



热力学基础

📖 生物力学基础

强度量：不随物质多少或者系统大小而改变的物理性质比如说压强、温度、密度

广延量：可由组成系统所有子系统中对应性质的量相加求得，将两个广延性质相除常会得到另一个强度性质。

热平衡：温度在时间或空间上的平稳，内部不存在任何宏观的流过程，平衡态的认定与观测时间尺度有关

热力学第零定律（又称热平衡定律）：若两个热力学系统均与第三个系统处于热平衡状态，此两个系统也必互相处于热平衡。相互之间处于热平衡的物质系统具有一个相当的热力学强度量，即温度。

热力学第一定律： $dU = \delta W + \delta Q$

- dU 表示系统演化过程中内能的变化量， U 是系统状态的函数。
- δW 表示系统演化过程中外界对系统的做功。 W 依赖演化路径
- δQ 表示系统演化过程中外界传给系统的热量， Q 依赖演化路径

📝 Note

状态函数可用全微分 d 依赖于演化路径的函数的微分形式用 δ 表示

准静态过程：理想的可逆过程。系统强度量总是紧跟外界控制参量的改变，例如系统的压强几乎时时等于环境的压强。此时外界对系统所做功可有系统的状态量表示

$$\delta W = -pdV$$

绝热过程：系统在演化过程（无论是否准静态过程）中与外界无热量交换，对绝热准静态过程，有

$$dU = \delta W_{\text{rev}} = -pdV$$

第一定律强调了“热”与“功”作为能量转化不同形式的等价性

热力学第二定律

不可能从单一热源吸热使之完全变为有用功而不产生其它影响。——开尔文
不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其它影响——克劳修斯

第二定律的核心：自然界一切热现象都是不可逆的。

可逆循环过程中克劳修斯不等式 $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ 可得循环某一过程中 $\int_L \frac{\delta Q}{T}$ 只与起始与终止状态有关，而与具体路径无关，则定义状态量熵S

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

热力学第二定律的等价形式：

$$TdS \geq \delta Q$$



对于准静态过程，热力学第一、第二定律可联合写成：

$$dU = TdS - pdV$$

如果存在粒子数变化等其他变化过程，则可写成：

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \phi dq + \dots \quad (1)$$

其中 μ 表示化学势， N 为粒子数， ϕdq 表示其他变量。

如果体系中存在多种物质之间的转化，则上式中化学势项将相应地写成各物质化学势项之和。potential）用来衡量在给定条件下“化学势”（chemical，体系中某组分粒子数目改变时体系内能的变化趋势，并不只用于描述化学反应。

孤立系统的宏观平衡态出现在微观状态数最大的情况（Entropy is max for an isolated system in equilibrium）（就是熵最大的时候）

特性函数：在独立变量适当选择之下，只要一个热力学函数即可确定均匀系得全部平衡性质。
四个特性函数： U, H, F, G

对于 (1) 式，我们不太容易在实验中观察熵 S 的变换，因此做如下勒让德变换(忽略其他变量)

$$dF = dU - SdT - TdS = -SdT - pdV + \mu dN \\ \Rightarrow F = U - TS$$

上述表达式等价于第一定律，称作亥姆霍兹自由能，但是变量变成 T, V ，其展示了能量与熵的竞争，它本身并不是能量，因为它不满足守恒律。可作为等温等容系统演化方向的判据：当系统达到热平衡时，其亥姆霍兹自由能最小。

吉布斯自由能：

$$G = U - TS + pV$$

自然变量变成 T, p 这是通常的化学反应。等温等压演化方向判据：热平衡时，系统吉布斯自由能达到最小。

焓：

$$H = U + pV$$

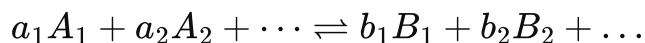
自发过程中自由能会减少，达到平衡态时，吉布斯自由能取极小值。

实际上，在研究自由能时，我们的研究对象为 $\Delta G, \Delta F$ 。在溶液中，我们并不严格区分吉布斯自由能和亥姆霍兹自由能，因为在溶液中 $\Delta(pV)$ 很小，可以近似为 0



化学热力学

化学热力学实在热力学定律的范畴下，研究化学反应以及系统状态之间热和功的交互关系，其主要目的时确立一个判断准则，在给予一个状态转换时能判断其发生的可能性或自发性。



整个化学反应过程中，体系均处于热平衡态，因而可视为准静态过程。因此，对任何时刻系统的状态均可定义相应的热力学参量，如熵、自由能等。

一般的生物化学反应或分子结构改变过程都是在等温等压条件下进行的，因此用吉布斯自由能衡量过程的自发程度。（在研究DNA单分子的定力拉伸（等同于等压）时，用类似的自由能判据来衡量过程的自发性）

在准静态等压过程中，焓变就等于系统释放的热量。这个改变量只取决于初、末状态，与变化路径无关（[Hess定律](#)，相同于能量守恒定律）

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- $\Delta G = 0$ 系统处于平衡态
- $\Delta G < 0$ 反应朝右进行

- $\Delta G < 0$ 反应朝左进行