

热力学第二定律一个间接的实验证据

夏经国

夏亿谦

(浙江林学院, 临安 311300) (浙江师范大学)

摘 要 从克拉珀龙方程出发推导水的沸点与压强关系式, 从水的沸点与压强关系式的成立验证克拉珀龙方程的正确性, 从而间接验证热力学第二定律的正确性。

关键词 克拉珀龙方程; 热力学; 熵; 水沸点; 压强

中图分类号 O414.11

熵是热力学第二定律定量表达的核心问题。态函数熵是一个真实的客观的物理量。但熵的推导比较抽象, 且不能用仪器测量而感到难以理解。所以一方面通过熵在解决具体问题的作用来理解, 另一方面从实验角度来验证以服人。

公式 $\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$ 称为克拉珀龙方程。它是热力学第二定律的直接推论。它将相平衡曲线的斜率 dP/dT 和相变潜热 L , 相变温度 T , 以及相变时体积的变化 $V_2 - V_1$ 联系起来, 并且各个物理量都可以直接测量。因此上式是否成立, 可用实验验证, 从而可以验证热力学第二定律的正确性^[1]。

为了挖掘实验验证的效力, 本文拟从克拉珀龙方程出发推导水的沸点与压强关系式, 从此式的成立来验证克拉珀龙方程的正确性, 以达到从另一角度间接验证热力学第二定律的正确性。

1 水的沸点与压强关系式的推导

克拉珀龙方程

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \quad (1)$$

将液气相变中水蒸气看作理想气体, (1)式可改成

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\mu LP}{RT^2} \quad (2)$$

把(2)式分离变量, 得

$$\frac{dP}{P} = \frac{\mu L dT}{RT^2} \quad (3)$$

收稿日期: 1995-04-22

将(3)式从沸腾状态(T_0, P_0)到任意状态(T, P)积分

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \int_{T_0}^T \frac{\mu L}{R} T^{-2} dT$$

在各种温度下, 水的汽化热有所不同, 但在温度变化范围不太大时, 可作 $L \approx L_0$ 处理。这样上式为

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\mu L_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

即

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{RT_0}{\mu L_0} \ln \frac{P}{P_0}} \quad (4)$$

这就是水的沸点与压强关系的近似式。

2 水的沸点与压强的关系

沸点随压强而变。例如, 压强小于 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 水的沸点低于 100°C ; 压强大于 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 水的沸点高于 100°C 。有关水的沸点与压强关系的实验数据参见表 1^[2]。

下面就来比较利用(4)式计算的数值与表 1 对应数值的差异。如符合或基本符合, 则验证了克拉珀龙方程的正确性, 进而间接地从另一角度验证了热力学第二定律的正确性。计算结果表明, 在初始值(P_0, T_0)附近的计算值与表 1 对应的数值基本符合, 但随着偏离初始值(P_0, T_0)幅度的增大, 两者差异越来越大。这是因为各种温度下, 水的汽化热有所不同。(4)式就是温度变化范围不太大时, 作了 $L \approx L_0$ 处理后得到的。所以, 要了解(4)式对整个温度变化范围是否都成立, 可以选择若干个初始值, 利用(4)式计算其结果进行分段比较。表 2 是取 $P_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_0 = 373.5 \text{ K}$, $L_0 = 2.26 \times 10^6 \text{ J/kg}$ 时, 利用(4)式计算的有关水的沸点与压强关系的数据。表 3 是取 $P_0 = 1.692 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_0 = 473.15 \text{ K}$, $L_0 = 1.96 \times 10^6 \text{ J/kg}$ 时, 利用(4)式计算的有关水的沸点与压强关系的数据。

综合表 1~3 可知, 压强在 $4.900 \times 10^4 \text{ Pa}$ 至 $7.840 \times 10^4 \text{ Pa}$ 之间时, 利用(4)式计算的理论与实验值基本相符; 当压强在 $1.176 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至 $1.960 \times 10^5 \text{ Pa}$ 之间时, 利用(4)式计算的理论与实验值亦基本符合。其他压强范围的计算方式及其数值的比较, 依此类推。这

表 1 水的沸点和压强的关系
(实验值)

Table 1 Relationship between water boiling point and pressure (experiment value)

压强 / $\times 9.80 \times 10^4 \text{ Pa}$	沸点 / $^\circ\text{C}$	压强 / $\times 9.80 \times 10^4 \text{ Pa}$	沸点 / $^\circ\text{C}$
1	99.1	13	190.8
2	119.6	14	194.2
3	132.9	15	197.4
4	142.9	16	200.5
5	151.1	17	203.4
6	158.1	18	206.2
7	164.2	19	208.9
8	169.0	20	211.4
9	174.6	40	249.3
10	179.1	60	279.7
11	183.2	80	293.8
12	187.1	100	303.7

表 2 水的沸点和压强的关系
(计算值)

($T_0 = 373.5\text{K}$, $P_0 = 1.013 \times 10^5\text{Pa}$)

Table 2 Relationship between water
boiling point and pressure
(calculated value)

压 强 / $\times 9.80 \times 10^4\text{Pa}$	沸 点 / $^{\circ}\text{C}$
0.5	80.4
1	99.0
2	119.7
3	132.9
4	142.9
5	150.9
6	157.7
7	163.6
8	168.9

表 3 水的沸点和压强的关系
(计算值)

($T_0 = 473.15\text{K}$, $P_0 = 1.692 \times 10^6\text{Pa}$)

Table 3 Relationship between water
boiling point and pressure
(calculated value)

压 强 / $\times 9.80 \times 10^4\text{Pa}$	沸 点 / $^{\circ}\text{C}$
12	185.7
13	189.7
14	193.5
15	197.1
16	200.4
17	203.7
18	206.8
19	209.7
20	212.6

样就可知道, (4)式就是水的沸点与压强关系的近似式。

3 结束语

近似式(4)要在选定的初始值(P_0 , T_0)附近适用, 因为在推导此式时, 将液气相变中的水蒸汽当作理想气体, 且作了 $L \approx L_0$ 的处理。但是从(4)式出发, 计算水的沸点随压强变化的理论值与其实验数据相符合来看, 可以将它作为热力学第二定律间接的实验证据之一。

参 考 文 献

1 李椿. 热力学. 北京: 高等教育出版社, 1992
2 [前苏]А. И. Бауиский, В. В. Лугинов, Н. П. Суворов 著; 阎喜杰译. 物理学手册. 北京: 高等教育出版社, 1957. 133

Xia Jingguo (Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, PRC) and Xia Yiqian.
**An Indirect Experimental Proof for Second Law of Thermodynamics. J Zhejiang
For Coll, 1995, 12(4):446~448**

Abstract: At first, the related expression (E1) between water boiling point and pressure is derived by using the Clapayron's equation(E2). And then E2 is proved from experimental data based on E1 for indirectly proving the correctness of second law of thermodynamics.

Key words: Clapayron's equation; thermodynamics; boiling points; pressure