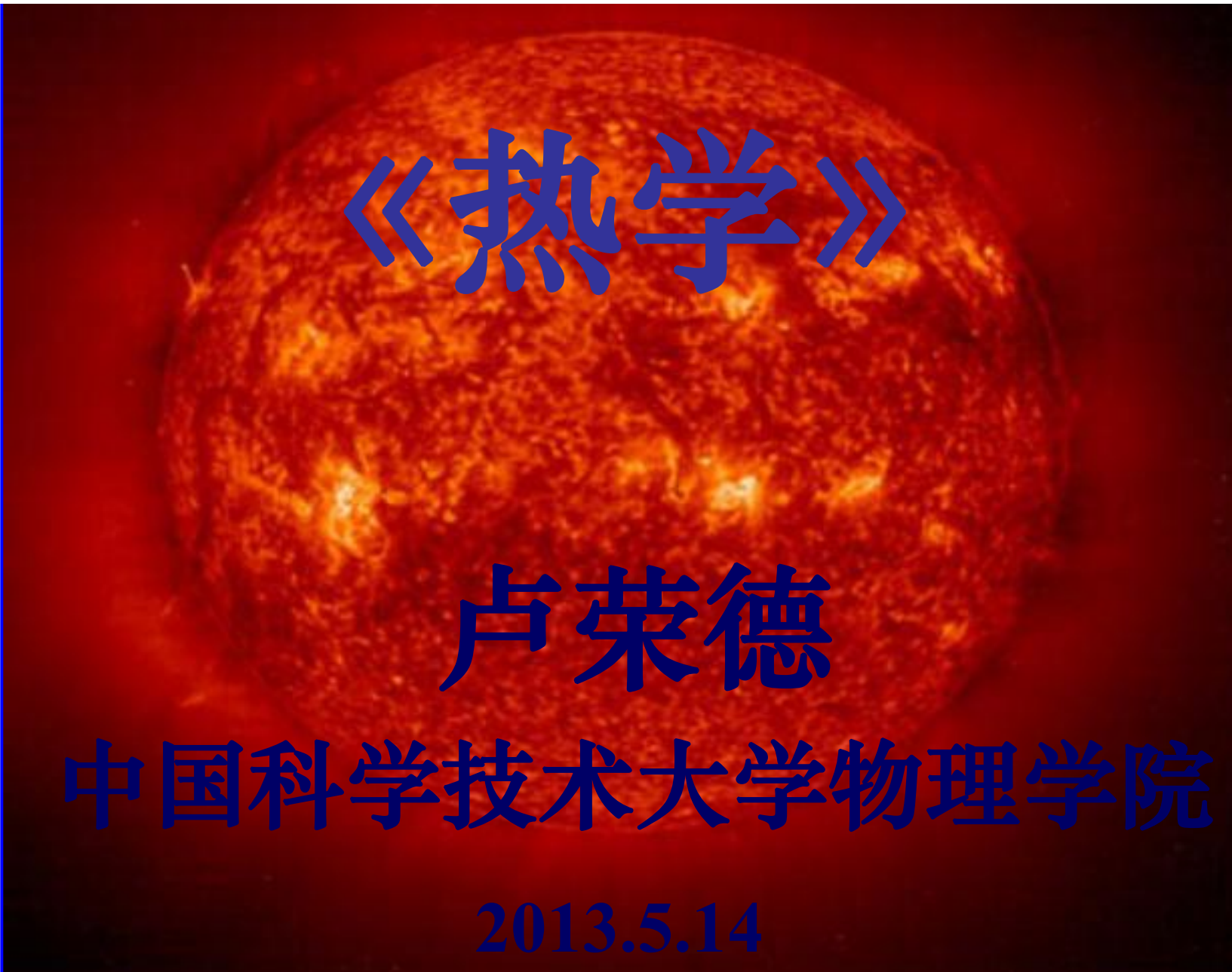




《热学》

卢荣德

中国科学技术大学物理学院

2013.5.14

研究对象



热学

热运动是比机械运动更高级的运动形态。

大数粒子各自按力学定律运动，还表现出总体行为，称之为宏观系统。

热现象的问题：

什么是热？温度是否与平均动能成比例？

若是，在零温度时所有粒子都静止吗？

永动机是否可能？

热学寻求在宏观变量($P, V, \dots$)之间建立起定量的关系：
是一个变量与其他变量的关系或同一变量在系统的初态与终态的关系。

两种研究方法



热学

热力学（能量转化观点）：

基于少数定律（第零、第一、第二、第三定律）和数学，有很大的普遍性和可信性；

其缺点：不适于洞察物理过程的细节；

气体动理学和统计物理学(大数分子运动平均效果)：

寻求利用微观物理来解释宏观现象，同时洞悉微观世界的方法。

适合于讨论涨落、临界现象等，是基于对物质结构的假定和数学近似基础之上，其结果接近实际。

所谓“假定”涉及分子、能量状态、相互作用势等，宏观物理量为相应微观量统计平均值。

两个不同层次的理论

热力学：

- (1) 热力学基本定律；
- (2) 热力学函数及其应用；
- (3) 相平衡与化学平衡。

统计物理：

- (1) 分子动理论；
- (2) 统计力学；
- (3) 涨落理论。

热力学的两个不同层次的理论：

普通物理热学和理论物理热力学与统计物理。

热学只研究热力学基本定律，相变的一般规律，分子动理论，余下部分由**热力学与统计物理学**来研究。

参考书

1. 《热学》 高教出版社 赵凯华、罗蔚因，2005；
2. 《热学》 高教出版社 秦允豪，2005；
3. 《热学》 清华大学出版社 张三慧，2006
4. 《热学》 哈尔滨工业大学出版社 张兰知，2002；
5. 《热学》 复旦大学出版社 李洪芳，2001；
6. 《大学物理学》 高教出版社 卢德馨，2008。



向守平

国家教学名师、
国家教委高等
学校理科物理
学与天文学教
学指委员



赵凯华

中国物理学会教学委
员会主席
物理学、天文学教学
指导委员会
基础物理教学指导小
组组长



秦允豪



朱晓东



张三慧

长期从事学
教
学
与
著
书

“桃李不言，下自成蹊。”

课程内容

第1章 热力学基础知识

第2章 热力学第一定律

第3章 热力学第二定律

第4章 气体动理论基础

第1章 热力学基础知识

1-1 热力学基础知识

1-2 热力学第零定律

1-3 状态方程

1-4 物质的微观模型

1-5 实际气体状态方程



戴维

1-1 热力学基础知识

一、热现象

一切与宏观物体**冷热**状态相关联的自然现象。

热力学系统包括：开放系统;封闭系统;孤立系统。

热学中主要讨论的是系统宏观状态的平衡态

热力学平衡态：不随时间变化并具有确定值的系统状态



力学的目的:求出存在于各力学坐标之间的关系。

热力学的目的:

在于求出与热力学各个基本定律相一致的、存在于各热力学参量之间的关系。

二、平衡态与非平衡态

平衡态满足条件:

- ①不受外界条件的影响, 在外界条件一定情况下, 系统与外界没有能量交换, 不存在热流、粒子流;
- ②系统内部各处均匀一致;
- ③系统的宏观性质不随时间变化。

? 热流:由系统内部温度不均匀而产生。

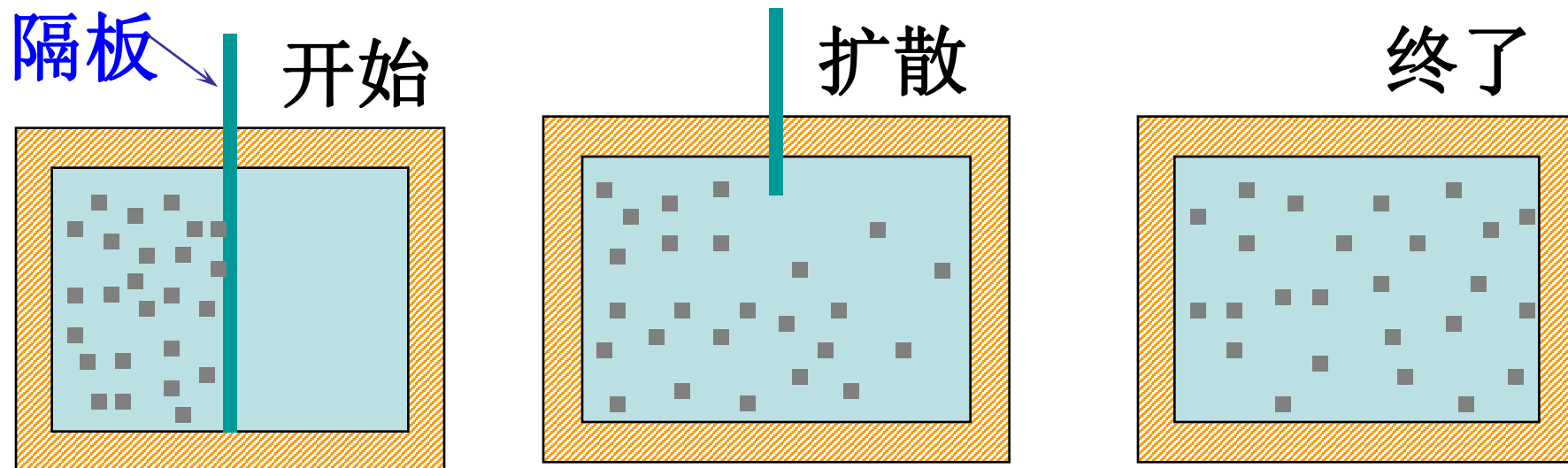
?粒子流,有两种: 一种是宏观上能察觉到成群粒子**定向移动**的粒子流。如: 自由膨胀
一种不存在定向运动所导致粒子**宏观迁移**。
如: 扩散。

?定态 (稳态): 在有热流或粒子流情况下,
各处宏观状态不随时间变化的状态。

平衡态与非平衡态的判别标准:
是否存在热流与粒子流。

平衡态总是近似、有条件的。

自由膨胀 (*Free expansion*)



三、热力学平衡

微观运动平均效果的不变性，在宏观上表现为系统的**平衡**。因此，与热现象有关的一切平衡都是**动态平衡**。

热力学平衡条件：

- (1)系统内部的温度处处相等（**热学平衡**）。
- (2)在无外场情况，系统各部分压强处处相等(**力学平衡**)。
- (3)在无外场的情况下，系统各部分的化学组成处处相等(**化学平衡**)。

只有在外界条件不变情况下，同时满足力学、热学、化学平衡条件的系统才不会存在**热流**与**粒子流**，才能处于平衡态。

三个条件中有一个不满足，系统处于非平衡态。

◆ 由状态参量描述的系统状态确定后，系统的态函数也就确定下来。

◆ 态函数的函数值与系统状态一一对应，与达到该状态的过程无关. 以 P - V 简单系统为例：

$$U = U(p, V) \quad \longrightarrow \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV$$

系统由初态*i*变到末态*f*时

$$\Delta U = \int_i^f dU = U(p_f, V_f) - U(p_i, V_i)$$

$$\oint dU = 0$$

— 态函数的基本性质

热力学过程： 系统状态变化所经历的过程。

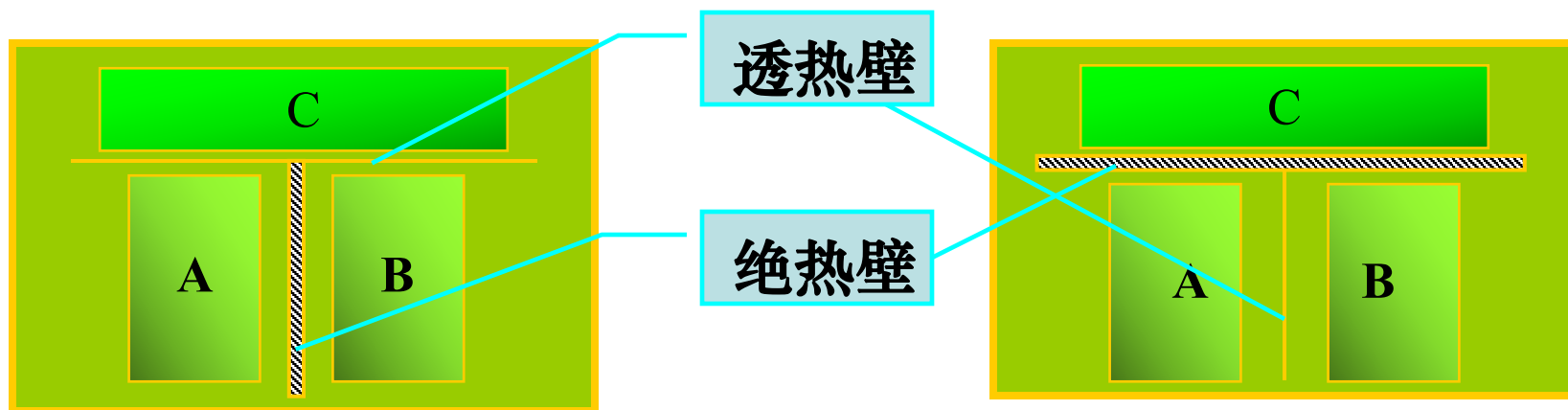
准静态过程： 由一系列视为平衡态组成的热力学过程。



1-2 热力学第零定律

1、热力学第零定律 (温度相同的判断原则)

与第三个系统处于热平衡的两个系统，彼此也一定处于热平衡。



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。

2、 温度

由第零定律可推证,互为**热平衡**的系统具有一个数值相等的**态函数**,这个态函数定义为**温度**.

3、 温标----- 温度的数值表示法

确定温标三要素：测温物质、测温属性、固定标准点

(1) 经验温标

根据温标的要素，用不同**测温物质**及其**测温性质**建立的温标，统称经验温标.

定标方程：人为规定的温度与测温参量的函数关系.

目前采用的经验温标主要是华氏温标(**1714**年)和摄氏温标(**1742**年)两种。

在摄氏温标下，规定冰与被空气饱和的水在一个标准大气压下达到的平衡时温度为0度，水的沸点为100度，在0度到100度之间水银的体积或长度等分100格.单位记作 $^{\circ}\text{C}$.

其定标方程：

$$t_{(x)} = t_0 + kx \qquad t_{(x)} = 100 \frac{x - x_i}{x_s - x_i}$$

x_i 、 x_s 分别为 $t = 0^{\circ}\text{C}$ 、 $t = 100^{\circ}\text{C}$ 时水银柱的长度.

(2)理想气体温标

为建立统一温标，科学界决定用理想气体作为标准温标.由低压气体温度计来实现.

定容气体温度计 定标方程 $T_{(x)} = 273.16 P/P_3$

定压气体温度计定标方程 $T_{(x)} = 273.16 V/V_3$

(3) 热力学温标

国际上规定的基本温标。在理想气体温标适用的温度范围内，理想气体温标是热力学温标的具体实现方式。

(4) 国际温标

1927年开始建立国际实用温标。几经修改，现在国际上采用的是1990年国际温标(ITS—90)。

其中：① 水的三相点(273.16K)为基本固定点；

② 1K定义为水的三相点温度的1/273.16；

③ 国际温标温度 T 与摄氏温标温度 t 之间有关系

$$T=t+273.15 \text{ (K)} ;$$

④ 把整个温度分为4个温区，每个温区用规定的温度计去测量。

思考：为什么说温度是一个极其特别的物理量？

例1-1道尔顿提出一种温标：规定理想气体体积的相对增量正比于温度的增量，采用在标准大气压时，水的冰点温度为零度，沸水温度为**100**度。试用摄氏温度 **t** 来表示道尔顿温标的温度 **τ** 。

1-3 状态方程

处于平衡态的热力学系统温度与状态参量之间满足一定的函数关系，称为状态方程。状态方程的具体形式由实验确定

$$T = T(x, y)$$

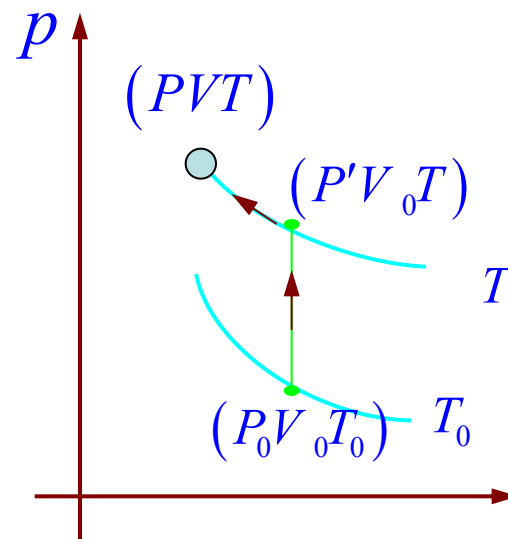
$$f(T, x, y) = 0$$

1. 理想气体的状态方程

如图，对一定质量**M**的理想气体，假设先由状态 $(P_0V_0T_0)$ 等容变化到 $(P'V_0T)$ 状态，根据理想气体温标定义，则有

$$P' = P_0 \frac{T}{T_0} \quad (1)$$

根据玻意耳定律，理想气体再由状态 $(P'V_0T)$ 等温变化到 (PVT) 状态，则得



$$p'V_0 = pV \quad (2)$$

由(1)、(2)两式则得

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}$$

按照阿伏加德罗实验定律

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = \nu \frac{p_0V_0}{T_0} = \nu R = \frac{M}{\mu} R \quad \Rightarrow \quad pV = \nu RT$$

$$pV = \nu RT = \frac{\nu N_A RT}{N_A} = NkT \quad \Rightarrow \quad pV = NkT$$

$$R = 8.3149 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

气体普适常数

$$N_A = 6.022045 \times 10^{23} mol^{-1}$$

阿伏伽德罗常数

$$k = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$$

玻尔兹曼常数

例题1-2 某抽气机的抽气速率为 u ，现用它将容积为 V 的密封容器排气。问需要多长时间才能使容器中的气压自 p_2 降至 p_1 ？

解： 设排气过程中温度恒定。在 t 到 $t+dt$ 时刻内容器气体压强由 p 变到 $p+dp$ ，排出气体为 $u dt$ ，则

$$pV = (p + dp)(V + u dt)$$

展开略去高次无穷小量，即得

$$\frac{dp}{p} = -\frac{u}{V} dt$$

两边积分化简

$$\int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{p} = -\int_0^t \frac{u}{V} dt \quad \Rightarrow \quad t = \frac{V}{u} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

2. 混合理想气体的状态方程

根据道尔顿分压实验定律

$$p = \sum_{i=1} p_i$$

$$p_i V = \nu_i RT \quad \sum_i p_i V = \sum_i \nu_i RT = \sum_i \frac{M_i}{\mu_i} RT$$

$$pV = \nu RT \quad \left(\nu = \sum_i \nu_i \right)$$

引入混合气体的平均摩尔质量

$$\bar{\mu} = \frac{M}{\nu} = \frac{M}{\sum_i \nu_i} = \frac{\sum_i M_i}{\sum_i \frac{M_i}{\nu_i}} \quad \longrightarrow \quad PV = \frac{M}{\bar{\mu}} RT$$

例题1-3 中等肺活量的人在标准状况下一次大约吸进**1.0g**的氧，如果空气温度及各组分含量不随高度变化，飞行员飞到气压为 $5.0 \times 10^4 p_a$ 的高空时每次吸进的氧气有多少克？

解： 题中所给压强是混合气体空气压强，故用理想气体状态方程直接计算时得到的实际是空气质量。

设空气中氧气所占质量百分比为 **x** ，则吸进质量为 **m** 的氧时，实际吸进空气质量为 **m/x** ，则

$$pV = \frac{m/x}{\bar{\mu}} RT$$

$$\therefore m = \frac{x \bar{\mu} pV}{RT}$$

设在标准状态下飞行员每次吸进的氧气质量为 m_0 ，则实际吸进的空气质量为 m_0 / x ，则

$$p_0 V = \frac{m_0 / x}{\bar{\mu}} RT \quad x \bar{\mu} = \frac{m_0 RT_0}{p_0 V}$$

$$\therefore m = \frac{pV}{RT} \cdot \frac{m_0 RT_0}{p_0 V} = \frac{pT_0}{p_0 T} m_0$$

由题意, $T = T_0$

$$\therefore m = \frac{p}{p_0} m_0 = \frac{5.0 \times 10^4}{1.01325 \times 10^5} \times 1.0 \text{ g} = 0.493 \text{ g}$$

§ 1-4 物质的微观模型

一、物质由大数分子组成

1、原子论

(A) 经典原子模型：德谟克利特、道尔顿

(B) 量子原子模型：汤姆逊、卢瑟福、玻尔

2、阿伏伽德罗分子假说

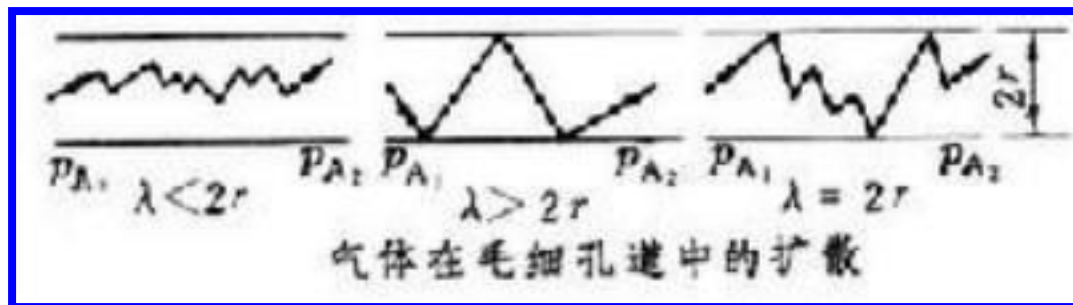
在同温同压下相同体积的任何气体都含有数目相同的分子。

阿伏伽德罗常数： $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

3、大数分子组成的论点：宏观物体是不连续的，它由大量分子或原子（离子）组成。

二、分子热运动

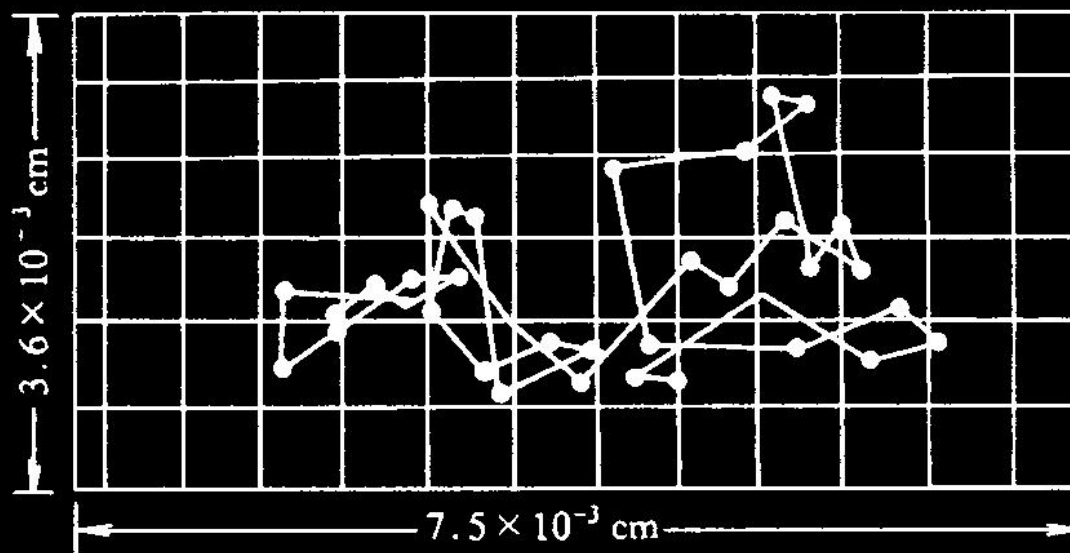
1、扩散



由于分子无规则运动而产生的物质迁移。

2、布朗运动 (*Brown motion*)

悬浮粒子不停地作无规则的杂乱运动。



温度越高，布朗运动越剧烈；微粒越小，布朗运动越明显。

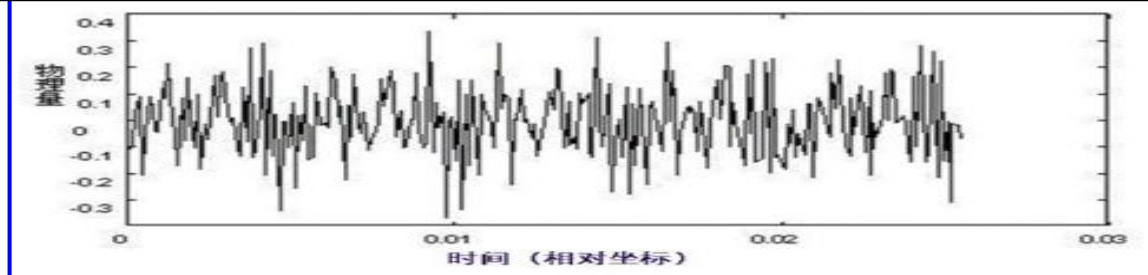
分子无规则运动假设：①分子间在作频繁碰撞，每个分子运动方向和速率都在不断改变；②任何时刻，在液体或气体内部各分子的运动速率有大有小，运动方向也各种各样。

3、涨落 (*fluctuation*)

热平衡态下测得的物理量数值在平均值附近飘忽不定地变化，其相对均方根偏差为涨落。

$$\overline{\Delta N} = \overline{(N - \bar{N})} = 0 \quad \overline{(\Delta N)^2} = \overline{(N - \bar{N})^2} \neq 0$$

$$\frac{[\overline{(\Delta N)^2}]^{1/2}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$



在粒子可自由出入的某空间范围内的粒子数的相对涨落反比于系统粒子数的平方根。

粒子数越少，涨落现象越明显；

涨落现象实例：扭摆、热噪声、光的散射。

三、分子力

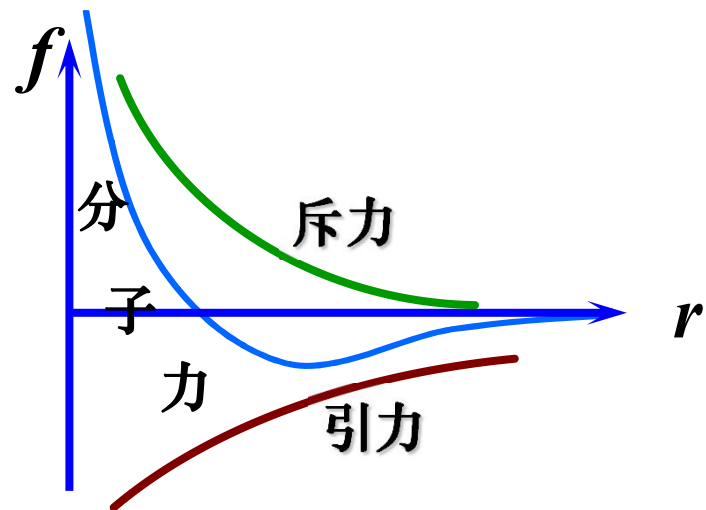
分子力：

$$f = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t}$$

$\uparrow$ $\uparrow$
 斥力 引力

$$s = 9 \sim 15$$

$$t = 4 \sim 7$$



1、吸引力

当分子质心相互接近到某一距离内，分子间相互引力才较显著，这一距离为分子**吸引力作用半径**，约为分子直径**两倍**左右。

2、排斥力

当两分子接近到既无斥力也无引力的临界位置时（两分子刚好接触），两质心距离为**排斥力半径**。

吸引力出现在两分子相互分离时，**排斥力作用半径比吸引力半径小**。

3、分子力与分子热运动

- ① 分子力使分子聚在一起，在空间形成某种有序排列，热运动使分子尽量散开。两者形成一对矛盾，相互制约和变化，决定了物质的不同特性。
- ② 分子力是一种电磁相互作用力，是一种保守力，有分子作用力势能。

物质微观结构的三个基本观点：

一切宏观物体（固、液、气体）都是由大量分子（原子）组成的；所有分子都处在不停无规则运动中；分子间有相互作用力。

四、理想气体微观描述初级理论

(一) 理想气体的微观模型

1、关于每个分子的力学性质

(1)大小 :分子线度 $\ll$ 分子间平均距离

假设根据：理想气体很稀薄，分子间距离很大。

(A) 洛施密特常量

标准状况下 1m^3 理想气体中的分子数

$$n_0 = 2.7 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

(B) 标准状况下分子间平均距离

$$\bar{L} = \left(\frac{1}{n_0} \right)^{1/3} = 3.3 \times 10^{-9} \text{ m}$$

(2)分子力——除碰撞的瞬间，在分子之间、分子与器壁之间无作用力。

假设根据：分子间作用力是短程力。

(3)碰撞性质：处于平衡态的理想气体，分子间及分子与器壁间的碰撞是完全弹性碰撞。

假设根据：平衡态下气体的状态参量 T 、 P 不随时间改变，可认为分子碰撞时无动能损失，碰撞是完全弹性的。

(4)服从规律：牛顿力学。

2、统计假设 (statistical postulate)

(1) 无外场时，分子在各处出现的**概率相同**；

$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V} = \text{const.}$$

(2) 分子速度沿各方向分量各种平均值相等。即处于平衡态的气体具有分子**混沌性**。

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0 ; \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

(3) 任何系统的任何分子都没有运动速度的**择优方向**。

理想气体是**不停地、无规则运动**着的大量无引力的**弹性质点**的集合，如**伽尔顿板**。

(二) 理想气体的压强公式

i 分子与器壁碰撞一次
获得的动量增量：

$$-mv_{ix} - mv_{ix} = -2mv_{ix}$$

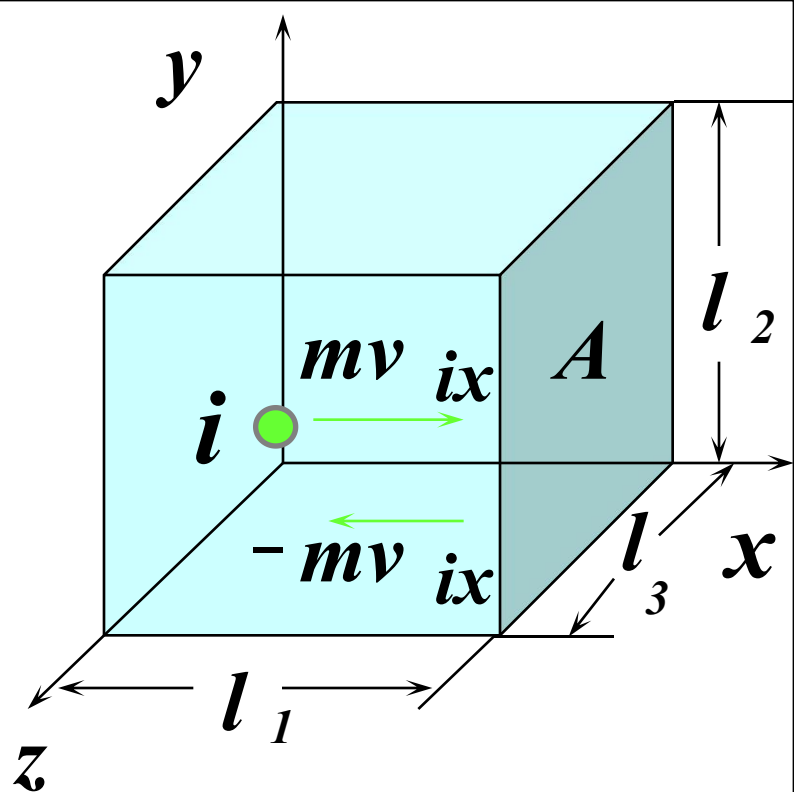
i 分子一次碰撞给予器壁
的冲量： $2mv_{ix}$

单位时间的碰撞次数：

$$\frac{v_{ix}}{2l_1}$$

1秒钟给予器壁的冲量 = i 分子给器壁的冲力

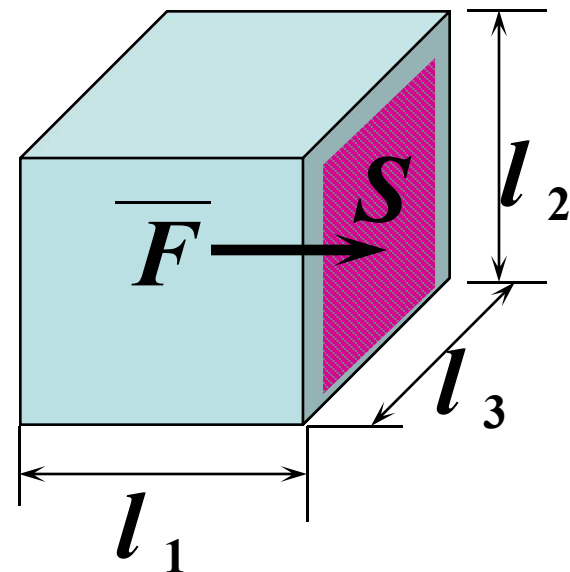
$$\frac{v_{ix}}{2l_1} 2mv_{ix} = \frac{mv_{ix}^2}{l_1}$$



i 分子给予器壁的冲力: $\frac{mv_{ix}^2}{l_1}$

N 个分子的平均冲力:

$$\overline{F} = \sum \frac{mv_{ix}^2}{l_1}$$



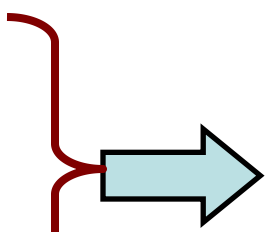
N 个分子给予器壁的压强

$$P = \frac{\overline{F}}{S} = \frac{\sum \frac{mv_{ix}^2}{l_1}}{l_2 l_3} = \frac{N}{l_1 l_2 l_3} \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{N}$$
$$= n m \overline{v_x^2} \quad (\textcolor{blue}{n}: \text{分子数密度})$$

$$P = nm \overline{v_x^2}$$

由统计假设： $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$

可以证明： $\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \overline{v^2}$



$$\overline{v_x^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$$

$$P = mn \frac{\overline{v^2}}{3} = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon}$$

$\overline{\varepsilon}$ —— 分子热运动平均平动动能

压强公式：
$$P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon}$$

(三) 压强公式的物理意义

压强公式将**宏观量** P 和**微观量** 分子热运动平动动能的统计平均值 $\overline{\varepsilon}$ 联系起来，从而说明了压强的微观本质。

压强具有统计意义：

- ①**气体压强**是大量分子碰撞在单位面积器壁上的**平均冲力**；
- ②只有对大量分子而言，器壁获得的冲量才可能具有**确定的统计平均值**。

(四) 单位时间内碰单位面积器壁上平均分子数

$$\Gamma = \frac{P}{2 m \bar{v}} = \frac{n \bar{v}}{6}$$

(五) 理想气体物态方程的另一种形式

$$P V = \nu R T = \nu N_A k T$$

$$P = \frac{\nu N_A k T}{V} = n k T$$

玻尔兹曼常数 k 是描述一个分子或一个粒子行为的普适量。

$$k = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ (J. K}^{-1}\text{)}$$

(六) 温度的微观意义

$$P = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon} = nkT \Rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

温度是平衡态系统的微观粒子热运动程度强弱的量度。

方均根速率 (*root-mean-square speed*)

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \overline{v^2} = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{\mu}$$

10、绿光波长为**5000 Å**，试问在标准状态，以绿光波长为边长的立方体中有多少分子？

$$N = nV = \frac{PV}{KT} = \frac{Pd^3}{KT} = \frac{1.013 \times 10^5 \times (5 \times 10^{-7})^3}{1.38 \times 10^{-23} \times 273} \\ = 3.36 \times 10^6 \quad \text{个}$$

11、试计算在**300K**的温度下，**氢、氧和水银**蒸气分子的均方根速率和平均平动动能。

$$\because \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} \quad \therefore \sqrt{\bar{v}_{H_2}^2} = 1934 \quad \text{ms}^{-1}$$

$$\sqrt{\bar{v}_{O_2}^2} = 484 \quad \text{ms}^{-1} \quad ; \quad \sqrt{\bar{v}_{Hg}^2} = 193 \quad \text{ms}^{-1}$$

$$\bar{\varepsilon}_{K,H_2} = \bar{\varepsilon}_{K,O_2} = \bar{\varepsilon}_{K,Hg} = \frac{3}{2}KT = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}$$

例12、容器内有氧气，其压强为 $P = 1\text{atm}$ ，温度 $t = 27^\circ\text{C}$ ，试求：

- (1) 单位体积中的分子数 n ；
- (2) 氧分子质量 m ；
- (3) 气体密度 ρ ；
- (4) 分子间的平均距离 $\bar{L}$ ；

例13、容器内某理想气体的温度为 $273K$ ，压强 $P = 1.00 \times 10^{-3} \text{ atm}$ ，密度为 1.25 g / m^3 ，试求：

(1) 气体分子运动的方均根速率；

(2) 气体的摩尔质量，是何种气体？

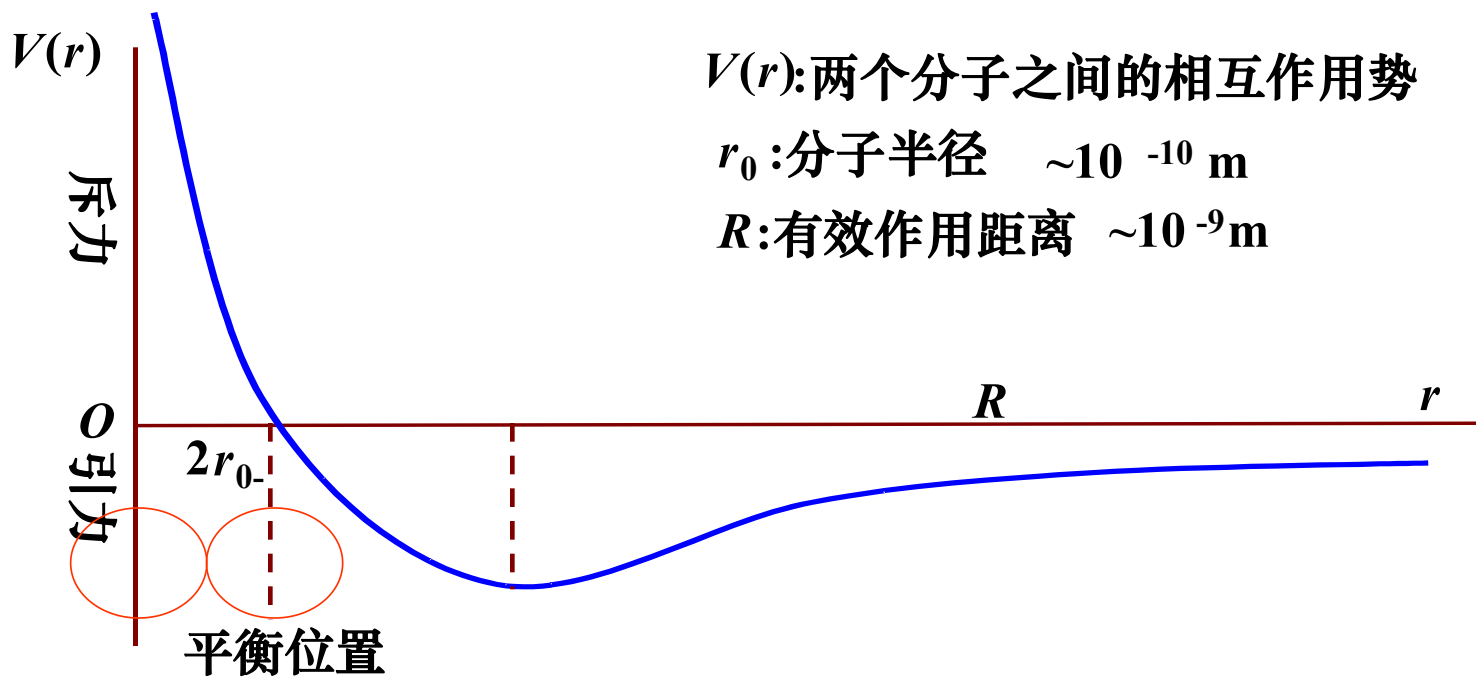
1-5 实际气体的状态方程

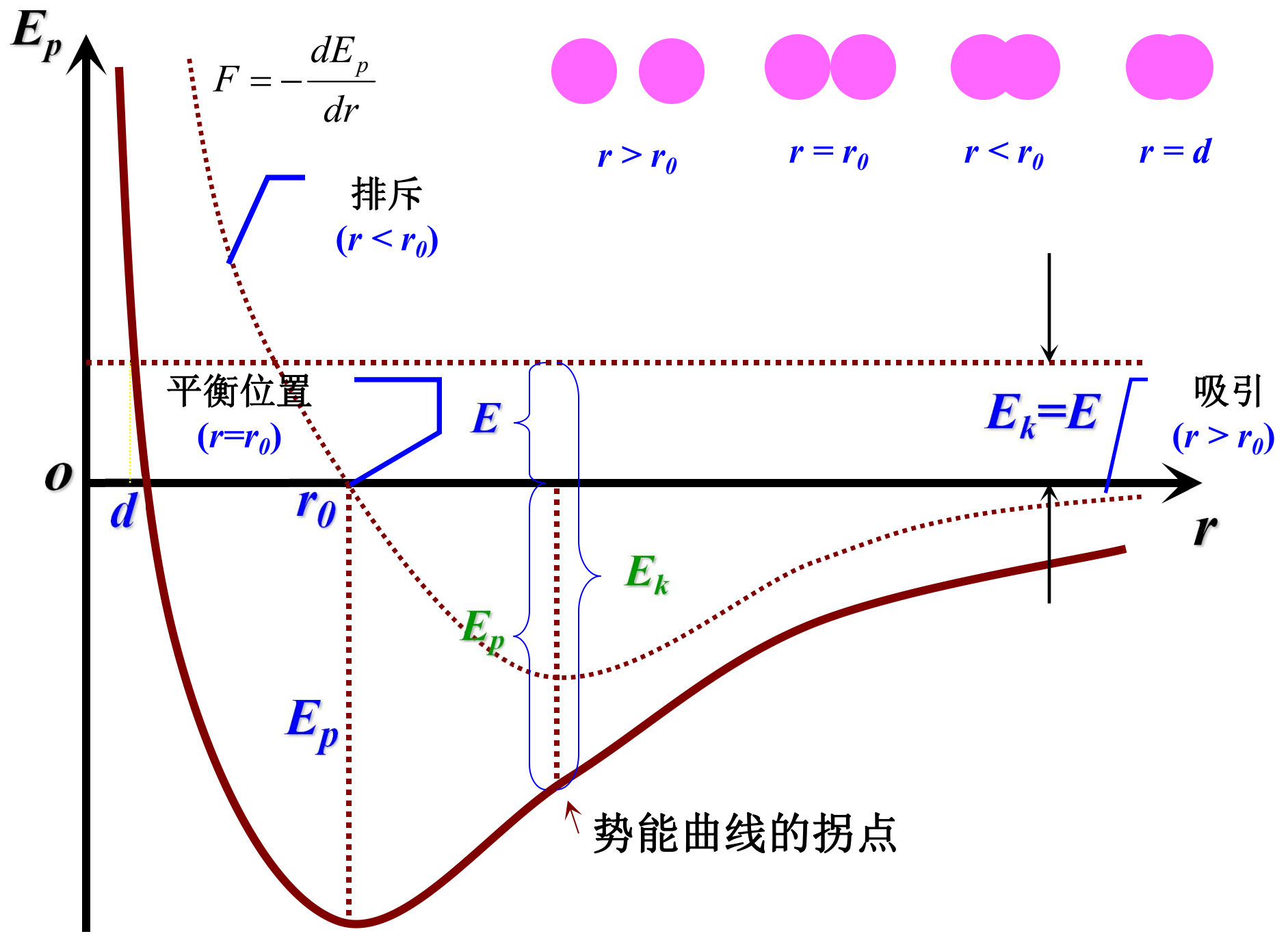
问题的提出

理想气体模型忽略了分子的体积和分子间的引力

分子大小对体积有影响 ;

分子间的相互作用对压强有影响





r 表示两质心间距离;

r_0 表示平衡位置时($F=0$)

两分子质心间平均距离;

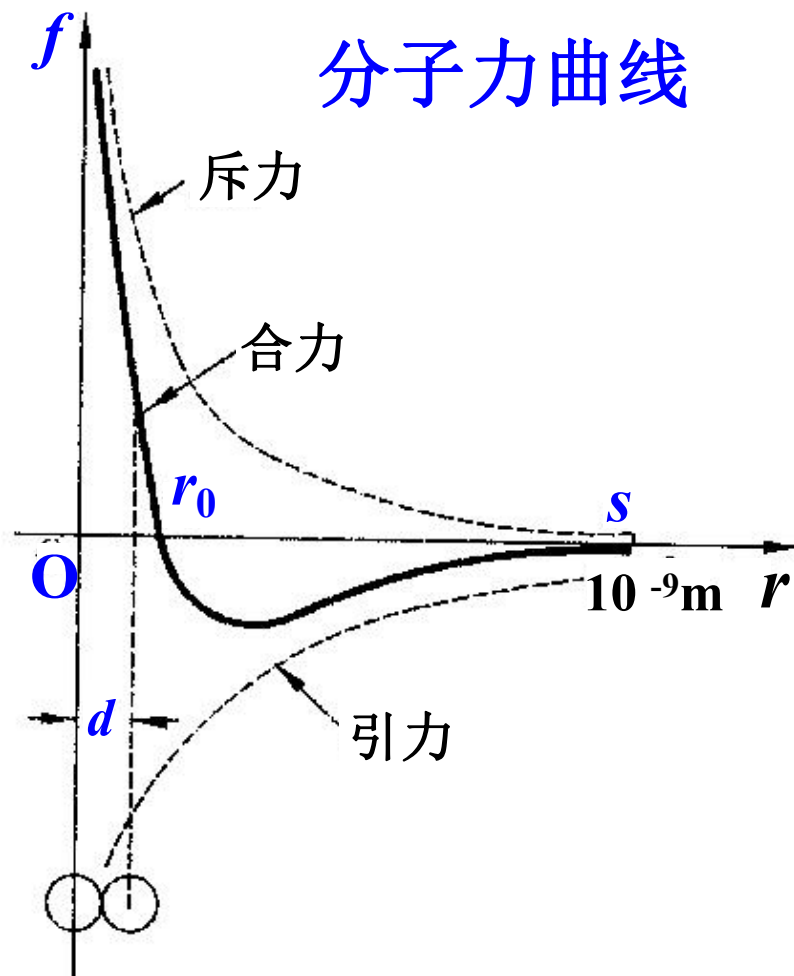
d 是两分子对心碰撞时相互
接近最短质心间距;

$d =$ 分子碰撞有效直径

d 随分子总能量 E 的增大而
减小;

d 与气体温度有关:温度越高, d 越小。

分子作用力是研究真实气体的关键所在。



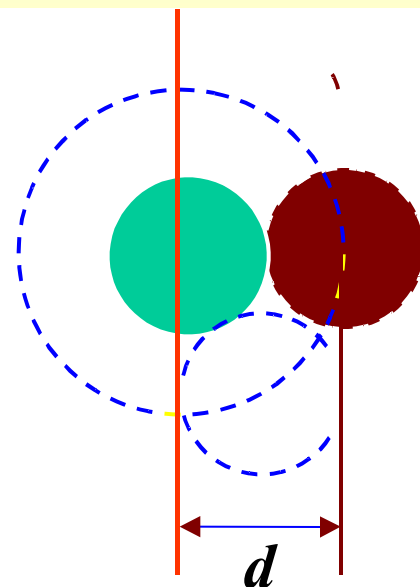
1. 范德瓦耳斯方程

(1) 对体积的修正

分子为刚性球, 气体分子本身占有的体积对容器体积的修正.

$$p(V_m - b) = RT$$

$$b = 4N_A \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \approx 10^{-5} m^3$$



(A) 理论上**b**约为分子本身体积的4倍;

(B) 估算**b**值 $\sim 10^{-5} m^3$;

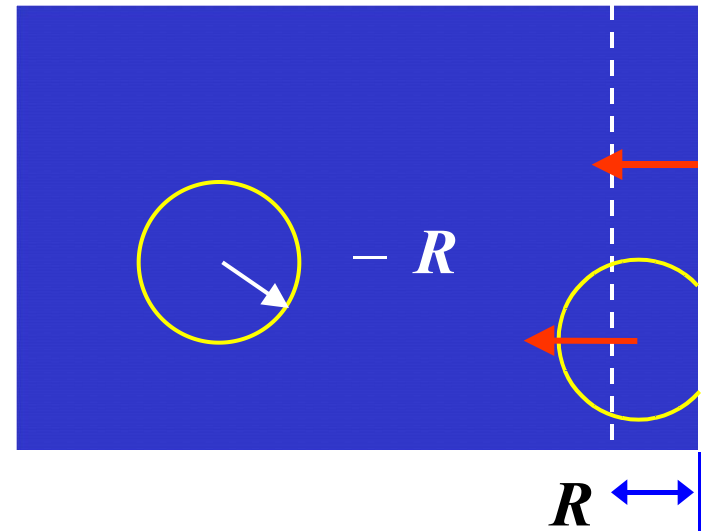
(C) 通常**b**可忽略, 但压强增大, 容积与**b**可比拟时, **b**的修正就必须了;

(D) 实际**b**值要随压强变化而变化。

(2) 对压强的修正

分子间的引力对压强的修正

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \Delta p_i$$



- (A) 气体内部任一分子所受引力相互抵消；
- (B) 器壁附近分子受一指向内的引力，降低气体对器壁的压力，称为内压强。
- (C) 内压强与器壁附近受力分子的气体密度 n 成正比，同时与内部施力分子的气体密度 n 成正比，故

$$\Delta p_i \propto n^2 \propto \frac{1}{V^2}$$

设

$$\Delta p_i = \frac{a}{V_m^2}$$

对1mol气体，有

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

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

对质量为 νmol 的气体，则为

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

a, b 分别称为范德瓦耳斯常数，可以由实验测定。

①范氏方程虽然比理想气体方程进了一步,但它仍然是个近似方程;

②它是许多真实气体方程中最简单、最方便使用的一个,经推广后可近似地用于液体。

③特点: 物理图象十分鲜明,能同时描述气、液及气液相互转变的性质,也能说明临界点的特征,从而揭示相变与临界现象的特点。

2.更准确的实际气体状态方程为昂内斯方程:

$$PV = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots$$

$$PV_m = A + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} + \frac{D'}{V_m^3} + \dots$$

3.各向同性固体与液体状态方程

$f(P, V, T) = 0$, P, V, T 是平等的;

- $V=V(P, T)$ 可以互为函数描述; 则 $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$
- 引入两个反映系统重要特性的物理量:

- 等压体膨胀系数: $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 等温压缩系数: $\beta \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$
则 $dV = \alpha V dT - \beta V dP$

• 讨论:

(1)若 $dV=0$, 则 $dP = (\alpha/\beta) dT$;

(2)在一定温度范围内 α 、 β 可近似为常数, 准确一级近似, 可得简单固体与液体的状态方程为: $V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \beta(P - P_0)]$;

(3)当某系统的压强 P 与体积 V , 温度 T 满足一定函数关系时, $P = P(V, T)$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

P 保持不变则

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

例14、一团水银在1个标准大气压下，温度为0°C。若保持体积不变，温度升至10°C，则终态的压强为多少？已知：水银的 α 、 β 基本保持不变： $\alpha=1.81 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\beta=3.82 \times 10^{-11} Pa^{-1}$

解：

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

水银体积保持恒定,故 $dP = (\alpha / \beta) dT$

$$p_2 - p_1 = \frac{\alpha}{\beta} (T_1 - T_2)$$

$$\Rightarrow p_2 = p_1 + \frac{\alpha}{\beta} (T_2 - T_1) = 4.74 \times 10^5 (Pa)$$

总结图

