_{\text{m, tr}}$, 代入式(1.3.3)中得

$$p_{\text{tr}} V = \frac{p_{\text{tr}} \nu V_{\text{m, tr}}}{T_{\text{tr}}} T(V) \quad (1.3.4)$$

由玻意耳定律知,对一定量的气体,当温度不变时,式(1.3.4)的右边是一个常量。即温度不变时,在任意压强 p 时,压强和体积的乘积都是一个常量,即

$$pV = \frac{p_{\text{tr}} \nu V_{\text{m, tr}}}{T_{\text{tr}}} T(V)$$

注意此式中左侧的体积 V 与式(1.3.4)中左侧的体积 V 不相等。根据理想气体温标定义:不论是什么气体,不论是定压还是定体,所建立的温标在气体压强 p 趋于零都趋于一个共同的极限值——理想气体温标 T 。因此在气体压强 p 趋于零的极限情形下,我们用 T 代替上面的 $T(V)$,则上式改写为

$$pV = \frac{p_{\text{tr}} \nu V_{\text{m, tr}}}{T_{\text{tr}}} T = \frac{p_{\text{tr}} \nu V_{\text{m, tr}}}{273.16} T \quad (1.3.5)$$

1811年,意大利化学家阿伏伽德罗(A. Avogadro)提出,在相同的温度和压强下,相等体积所含有各种气体的物质的量相等,这称为**阿伏伽德罗定律**。通过精确的实验表明,只有在压强趋于零的极限条件下,此定律才成立。由于 1mol 的任何气体所含分子数都相等,所以阿伏伽德罗定律也可表述为:在相同的温度和压强下, 1mol 的任何气体所占的体积都相同。因此,对各种气体,在压强趋于零的极限情形下,式(1.3.5)中 $\frac{p_{\text{tr}} \nu V_{\text{m, tr}}}{273.16\text{K}}$ 的数值都是一样的。令

$$R = \frac{p_{\text{tr}} \nu V_{\text{m, tr}}}{T_{\text{tr}}} = \frac{p_{\text{tr}} \nu V_{\text{m, tr}}}{273.16\text{K}} \quad (1.3.6)$$

对于任何气体, R 都是相同的常量,称 R 为**普适气体常量**(universal gas constant),也称摩尔气体常量。将式(1.3.6)代入式(1.3.5)中,得

$$pV = \nu RT = \frac{M}{M_{\text{m}}} RT \quad (1.3.7)$$

式中 M 是气体的质量,式(1.3.7)就是单一化学成分的**理想气体物态方程**。

实验表明,各种实际气体都近似地遵守式(1.3.7),在温度不太低时,压强越低,近似程度越高,在压强趋于零的极限情况下,各种实际气体才严格地遵守式(1.3.7)。这个事实表明,一切实际气体在 p 、 V 、 T 之间的变化关系上都具有共性,它们都近似地遵守式(1.3.7)。至于各种气体的不同个性,则反映在它们遵守物态方程的近似程度上。所有气体表现出的共性反映了气体的一种内在的规律性,为了概括研究气体的这一规律性,而引入了理想气体的概念。我们从宏观上对什么是理想气体做出的定义为:在任何情况下, **严格满足理想气体物态方程的气体称为理想气体**。理想气体实际上是不存在的,它只是真实气体的初步近似和理想化模型。在一般的温度和较低的压强下,可以近似地用这个模型来概括真实气体,压强越低,这种概括的精度越高。

1.3.3 普适气体常量 R

由式(1.3.6),普适气体常量可表示为

$$R = \frac{p_{\text{tr}} \nu V_{\text{m, tr}}}{T_{\text{tr}}}$$

普适气体常量 R 的数值,可由 1mol 气体在标准状态下的温度 $T_0 = 273.15\text{K}$ 、压强 $p_0 = 1.013\,25 \times 10^5\text{Pa}$ 和体积 $V_{\text{m},0} = 22.414\,10 \times 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 求得。由式(1.3.7)得

$$R = \frac{p_{\text{tr}} V_{\text{m},\text{tr}}}{T_{\text{tr}}} = \frac{p_0 V_{\text{m},0}}{T_0} = \frac{1.013\,25 \times 10^5 \times 22.414\,10 \times 10^{-3}}{273.15} \\ = 8.314\,51(\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))(\text{SI})$$

若压强和体积分别用 atm (大气压)和 L (升)为单位,得

$$R = 8.205 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

若用热化学卡为单位,因 $1\text{cal}(\text{卡}) = 4.184\text{J}(\text{焦耳})(5.4\text{节})$,则

$$R = 1.9872 \text{cal} \cdot \text{atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

1.3.4 混合理想气体物态方程

式(1.3.7)是化学成分单一的理想气体物态方程。真实气体往往是包含多种不同化学成分的混合气体。

混合气体有一条重要的实验定律——**道尔顿(J. Dalton)分压定律**(Dalton law of partial pressure):混合气体的总压强等于各组分气体的分压强之和。所谓分压强,是指每一种气体在与混合气体温度和体积相同的条件下,这种气体单独存在时的压强。这个实验定律是英国科学家道尔顿(J. Dalton)在 1801 年总结出来的,它只适用于理想气体。

以 p 表示混合气体总压强,以 $p_1, p_2, \dots, p_n$ 分别表示各组分的气体分压强,则道尔顿分压定律可表示为

$$p = \sum_i p_i = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad (1.3.8)$$

设气体由 n 种理想气体混合而成,第 i 组分质量为 M_i ,摩尔质量为 M_{mi} ,分压强为 p_i ,根据式(1.3.7)有

$$p_i V = \frac{M_i}{M_{\text{mi}}} RT \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

式中, V 和 T 分别为混合理想气体的体积和温度。对 n 个方程求和,即

$$(p_1 + p_2 + \dots + p_n)V = \left(\frac{M_1}{M_{\text{m1}}} + \frac{M_2}{M_{\text{m2}}} + \dots + \frac{M_n}{M_{\text{mn}}} \right) RT$$

即

$$pV = \sum_i p_i V = \sum_i \frac{M_i}{M_{\text{mi}}} RT \quad (1.3.9)$$

这就是混合理想气体的物态方程。式中, $\sum_i \frac{M_i}{M_{\text{mi}}}$ 为混合理想气体的总物质的量,用 ν 表示。

$$\nu = \sum_i \nu_i = \frac{M_1}{M_{\text{m1}}} + \frac{M_2}{M_{\text{m2}}} + \dots + \frac{M_n}{M_{\text{mn}}} \quad (1.3.10)$$

引入混合理想气体的平均摩尔质量 M_{m} ,

$$M_{\text{m}} = \frac{M}{\nu}$$

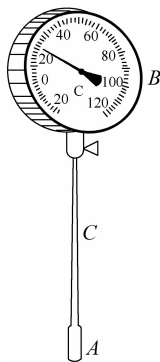
式中, $M = \sum_i M_i$ 是各种成分气体的质量总和。

则式(1.3.9)可写为

$$pV = \nu RT = \frac{M}{M_m} RT \quad (1.3.11)$$

式(1.3.11)就是混合气体的物态方程。形式上,混合理想气体物态方程完全类似于化学成分单一的理想气体的物态方程,但各项的含义却不同。

例题 1-2 本例题图所示是低温测量中常用的压力表式气体温度计示意图。上端 B 是压力表,下端 A 是测温泡,二者通过导热性能很差的毛细管 C 相连通。毛细管很细,其容积与 A 、 B 的容积 V_A 和 V_B 相比可以忽略不计。测量时先将温度计在室温 T_0 下抽成真空后充气到压强 p_0 再加以密封,然后将测温泡 A 浸入待测物质,而 B 仍置于室温 T_0 。当 A 中气体与待测物质达到平衡后,压力表 B 的读数为 p ,试求待测物质温度 T 。



例题 1-2 图

解: 由于毛细管很细,则整个测温系统可看作由 A 和 B 组成。设气体的摩尔质量为 M_m ,并设温度为 T_0 时 A 和 B 中气体的质量分别为 M_A 和 M_B 。当 A 浸入待测物质后,有质量为 ΔM 的气体由 B 进入 A ,压强平衡后, A 、 B 中气体的质量分别为 $M_A + \Delta M$ 和 $M_B - \Delta M$,由理想气体物态方程可得:

测温前压力表 B 中

$$p_0 V_B = \frac{M_B}{M_m} RT_0 \quad (1)$$

测温前测温泡 A 中

$$p_0 V_A = \frac{M_A}{M_m} RT_0 \quad (2)$$

测温后压力表 B 中

$$p V_B = \frac{M_B - \Delta M}{M_m} RT_0 \quad (3)$$

测温后测温泡 A 中

$$p V_A = \frac{M_A + \Delta M}{M_m} RT \quad (4)$$

式①+②并整理得

$$p_0 \frac{V_A + V_B}{T_0} = \frac{M_A + M_B}{M_m} R \quad (5)$$

式③+④并整理得

$$p \left(\frac{V_A}{T} + \frac{V_B}{T_0} \right) = \frac{M_A + M_B}{M_m} R \quad (6)$$

式⑥-⑤得

$$\frac{p - p_0}{T_0} V_B + \left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0} \right) V_A = 0 \quad (7)$$

由此解出

$$T = \frac{p}{p_0} \cdot \frac{T_0}{1 + \frac{V_B}{V_A} \left(1 - \frac{p}{p_0} \right)}$$

例题 1-3 一个大热气球的容积为 $2.1 \times 10^4 \text{ m}^3$, 气球本身和负载质量共 $4.5 \times 10^3 \text{ kg}$, 若其外部气温为 20°C , 要想使气球上升, 其内部空气最低要加热到多少?

解: 以热气球内部的气体为研究对象, 在加热气球内部气体的过程中, 气球的容积及气体的压强不变, 气体从气球中逸出, 质量不断减少。因而, 当达到一定温度时, 热气球所受的浮力就会大于或等于热气球系统整体的重力。标准状况下空气的密度 $\rho_0 = 1.29 \text{ kg/m}^3$ 。以 ρ_1 和 ρ_2 分别表示热气球外内空气的密度, 由于热气球外内压强相等(均取 1 atm), 所以有

$$\rho_1 = \frac{\rho_0 T_0}{T_1}, \quad \rho_2 = \frac{\rho_0 T_0}{T_2}$$

由热气球所受浮力与负载质量平衡可得

$$(\rho_1 - \rho_2)Vg = Mg$$

即

$$p_0 T_0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) V = M$$

由此得内部空气所需的最低温度为

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{V \rho_0 T_0 T_1}{V \rho_0 T_0 - M T_1} = \frac{2.1 \times 10^4 \times 1.29 \times 273 \times 293}{2.1 \times 10^4 \times 1.29 \times 273 - 4.5 \times 10^3 \times 293} \\ &= 357 \text{ K} = 84^\circ\text{C} \end{aligned}$$

另外, 此题有多种解法。解题时, 分析清楚具体发生的过程非常重要。由分析可知, 若初始时热气球中气体的质量小于气球本身和负载的总质量, 则热气球中的气体无论温度多高都不会上升。

例题 1-4 (1) 太阳内部距中心约 20% 半径处氢核和氦核的质量百分比分别约为 70% 和 30%。该处温度为 $9.0 \times 10^6 \text{ K}$, 密度为 $3.6 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$ 。求此处的压强。(视氢核和氦核都构成理想气体而分别产生自身的压强。)

(2) 由于聚变反应, 氢核聚变为氦核, 在太阳中心氢核和氦核的质量百分比变为 35% 和 65%。该处的温度为 $1.5 \times 10^7 \text{ K}$, 密度为 $1.5 \times 10^5 \text{ kg/m}^3$ 。求此处的压强。

解: 由

$$pV = \frac{M}{M_m} RT$$

得

$$p = \frac{\rho RT}{M_m}$$

$$(1) \quad p_{\text{H}} = \frac{\rho_{\text{H}} RT}{M_{\text{m, H}}} = \frac{3.6 \times 10^4 \times 0.7 \times 8.31 \times 9.0 \times 10^6}{1 \times 10^{-3}} = 1.9 \times 10^{15} \text{ (Pa)}$$

$$p_{\text{He}} = \frac{\rho_{\text{He}} RT}{M_{\text{m, He}}} = \frac{3.6 \times 10^4 \times 0.3 \times 8.31 \times 9.0 \times 10^6}{4 \times 10^{-3}} = 2.0 \times 10^{14} \text{ (Pa)}$$

$$p = p_{\text{H}} + p_{\text{He}} = 1.9 \times 10^{15} + 0.2 \times 10^{15} = 2.1 \times 10^{15} \text{ Pa} = 2.1 \times 10^{10} \text{ (atm)}$$

$$(2) \quad p_{\text{H}} = \frac{\rho_{\text{H}} RT}{M_{\text{m, H}}} = \frac{1.5 \times 10^5 \times 0.65 \times 8.31 \times 1.5 \times 10^7}{1 \times 10^{-3}} = 6.5 \times 10^{15} \text{ (Pa)}$$

$$p_{\text{He}} = \frac{\rho_{\text{He}} RT}{M_{\text{m, He}}} = \frac{1.5 \times 10^5 \times 0.65 \times 8.31 \times 1.5 \times 10^7}{4 \times 10^{-3}} = 3.0 \times 10^{15} \text{ (Pa)}$$

$$p = p_{\text{H}} + p_{\text{He}} = (6.5 + 3.0) \times 10^{15} = 9.5 \times 10^{15} \text{ Pa} = 9.4 \times 10^{10} \text{ (atm)}$$

第1章思考题

- 1.1 气体的平衡状态有何特征？当气体处于平衡状态时还有分子热运动吗？与力学中所指的平衡有何不同？实际上能不能达到平衡态？
- 1.2 一个绝热容器中储有一定质量的气体，考虑到重力场的影响时，气体中各处的温度虽然相同，各处的压强、分子数密度沿高度按一定规律变化，但分布却保持稳定，这种情况下气体是否处于平衡态？为什么？
- 1.3 做匀加速直线运动的车厢中放一相对于车厢静止的容器，容器中的气体是否处于平衡态？从地面上看，容器内的气体不是形成粒子流了吗？容器内气体的密度是否处处相等？
- 1.4 系统 A 和 B 原来各自处在平衡态，现使它们互相接触。试问在下列情况下，两系统接触部分是绝热的还是导热的，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， p_A 增大时， V_B 和 p_B 均保持不变。
- 1.5 理想气体温标是利用气体的什么性质建立的？
- 1.6 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？是否可做相反的规定？在建立温标时，是否须规定测温属性一定随温度作线性变化？
- 1.7 1743 年，瑞典天文学家摄尔修斯规定将水的沸点作为 0°C ，冰点记为 100°C ，8 年后摄尔修斯的同事施勒默尔将摄氏标度倒转过来，即以冰的熔点为 0°C 、以水的沸点为 100°C ，这就是百分刻度的摄氏温标。如果像当年摄尔修斯本人的规定的那样，即水的沸点为 0°C ，冰点为 100°C ，温度的高低与冷热的定义将如何？如果将水的三相点温度定为 -273.16°C ，则温度的高低与冷热的关系又如何？
- 1.8 用水银温度计和乙醇温度计分别测量水的正常沸点(汽点)时都指示 100°C ，测水的正常凝固点(冰点)时都指示 0°C 。但用二者测量其他温度时，例如水银温度计指示为 30.0°C 时，乙醇温度计指示为 30.4°C ；而水银温度计指示为 70.0°C 时，乙醇温度计指示为 70.3°C ，如何解释此现象？
- 1.9 水银气压计中上面空着的部分为什么要保持真空？如果混进了空气，将产生什么影响？能通过刻度修正这一影响吗？
- 1.10 若一个物体的某种状态量与其物质的量成正比，那么该状态量属于广延量；若状态量与物质的量没有关系，则属于强度量。试分析理想气体的三个状态量(p, V, T)哪个属于广延量，哪个又属于强度量。
- 1.11 盖吕萨克(Gay Lussac, 1778—1850)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：

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

式中， V 和 V_0 分别表示温度为 $t^\circ\text{C}$ 和 0°C 时气体的体积； α 为气体的体膨胀系数。

查理(Charles, 1746—1823)定律：当一定质量的气体的体积保持不变时，其压强随温度作线性变化：

$$p = p_0(1 + \beta t)$$

式中, p 和 p_0 分别表示温度为 $t^\circ\text{C}$ 和 0°C 时气体的压强; β 为气体的压强系数。

试由理想气体物态方程推证以上二定律, 并求出 α 和 β 的值。

- 1.12 一长方形容器的用一隔板分开为容积相同的两部分, 一边装二氧化碳, 另一边装着氢气, 两边气体的质量相同, 温度相同。如果隔板与器壁之间无摩擦, 那么隔板释放后是否会发生移动?
- 1.13 人坐在橡皮艇里, 艇浸入水中一定的深度, 到夜晚大气压强不变, 温度降低了, 问艇浸入水中的深度将如何变化。
- 1.14 一年四季大气压强一般差别不大, 为什么在冬天空气的密度比较大?
- 1.15 宇宙中的恒星是由高温高密原子核组成的自引力系统, 其能源主要是引力势能和核燃烧(即核反应)产生的能量, 而核燃烧只有在一定温度以上才能“点火”。试用理想气体物态方程定性讨论恒星“永恒”存在的原理。

第1章习题

1-1 关于温度的意义, 有下列几种说法:

- (1) 气体的温度是分子平均平动动能的量度;
- (2) 气体的温度是大量气体分子热运动的集体表现, 具有统计意义;
- (3) 温度的高低反映物质内部分子运动剧烈程度的不同;
- (4) 从微观上看, 气体的温度表示每个气体分子的冷热程度。

这些说法中正确的是_____。

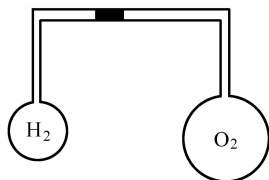
- (A) (1)、(2)、(4) (B) (1)、(2)、(3)
(C) (2)、(3)、(4) (D) (1)、(3)、(4)

1-2 有一截面均匀的封闭圆筒, 中间被一光滑的活塞分隔成两边, 如果其中的一边装有 0.1kg 某一温度的氢气, 为了使活塞停留在圆筒的正中央, 则另一边应装入同一温度的氧气的质量为_____。

- (A) $(1/16)\text{kg}$ (B) 0.8kg (C) 1.6kg (D) 3.2kg

1-3 如图所示, 两个大小不同的容器用均匀的细管相连, 管中有一水银滴作活塞, 大容器装有氧气, 小容器装有氢气。当温度相同时, 水银滴静止于细管中央, 则此时这两种气体中_____。

- (A) 氧气的密度较大
(B) 氢气的密度较大
(C) 密度一样大
(D) 哪种的密度较大是无法判断的



习题 1-3 图

1-4 一个容器内储有 1mol 氢气和 1mol 氦气, 若两种气体对器壁产生的压强分别为 p_1 和 p_2 , 则两者的大小关系是_____。

- (A) $p_1 > p_2$ (B) $p_1 < p_2$ (C) $p_1 = p_2$ (D) 不确定

1-5 定体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 $6.64 \times 10^3 \text{Pa}$ 。

- (1) 用温度计测量 373.15K 的温度时, 气体的压强是多少?
- (2) 当气体的压强为 $2.20 \times 10^3 \text{Pa}$ 时, 待测温度是多少?

- 1-6** 用定体气体温度计测量某种物质的沸点。测温泡在水的三相点时,测得其中气体的压强 $p_{\text{tr}} = 0.667 \times 10^5 \text{ Pa}$;当测温泡浸入待测物质中时,测得压强值为 $p = 0.978 \times 10^5 \text{ Pa}$;当从测温泡中抽出一些气体,使 $p_{\text{tr}} = 0.267 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,重新测得 $p = 0.391 \times 10^5 \text{ Pa}$;当再抽出一些气体使 $p_{\text{tr}} = 0.133 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,测得 $p = 0.196 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。试确定待测沸点的理想气体温度。
- 1-7** 铂电阻温度计的测温泡浸在水的三相点槽内时,铂电阻的阻值为 90.35Ω ,当温度计的测温泡与待测物体接触时,铂电阻的阻值为 90.28Ω ,试求待测物体的温度。假设温度与铂电阻的阻值成正比,并规定水的三相点为 273.16 K 。
- 1-8** 设一定体气体温度计是按摄氏温标刻度的,它在冰点和沸点时,其中气体的压强分别为 $0.405 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 $0.553 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。
- (1) 当气体的压强为 $0.101 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,待测温度是多少?
- (2) 当温度计在沸腾的硫中时(硫的沸点为 444.60°C),气体的压强是多少?
- 1-9** 用 L 表示液体温度计中液柱的长度。定义温标 t^* 与 L 之间的关系为 $t^* = a \ln L + b$,式中 a, b 为常数,规定冰点为 $t_i^* = 0^\circ\text{C}$,沸点为 $t_s^* = 100^\circ\text{C}$ 。设在冰点时液柱的长度 $L_i = 0.05 \text{ m}$,在沸点时液柱的长度 $L_s = 0.25 \text{ m}$,试求 $t^* = 0^\circ\text{C}$ 到 $t^* = 10^\circ\text{C}$ 之间液柱长度差以及 $t^* = 90^\circ\text{C}$ 到 $t^* = 100^\circ\text{C}$ 之间液柱的长度差。
- 1-10** 一立方容器,每边长 0.20 m ,其中储有压强 $p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 300 K 的气体,当把气体加热到 400 K 时,容器每个壁所受的压力为多大?
- 1-11** 测定气体摩尔质量的一种方法是:容积为 V 的容器内装满被测的气体,测出其压力为 p_1 ,温度为 T ,并称出容器连同气体的质量为 M_1 ;然后放出一部分气体,使压力降到 p_2 ,温度仍不变,再称出容器连同气体的质量为 M_2 ,试由此求出该气体的摩尔质量 M_m 。
- 1-12** 一定质量的气体在压强保持不变的情况下,温度由 50°C 升到 100°C 时,其体积将改变百分之几?
- 1-13** 一氧气瓶的容积为 $3.2 \times 10^{-2} \text{ m}^3$,其中氧气的压强为 $1.31 \times 10^7 \text{ Pa}$,规定当瓶内氧气压强降到 $1.013 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时就得充气,以免混入其他气体而需洗瓶。今有一玻璃室,每天需用 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 氧气 0.4 m^3 ,问一瓶氧气能用几天。
- 1-14** 一个带有塞子的烧瓶,体积为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$,内盛 0.1 MPa 、 300 K 的氧气。当系统加热到 400 K 时塞子被顶开,立即盖上塞子并且停止加热,烧瓶又逐渐降温到 300 K 。设外界气体压强始终为 0.1 MPa 。试问:(1)烧瓶中所剩氧气压强是多少?(2)烧瓶中所剩氧气质量是多少?
- 1-15** 水银气压计中混进了一个空气泡,因此它的读数比实际的气压小。当精确的气压计的读数为 $1.024 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,它的读数只有 $0.997 \times 10^5 \text{ Pa}$,此时管内水银面到管顶的距离为 0.08 m 。当此气压计的读数为 $0.978 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,实际气压应是多少?设空气的温度保持不变。
- 1-16** 容积为 10^{-2} m^3 的瓶内储有氢气,因开关损坏而漏气,在温度为 7.0°C 时,气压计的读数为 $5.065 \times 10^5 \text{ Pa}$,过了些时候,温度上升为 17°C ,气压计的读数未变,问漏去的氢的质量是多少。
- 1-17** 一打气筒,每打开一次可将原来压强为 $p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度为 $t_0 = -3.0^\circ\text{C}$ 以及

体积为 $V_0 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的空气压缩到容器内。设容器的容积为 $V = 1.5 \text{ m}^3$, 问需要打几次气, 才能使容器内的空气温度变为 $t = 45^\circ\text{C}$, 压强变为 $p = 2.026 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

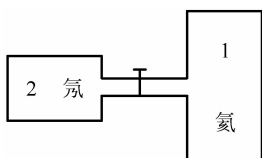
- 1-18** 在标准状态下给一球充氢气。此球的体积可随着外界压强的变化而改变。充气完成时该气球的体积为 566 m^3 , 而球皮体积可以忽略。(1) 若储有氢气的气罐的体积为 0.0566 m^3 , 罐中氢气压强为 $p = 1.25 \times 10^6 \text{ Pa}$, 且气罐与大气处于热平衡, 在充气过程中的温度变化可以不计, 试问要给上述气球充气需这样的储气罐多少个? (2) 若球皮的质量为 12.8 kg , 而某高度处的大气温度仍为 0°C , 试问气球上升到该高度时还能悬挂多重的物品而不至坠下?

- 1-19** 按质量计, 空气是由 76% 的氮、23% 的氧和约 1% 的氩组成的 (其余成分很少, 可以忽略), 计算空气的平均分子质量及在标准状态下的密度。

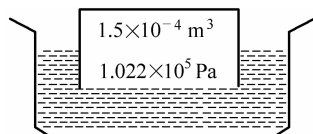
- 1-20** 把温度为 20°C 、压强为 1 atm 、体积为 $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 的氮气压入一容积为 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 的容器, 容器中原来已充满同温同压的氧气。试求混合气体的压强和各种气体的分压强, 假定容器中的温度保持不变。

- 1-21** 在制造氦氖激光器的激光管时, 需要充以一定比例的 He 和 Ne 混合气体, 如本题图所示。原来在容器 1 和 2 中分别充有压强为 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的氦气和压强为 $1.2 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的氖气, 容器 1 的容积是容器 2 容积的 2 倍。现打开活塞, 使这两部分气体混合。试求混合后气体的总压强和两种气体的分压强。

- 1-22** 用排水取气法收集某种气体, 如本题图所示, 气体在温度为 20°C 、压强为 $1.022 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时的体积为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 。已知水在 20°C 时的饱和蒸气压为 $2.332 \times 10^3 \text{ Pa}$, 试求此气体在 20°C 干燥时的体积。



习题 1-21 图



习题 1-22 图

- 1-23** 在一容器中有氮气和氢气的混合气体。当温度为 T 时, 氮气全部分离成原子, 而氢气基本上没有分离 (即氢气的分离可忽略), 此时的压强为 p 。当温度升高到 $3T$ 时, 两种气体全部分离成原子, 容器中的压强为 $4p$ 。求混合气体中氮和氢的质量比。

第 2 章 气体分子动理论的基本概念

2.1 物质分子动理论基本图像

2.1.1 物质的微观模型

常见的宏观物体——气体、液体、固体等，都是由大量的分子(或原子)组成的。这些分子(或原子)在永不停息地运动着，彼此之间存在着强或弱的相互作用。这是分子动理论的基础。

1. 宏观物体由大量分子组成，气体是彼此有很大间距的分子集合

事实表明，通常的宏观物体——气体、液体、固体等，都是由大量的分子或原子组成的。所谓分子(molecule)就是组成这种物质而具有该物质的化学性质的最小微粒。例如，组成水的最小微粒是水分子，水分子不能再分，再分就不是水了。在物质的状态发生变化时，分子是不变的。例如，水变成水蒸气或水结成冰，水的分子不变。

实验表明，分子之间是有空隙的。例如，水在 $4.052 \times 10^9 \text{ Pa}$ 的压强下，体积减为原来的 $1/3$ ；用 $2.026 \times 10^9 \text{ Pa}$ 以上压强压缩钢筒中的油，会发现油可透过筒壁渗出；水与酒精混合后的体积小于两者原来体积之和。这些都说明分子之间有空隙。随着科学技术的高速发展，时至今日，我们通过扫描隧道显微镜能直接观察到物质表面的原子，用电子扫描探针技术不仅能够观察而且可以操纵单个分子和原子，用原子做画已不再是梦想。

气体是彼此有很大间距的分子集合。气体很容易被压缩，可自由流动，就是气体分子间距离变化的结果。气体的体积变化就是未被分子占据的空间发生变化。

组成宏观物体的分子数目是巨大的。 1cm^3 的水中含有的水分子数为 $N = \nu N_A = 6.022 \times 10^{23} / 18 \approx 3.35 \times 10^{22}$ 。一般物质含有如此多的分子，表明分子是非常小的。实验测量表明，一般气体分子(如氧气分子、氮气分子等)，其线度的数量级约为 10^{-10} m ，其固有体积的数量级约为 10^{-30} m^3 ；塑料(高分子化合物等)分子，其线度的数量级约为 10^{-7} m 。标准状态下， 1mol 气体的体积约是 $V_m = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，则分子之间的平均间距约为 $l = \left(\frac{V_m}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} = 3.34 \times 10^{-9} \text{ m}$ 。即在标准状态下，两相邻气体分子间的平均距离约是分子本身线度的 10 倍左右，分子的占有体积约为其固有体积的 1000 倍。因此，对于气体，在某些情况下，可以忽略分子的大小，把分子看成是一个质点。

2. 组成物质的分子处于永不停息的无规则运动状态，其激烈程度与温度 T 有关

在房间里某个角落打开风油精的盖子，在房间的另外一个角落能够闻到风油精的味道；一滴墨水滴入水中会慢慢地扩散开来；即便无风，浓烟也会四处弥散；沸水冲茶水的颜色发生了变化。这类现象都说明了气体、液体中的分子在永不停息地运动着。这种由于分子无规则运动而产生的物质迁移现象称为扩散(diffuse)。固体中也有扩散现象。将两块不同的