

理想气体焦耳定律与物态方程的关系



倪 锋

(河南科技大学材料科学与工程学院 河南 洛阳 471023)

(收稿日期:2023-02-08)

摘要:焦耳定律作为理想气体的能态方程,是热力学一般能态方程在理想气体物态方程约束下的特殊解,本质上不独立于物态方程.但焦耳定律却是理想气体温标等于热力学温标的充分必要条件,以理想气体温标表述理想气体定义时,物态方程和焦耳定律缺一不可.

关键词:理想气体;物态方程;焦耳定律;能态方程

1 引言

理想气体是一个独特的热力学体系,与其他体系相比,不仅易于进行实验观测,而且具有许多完美的性质^[1],在热力学理论建立过程中充当了一个重要的角色,使得许多分析论证和必需的实验简便易行.借助于理想气体的卡诺循环,可以简单明了地导出热力学温标和熵增加原理^[2-3],从而使得教学浅显易懂.然而,热力学理论是不依赖于理想气体模型而独立存在的,如果不厌抽象和繁琐,热力学理论完全可以脱离理想气体模型而直接建立起来^[4].另一方面,理想气体的诸多性质之间存在一定的内在关联,并不都是彼此独立的.这诸多因素导致人们对理想气体的定义有一些不妥当表述,文献[1]对此进行了全面的讨论,文献[5]又作了进一步分析.文献[6]证明了焦耳定律与玻意耳-马略特定律的相互独立性.争议集中到了焦耳定律对于物态方程的独立性上:主流观点认为理想气体的焦耳定律与物态方程是相互独立的,需要二者并列才能形成理想气体的定义^[7];部分学者认为,理想气体遵循普遍的热力学原理,通过热力学能态方程,理想气体的焦耳定律可以由物态方程导出,并不是独立的^[8];还有学者认为,焦耳定律是否独立与建立理想气体物态方程的途径有关^[9].

本文作者研读学者们的论述后认为,焦耳定律

作为理想气体的能态方程,是热力学一般能态方程在理想气体物态方程约束下的特殊解,是历史上的理想气体温标等于热力学温标的充分必要条件.

2 理想气体温标与物态方程的确立

迄今为止的实验结果表明,无论何种气体都有

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV = \varphi(M, \mu, t) \quad (1)$$

其中, p 为气体压强; V 为气体体积; M 为气体质量; μ 为气体的摩尔质量; t 为气体温度; $\varphi(M, \mu, t)$ 为取决于气体种类、质量和温度的常量.实际上,在温度不是很低,压强不是很高的情况下,都非常近似地符合

$$pV = \varphi(M, \mu, t) \quad (2)$$

这一现象最早被爱尔兰科学家罗伯特·玻意耳(Robert Boyle, 1627-1691)于1662年在实验中发现,之后又有法国物理学家马略特(Edme Mariotte, 1620-1684)于1676年独立发现并在《关于空气性质的实验》(又说《气体的本性》)的论文中发表了这一结果:一定质量的气体在温度不变时其体积和压强成反比.人们将其称为玻意耳-马略特定律.

1787年,法国科学家查理(Jacques Alexander Cesar Charles, 1746-1823)通过实验得出:一定质

量的气体,当体积保持不变时,压强随温度线性变化,即

$$p = p_0(1 + \alpha_0 t) \quad (3)$$

其中, t 为气体温度摄氏温标; p_0 为气体在 0°C 时的压强; α_0 为气体在 0°C 时的等容增压系数,即

$$\alpha_0 = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_{V, t=0^\circ\text{C}} \quad (4)$$

法国化学家盖·吕萨克(Joseph Louis Gay-Lussac, 1778—1850)于1802年发现,一定质量的气体,当压强保持不变时,体积随温度线性变化,即

$$V = V_0(1 + \beta_0 t) \quad (5)$$

其中, t 为气体温度摄氏温标; V_0 为气体在 0°C 时的体积; β_0 为气体在 0°C 时的等压膨胀系数,即

$$\beta_0 = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_{p, t=0^\circ\text{C}} \quad (6)$$

经现代实验精确测定

$$\alpha_0 = \beta_0 = \frac{1}{273.16} \quad (7)$$

上述式(2)、(3)、(5)展现出了气体状态变化所具有的简单优美的规律性.人们将准确满足这3个公式的气体称为理想气体,并引入了所谓的“理想气体温标”

$$\theta = t + 273.16 \quad (8)$$

于是,式(2)可以写成

$$pV = \Phi(M, \mu, \theta) \quad (9)$$

而式(3)、(5)则有了更简单的形式

$$p = \frac{p_0(M, \mu, V)}{\theta_0} \quad (10)$$

$$V = \frac{V_0(M, \mu, p)}{\theta_0} \quad (11)$$

其中, $\theta_0 = 273.16^\circ$ 为摄氏温标 0°C 时的理想气体温标; $p_0(M, \mu, V)$ 为气体在摄氏温度 0°C 时的压强,与气体种类、质量和体积有关; $V_0(M, \mu, p)$ 为气体在摄氏温度 0°C 时的体积,与气体种类、质量和压强有关.

式(10)表明,对于一定质量和种类的气体,当体积恒定时,压强与理想气体温标成正比,这被人们称为查理定律;式(11)则表明,对于一定质量和种类的气体,当压强恒定时,体积与理想气体温标成正比,这被人们称为盖·吕萨克定律.

用查理定律分析式(9)可得

$$\Phi(M, \mu, \theta) = C(M, \mu)\theta \quad (12)$$

用盖·吕萨克定律分析式(9)可得同样的结果.将式(10)两边同乘以 V ,将式(11)两边同乘以 p ,二者比较可得

$$\frac{p_0(M, \mu, V)V}{\theta_0} \theta = \frac{V_0(M, \mu, p)p}{\theta_0} \theta = C(M, \mu)\theta \quad (13)$$

可见,玻意耳-马略特定律、盖·吕萨克定律和查理定律三者之中任何两个结合都可得到同样的结果.1834年,法国物理学家克拉珀龙(Benoit Paul Emile Clapeyron, 1799—1864)就得出这个结果,即

$$\frac{pV}{\theta} = C(M, \mu) \quad (14)$$

另有意大利物理学家阿伏伽德罗(Amedeo Avogadro, 1776—1856)早在1811年发表了著名的假说:在相同的温度和压强下,相同分子数的各种气体都占有相同的体积.该假说是分子论的基石,对现代化学理论的发展起到了决定性作用,后人称之为阿伏伽德罗定律.实验测定的结果是,在标准状态下,气体的摩尔体积为 $22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

著名俄国科学家门捷列夫(Дмитрий Иванович Менделеев, 1834—1907)于1874年将阿伏伽德罗定律用于式(14),进一步得出了

$$\frac{pV}{\theta} = R \frac{M}{\mu} \quad (15)$$

记 $n = \frac{M}{\mu}$,即得

$$pV = nR\theta \quad (16)$$

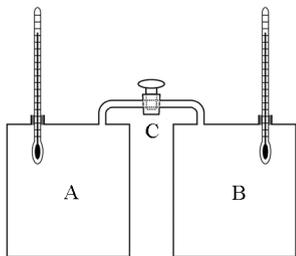
其中, $R = 8.313\ 846\ 2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,被称为气体常数; n 为气体分子摩尔数.这就是被人们所熟悉的理想气体物态方程.该式又被称为克拉珀龙-门捷列夫方程.

3 理想气体焦耳定律的确立

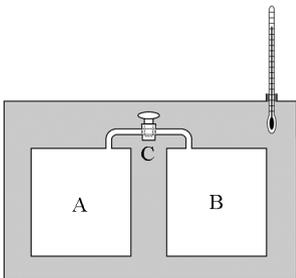
1807年,盖·吕萨克用两个大小相同的房间进行了气体自由膨胀实验.如图1(a)所示,两个房间之间通过管道连接,由阀门控制连通或隔断,他用气泵抽空了一个房间,然后让另一个房间的气体流进

来,结果发现流入气体的房间温度升高了,而流出气体的房间温度降低了.文献[10]对真空容器抽气和充气过程的测试得到了相似的结果.1845年,焦耳(James Prescott Joule,1818—1889)采用如图1(b)所示的装置,更为精确地重做了盖·吕萨克实验.其中A部是被压缩气体,B部是真空,C是阀门.整个容器放在水中,将C打开后,气体将整个容器充满.焦耳用温度计测量膨胀后水和气体的平衡温度,发现和膨胀前相同.这一方面说明膨胀前后气体温度没有改变,另一方面说明水和气体没有发生热量交换,即气体进行的是绝热自由膨胀过程.在绝热自由膨胀过程中,体系与环境之间的传热和做功都为零,由第一定律可知,体系的内能保持不变.因此,上述焦耳实验结果表明,在压强不是很高,温度不是很低的情况下,气体内能取决于温度.于是,便得出了所谓的焦耳定律:理想气体内能仅仅是温度的函数,即

$$U = U(\theta) \quad (17)$$



(a) 盖·吕萨克装置



(b) 焦耳装置

图1 气体膨胀实验装置示意图

4 理想气体的定义

给理想气体下定义,应当遵循限定条件充分必要的原则.按照文献[5]的说法就是,所采用的若干限定条件必须相互独立,并由这些限定条件能够推出以热力学温标表示的理想气体物态方程.这样可

以保证,由定义和热力学一般原理就能导出理想气体的各种特性,同时没有多余的重复限定.

玻意耳-马略特定律、盖·吕萨克定律和查理定律(三者之中只有两个是独立的)反映的是理想气体状态参量之间的关系;阿伏伽德罗定律反映的是理想气体的物质量(分子数)与状态参量之间的关系;而焦耳定律则反映了理想气体的能量与状态参量之间的关系.这是3个本质上完全不同的关系,如果不凭借其他法则,彼此不可能相互推演得出.因此,如果用自然定律给理想气体下定义,需要其同时满足这3个定律^[1];如果用方程式给理想气体下定义,则需要其同时满足物态方程式(16)和焦耳定律式(17)^[11].这是熵增加原理建立之前的情况.在熵增加原理建立之后,如果用自然定律给理想气体下定义,只要其同时满足玻意耳-马略特定律、阿伏伽德罗定律和焦耳定律^[5];如果用方程式给理想气体下定义,只需要其满足热力学温标表示的理想气体物态方程^[12]

$$pV = nRT \quad (18)$$

其中, T 为热力学温标表示的温度.这是因为,热力学温标表示的焦耳定律

$$U = U(T) \quad (19)$$

可以通过热力学能态方程

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (20)$$

由式(18)推出^[9].这说明,焦耳定律作为理想气体的能态方程,是热力学一般能态方程在理想气体物态方程约束下的特殊解.

综上所述,如果用热力学温标对理想气体下定义,只需要其满足物态方程式(18).一些侧重于科普或工程应用的著作采用了这一定义^[2,12].如果用理想气体温标对理想气体下定义,则需要其同时满足物态方程式(16)和焦耳定律式(17).大多数经典著作或教材采用的是这一定义^[3,4,11,13].

5 焦耳定律的独立性问题

有关焦耳定律的独立性所进行的讨论涉及两个不同的层面:一个是焦耳定律对于玻意耳-马略特定律的独立性;一个是焦耳定律对于理想气体物态方程的独立性.焦耳定律独立于玻意耳-马略特定律,

已经得到证明^[6]. 本文阐述争议较多的后者.

如前所述,焦耳定律作为理想气体的能态方程,是热力学一般能态方程在理想气体物态方程约束下的特殊解. 另一方面,热力学理论体系也不是必须依赖于理想气体才能建立起来^[4]. 因此,理想气体的焦耳定律在本质上并不独立于其物态方程.

但是,以熵增加原理为核心的经典热力学理论要求采用热力学温标,诸如式(20)等热力学一般方程式,只对热力学温标才成立. 在尚未证明理想气体温标等于热力学温标的情况下,不能用热力学能态方程实现理想气体物态方程对焦耳定律的推导^[7,9].

热力学温标 T 的定义为

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1} \quad (21)$$

其中, Q_1 、 Q_2 分别为卡诺循环过程中体系从温度分别为 T_1 、 T_2 的热源等温可逆吸取的热量. 要证明

$$\theta = T \quad (22)$$

成立,就必须以理想气体的卡诺循环直接证明

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{Q_2}{Q_1} \quad (23)$$

其中, θ_1 、 θ_2 为理想气体温标表示的两个恒温热源的温度. 这时,理想气体的物态方程式(16)和焦耳定律式(17)是两个相互独立的必要条件^[11].

一旦证明了式(22)成立,理想气体的物态方程和焦耳定律就可以分别写成式(18)和式(19)的形式了. 这时,理想气体的焦耳定律就不再独立于其物态方程了,因为式(18)中包含了式(22),也就隐含

了焦耳定律的成立.

参考文献

- [1] 杜宜谨. 气体的内能、焦耳-汤姆孙系数与理想气体[J]. 大学物理, 1984, 3(5): 30 - 31.
- [2] John B. Fenn. 热的简史[M]. 李乃信, 译. 北京: 东方出版社, 2009: 50 - 51, 186 - 190, 201 - 203, 247 - 251.
- [3] 常树人. 热学[M]. 天津: 南开大学出版社, 2001: 250, 271, 303 - 308.
- [4] 王竹溪. 热力学[M]. 2版. 北京: 北京大学出版社, 2014: 46, 56 - 60, 88 - 90, 94 - 104.
- [5] 严子浚. 关于“气体的内能、焦耳-汤姆孙系数与理想气体”的讨论[J]. 大学物理, 1986, 5(11): 12 - 14.
- [6] 朱如曾. 非相对论热力学中玻意耳定律与焦耳定律的相互独立性[J]. 大学物理, 2005, 24(3): 4 - 7.
- [7] 赵凯华. 理想气体物态方程与焦耳定律相互独立吗[J]. 大学物理, 2001, 20(12): 1 - 2.
- [8] 张奎. 理想气体定义和实际气体的偏离[J]. 宁夏大学学报, 1984(1): 49 - 54.
- [9] 高炳坤, 李复. 从建立理想气体物态方程的两条途径谈焦耳定律是否独立[J]. 大学物理, 2006, 25(12): 25, 28.
- [10] 夏正勋. 抽气和充气过程中真空容器内气体温度的变化[J]. 真空, 1993(2): 6 - 11, 5.
- [11] Mark W. Zemansky, Richard H. Dittman. *Heat and Thermodynamics*[M]. Eight Edition. McGraw - Hill Education, 2011: 105 - 106.
- [12] Yunus A. Çengel, Michael A. Boles. *Thermodynamics: An Engineering Approach*[M]. Fourth Edition. McGraw - Hill Companies, Inc. 2002: 88.
- [13] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 2008: 11.

The Relation of Joule's Law to the State Equation of Ideal-Gas

NI Feng

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471023)

Abstract: As the internal-energy equation of ideal-gas, Joule's law is a special solution of the general internal-energy equation of thermodynamics under the constraint of the state-equation of ideal-gas; therefore, it is not essentially independent of the state-equation. But Joule's law is a condition necessary and sufficient for the ideal-gas temperature to be equal to the theoretical thermodynamic temperature. If the ideal-gas is defined with ideal-gas temperature, the state-equation and Joule's law are indispensable.

Key words: ideal-gas; state-equation; Joule's law; internal-energy equation