

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

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

最后,作为本节的结束,我们来讨论Gibbs自由能 G 随温度 T 的变化关系.

Derivation.

根据热力学基本公式有

$$dG = -SdT + Vdp \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

又 $G = H - TS$, 于是

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G - H}{T}$$

对上式两边同除 T 并移项可得

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

注意到

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T^2}$$

于是

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

保持压强恒等, 对上式移项积分可得

$$\frac{G}{T} = - \int \frac{H}{T^2} dT + I$$

其中 I 是积分常数.

如果还知道体系的 C_p , 就有

$$H = H_0 + \int C_p dT$$

假定 C_p 作为 T 的函数可以写作 $C_p = a + bT^2 + cT^3 + \dots$, 则有

$$H = H_0 + aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \dots$$

最终代入上式可得

$$G = H_0 - aT \ln T - \frac{1}{2}bT^2 - \frac{1}{6}cT^3 - \dots + I$$

这就是Gibbs自由能关于温度的一个重要的定理.

Theorem 3F.2.7 Gibbs–Helmholtz方程

对于组成不变且只做非体积功的系统有

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

或其积分形式

$$\frac{G}{T} = - \int \frac{H}{T^2} dT + I$$

这在我们研究化学热力学的时候非常有用.

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.