DOI:10.19789/j.1004-9398.2017.05.006

论卡诺定理的热力学价值及其与热力学第二定律的关系

邵 云
(南京晓庄学院电子工程学院,江苏 南京 211171)

摘 要

运用卡诺定理和热力学第一定律推导出热力学第二定律的两种惯常表述,揭示了卡诺定理与热力学第二定律的等价性;给出了热力学熵、麦克斯韦关系式新的推导方法,总结了卡诺定理的种种应用,并对卡诺定理的应用价值进行了客观的评价.

关键词: 卡诺定理,热力学第二定律,热力学第一定律,熵,卡诺循环.
中图分类号: O414.1

《热学》中的卡诺定理道理虽然简单,但应用却十分抽象,借助于一个微小的卡诺循环往往能够得到出人意料的结果,而且卡诺定理的应用非常广泛,几乎能够适用于任何热力学系统的卡诺循环过程,具有明显的普适性. 现有的教材中,卡诺定理都是作为热力学第二定律的推论而出现的,虽然多数教材同时也给出了一些卡诺定理的应用实例,但是均未解释为何能够利用卡诺定理推得一些貌似"毫无关联"的热力学量之间的关系式,为何卡诺定理能有如此广泛的应用,并且现行的《热学》教材均未对卡诺定理的价值本质作进一步的探讨. 本文从历史的、逻辑的角度重新审视了卡诺定理、热力学第二定律的诞生与发展历程,论证了两者之间的等价关系,即卡诺定理实际是热力学第二定律的另一种表述而不仅仅是后者的一个简单推论,同时给予卡诺定理的热力学价值以客观的评价.

1 卡诺定理

1824年,年轻的法国工程师萨迪·卡诺(S. Carnot, 1796—1832)在其论文《谈谈火的动力和能发动这种动力的机器》中提出了著名的关于热机效率上限的卡诺定理:

(1)在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切可逆热机,其效率都相等,与工作物质无关.

(2)在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切不可逆热机,其效率都不可能大于可逆热机的效率.

需要指出的是,卡诺定理的表述(2)不够严密,应该修订为"在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切不可逆热机,其效率都小于可逆热机的效率"[1].

卡诺是在第一类永动机不能实现这一结论的基础上利用热质说证明了自己的定理[2]. 由于热质说后来被证明是错误的,因此卡诺自己所给的证明过程并不正确,但卡诺定理结论本身是正确的. 利用后来的热力学第一、二定律很容易证明之. 将卡诺定理与热力学第一定律相结合,可得到许许多多重要的结论.

2 由卡诺定理导出热力学第二定律

事实上,卡诺定理的诞生要早于热力学第二定律26年. 克劳修斯(R. Clausius)与开尔文(L. Kelvin)都是在卡诺定理的启发下先后于1850年和1851年提出各自的热力学第二定律表述[3]. 若摈弃热质说而引入热力学第一定律,则从卡诺定理也能反向推导出热力学第二定律的这两种表述.

2.1 从卡诺定理推导热力学第二定律的开尔文表述

如图1所示,E′为不可逆卡诺热机,E为可逆卡诺制冷机,E″为假想的违反开尔文表述的"效率

收稿日期: 2016-09-29

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

100%的热机",这三个机器在共同的高、低温热源之间组成一个联合机,相关的热量、功已在图中标出.

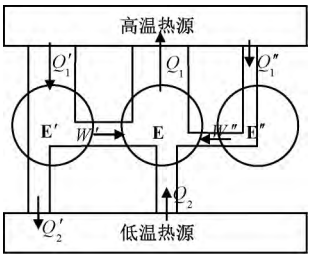


图1 从卡诺定理推导开尔文表述示意图

对于机器 E′ 和 E,按照卡诺定理有 $\eta' < \eta$,即

$$1 - \frac{Q_2'}{Q_1'} < 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \tag{1}$$

适当调整机器 E、E′ 的冲程(即活塞移动的最大距离),使得在一个循环(或一个联合循环)内 $Q_2' = Q_2$,则由式(1)可得

$$Q_1' < Q_1.$$

可逆制冷机所需的外界功(图中未标出) $W > W'$,同时,适当调节图 1 中最右边这个假想的"效率 100%"的热机 E″ 的输出功率,使得联合机在一个循环(或联合循环,下同)内有

$$W = W' + W''.$$

这样,在经历了一个循环后,根据能量关系可以判定:低温热源、三机器的工作物质、高温热源均恢复原状,且该联合机对外界也未造成任何影响.倘若如此,一个新的问题就产生了:原来的不可逆热机 E′ 还是不可逆的吗?显然,E′ 现在已经变成一个可逆热机了,这就与我们原先的假设相矛盾!因此,图 1 中"效率 100%"的热机 E″ 是不可能存在的!这就证明了热力学第二定律的开尔文表述.

2.2 从卡诺定理推导热力学第二定律的克劳修斯表述

如图 2 所示,E′ 为不可逆卡诺热机,E 为可逆卡诺制冷机,E″ 为假想的违反克劳修斯表述的"无需外界做功的制冷机",这三个机器共同工作在相同的高、低温热源之间,组成一个联合机,相关的热量、功已在图中标出.

对于机器 E′ 和 E,按照卡诺定理有 $\eta' < \eta$,由于在一个循环(或一个联合循环,下同)内有 $W' = W$,则根据效率公式 $\eta = \frac{W}{Q_1}$,此时 $Q_1' > Q_1$,$Q_2' > Q_2$,且 $Q_1' - Q_1 = Q_2' - Q_2$.于是,可以适当调节图 2 最右边这个假想的"无需外界做功的制冷机"的制冷功率,使得联合机在一个循环内有 $Q_2' = Q_2 + Q_2''$,进而有

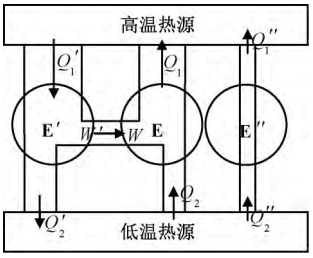


图2 从卡诺定理推导克劳修斯表述示意图

$Q_1' = Q_1 + Q_1''$.这样,在经历了一个循环后,一切(包括外界)都恢复了原状.那么,原来的不可逆热机 E′ 现在却变成一个可逆的热机,这与我们的前提假设相矛盾!因此,图 2 最右边这个"无需外界做功的制冷机"是不存在的!这样便证明了热力学第二定律的克劳修斯表述.

3 由卡诺定理导出热力学熵

卡诺定理是后来克劳修斯等式、不等式建立的依据,而克劳修斯等式又直接导致了热力学熵的诞生.另外,热力学温标也是开尔文在卡诺定理的启发下建立的.因此,萨迪·卡诺事实上成了热力学第二定律的奠基人[3-4].

通用的教材给出克劳修斯等式、不等式的图像证明方法,确实简单易懂.本文将利用卡诺定理,给出克劳修斯等式、热力学熵的另一种抽象的代数证法——证明 $đQ/T$ 是全微分.

现以简单的 pVT 系统为例证明 $đQ/T$ 是全微分,其它系统也可作类似的证明.

仅在热力学第一定律的前提下,文献[2]已利用卡诺定理证明了简单 pVT 系统的能态方程:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \tag{2}$$

其中 U 为系统内能.于是有

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \\ &= C_V \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V. \end{aligned} \tag{3}$$

由 $\mathrm{d}U$ 的全微分条件得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\right\}_V \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ &= T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \end{aligned} \tag{4}$$

根据式(3),可将 pVT 系统的任一可逆过程的热力

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

学第一定律微分形式写成如下形式:

$$\begin{aligned} đQ &= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \\ &= C_V\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V + p\mathrm{d}V \\ &= C_V\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V, \end{aligned}$$

则

$$\frac{đQ}{T} = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V. \tag{5}$$

下面考察 $đQ/T$ 是否是全微分. 根据全微分的充要条件,欲使 $đQ/T$ 是全微分,则必须满足:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]_V,$$

即

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \tag{6}$$

显然,式(4)与式(6)完全一致,这就证明了 $đQ/T$ 是全微分.

在证明了 $đQ/T$ 是全微分后,就能得到克劳修斯等式: $\oint\left(\frac{đQ}{T}\right)_{可逆} = 0$,态函数 S 自然也就诞生了. 可见,仅从热力学第一定律和卡诺定理就能得到热力学熵.

4　利用卡诺定理证明麦克斯韦关系式: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

设有一无穷小的卡诺循环,它在 pV 图上将显示为一个微小的平行四边形,如图 3 所示(已放大).

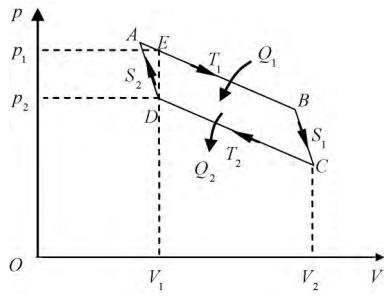


图 3　利用微小卡诺循环证明 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

其中 AB,CD 为等温线,温度分别为 T_1,T_2; BC,DA 为绝热线,其熵分别为 S_1,S_2. 以上四过程均为可逆过程,E 点是体积为 V_1 的等体线与等温线 AB 的交点,根据几何关系可知此平行四边形面积,即在一个正循环内系统(工质)对外界做的净功

$$A = \overline{DE}\cdot(V_2 - V_1) = (p_1 - p_2)\cdot(V_2 - V_1), \tag{7}$$

同时又有 $A = Q_1 - Q_2$,其中 $Q_1 = \int_{S_2}^{S_1} T_1\mathrm{d}S = T_1(S_1 - S_2)$, $Q_2 = T_2(S_1 - S_2) > 0$,于是有

$$A = (T_1 - T_2)(S_1 - S_2). \tag{8}$$

对比式(7)和式(8)得

$$(p_1 - p_2)(V_2 - V_1) = (T_1 - T_2)(S_1 - S_2),$$

即得

$$\frac{S_1 - S_2}{V_2 - V_1} = \frac{p_1 - p_2}{T_1 - T_2}.$$

因等式左边是在等温条件下的比值,故 $\frac{S_1 - S_2}{V_2 - V_1} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$; 同理有 $\frac{p_1 - p_2}{T_1 - T_2} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$. 于是得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

利用类似的微小卡诺循环图同样可证得 pVT 系统的其他麦克斯韦关系式,这里不再赘述.

5　卡诺定理的其他应用

其实无需利用态函数 S,仅仅依靠卡诺定理和热力学第一定律就已经为我们解决很多问题. 具体来说,就是设想系统工作在温差 $\Delta T \to 0$ 的两个热源之间,完成一个可逆卡诺循环. 这样在 $p-V$ 图(或其他等价转换图)中就形成一个无限扁的四边形,如果再令体积变化 $\Delta V \to 0$,则该四边形将缩为一个无穷小的平行四边形. 这些极端四边形的面积即一个卡诺循环内系统对外所做净功 $W_{净}$ 是很容易计算出来的,接下来只需计算出系统在一个循环内从高温热源吸收的热量 Q_1,则将它们代入可逆卡诺热机的效率公式 $\eta = \frac{W_{净}}{Q_1} = \frac{\Delta T}{T}$,即可计算出诸物理量的无穷小值之间的微分关系或偏导关系. 这类应用已经普遍地出现在现行的《热学》教材中,例如文献[2]除给出式(2)的证明外,还利用卡诺定理推得液体的表面内能和一级相变的克拉珀龙方程; 文献[4]则利用卡诺定理计算了某可逆电池在等温充电时放出的热量,以及平衡辐射光子气体的内能密度. 另外,张栓珠老师在文献[5]中也利用卡诺定理证明了热电子发射的理查森(O. Richardson)方程. 由此可见,卡诺定理的应用十分广泛.

6　总　结

本文所谈卡诺定理的许多应用中并未涉及态函

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

数 S,而是直接利用 pV 图中微小的卡诺循环导出相应量的微分关系. 其实在引入态函数 S 以后,利用热力学基本微分方程: $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$,再根据微分运算规则,便可方便地得到相应结论[1],而不必借助微小的卡诺循环图来慢慢分析,这正体现了态函数 S 的价值以及热力学微分(或偏导)运算的优越性. 例如,众所周知,利用自由能的全微分式: $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$ 即可直接证得上文第 4 部分中的麦克斯韦关系式.

在热力学第一定律的基础上,利用卡诺定理可证得热力学第二定律、态函数熵、麦克斯韦关系式、热力学量间的微分(或偏导)关系等. 然而,卡诺定理本身的正确证明又必须借助于热力学第一、二定律[6]. 因此卡诺定理与热力学第二定律是等价的,它们在逻辑上可以相互推导、相互印证,也可以说卡诺定理是热力学第二定律的另一种表述,只是内容稍显抽象,不如开氏、克氏表述那么直观. 正因为如此,卡诺定理才能有如此多的应用. 当然,由于开氏与克氏表述直观地表达了热功转换与热传导的不可逆性,因此在通常的教科书中将这两种表述称为热力学第二定律而将卡诺定理作为其推论来教学也是可以理解的. 另外,从根本上讲,具有微观意义的熵增加原理才是本质,而卡诺定理和热力学第二定律都是该本质的宏观表象. 事实上由熵增加原理可以轻易地证得后两者. 图 4 给出了本文的知识逻辑结构示意图,符号"→"表示推导出,其中熵增加原理是由卡诺定理和热力学第二定律共同证得的克劳修斯不等式所推得[1-2].

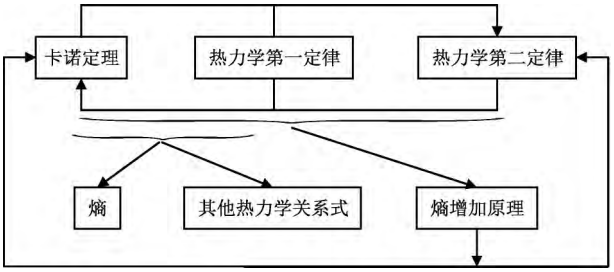


图 4 本文的知识逻辑结构示意图

参 考 文 献

[1] 汪志诚. 热力学·统计物理(第五版)[M]. 北京: 高等教育出版社,2013: 36 - 37,53,64,65,86,87.
[2] 李椿,章立源,钱尚武. 热学(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社,2008: 161,165 - 168,185 - 188,274 - 278.
[3] 郭奕玲,沈慧君. 物理学史(第二版)[M]. 北京: 清华大学出版社,2005: 43 - 66.
[4] 秦允豪. 热学(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社,2004: 234 - 239.
[5] 张栓珠. 用卡诺定理推导热电子发射方程[J]. 长治学院学报,2008,25(2): 60 - 61.
[6] 赵凯华,罗蔚茵. 新概念物理教程: 热学(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社,2005: 177.

On the Thermodynamic Value of Kano Theorem and its Relationship with the Second Law of Thermodynamics

Shao Yun

(School of Electronic Engineering, Nanjing Xiaozhuang College, Nanjing Jiangsu 211171)

Abstract

In this paper, we derive the two usual expressions of the second law of thermodynamics by using Kano theorem and the first law of thermodynamics, and reveal the equivalence between Kano theorem and the second law of thermodynamics. We also provide respectively new derivations for thermodynamic entropy and Maxwell relations, summarize all kinds of applications of Kano theorem, and evaluate objectively the application value of Kano theorem in this article.

Key words: Kano theorem, the second law of thermodynamics, the first law of thermodynamics, entropy, Kano cycle.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net