非相对论热力学中玻意耳定律与焦耳定律的相互独立性

朱如曾
(中国科学院 力学研究所 非线性力学国家重点实验室(LNM) ,北京 100080)

摘要: 证明在非相对论热力学理论系统中,焦耳定律不是玻意耳定律的推论,玻意耳定律也不是焦耳定律的推论. 用热力学证明理想气体的低温热容满足关系式 $\int_0^{\varepsilon}\frac{C_V(\theta)}{\theta}\mathrm{d}\theta = +\infty$,并对以往的争论给予一些评论.

关键词: 玻意耳定律;焦耳定律;理想气体;热力学稳定条件;热力学定律
中图分类号:O 414.1　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-0712(2005)03-0004-04

1 引言

在非相对论热力学(以下也简称为"热力学")中,理想气体的经典定义[1]把满足玻意耳定律

$$p = \frac{R}{V}f(\theta) \quad (f(\theta) > 0, \theta > 0, V > 0) \tag{1}$$

和焦耳定律

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0 \tag{2}$$

(此处,p、V、θ、U 和 R 分别是气体的压强、体积、热力学温度、内能和气体常量,$f(\theta)$ 可取任意正的正常函数.)以及阿伏伽德罗定律的假想气体定义为理想气体,并认为这三条定律是互相独立的,但未予以任何证明. 近年来,焦耳定律和玻意耳定律之间具有独立性这一经典结论受到了挑战. 文献[2]概述了有关的"论战";文献[3]、[4]指出了文献[5]误用热力学第一定律的错误,从而使试图推翻经典结论的努力归于失败. 然而对失败的认定显然不能算作对经典结论正确性的证明. 对于经典结论的正确性,尽管文献[3]第 4 节试图给出"分析"和"说明",但根据本文的分析,该文所提出的理由并不成立. 本文将对经典结论的正确性给以严格的证明,并站在这一新的基础上对以往的争论给予一些评论. 不失一般性,本文将针对 1 mol 气体来讨论.

2 独立性的含义

用来定义理想气体的玻意耳定律、焦耳定律和阿伏伽德罗定律可称为关于理想气体的三条"特殊公理". 理想气体的性质服从这些特殊公理和热力学通用公理. 任何实际的气体都不是理想气体,但是实际气体可以在一定的温度和压力范围内近似于理想气体.

所谓"焦耳定律和玻意耳定律之间具有独立性"是指在热力学理论系统中,两者不能互相导出. 也就是说,焦耳定律不能从特殊公理玻意耳定律和热力学通用公理(热力学第零、一、二、三定律)导出,而且玻意耳定律也不能从特殊公理焦耳定律和热力学通用公理导出. 这里不涉及阿伏伽德罗定律.

对于本文的论题而言,热力学通用公理对平衡态的态函数的要求包括如下三项充分条件.

1) 满足微分约束关系

$$\mathrm{d}U = \theta\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{3}$$

式中,S 和 U 分别是系统的熵和能量.

2) 局部稳定性条件[1]. 与本文论题有关的是力学稳定性条件

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta < 0 \quad (\theta > 0) \tag{4}$$

和热学稳定性条件

$$C_V > 0 \quad (\theta > 0) \tag{5}$$

这里 C_V 是系统的定容热容.

3) 热力学第三定律,即能斯特定理[1]:如果 C_V 在 $\theta = 0$ 附近的行为使得

$$0 < \int_0^{\varepsilon}\frac{C_V(V,\theta)}{\theta}\mathrm{d}\theta < +\infty \tag{6}$$

这里 ε 是一个任意小的正数,则

收稿日期:2002-12-01;**修回日期**:2004-09-26
作者简介:朱如曾(1941—),男,江苏靖江人,中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室(LNM)研究员,博士生导师,《力学进展》常务副主编. 近期主要从事纳米物理力学研究,包括纳米材料的结构与性质;固体的细微观物理力学问题;分子动力学和第一原理分子动力学.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\lim_{\theta\to 0}(\Delta S)_\theta = 0 \tag{7}$$

(此定律简记为“(6) →(7) ”)

需要说明的是:文献[1] 把能斯特定理表述为:凝聚系的熵在等温过程中的改变随热力学温度趋于零,即满足式(7). 由于在证明能斯特定理与热力学第三定律的绝对零度不能达到原理之间的等价性时,实际用到的条件不是凝聚系的概念,而是条件(6). 鉴于热力学第三定律的各种表述应该互相等价,所以把假设条件“凝聚系”改为条件(6)应该是更为确当和更为实质的写法. 此外,式(6)是对文献[1] p232 的条件 $\lim_{\theta\to 0} C_V(V,\theta) = 0$ 进行修正后的结果.

3　焦耳定律和玻意耳定律之间独立性的证明

定理 1　在非相对论热力学理论系统中,焦耳定律不是玻意耳定律的推论.

证明　要证焦耳定律不能从玻意耳定律和热力学通用公理导出,只需举出反例即可. 这里反例是指一个在全部定义域中服从玻意耳定律和热力学通用公理,但在全部或局部定义域中违反焦耳定律的热力学系统.

我们选择反例系统的物态方程如下:

$$p = \frac{R}{V}(\theta + \theta_0)\quad (\theta > 0) \tag{8}$$

其中,θ_0 为任一指定的正数,并任意指定一个 $V_0 > 0$ 及与之对应的定容热容函数

$$C_V(V_0,\theta) = R\quad (\theta > 0) \tag{9}$$

以及 V_0 和任意温度 θ_0 下的能量 $U(V_0,\theta_0)$ 和熵 $S(V_0,\theta_0)$:

$$U(V_0,\theta_0) = U_0,\quad S(V_0,\theta_0) = S_0 \tag{10}$$

还要求此系统服从热力学公理. 现在根据条件(8)～(10)来具体构造这个系统.

将条件(8)～(10)代入根据微分关系式(3)导出的热力学积分公式:

$$U = U(V_0,\theta_0) + \int_{(\theta_0,V_0)}^{(\theta,V)} C_V \mathrm{d}\theta + \left[\theta\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V \tag{11}$$

$$S = S(V_0,\theta_0) + \int_{(\theta_0,V_0)}^{(\theta,V)} \frac{C_V}{\theta}\mathrm{d}\theta + \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V \mathrm{d}V \tag{12}$$

得

$$U = U_0 + R(\theta - \theta_0) - R\theta_0 \ln(V/V_0) \tag{13}$$

$$S = S_0 + R\ln\frac{\theta V}{\theta_0 V_0} \tag{14}$$

p、U、S 是三个基本态函数,有了它们,就可以根据定义直接导出其他态函数. 所以条件(8)～(10)确实确定了一个热力学系统所需要的完备的态函数.

为了检验它们是否满足条件(3)～(5)以及能斯特定理“(6) →(7) ”的要求,我们由式(13)求得

$$C_V(V,\theta) = R > 0 \tag{15}$$

利用式(8)、(13)、(14)和(15)容易验证条件(3)～(5)是满足的. 由于式(15)违反能斯特定理的假设条件(6),故无论条件(7)是否被满足,系统都与能斯特定理无矛盾. 于是条件(8)～(10)确实确定了一个服从热力学公理的系统. 此外,式(8)满足玻意耳定律,但式(13)给出的

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = -R\theta_0/V \neq 0 \tag{16}$$

表明,焦耳定律(2)不被满足. 所以,条件(8)～(10)确实确定了一个服从热力学通用公理及玻意耳定律(1),但违反焦耳定律的热力学系统. 证毕.

定理 2　在非相对论热力学理论系统中玻意耳定律不是焦耳定律的推论.

证明　仍用构造反例法. 我们选择反例的物态方程如下:

$$p = \frac{R\theta}{V - v}\quad (\theta > 0, V > v) \tag{17}$$

其中,v 为任一指定的正数,并指定条件(9)和(10),还要求此系统服从热力学公理.

现在将式(17)、(9)和(10)代入热力学积分公式(11)和(12)得:

$$U = U_0 + R(\theta - \theta_0) \tag{18}$$

$$S = S_0 + R\ln\frac{\theta(V - v)}{\theta_0(V_0 - v)} \tag{19}$$

有了三个基本态函数 p、U、S,就可以根据定义直接导出其他态函数了.

利用由式(18)得到的式(15),以及式(17)～(19)容易验证条件(3)～(5)是满足的. 由于式(15)违反能斯特定理的假设条件(6),故无论条件(7)是否被满足,系统都与能斯特定理无矛盾. 于是条件(17)、(9)和(10)确实确定了一个服从热力学公理的系统. 此外,式(18)表明系统满足焦耳定律(2),但物态方程(17)显然违反玻意耳定律(1). 证毕.

4　理想气体低温热容的热力学理论

定理 3　理想气体的热容满足关系式

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$\int_0^{\varepsilon}\frac{C_V(\theta)}{\theta}\mathrm{d}\theta = +\infty \qquad (20)$$

这里 ε 是一个任意小的正数.

证明 首先对理想气体计算 $(\Delta S)_\theta$. 将式(1)代入热力学关系式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V - p \qquad (21)$$

并结合式(2)得

$$p = aR\theta/V$$

选取 θ 的适当单位可使 $a=1$,于是

$$p = R\theta/V$$

将此式代入式(12)得

$$S = S(V_0,\theta_0) + R\ln(V/V_0) + \int_{\theta_0}^{\theta}\frac{C_V(\theta)}{\theta}\mathrm{d}\theta$$

故 $$(\Delta S)_\theta = R\ln\left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)$$

此式显然与式(7)相矛盾. 根据热力学第三定律的逆否定律可知条件(6)也不被满足. 由于式(6)中的被积函数是正的,故"式(6)不被满足"等价于理想气体满足关系式(20). 证毕.

5 对两个问题的讨论

5.1 关于理想气体的定义域

一种可能的疑问是,在绝对零度附近有理想气体吗?理想气体的定义域 $\theta>0$ 合理吗?笔者对这一疑问的解释是:

首先,上已指出,理想气体不是实际气体,它是由三条特殊公理定义的一类服从热力学公理的宏观理论对象. 既然理想气体的温度定义域为 $\theta>0$,在绝对零度附近就必定存在理想气体这一理论对象. 实际上,热力学书籍也都把理想气体定义在 $(0<V<+\infty, 0<\theta<+\infty)$ 上. 例如,文献[1]p94 中甚至还对理想气体的定压热容取绝对零度的极限 $\lim\limits_{\theta\to 0} C_p$ 呢!

其次,实际气体在什么温度和压力范围内可以用理想气体来代替,这固然是一个重要问题,但它与理想气体的定义(包含定义域)问题不是同一个问题. 另一方面,对于体积 V 中 N 个质量为 m,无内部自由度和相互作用可以忽略的粒子,经典统计的适用条件是 $\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk\theta}\right)^{3/2}\ll 1$. 从这个熟知的条件可知,不管温度多么接近(但不等于)绝对零度,只要把体积充分扩大,总能使原本近似为理想气体的实际气体仍然适用经典统计力学,从而保持其近似的理想气体性质,更不会转变为凝聚态. 所以在绝对零度附近不会找不到与理想气体很接近的实际气体.

5.2 关于玻意耳气体和焦耳气体与能斯特定理的相容性

热力学第三定律的逆否定律对于理想气体的低温热容的控制式(20),与经典统计力学关于理想气体的热容的结论 $C_V(\theta)\geq\frac{3}{2}R$ 是完全一致的. 这一事实清楚地证明了理想气体是服从热力学第三定律的逆否定律的,从而与热力学第三定律是相容的!

也许有人说,能斯特定理是量子效应的结果,而理想气体等本文涉及的气体(玻意耳气体和焦耳气体)是不考虑量子效应的模型,为什么它与能斯特定理相容呢?笔者的回答是:量子效应这一性质已由能斯特定理的假设条件(6)所反映[1],我们所涉及的例子不符合这一假设条件,此时不管这些例子是否符合能斯特定理的结论,根据逻辑学上"蕴函式"的真值表[6],能斯特定理作为一个"蕴函式",其值都是"真",即都是严格"相容"的.

反过来,如果一定认为这些气体不必遵从热力学第三定律. 那么,这些气体的低温行为就不受条件(20)的限制,于是这些气体的种类便大大增加,而增加的又都是满足条件(6)但违反条件(7),从而与实际气体毫不相干的奇怪的"假想气体". 把这些奇怪的"假想气体"纳入物理学的研究范围有什么意义呢?这不是自找麻烦吗?

6 对以往有关文章的讨论

1) 为什么我们在引言中说,文献[3]对于经典结论的正确性所提出的理由并不成立呢?这是因为该论证未注意到,逻辑上要求反例须与热力学通用公理无矛盾. 具体地说,文献[3]所举的满足玻意耳定律但不满足焦耳定律的例子 $pV=A\theta^3$ 实际上是违反热学稳定性条件(5)的:求热力学关系式(21)对 θ 的偏微商,然后进行等温积分给出

$$C_V(V,\theta) = C_V(V_0,\theta) + \theta\int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial\theta^2}\right)_V \mathrm{d}V \qquad (22)$$

对例子 $pV=A\theta^3$,即使假定对 V_0 有 $C_V(V_0,\theta)>0$,我们从式(22)也可知,当 $V<V_0\exp\{-C_V(V_0,\theta)/(6AR\theta^2)\}$ 时,必有 $C_V(V,\theta)<0$.

文献[3]所举的满足焦耳定律但不满足玻意耳定律的例子 $p(V-b)=f(\theta)$ 也不确切. (从文献[3]的全文来看,这可能是作者的一种疏忽或笔误.) 实际上,对于形式 $p(V-b)=f(\theta)$,不是任意的 $f(\theta)$ 都能使它满足焦耳定律的,因为焦耳定律的等

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

价形式是 $p = \theta\phi(V)$ [3,7]. 只有本文所举的反例式(17)才既具有 $p(V - b) = f(\theta)$ 的形式又满足焦耳定律(2),并与热力学通用公理相协调,但不满足玻意耳定律.

2) 文献[5]认为它证明了热力学第一定律能把函数 $f(\theta)$ 的形式限制到形式 $f(\theta) = \theta$. 其具体做法是:如果 $f(\theta) \neq \theta$,则关系式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta = R[f(\theta) - \theta f'(\theta)]/p \tag{23}$$

将导致违反热力学第一定律的结果

$$\lim_{p\to 0}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta = \infty \tag{24}$$

实际上,即使没有文献[3]、[4]所举的反例,文献[5]不加论证地说式(24)违反热力学第一定律也是没有根据,从而违反充足理由律的.

也许有人想到对式(23)进行等温积分得

$$U = U(\theta, p_0) + R[f(\theta) - \theta f'(\theta)]\ln(p/p_0)$$

如果 $f(\theta) \neq \theta$,则得到

$$\lim_{p\to 0} U = \infty \tag{25}$$

也许有人认为式(25)违反内能有限性. 事实上,说式(25)违反内能有限性同样是错误的. 因为根据式(1),当 $p \to 0$ 时,$V \to +\infty$,所以式(25)并不表示系统可以通过上述等温膨胀过程达到一个 $p = 0$ 的状态 $A(\theta, 0)$,在该状态下,有 $U = \infty$;而仅仅表明,系统在压力不断减小、体积不断增加的等温膨胀过程中,根据物态方程和热力学第一、二定律,内能会不断地增加(或减少),而且上(或下)不封顶而已. 在大家所讨论的非相对论热力学理论系统中,这是完全允许的(当然在相对论热力学理论系统中,则另当别论. 对此笔者将另文讨论).

如像文献[5]那样不考虑稳定要求,那么,热力学第一、二定律的要求即为本文表示式(3). 来自式(3)的热力学积分关系式(11)和(12)已表明,条件(3)并不对状态方程的形式构成任何限制,这说明了文献[5]等的努力不可能成功的根源.

致谢　笔者感谢赵凯华教授的有益建议.

参考文献:

[1] 王竹溪. 热力学简程[M]. 北京:人民教育出版社,1964. 23,56,58;131;96;228～235;94.

[2] 赵凯华. 理想气体状态方程与焦耳定律相互独立吗[J]. 大学物理,2001. 20(12):1～2.

[3] 严子浚. 关于 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta \to \infty$ 的讨论[J]. 大学物理,2001,20(7):14～15,17.

[4] 张兰知. $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \to \infty$ 与热力学第一定律不相悖[J]. 大学物理,2001,20(12):14～15.

[5] 童颜. 也谈理想气体的定义——兼对"理想气体的定义"一文质疑[J]. 大学物理,1999,18(11):19～21.

[6] 王宪钧. 数理逻辑引论[M]. 北京:北京大学出版社,1982. 6～10.

[7] King A L. Thermophysics[M]. San Francisco:W H Freeman and Company,1962. 130～131.

The independence between Boyle law and Joule law in non-relativistic thermodynamics

ZHU Ru-zeng

(LNM, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Neither of Joule law and Boyle law can be derived from the other in non-relativistic thermodynamics. It is proven that the third law of thermodynamics requires that the heat capacity of ideal gas should satisfied the relation $\int_0^\varepsilon \frac{C_V(\theta)}{\theta} d\theta = +\infty$.

Key words: Boyle law; Joule law; ideal gas; stability condition of thermodynamics; law of thermodynamics

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net