

Chapter 3 热力学第二和第三定律

沙漏里的粒子开始攀爬峭壁
最后一滴墨
在宣纸上晕染出
无限种灰
废墟中
所有钟表都指向同一处锈斑
齿轮咬碎的呼吸凝结成
不可逆的琥珀
我在绝对零度的冰晶体表面
反复擦拭指纹
那些被冻结的数字仍以恒定的速度
坠入熵的沼泽
公式在高温中解开发髻
散落成无法拾取的碎片
宇宙的账簿正在被夜蛾蚕食
每页都写着
借来的光
终将归还给永夜
而微观世界的深处
有座正在塌缩的圣堂
黑色十字架上
挂满结霜的证明

3A 熵与热力学第二定律

“既然大海是一个巨大的恒温热源,那么我们为什么不提取海水中的热量来给远洋航行的船功能呢?”

“傻瓜,你不知道热力学第二定律吗?”

3A.1 热力学第二定律

想象一个网球在地上弹跳的过程,显然它会随着弹跳次数的增加而降低高度,最终静止在地面上.在这一过程中,网球的机械能转化为地面和网球的热能.显然,这一过程是自发进行的,无需外力的干涉(除了重力,不过我们可以把地球和网球作为系统).

Hint.

关于自发过程的准确的描述,也许并没有一个很清晰的答案.一般来说,我们认为自发过程是使得系统从非平衡态趋向平衡态的过程,或者认为它是热力学上的不可逆过程.这两种说法应当是等价的,并且也符合我们对客观世界的认识.

然而,从来没有人看到过一个在地上的网球自发的降低它的温度而从地面上弹跳起来.换言之,在不施加干预的情况下,热能不能自发的转化为机械能.

种种迹象表明,热能和其余形式的能量似乎不能随意的转化.因此,在观察了大量实验现象后,Kelvin和Clausius分别总结出了热力学第二定律的两种表述.

Theorem 3A.1.1 热力学第二定律

热力学第二定律有如下两种自然语言表述方式.

Kelvin表述:不可能从单一热源取出热使其完全转化为功而不发生其它变化.

Clausius表述:不可能把热从低温物体传到高温物体而不发生其它变化.

尽管表述方法有差别,实际上两种说法是等价的.我们在此用Carnot热机做简单地说明.

Proof.

如果Clausius表述不成立,考虑一个工作于高温热源 T_h 和低温热源 T_c 之间的Carnot热机.假定Carnot热机从高温热源吸热 Q_h ,其中一部分 Q_c 传给低温热源,另一部分 $W = Q_h - Q_c$ 用于做功,然后再从低温热源传递 Q_c 的热量至高温热源.这一过程的净结果是Carnot热机从高温热源吸收了 $Q_h - Q_c$ 的热量并全部用于做功,这与Kelvin表述相悖.

如果Kelvin表述不成立,那么假定某热机能从低温热源 T_c 吸热 Q 并将其全部转化为功 W ,然后考虑另一个热机将功 W 全部转化为热 Q 并传递给高温热源 T_h (这在实际中是可以做到

的).这一过程的净结果是从低温热源吸热 Q 并全部传递给高温热源而不发生其它变化,这表明Clausius表述不成立.

于是我们可以知道两者是等价的.

热力学第二定律否定了第二类永动机¹的存在,我们不能随意地无限地从一个热源中提取热量,也不能将热全部转化为功而不引起其余变化.这表明热机的效率存在一定上限.下面我们来探究热机能达到的最高的工作效率.

3A.2 Carnot定理

Carnot循环为提高热机效率提供了理论指导.事实上,它也成了热机效率的上限.尽管提出这一点早于热力学第二定律的提出,不过正确地证明它仍然需要用到热力学第二定律.下面我们来论证之.

Proof.

设在高温热源 T_h 和低温热源 T_c 之间有可逆机 C (例如Carnot热机)和另一任意的热机 I 工作.调节两个热机做的功相等,即 C 从高温热源吸热 Q_C ,做功 W ,放热 $Q_C - W$ 到低温热源; I 从高温热源吸热 Q_I ,做功 W ,放热 $Q_I - W$ 到低温热源.于是两者的热机效率分别为

$$\eta_C = -\frac{W}{Q_C} \quad \eta_I = -\frac{W}{Q_I}$$

取 W 为其绝对值.

现在,假设 I 的效率大于 C ,于是

$$\eta_I = \frac{W}{Q_I} > \frac{W}{Q_C} = \eta_C$$

即 $Q_C > Q_I$.

现在以 I 带动 C 倒开,使得 C 成为制冷机.这样, I 从高温热源吸热 Q_I 后放热 $Q_I - W$ 到低温热源,然后 C 从低温热源吸热 $Q_C - W$,接受 I 做的功 W 后将 Q_C 的热量传递至高温热源.

由于 $Q_C - Q_I > 0$,于是这一过程的净结果是从低温热源吸收 $Q_C - Q_I$ 的热量传递至高温热源,而没有引起其它变化.这显然违反了Clausius表述,因此我们的假设不成立,于是

$$\eta_I \leq \eta_C$$

这就证明了我们的命题.

另外,这一证明过程还说明任何可逆机的效率都是相同的.考虑将上述热机 I 换成可逆机 C' ,则有

$$\eta_{C'} \leq \eta_C$$

¹第二类永动机即违反Kelvin表述的机器,例如从海水中提取热量驱动轮船工作(这实际上需要一个与海洋规模相当且温度低于海水温度的热源).因此Kelvin表述也可以表达为:第二类永动机不可能造成.

交换 C 与 C' 的位置,又可以得到

$$\eta_C \leq \eta_{C'}$$

于是

$$\eta_{C'} = \eta_C$$

Theorem 3A.2.1 Carnot定理

所有工作于同温热源和同温冷源的热机,其效率都不可能超过可逆机.

3A.3 熵

熵的热力学定义

回忆我们在2C.2.4中提到的Carnot热机的效率

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h}$$

这表明

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

再回想我们再上一节中所证明的所有可逆机的效率都相等,可逆循环过程是否都满足上面的条件呢?答案是肯定的².

Proof.

考虑一个可逆循环的过程 X ,在 $p - V$ 图上应当表现为一条闭合的曲线 L .我们为其选定一个方向(例如逆时针方向),并记作 L^+ .

在 L 上按循环的方向取两点 P, Q ,过 P, Q 两点作可逆绝热线 l_P, l_Q .

然后作等温线 l_1 分别交 l_P, l_Q 于 A, B ,并且使得气体按 $P - A - B - Q$ 和 $P - Q$ 的过程所作的功相等(这实际上只需要等温线截 L, l_P, l_Q 所得的两个三角形面积相等).

现在,假定 l_P, l_Q 再交 L 于 M, N ,类似地,作等温线 l_2 交 l_P, l_Q 于 C, D ,使得气体按 $M - C - D - N$ 和 $M - N$ 的过程所作的功相等.

这样, l_1, l_2, l_P, l_Q 分别是两条等温线和绝热线,于是 $A - B - D - C$ 构成一个Carnot循环.

我们用上述办法把 L 足够精细地划分,使得 L 的每一段都可以用Carnot循环来代替.

对于每一个小的Carnot循环,都有

$$\frac{\delta Q_{i,h}}{T_{i,h}} + \frac{\delta Q_{i,c}}{\delta T_{i,c}} = 0$$

²这里的证明只做简略的说明.

其中由于我们的分割足够精细,因此 Q 可以写成无穷小量 δQ .我们把上面的式子对 i 求和(高温热源和低温热源的温度/热量可以归属于 L^+ 这一整个循环,就不必区分),即有

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

由于可逆循环在 $p - V$ 图上是性质良好的光滑图像,因此将其无限细分并进行上述替代是可行的.将求和符号改写为积分,就有

$$\oint_{L^+} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

这里的 \oint 符号为环程积分符号,意为按照曲线 L^+ 的路径进行积分³.

考虑 L 上的两点 A, B ,有两种方向相反的沿 L 从 A 到 B 的路径,不妨记为 $(\widehat{AB})^+$ 和 $(\widehat{AB})^-$,就有

$$\oint_{L^+} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(\widehat{AB})^+} \frac{\delta Q}{T} - \int_{(\widehat{AB})^-} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

于是

$$\int_{(\widehat{AB})^+} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(\widehat{AB})^-} \frac{\delta Q}{T}$$

把任意两条从 A 到 B 的可逆过程对应的路径拼接成 L ,就可知对于任意可逆过程, $\int_{AB} \frac{\delta Q}{T}$ 是定值.于是Clausius据此定义了一个状态函数 S ,其变化值就是任意可逆过程中 $\int_{AB} \frac{\delta Q}{T}$ 的值,即

$$S_B - S_A = \Delta S = \int_{AB} \frac{\delta Q}{T}$$

将上式两边微分可得

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

这个状态函数就是我们所说的熵.

Definition 3A.3.1 熵的热力学定义

熵(用符号 S 表示)是这样的一个状态函数,对给定系统的任意可逆过程 L 都有

$$\Delta S = \int_L \frac{\delta Q}{T}$$

其微分形式为

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

需要注意的是,上面的 δQ 指可逆过程的热量变化.

³实际上这是第一型曲线积分.关于曲线积分的内容详见数学基础部分.

Clausius不等式

我们已经定义了一个全新的热力学函数以描述系统的某种性质.尽管它的中文名——熵是好理解的,由胡刚复教授取热温商(即可逆过程中热量与温度的商)之意译成.

然而,Clausius给它取的名字却为Entropy,其希腊语意为:一个系统不受外部干扰时往内部最稳定状态发展的特性.这和我们刚刚的推导似乎没有什么关系,毕竟我们一直讨论的是可逆过程,而这里似乎谈论的是自发变化(即不可逆过程)的特性.为此,我们需要知道这句话和我们定义的熵之间的联系.

Derivation.

回忆我们在证明Carnot定理时使用的两个热机 C 和 I .不难知道

$$\eta_I = \frac{Q_{I,c} + Q_{I,h}}{Q_{I,h}} = 1 + \frac{Q_{I,c}}{Q_{I,h}}$$
$$\eta_C = 1 - \frac{T_h}{T_c}$$

现在假定 I 是不可逆机,则 $\eta_I < \eta_C$,于是

$$1 + \frac{Q_{I,c}}{Q_{I,h}} < 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

即

$$\frac{Q_{I,c}}{T_c} + \frac{Q_{I,h}}{T_h} < 0$$

考虑由热机 I 完成的从状态 A 到状态 B 的不可逆过程 L_1 ,并假设 I 与多个热源 T_1, \dots, T_n 接触,分别吸收的热量为 Q_1, \dots, Q_n ,于是有

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0$$

再考虑状态 B 到状态 A 的可逆过程 L_2 . $L_1 + L_2$ 仍是一个不可逆过程,于是有

$$\oint_{L_1+L_2} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

这里把求和符号改为积分符号,且由于 $L_1 + L_2$ 是一个循环构成,故采取环程积分.又由于

$$\int_{L_2} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S = S_A - S_B$$

代入上式有

$$\int_{L_1} \frac{\delta Q}{T} < S_A - S_B$$

这表明系统经历不可逆过程的热温商小于系统的熵变.如果 A 和 B 足够接近,就有微分形式

$$\frac{\delta Q}{T} < dS$$

这里的 δQ 是不可逆过程的热量变化.

这样就得到了热力学第二定律的数学表示形式——Clausius不等式.

Theorem 3A.3.2 Clausius不等式

对于任意过程都有

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

或其微分形式

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

当且仅当该过程是可逆过程时等号成立.

现在,我们知道熵变可以判断过程是否是可逆变化.这就涉及到了熵增加原理.

熵增加原理

在一个绝热系统中, $\delta Q = 0$,于是根据3A.3.2就有

$$dS \geq 0$$

这表明绝热系统中的任意变化都不会使系统的熵减小.隔离系统当然也是绝热系统,于是上述结论可以表述为以下原理.

Theorem 3A.3.3 熵增加原理

绝热系统(或隔离系统)中的任意过程都不会使熵减小.特别地,如果这一过程是不可逆过程,那么系统的熵将增大.

熵增加原理也可以表述为:绝热系统中的任意自发变化都朝着熵增大的方向进行.

我们知道,一个自发过程是系统从非平衡态趋向平衡态的过程.倘若系统处于平衡态,那么其中发生的过程不可能为自发过程(否则这与系统达到平衡态相悖),也不可能是非自发过程(否则,将该过程反过来即为自发过程).这表明处于平衡态的系统中只能发生可逆过程.

综合上述论述,我们可以得出以下结论.

Theorem 3A.3.4 绝热系统熵最大的状态

处于平衡态的绝热系统的熵最大.

这是很好理解的,因为如果系统不处于平衡态,那么就会发生某些自发过程趋近平衡态并且使熵增大;直至达到平衡态时,不能再发生自发或非自发变化,只能发生可逆变化,熵也就不再改变了.

3A.4 熵和能量退降

我们似乎可以从Carnot定理发现这样一件事实,即能量是有区别的,同样的热在高温热源和低温热源上表现出的做功的能力是不同的.我们可以对这一过程进行具体地推导.

Derivation.

考虑三个热源 A, B, C ,其中 $T_A > T_B > T_C$.

考虑工作于 A, C 之间的Carnot热机,其热机效率为 $\eta_{AC} = 1 - \frac{T_C}{T_A}$.

考虑工作于 B, C 之间的Carnot热机,其热机效率为 $\eta_{BC} = 1 - \frac{T_C}{T_B}$.

由于 $T_A > T_B$,于是 $\eta_{AC} > \eta_{BC}$.这表明同样从 A, B 吸热 Q ,所能做的功是不等的,温度更高的 A 中取出的热的做功能力就更强.我们有

$$W_{AC} - W_{BC} = Q(\eta_{AC} - \eta_{BC}) = T_C \left(\frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A} \right)$$

考虑从 A 向 B 直接传热的过程,这显然是一个不可逆过程(否则将违背Clausius表述),于是这一过程的熵变

$$\Delta S = \frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A} > 0$$

这就再一次验证了 $W_{AC} > W_{BC}$,即高温热源的热做功能力更强.

这就表明,系统熵的增加会导致其中一部分能量失去做功的能力.尽管能量是守恒的,但是功可以无条件地转化为热,热却不能无条件地转化为功,必须要将一部分热传递给低温热源.这说明功的“等级”是高于热的.同样,高温热源的热做功的能力就比低温热源要强,因此高温热源的热“等级”也是高于低温热源的.

因此,不同“等级”的能量的转化是不可逆的,尽管能量总体是守恒的,但是其做功的能力会越来越低.这就是我们说的能量退降.

3B 熵的统计学意义⁴

“如果下次你的家长指责你的房间太过混乱,你可以微微一笑,并指出你的衣服和书的混乱摆放是熵增的,因而是自发的.你在帮宇宙执行它的规律.”

3B.1 熵与热力学概率的关系——Boltzmann公式

回忆我们在3A.1中提到的网球,它经由一个不可逆过程将机械能(也就是功)转化为了热.我们在2A.3中提到了功与热的统计学意义,那么这一过程就是大量质点由有序运动传递的能量变为大量质点无需运动传递的能量.

我们再考虑一个经典的不可逆过程:气体在绝热容器中向真空膨胀.显然,气体不会自己坚决地待在容器的某一个角落,而是会自发地,均匀地布满容器.或者,更严谨地说,气体分子在宏观上均匀地处在容器中的概率最大.

显然,系统中的各分子处于一个无序运动的状态的概率要比它们同时做有序运动的概率大得多,系统中的各分子均布的概率也比它们同时处在系统中的某一部分的概率大.这似乎告诉我们熵与概率有一定的关系.为此,我们先定义热力学概率.

Definition 3B.1.1 热力学概率

系统处于某宏观状态时对应的微观状态数即为系统处于此宏观状态的热力学概率.

我们做一个简单的说明.假定一个容器中的分子有两种微观状态,即在左半部分和右半部分,处于这两种微观状态的概率是等同的.容器中的 $2N$ 个分子在左边有 n 个,在右边有 $2N - n$ 个的状态数为 C_{2N}^n ⁵,即处于此状态的热力学概率为 C_{2N}^n ,当 $n = N$ 时取到最大,即该系统的分子在左右均匀分布的热力学概率最大.

我们采取如下方式简单地推导熵与热力学概率的关系.

Derivation.

考虑一个体积为 V 的绝热容器,其中的气体分子数目为 N ,将其可逆膨胀至体积为 V' .

记膨胀前后气体的状态分别为 A 和 B .

膨胀后在原先的体积为 V 的部分中找到一个气体分子的概率为 $\frac{V}{V'}$,于是所有 N 个分子处于原先的部分的概率为

$$\left(\frac{V}{V'}\right)^N$$

⁴本节关于熵的统计学意义的解释是十分粗浅的,而在你学过统计热力学基础后会对这一内容有更深刻的理解.

⁵这是组合数公式, $C_n^m = \frac{n!(n-m)!}{m!}$.

因此, A 与 B 对应的微观状态数 W_A 和 W_B 之比为

$$\frac{W_A}{W_B} = \left(\frac{V}{V'} \right)^N$$

两边取对数就有

$$\ln \frac{W_A}{W_B} = N \ln \frac{V}{V'}$$

由于系统绝热, 于是根据热力学第一定律有

$$\delta Q = -\delta W = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV$$

由于过程可逆, 于是将 $dS = \frac{\delta Q}{T}$ 代入可得

$$dS = -nR \frac{dV}{V}$$

两端积分可得

$$\Delta S = S_B - S_A = nR \ln \frac{V'}{V}$$

于是

$$S_B - S_A = nR \ln \frac{V'}{V} = Nk_B \ln \frac{V'}{V} = k_B \ln \frac{W_B}{W_A} = k_B \ln W_B - k_B \ln W_A$$

于是就可以定义

$$S = k_B \ln W$$

Theorem 3B.1.1 Boltzmann公式

熵 S 与热力学概率 W 满足

$$S = k_B \ln W$$

其中 k_B 为 Boltzmann 常数.

Boltzmann 公式说明一切熵增的过程都是热力学概率由小变大的过程.

从统计学角度来说, 微观状态数越多表明宏观状态越无序. 例如, 所有分子向同一方向运动显然比所有分子向各个方向运动更加有序, 而前者对应的微观状态数也更少. 因此, 结合熵增加原理(3A.3.3)可知孤立系统总是朝着混乱程度变大的方向变化.

于是你可以向你的家长解释你的房间自发地变得混乱的原因. 一切都是熵增加原理导致的(笑).

Hint.

需要说明的是,在Boltamann公式中的热力学概率并不是在经典力学下的微观状态数.由于经典力学框架下能量的分布等是连续的,而此处的微观状态数是定域子系统Boltzmann分布的状态数,它假定分子的状态只有特定的一些取值.这需要你学习统计热力学基础后才能有更深刻的认识.

3C 特定过程熵变的计算

熵不仅是一个抽象的衡量系统混乱度的状态函数,还是一个可以被度量的实际量.由于熵是状态函数,因此对于任意过程,我们都可以设计一个与它的始态和终态相同的可逆过程以计算系统的熵变.

3C.1 气体的膨胀与压缩

理想气体的等温可逆过程中气体的熵变可以按如下方式推导.

Derivation.

设理想气体的物质的量为 n ,体积等温可逆地从 V_1 膨胀至 V_2 .

等温过程的理想气体热力学能不变,根据热力学第一定律有 $Q + W = 0$.

我们已经在2A.3中知道

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

于是

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = -\frac{W}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

由于熵是状态函数,因此有

Theorem 3C.1.1 理想气体等温过程的熵变

对于理想气体的等温过程,其熵变为

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

其中 p_1 , V_1 和 p_2 , V_2 分别为变化前后的压力和体积.

我们自然的可以想到一种简单的自发过程:气体的混合.这相当于各种组分的气体各自向真空膨胀.考虑下面的混合过程.

Problem 3C.1.2

设 m 种理想气体各自的压力都为 p ,物质的量为 n_i ,将其在温度为 T 时均匀混合,混合后各组分的摩尔分数为 x_i ,求此过程的熵变.

Solution.

均匀混合的过程相当于这 n 种气体各自向真空膨胀.

对于第 i 种气体,膨胀前压力为 p ,膨胀后压力为 px_i ,于是其熵变

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{px_i}{p} = -n_i R \ln x_i$$

于是总体熵变为

$$\Delta S = \sum_{i=1}^m \Delta S_i = - \sum_{i=1}^m n_i R \ln x_i$$

如果总体物质的量为 n ,就有

$$\Delta S = -nR \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i$$

上面的结论也可以作为一个公式进行简单的记忆,不过更重要的是理解熵变的计算方式,即设计可逆过程后求算热温商.这在下面的其它情况中也是类似的.

3C.2 相变

当物质从液态转变为气态时,分子运动的更为分散,可以预计的是熵会显著增大.同样地,当固体熔化为液体时也会产生显著的熵增.

一般的相变都是等温等压的可逆相变(例如恒压下物体在沸点的沸腾,在熔点的熔化等).如果这一过程不可逆(例如过热液体的暴沸,过冷液体的凝固等),那么应当设计适当的可逆过程以计算熵变.

可逆相变,由于是等压变化,因此过程的热效应就等于其焓变.于是有

Theorem 3C.2.1 可逆相变的熵变

设可逆相变的焓变为 ΔH ,相变温度为 T ,则有

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

人们测定了大量液体的摩尔蒸发熵,发现它们的值都接近于 $85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.这一经验规则也被称作**Trouton**⁶规则.不过,仍有一些明显偏离Trouton规则的物质,例如水.水的摩尔蒸发熵为 $109.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,可能是由于液态水中的氢键使其变得更加有序.

3C.3 加热与冷却

⁶ 音译为楚顿或特鲁顿.

物质的温度改变,显然也会引起熵的变化(毕竟温度变化一定会伴随热的吸收或放出).现在来简要推导可逆变温过程的熵变.

Derivation.

考虑我们在**2B.2.3**中提出的等压热容和等容热容的概念.

对于等压可逆变温过程有 $\delta Q_p = C_p dT$,于是其熵变

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

假定温度从 T_1 变化至 T_2 并且热容与温度无关,对上式两端积分就有

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

同样地,对于等容可逆变温过程有

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Theorem 3C.3.1 等容或等压变温过程的熵变

物质以等容或等压过程由 T_1 变温至 T_2 的熵变分别为

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

如果热容与温度有关,则有

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad \Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

如果物质不能经由等容或等压变温过程从始态达到终态,则可以与**3C.1**结合.例如

Problem 3C.3.2

设物质的量为 n 的理想气体从状态 $A(p_1, V_1, T_1)$ 变化至状态 $B(p_2, T_2, V_2)$.求此过程的熵变.

Solution.

Method I.

令系统从 A 等温可逆变化至状态 $C(p_3, V_2, T_1)$,然后再等容可逆变温至 B ,则有

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T}$$

Method II.

令系统从A等温可逆变化至状态D (p_2, V_3, T_1),然后再等压可逆变温至B,则有

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

两种方法求得的熵变相等,这是由于对于理想气体恒有 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$,于是

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T} = nR \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nR \ln \frac{T_2}{T_1}$$

而

$$\ln \frac{p_1}{p_2} + \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1} = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

于是

$$nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

3D 热力学第三定律

热力学第三定律像一位低调的温度守门员,为宇宙划定了低温的终极底线.我们从未明确地讨论过温度的下限,也从未明确地规定熵的绝对值.在本节,我们就将为你解答这两个问题,并且给出温度的第二种定义.

3D.1 热力学温标

现在,抛开你对Carnot热机等一切以特定工作物质为基础的可逆机的一切想法,而从一个不依赖于理想气体的基础上来重新定义温度.在我们的重新定义中,只需要用到Carnot定理,而它是由热力学第二定律推出的一条无关热机的具体工作物质和流程的定理.

Derivation.

按照Carnot定理,可逆机的热机效率仅与温度有关.我们考虑一个二元函数 $\eta(\theta_1, \theta_2)$ 表示工作于某一温标下温度为 θ_1, θ_2 ($\theta_1 > \theta_2$)之间的可逆机 C_{12} 的效率,于是就有

$$\eta(\theta_1, \theta_2) = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

其中 Q_1 和 Q_2 分别为从高温热源 θ_1 吸收的热量⁷和向低温热源 θ_2 放出的热量.

现在,考虑一个更高温的热源 θ_3 ,可逆机 C_{31} 工作于 θ_3, θ_1 之间,并且假定它向 θ_1 放出的热量也为 Q_1 .再假定 C_{31} 此时从 θ_3 吸收的热量为 Q_3 ,就有

$$\eta(\theta_3, \theta_1) = 1 - \frac{Q_1}{Q_3}$$

考虑 C_{31} 和 C_{12} 联合工作,就构成了一个工作于 θ_3, θ_2 之间的可逆机 C_{32} ,于是有

$$\eta(\theta_3, \theta_2) = 1 - \frac{Q_2}{Q_3}$$

为了方便处理,我们令 $F(\theta_1, \theta_2) = 1 - \eta(\theta_1, \theta_2)$,于是

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)}$$

考虑到 θ_3 是任取的,而上面的式子总是成立,因此只有取

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$$

时才能成立,其中 $f(\theta)$ 是关于温度的函数.

这样,我们可以自然地选取 $T = f(\theta)$ 作为我们对温度的标定.

⁷为了方便考虑,在这里我们将热量都写成绝对值,其具体传递方向可以由上下文推定.

Definition 3D.1.1 热力学温标

定义热力学温度 T 使得在此温标下,工作于温度 T_1, T_2 的可逆机满足

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

其中 Q_1, Q_2 分别为从高温热源 θ_1 吸收的热量和向低温热源 θ_2 放出的热量,均取正值.

热力学温标的单位是开尔文,记为K.

这恰好与我们从理想气体的性质推出的Carnot热机的热机效率结果相同.因此,热力学温标实际上与理想气体温标是等价的(在3F中我们将进行更为严谨的理论推导).另外,你可以发现上面的定义式的值恰好就是系统的熵.一切都是那么完美地形成了闭环.

3D.2 热力学第三定律

如果你有足够敏锐的直觉,你就会发现我们似乎并没有提到温度的下限在哪里.一个比较符合直觉的想法是,根据热力学温标下可逆机的热机效率

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

可知低温热源 T_2 的温度必须大于零(否则你将得到热机效率等于1的热机,这显然违反热力学第一和第二定律).或者,根据理想气体温标可知

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

由于动能不能为负值,故其温度 T 必须非负.

Definition 3D.2.1 绝对零度

定义热力学温标下 $T = 0$ 时的温度为**绝对零度**.

虽说如此,但这两种想法都是外推的结果.对于 $T = 0$ 的情况,根据Clausius不等式有 $\delta Q \leq TdS = 0$,因此热机不能与 $T = 0$ 的冷源进行热量交换,也就没有可逆循环一说;根据理想气体状态方程, $pV = nRT = 0$,这要求压强 p 和体积 V 至少有一个为0,这显然不符合我们对理想气体的假定,因此也是不正确的.

因此,我们需要一个更严谨的定律来描述温度的下限以及有关的性质.1906年,Nernst系统地研究了低温下的化学反应,得出了有关凝聚态系统的熵的理论.

Theorem 3D.2.1 Nernst定理

凝聚态系统在等温过程中的熵变随温度趋于零而趋于零,即

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

下标 T 表示过程为恒定温度为 T 的等温过程.

几年之后,Nernst又根据他的理论提出了一个重要的定律,即我们所熟知的热力学第三定律.

Theorem 3D.2.2 热力学第三定律

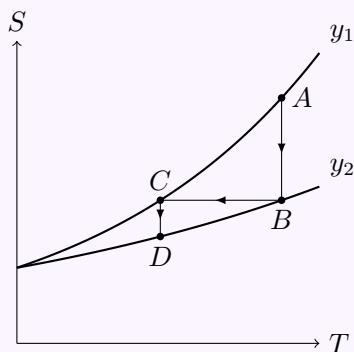
不可能用有限的步骤使得系统的热力学温度降低至热力学温标下的零度.

与热力学第一和第二定律相同,热力学第三定律也是无法从理论证明的,只能作为大量实验事实总结而成的结果.这三条热力学定律,连同热力学第零定律,构成了热力学中的四条铁律,维持着热力学研究的基础.

下面我们来证明热力学第三定律与Nernst定理等价.

Proof.

首先我们从热力学第三定律出发推出Nernst定理.考虑系统在两种状态 y_1 和 y_2 下熵随温度变化的 $S - T$ 图.



Nernst定理预言 y_1 和 y_2 的 $S - T$ 图将在 $T = 0$ 时交于一点.若否,那么可以想象从 A 出发经历等温过程到 B ,然后通过绝热可逆过程到 C ,如此周而复始,只要两条曲线在 $T = 0$ 处不相交,就能通过有限的步骤使得系统达到 $T = 0$,这与热力学第三定律相悖.

现在从Nernst定理出发推出热力学第三定律.为简单考虑,设系统的状态可以用两个状态函数 T, y 表示.考虑某一系统在 T_1 时的状态为 $A(T_1, y_1)$,则有

$$S_A = S(0, y_1) + \int_0^{T_1} \frac{C_{y_1}}{T} dT$$

这是熵的定义式,其中 C_{y_1} 表示 y_1 固定时系统的热容.

现在将系统经绝热可逆过程变化至 $B(T_2, y_2)$,同理有

$$S_A = S(0, y_2) + \int_0^{T_2} \frac{C_{y_2}}{T} dT$$

由Nernst定理可知 $S(0, y_1) = S(0, y_2)$,于是

$$\int_0^{T_1} \frac{C_{y_1}}{T} dT = \int_0^{T_2} \frac{C_{y_2}}{T} dT$$

当 $T > 0$ 时 $C_{y_1}, C_{y_2} > 0$ (否则系统将吸热而温度降低,这是荒谬的),所以上式的左边总是正值.这要求 $T_2 > 0$,否则右边即为0,不能成立.于是,不管起始温度 T_1 多小,只要 $T_1 > 0$,就有 $T_2 > 0$,因而不能通过有限的手段使得最终温度降至 0^8 .

这就证明了两种说法的等价性.需要注意的是,热力学第三定律并没有排斥人们向绝对零度的迈进,人们已经在实验室中实现了 10^{-14} K量级的低温,也许还会向更低的温度前进,探明绝对零度附近下物质的性质.

3D.3 规定熵

也许你已经发现我们并没有定义熵的绝对值,而是在过程中定义了熵的变化值.从之前的学习与论述来看,熵的绝对值并不重要,其变化值才是我们主要考虑的.在1912年,M. Planck提出了以下假设(后来又经Lewis和Gibson的修改).

Theorem 3D.3.1 完美晶体的熵

温度为0时,完美晶体的熵值为0,即

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

所谓完美晶体即晶体中的分子或原子只有一种有序排列的形式(例如NO在晶体中可以有NO和ON两种取向,所以不能认为是完美晶体).这是符合Boltzmann公式的,因为这样的晶体在0 K时微观状态数并不为1.

Exercise E.3D.1

求1 mol NO在0K的熵.

⁸事实上,绝热过程已经是降低温度效率最高的过程,因为其余过程会向系统引入额外的热.

Solution.

考虑到每个NO在晶体中的取向只有两种形式(NO或者ON),于是

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln 2^{N_A} = k_B \cdot N_A \ln 2 = R \ln 2$$

Exercise E.3D.2

求1 mol六方冰⁹在0K的熵.

Solution.

考虑到六方冰中O原子做六方密堆积排列,因此O的位置就固定不动.

由于固态的冰中存在氢键网络,每个O原子都通过氢键和周围四个O原子连接,因此我们需要做一个假设,即每个O原子周围都有两个H与其距离较远,另外两个与其距离较近.这对应着O形成两根O—H化学键和两根O··H氢键.

这样,我们只需要考虑H的位置即可.对于1 mol冰中的2 mol H原子,都有两种状态,即处于两个O原子之间离其中某个O原子更近的位置.这样的微观状态数一共有 2^{2N_A} 种.

考虑到O原子对H原子的位置,每个O原子周围恰好有两个H靠近,两个H远离.这样的概率为

$$P_O = \frac{C_4^2}{2^4} = \frac{3}{8}$$

于是总的微观状态数为

$$\Omega = 2^{2N_A} \cdot (P_O)^{N_A} = \left(\frac{3}{2}\right)_A^N$$

于是

$$S = k_B \ln \Omega = R \ln \frac{3}{2}$$

这些非完美晶体在0 K时的熵还有一个名称.

Definition 3D.3.2 残余熵

非完美晶体在0K的熵称为残余熵.

既然有0 K下物质的熵,我们就可以通过3C.3中的方法计算物质在任意温度下的熵.

⁹即自然界中最常见的冰的晶型.

Theorem 3D.3.3 规定熵

物质在温度为 T 的熵值可以由下式计算

$$S(T) = S(0 \text{ K}) + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

采取恒压热容是因为我们在之后的化学反应热力学中讨论恒压过程较多.

如果过程发生相变,那么依然可以根据3C.2中的方法计算熵变.

由于物质在低温时缺乏热容数据,因此可以通过Debye给出的公式¹⁰进行估算.

Theorem 3D.3.4 Debye公式

固体的等容热容可以由

$$C_V = 9nR \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

推算.其中Debye温度 $T_D = \frac{h\omega_D}{2\pi k_B}$, ω_D 为Debye频率.

在低温下,经过一系列近似与数学变换后可得

$$C_V \approx \frac{12\pi^4 nR}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \approx 1943.8n \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

一般来说,如果要求应用此公式,则会给出相对应的简正振动频率 $\nu = \frac{\omega_D}{2\pi}$.

从上面的式子也可以看出低温下固体热容与 T 的三次方成正比.在低温下,等压热容近似地等于等容热容,于是就可以采用Debye公式辅助计算其规定熵.

另外一点较为有趣的是,Debye公式在高温下将近似为 $C_V = 3nR$,即Dulong-Petit定律:大部分固态物质在温度较高的情况下摩尔热容接近于 $3R$.

¹⁰关于Debye公式的推导,可以参考<https://zhuanlan.zhihu.com/p/467448964>.

3E 自由能

衡量绝热系统中的变化是否自发可以用熵,那么衡量其它系统中的变化是否自发应当用什么状态函数呢?你也许在普通化学中的学习中简单了解过自由能的概念,那么它到底为何如此定义,并被用作自发变化的判据呢?

3E.1 Helmholtz自由能

热力学第二定律要求自发和可逆变化满足 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$,而热力学第一定律表明 $dU = \delta Q + \delta W$.可以想见,如果我们把这两个式子联系在一起,就可以导出一些新的结论.

Derivation.

设系统从温度为 T_{env} 的热源吸热 δQ ,根据热力学第二定律有

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{env}}$$

由热力学第一定律

$$dU = \delta Q + \delta W$$

可知

$$\delta W \geq dU - T_{env}dS$$

如果保持系统温度恒定为 T_{env} ,对上式积分可得

$$W \geq \Delta U - T_{env}\Delta S$$

于是,定义

$$A = U - TS$$

就有

$$W \geq \Delta A$$

如果过程是等容的且不做非体积功,就有 $W = 0$,此时有

$$\Delta A \leq 0$$

Definition 3E.1.1 Helmholtz自由能¹¹

定义系统的Helmholtz自由能 $A = U - TS$,亦称功函.

¹¹近来根据IUPAC的规定应当称为Helmholtz能,但由于历史原因称Helmholtz自由能的仍不在少数,后面的Gibbs自由能同理.

Theorem 3E.1.2 Helmholtz自由能用于自发过程的判据

根据我们前面的推导,可知等温(由于 U, T, S 都是状态函数,其实只需始态,终态的温度和环境温度一致即可)过程中,一个封闭系统能做的最大功等于其Helmholtz自由能的减少值.

系统在等温等容且没有做非体积功的情况下有

$$\Delta A \leq 0$$

即等温等容的系统中的自发变化总是朝向Helmholtz自由能减少的方向进行,直至减小至允许的最小值,达到平衡为止.

你可以将上述判据与熵增加原理进行对比,从而发现两者的相似性,即都是判断在某种限制条件下的系统中自发变化的方向.

3E.2 Gibbs自由能

Gibbs自由能的定义

我们已经提到化学反应中更常见的是恒压条件下的变化.在这样的系统里,自发变化的判据可以类似地通过如下方式推导.

Derivation.

将功 δW 写成两部分,即体积功 $\delta W_e = -p_e dV$ 和非体积功 δW_f .于是

$$\delta W_e + \delta W_f \geq dU - T_{env} dS$$

即

$$\delta W_f \geq dU - T_{env} dS + p_e dV$$

如果保持系统温度恒定为 T_{env} ,压强恒定为 p_e ,就有

$$W_f \geq \Delta(U + p_e V - T_{env} S)$$

定义

$$G = u + pV - TS = H - TS$$

就有

$$W_f \geq \Delta G$$

如果过程等温等压且不做非体积功,就有 $W_f = 0$,此时有

$$\Delta G \leq 0$$

Definition 3E.2.1 Gibbs自由能

定义系统的Gibbs自由能 $G = H - TS$.

Theorem 3E.2.2 Gibbs自由能用于自发过程的判据

等温等压过程中,一个封闭系统能做的最大非体积功等于其Gibbs自由能的减少值.

系统在等温等压且没有做非体积功的情况下有

$$\Delta G \leq 0$$

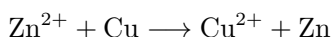
即等温等压的系统中的自发变化总是朝向Gibbs自由能减少的方向进行,直至减小至允许的最小值,达到平衡为止.

一个非膨胀功的典型例子是等温等压的可逆电池反应中,非膨胀功即电功,故

$$\Delta G = -nFE$$

其中 n 是反应转移电子的物质的量, F 为Faraday常数, E 是电池的电动势¹².

系统在某一过程中是否做非膨胀功是与路径相关的.例如考虑置换反应



如果把这个反应放在电池中进行,那么就做电功;如果放在烧杯中直接进行反应,那么就不做非膨胀功.显然,后者放出的热会更多.然而,Gibbs自由能是状态函数,它不与具体过程相关, ΔG 只给出了获取非膨胀功的上限,却并不会指出具体方式.

¹²这些概念将在学习电化学时详细地解释

3F 热力学基本方程

我们已经学过了热力学的所有基本定律,现在是时候将它们结合起来了.通过一些数学推导,你将获得很多非常有用的结论.

3F.1 热力学基本方程

对于只做体积功的封闭系统有

$$\delta W = -p_e dV$$

根据热力学第二定律,系统发生可逆变化时有

$$\delta Q = T dS$$

假定系统的体积功是在准静态过程中做的(这也符合可逆变化的要求),就有 $p = p_e$.代入热力学第一定律的微分形式,就可以得到热力学的基本方程

$$dU = T dS - p dV$$

尽管我们推出这个方程是在过程可逆的基础上而得,不过由于 U, T, S, p, V 均为状态函数,因而这个式子在任何情况下都成立,但只有在可逆的情况下才有 $\delta W = -p dV$ 和 $\delta Q = T dS$.

同样地,对于 H, A, G 进行相似的操作可得四个热力学基本方程.

Theorem 3F.1.1 热力学基本方程

对于组成不变且只做体积功的封闭系统有

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = T dS + V dp$$

$$dA = -S dT - p dV$$

$$dG = -S dT + V dp$$

3F.2 Maxwell关系

Maxwell关系

我们首先讨论由简单的流体系统.假定系统只做体积功,那么根据热力学基本方程有

$$dU = T dS - p dV$$

这个方程可以看作内能 U 以熵 S 和体积 V 为独立变量的全微分表达式.根据全微分的性质,可以得出

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

这个关系被称为Maxwell关系,它是 U 的全微分的数学性质的体现.

Hint.

如果一个关于 x, y 的函数 $z = f(x, y)$ 有全微分

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

那么令

$$A(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad B(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

对 A, B 分别微分就有

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

其中中间的等号正是全微分性质的体现.于是就有

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

类似地,我们还可以基于**3F.1.1**中其余式子得到对应的Maxwell关系,即

Theorem 3F.2.1 Maxwell关系

对于组成不变且只做体积功的封闭系统有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

Maxwell关系的重要意义在于可以把一些难以测定的量(尤其是有关熵的偏微分)转化为容易测定的量(例如与状态方程,热容等物理量相关的偏微分),从而起到重要作用.

Maxwell关系的应用

本节简单举一些应用Maxwell关系的例子以介绍其应用.

Problem 3F.2.2

将 U 写为关于 T, V 的微分方程.

Solution.

有关 U 的热力学基本方程为

$$dU = TdS - pdV \quad (1)$$

熵 S 关于 T, V 的全微分

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (2)$$

将(2)代入(1)有

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right] dV \quad (3)$$

根据(3)就可以得到定容热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (4)$$

将**3F.2.1**代入(3),即可得等温情况下热力学能 U 随体积 V 的变化关系

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5)$$

特别地,对于理想气体来说有 $pV = nRT$,代入(5)中有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V}\right)}{\partial T}\right)_V - p = T \cdot \frac{nR}{V} - p = 0 \quad (6)$$

这也印证了**2C.1**中说明的理想气体的热力学能不随体积变化而变化.

对于其余实际气体,可以通过对应状态方程求算(5)而得到相应的结果.

Problem 3F.2.3

将 H 写为关于 T, p 的微分方程.

Solution.

采用与**3F.2.2**中一样的变换,可以得到

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right] dp \quad (1)$$

于是等温情况下焓 H 随压强 p 的变化关系

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

对于理想气体来说有 $pV = nRT$,于是

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{p}\right)}{\partial T}\right)_p = V - T \cdot \frac{nR}{p} = 0 \quad (3)$$

于是理想气体的焓不随体积变化而变化.

Problem 3F.2.4

求 S 随 p 或 V 的变化关系.

Solution.

由3F.2.1有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1)$$

定义

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

则等温时有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (3)$$

代入(1)(2)并积分可得

$$\Delta S = - \int_{p_1}^{p_2} \alpha V dp \quad (4)$$

又由3F.2.1可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5)$$

定义

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (6)$$

则等温时有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (7)$$

代入(5)(6)并积分可得

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} p \beta dV \quad (8)$$

我们在推导中用到了两个参量 α 和 β .它们有明确的定义和物理含义.

Definition 3F.2.5 等压热膨胀系数,等温压缩系数,等体压强系数

定义等压热膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

定义等温压缩系数

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

定义等体压强系数

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Problem 3F.2.6

求 C_p 与 C_v 之差.

Solution.

由3F.2.2和3F.2.3可知

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

将 $S(T, V)$ 改写为 $S(T, V(T, p))$,则有

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

于是

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

对于理想气体有 $pV = nRT$,于是

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V} \right)}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial \left(\frac{pV}{RT} \right)}{\partial V} \right)_p = T \cdot \frac{nR}{V} \cdot \frac{p}{RT} = nR$$

这与我们在2C.1.2中推出的结论一致.

或者可以用 α 和 κ 表示 $C_p - C_V$,即

$$C_p - C_V = \frac{VR\alpha^2}{\kappa}$$

3F.3 特性函数

本节我们将讨论如何从一些基本的热力学性质(例如物态方程,热容等)出发确定一个系统

的重要的热力学函数(热力学能,熵等).我们先以焓 H 和熵 S 为例.

Derivation.

假定我们有系统的如下物态方程

$$V = V(T, p) \quad (1)$$

由3F.2.3(1)可得

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (2)$$

对上式进行第二型曲线积分就有

$$H(p, T) = H_0 + \int_{(p_0, T_0)}^{(p, T)} \left\{ C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \right\} \quad (3)$$

由于 H 是状态函数,因此上式实际上与积分路径无关.我们可以任意采取一种路径求算 H 的值(例如先等压变温至 T ,再等温压缩或膨胀至 p).只要规定某一基准点的焓和知道物态方程(1),就可以知道任意状态下焓的值.

事实上对于(3)式,我们并不需要知道所有压强下的定压热容,只需要知道某一压强下的定压热容即可.这是由于

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T &= T \frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right]_T = -T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right]_p \\ &= -T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \end{aligned} \quad (4)$$

其中第二步交换了求偏导的顺序,第三步代入了Maxwell关系式.

于是对(4)积分就有

$$C_p(p, T) = C_p(p_0, T) - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (5)$$

将(5)代入(3)中即可完全由物态方程和某一状态的等压热容确定 H .

将熵 S 作为 p, T 的函数,对其全微分有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad (6)$$

代入Maxwell关系和热容的定义可得

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (7)$$

仿照与(3)相同的步骤即可得到 S 关于 p, T 的表达式.

这样,我们就由物态方程 $V = V(T, p)$ 和某一状态 p_0, T_0 时的定压热容 C_{p_0} 得到任意状态下的焓和熵.

对于其余热力学函数,过程也是类似的.

1869年,Massieu证明如果独立变量选取地适当,那么只要知道一个热力学函数就可以完全确定一个均匀且平衡的系统的热力学性质.这样的函数称为特性函数.

Definition 3F.3.1 特性函数

如果某个状态函数的独立变量选取适当,从而能通过此函数的偏微分求得系统的其余状态函数,进而确定系统的性质,就把这样的状态函数(和与之对应的独立变量)称为特性函数.

我们以内能 U 为例.根据热力学基本方程3F.1.1有

$$dU = TdS - pdV$$

将 S, V 作为 U 的独立变量,于是根据全微分的性质可得

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

然后根据 H, G, A 与 U 的关系就可以得到

$$H = U + pV = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$G = H - TS = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$A = U - TS = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

进而确定系统的性质.可以证明,如果选取其它的状态函数作为独立变量(例如 p, V)就不能将所有状态函数表示为偏微分的形式,进而不能确定系统的性质.

对于 U, H, A, G 作为特性函数的独立变量的选取,实际上只需关注其对应的热力学基本方程的全微分的对应变量即可.例如, U 的热力学基本方程是对 S, V 微分,这就是 U 对应的独立变量; G 的热力学基本方程是对 T, p 微分,这就是 G 对应的独立变量.