

论平衡态的均匀系的体积无偿 自发收缩不可能

孙 延 昉

(物理教研室)

提 要

本文用热力学的方法唯象地讨论一个和热力学第二规律相关的新命题(假设),通过论证,可以看到在一定范围内、一定条件下这一命题和热力学第二定律等价。

(一) 引 言

一般地说,物体(气体、液体或固体)的温度升高则体积膨胀,温度降低时体积缩小,简单一句话,就是热胀冷缩。但不是一切物体在任何条件下都是热胀冷缩的,有例外。但是可以看出一个物体无论是热胀冷缩也好,例外也好,其变化都必然要伴随着内能的变化。物体的相变过程,无论是固体的熔解和液体的凝固,或是液体的气化和气体的凝结,其体积有增有减,同时必伴随着内能的变化。我们经常遇到的几种自发的自然过程如扩散、溶解以及固体的升华或液体的蒸发都是不可逆过程,而这些过程却都伴随着物体占有空间的增大,理想气体的自由膨胀过程是一个典型的不可逆绝热膨胀过程。在其膨胀过程中内能不变、温度不变,且无外功。由此可见理想气体可以内能不变而体积膨胀,但不能内能不变而体积收缩,这是不是一条带普遍意义的规律呢?通过对大量实验事实的分析和理论上的探索,导出下面的结论。

(二) 建立一个新命题

假定下列命题是正确的:

新命题(假设)①任何平衡态的均匀物质系统内部,假若其温度和压强都大于零,如果没有任何形式能量的转换,其体积缩小而在其周围外界又没有引起任何其他变化是不可能的。
②对于一个满足以上题设条件的,可以用两个独立参量描述的均匀系统,若经历一个可逆过程则体积不变,经历一个不可逆过程则体积不变或增大。

如果我们把符合全部新命题题设条件的均匀物质系统的体积缩小称为无偿自发收缩,反之其体积膨胀称为无偿自发膨胀,则新命题的第一部分就可以简单地叙述为“均匀物质系统的体积无偿自发收缩是不可能的”

几点说明:显然,这里所说的均匀物质系统是一个和外界没有物质交换的封闭系统,如果从物质结构的观点来说,就是系统和外界没有物质粒子相交换,不过本文的全部讨论,是

用热力学的方法,唯象地讨论问题不牵涉物质的微观结构,所以尽可能不提粒子这个概念。所谓“均匀系统”指系统内部各部分是完全一律的,也就是它的各部分各种成份的密度都相等。此外温度和压强亦各均匀,它是一个处于平衡态的单相系。所谓“任何形式能量的转换”指在一个过程的终态和始态相比较,其内能(包括热运动能和各部分间相互作用能的变化),机械能(包括动能和势能的变化),电磁能,化学能以及原子能等宏观态能量的形式转变和量值净增减,不考虑物体内部微观结构和微观变化。“其他变化”指限制系统体积变化的任何约束条件的改变以外的一切变化。例如,因系统体积收缩而引起周围外界的膨胀是允许的,它不算是其它变化。必须注意,新命题并没有说,均匀物系体积不能自发缩小,而是说体积自发缩小要以能量转换以及引起周围外界的其他变化为代价(或补偿)的。

从上面的命题,可以很容易地得到下面两个推论:

系一,任何一个孤立的均匀物质系统,设其温度和压强都大于零,如果其内部没有任何形式能量的转换,①其体积缩小是不可能的;②若经历一个可逆过程则体积不变,经历一个不可逆过程则体积增大或不变。

这是因为一个孤立系统随时间变化的过程与外界无关,自然不会引起周围外界任何其他变化包括外界对它做功和传热等等。

系二,理想气体的自由膨胀过程是不可逆的。

在理想气体向真空自由膨胀的过程中,既不受外功又是绝热的,且其内能又无形式上的转化;在其逆过程中,系统的内能不变,也没有其他形式能量的转换,又没有在其周围外界引起任何其他变化而只是体积缩小了,这显然是和新命题相矛盾的,所以,如果新命题成立,则这个过程必然是不可逆的。

(三) 新命题与热力学第二定律

现在证明新命题在一定范围内与热力学第二定律等价。证明的时候应用了三项实验检验过的经验事实作为三条辅助命题,那就是,热自发地从温度高的物体向温度低的物体转移,任何物体在膨胀时都可以反抗外压强做功,理想气体在温度不太低(和室温比较),压强不太大(和大气压强比较),密度比较小的范围内可视为真实存在,其内能只是温度的单值函数。这些都是大家熟知的实验事实。

首先证明它与热力学第二定律的开尔文的命题等价。很明显,假定开尔文的命题是正确的,我们便不可能制出一个循环动作的机器,它从一个单温热源(热库)吸热做功而不在其周围产生任何其他影响(即不可能制成第二类永动机)。这就要求上面所提出的新命题也必须成立。因为如果它不成立,那就是说均匀系无偿自发收缩是可能的,那么我们就可以制出开尔文所说的热机。例如可以利用理想气体等温可逆膨胀过程,吸热做功(所吸收的热量全部变为功)作为一个循环的前半部分,再利用新命题中所说的气体无偿自发收缩过程作热机循环的后半部分,这样就制成了一个单温热源的热机不断地在循环动作中吸热做功,又不在其周围产生任何其他影响,于是开尔文的命题便被推翻。这显然和开始的假设相矛盾。反过来,假定新命题成立,则开尔文的命题也必须成立。因为如果它不成立,我们就可以利用开尔文热机自单温热源吸热做功将某一容器内的气体等温可逆压缩,压缩过程中让容器只和热源作热接触而对外界其它部分则保持严格地绝热,系统与热库仅有热交换而无功交换。设气

体为理想气体, 温度和热源的温度相等, 在压缩过程中使热机在一个循环中所作的功, 完全变为热, 传回热源, 保持气体温度恒定。因为理想气体的温度未变, 故其内能亦不变。根据热力学第一定律亦可得到气体内能未变的结论。这就是说, 系统内部没有任何形式能量的变化, 其周围也没有发生任何其他变化, 而系统的体积却缩小了。这就又和新命题成立的假定相矛盾。所以开尔文的命题必须成立。总之新命题和开尔文的命题至少在可逆过程范围内在理想气体可视为真实存在的条件下是等价的。

(四) 新命题与熵增加原理

既然新命题在一定条件下和一定范围内与热力学第二定律的开氏命题等价, 而熵增加原理是热力学第二定律的数学表达, 则新命题与熵增加原理必然相容, 在一定范围内它们也可能是等价的, 下面结合具体例子说明它们间的关系。

考虑一个可以用两个独立变量如温度 T 、体积 V 描述的均匀系, 可以证明, 对于上述封闭的均匀系统, 从一个平衡态经绝热过程到达另一个平衡态, 对于体积和熵的变化, 新命题与熵增加原理有一致的结论。

首先从熵增加原理出发来看系统体积的变化。

根据热力学第一定律和第二定律, 有

$$ds \geq \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv \quad (1)$$

式中 s 表示系统的熵, u 表内能, p 表压强。对于一个无限小可逆绝热过程取等号, 对于一个无限小不可逆绝热过程取不等号。从(1)式可以看出, 当物质系统经历一个可逆绝热过程时, 设内能不变, 即 $du = 0$, 则有,

$$ds = \frac{p}{T} dv, \quad (2)$$

由于 $p > 0$, $T > 0$, 显然 ds 与 dv 同号, 又因

$$ds = 0$$

故

$$dv = 0$$

倘若经历一个不可逆绝热过程, 假定 $du = 0$, 则有

$$ds > \frac{p}{T} dv, \quad (3)$$

就(3)式可以看出, $dv = 0$ 或 $dv > 0$ 都能满足熵增加原理的要求: $ds > 0$ 。唯独 $dv < 0$ 不能保证 ds 必然大于零。然而, 究竟 dv 能否小于零呢? 从下面实例可以看出 dv 小于零和熵增加原理相矛盾, 所以它实际上是小于零的。

例如, 从(1)式可以导出一摩尔(或一克分子)理想气体的熵函数为

$$S = \int C_v \frac{dT}{T} + R \ln v + \text{常数}, \quad (4)$$

一摩尔范德瓦尔斯气体的熵函数为

$$S = \int C_v \frac{dT}{T} + R \ln(v - b) + \text{常数}, \quad (5)$$

其中 C_v 为气体的定容摩尔热容, R 为摩尔气体常数, 对于给定的气体, b 为一恒量。很明显, 如果这些系统经历一个不可逆绝热过程, 内能不变, 根据熵增加原理, 其体积是不能无偿自发收缩的。

以上是从熵增加原理出发来看系统体积的变化, 下面再依新命题来推断其熵的增减。按新命题考虑, 系统内部没有任何形式能量(包括内能)转换, 也没有引起外界任何其它变化(包括传热和做功), 则经历一个可逆绝热过程时系统体积不变, 亦即 dv 只能等于零, 若然, 从(2)式可知 ds 也只能等于零。倘若系统经历一个不可逆绝热过程且满足新命题的题设条件, 则其体积不能缩小, 亦即 dv 只能等于零或大于零而不能小于零, 从(3)式可知不论 dv 等于零或大于零, ds 总是大于零的, 亦即系统的熵总是增大的。(从(3)式还可以看出, 如果 dv 可以小于零, 则 ds 就有可能小于零, 而 ds 小于零是和熵增加原理相矛盾的。)总之, 从新命题出发可以导出在可逆或不可逆绝热过程后, 一个可以用两个独立变数描述的封闭均匀系统的熵永不减少, 反之, 可以论证上述均匀系统的体积不能无偿自发缩小是符合熵增加原理的要求的。由此可见, 在上述范围内新命题和熵增加原理在可逆过程中等价。在不可逆过程有可能等价, 至少它们是相容的。需要指出, 在这里多了一个“内能不变”和“不在外界引起任何其它变化”两个条件, 而对于熵增加原理来说, 这些限制条件是不必要的。

分析(4)、(5)两式, 可以看出如果把这些系统都看成是孤立系统, 依新命题(系一)当系统温度 T 不变时, 其体积 V 只可能增大或不变而不能缩小, 从而其熵 S 也只能增大或不变而不能减小。这个结论与熵增加原理是完全一致的。

应用(4)式, 还可以证明一个理想气体向真空绝热的自由膨胀的过程要引起其熵的增加, 根据熵增加原理, 它一定是一个不可逆过程。这个结论和系二是完全一致的。

(五) 结 束 语

需要说明两点: 第一, 我们知道, 对于一个可以用两个独立变量来描述的均匀系, 如果其内能和熵都不变, 则可以证明, 系统处于平衡态时其体积为最小。既然是最小, 则系统发生任何微小变化只能使其体积不变或增大, 不能再减小。这是和新命题的要求完全一致的。据此并结合前面的讨论, 可以看出, 新命题和热力学第二定律关系极为密切, 甚至在某一范围内、一定条件下它们等价。第二, 虽然, 我们在讨论它们间的等价关系时曾应用了理想气体的概念, 但是, 新命题的适用范围远远不限于理想气体, 液体以及其他任何均匀物质系统均无不可。这是因为新命题是大量事实的概括。它的成立首先系依赖于大量实验事实, 并非其它。

参 考 文 献

- [1] 王竹溪著 热力学 高等教育出版社 1955年9月第一版。
- [2] 熊吟涛、万嘉若、马幼源等编 热力学 人民教育出版社 1961年6月第一版。
- [3] A.Γ萨莫洛维奇著 许国保译 热力学与统计物理学 1958年1月第一版。
- [4] И.В. 苏什金著 北京师范大学物理系 翻译组译 理论物理学第一册热力学 高等教育出版社 1959年12月第一版。