

0.1 热力学的学习建议

仅靠在本科阶段的物理化学课堂学习是很难一次性把热力学学透彻的。

首先,想要往后的学习比较顺利,就要求我们对热力学最基本的概念和思想——尤其是引出热力学第一定律之前的准备性概念——拥有十分准确理解。而准确理解这些概念是需要反复地反思、质疑和消化的。最好还能批判地回顾热力学的发展历史,以便理解热力学是如何从历史上的纷繁表象发展到现在的本质认识的。这便更是一个很长的学习过程,也是学习热力学的第一道槛。

学习热力学的第二道槛是把物理上关于体系及其过程的陈述,与数学上的多元函数微积分语言统一起来。大部分同学在本科阶段只学习了一遍高等数学,对多元函数的微积分的理解可能还不准确、不熟练,面对热力学关系中大量出现的微分关系和偏导数关系无法自行验算;哪怕是被动接受(“记公式”),也不知道何时使用、如何使用。

学习热力学的第三道槛就是灵活应用热力学理论去处理科学研究或工业生产中的问题。

我建议同学们分清这三个学习阶段,认识到热力学学习之路的悠远,不必急于一蹴而就。热力学是统领大半个物理学的基本理论,它值得任何一名未来的科技工作者花一生的时间去掌握,因此不必强求学习进度的快慢。以下我将分几个方面介绍一些写得好、易于自学的参考资料。

一、热力学思想和概念(到热力学第二定律为止)

以下章节可供读者在有限时间内,不太发散地集中学习这方面内容:

- 王竹溪. 热力学 [M]. 第二版. 高等教育出版社, 1960. 绪论、第一至三章
- 韩德刚高执棣高盘良. 物理化学 [M]. 第二版. 高等教育出版社, 2008. 第一章

以下资料可供本科层次读者细致地了解热力学理论的历史脉络:

- Fowler, Michael. Physics 152: Heat and Thermodynamics [EB/OL]. [2024/8/12].
<https://galileo.phys.virginia.edu/classes/152.mf1i.spring02/HeatIndex.htm>.
- Müller, I. A History of Thermodynamics[M]. Springer, 2007.

以下资料可供读者在初步完整地学习完热力学之后温故而知新:

- 王竹溪. 热力学 [M]. 第二版. 高等教育出版社, 1960. 全书
- Callen, Herbert B. Thermodynamics and an introduction to thermostatistics [M]. 2nd ed. Wiley, 1985. Part I
- Reichl, E L. A Modern Course in Statistical Physics [M]. 2nd ed. University of Texas Press, 1980. Ch.1~4

二、复习高等数学中函数微积分部分的内容,并用这些知识去理解物理化学或热力学课本当中出现的数学式和推导过程。这部分资料很多,不一一罗列了。建议在数学过关的基础上,亲自推导物理化学或热力学课本上的全部微分和偏导数关系式,最好重复若干次。

三、关于热力学的实践应用,可以参考以“化工热力学”为标题的教材,并重点留意关于处理非理想体系的内容。

- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics [M]. 9th ed. McGraw Hill, 2022.

除了一般的化工热力学教材之外,还可以参阅一些热力学在你关心领域的应用专著。例如溶液热力学:

- Van Ness, H. C. Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions [M]. Pergamon Press, 1964.
- Van Dijk, M.; Wakker, A. Concepts of Polymer Thermodynamics [M]. ChemTec Publishing, 1997
- Klenin, V. J. Thermodynamics of Systems Containing Flexible-Chain Polymers [M]. Elsevier, 1999
- Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry [M]. Cornell University Press, 1953

最后,我列出几条一般的学习建议,希望能够解决学习过程中常见的困惑。

- 区分体系与环境。在讨论过程中要注意明确讨论对象。在有些问题当中我们不止讨论一个体系,或者会变换所讨论的体系(比如相平衡问题)。在这种情况下就更要敏感和清醒,每句陈述是视什么为体系,视什么为环境。然后进一步认清体系与环境之间的关系,即:有无物质交换和能量(包括功和热)交换。所谓的“开放”、“封闭”、“孤立”、“绝热”、“等温”、“等容”、“等压”……等限定词,都是在讲体系在一个变化过程中与环境的关系问题。
- 认真理解各类“过程”(可逆、不可逆、准静态、自发……)。任何时候都能立刻回答:当前式子用到热力学第二律了没有?用到第二定律的式子,为什么写成等式?什么时候关心变化量 ΔM ,什么时候关心微分 dM ? 它们之间有什么关系?
- 为物理化学课本上的微分关系式推导过程补全至高等数学课所要求的细致程度,并重视在这件事上碰到的困惑,努力寻求解答。高等数学本身比较弱的同学,不要急着开始学习热力学,而是建议先复习和加强高等数学。最终要习惯于不依赖文字,只通过数学式子,就能听懂、讲好故事。

0.2 热力学是怎么应用的

0.2.1 状态函数的微积分

热力学理论认为,一个物体在没有外界影响的条件下必将趋近于一个称为平衡态(equilibrium state)的状态*。平衡态是这样一种状态:在没有外界影响的条件之下,物体的各部分在长时间内不发生任何变化。这里的“任何”一词意味着,体系所有能观察到的性质都不随时间改变。

热力学理论进一步认为,两个物体之间能通过接触而相互影响,由它们原本各已经处于的平衡态,达到它们共同的平衡态。普遍来说,不管有多少个物体互相接触互相影响,只要时间够长,也没有外界影响,它们最后必定达到一个共同的平衡态。

以上论断,都是大量经验的总结,但在热力学理论的体系中,要当作公设。

我们常把互相接触的若干个物体中的某个作为关心的对象,让其自由变化,称作系统(system)。而与系统接触的其他物体,在接触前已经达到已知的平衡态,在与系统接触达到新的平衡态之后,称作环境(environment)。系统与环境是一对概念。我们常通过使环境的规模比系统大得多,视环境在与系统接触前后的性质变化不大,而把事情描述为,环境的条件被控制为恒定不变。比如,环境是一个温度为 T 的“大热源”,体系与这个大热源接触并发生热传导,二者的温度应该都变化到一个新的温度 T' 。但所谓“大热源”意味着, $T' \approx T$ 。依此类推,我们在实验上总是能够通过设计系统与环境的接触方式,来控制或改变一个系统所处于的平衡态。

按照这样的实验思路进行大量实验,我们终究能够发现,一个系统的平衡态能够由少数必要的参数所确定。我们称这些参数为状态变量(state variables)。可以用来确定一个系统的平衡态的状态变量可以有很多,但是通过大量实验总能发现,其中只有少数几个之间是相互独立的。所谓两个状态变量相互独立,是指我们能够保持系统的其中一个状态变量恒定,独立改变系统的另一个状态变量。反之,如果我们改变一个系统的两个状态变量,它的第三个状态变量就要随之改变,无法恒定,那这第三个状态变量就不独立于前两个。

系统的状态及其变化规律是由实验总结的,那么我们最初所认识系统的这些状态变量就都是可测量的量。通过实验,可以找出这些可测量状态变量之间的依赖关系——即状态方程(equation of state)——从而知道这些状态变量中相互独立的是哪些。状态方程是描述一个体系凡处于任一平衡态时,各状态变量之间总满足的函数关系。例如,理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

就是说,尽管理想气体在任一平衡态下,各部分的温度 T 、压强 p 和摩尔体积 V/n 均不随时间变化,但是它们的取值之间还受上列等式约束。因此,这三个状态变量中只有两个是相互独立的。

*建议读者先阅读王竹溪《热力学(第二版)》第一章。本节仅为了强调状态变量与状态函数的概念复述和补充原书的一些说法。

状态变量分为广度性质和强度性质。我们倾向于把状态方程写成仅含强度性质的形式,以彰显物质的规律性不仍赖物体的大小和规模。例如,1 升水和 1 毫升水,在比较广的范围内,热力学性质应该相同。按照这种喜好,再以理想气体状态方程为例,它将被写成

$$pV_m = RT$$

其中 $V_m \equiv V/n$ 是摩尔体积。

状态方程,或者说一个系统的平衡态由哪几个状态变量确定且其中几个是相互独立的这件事,对于不同的物体是不同的,这是物质的特殊性的体现。但是热力学的理论基础是若干条对所有体系均普适的基本定律。由这些热力学基本定律,首先形成内能和熵的函数,并由此衍生出焓、亥姆霍兹自由能、吉布斯自由能等函数。其中内能和熵是一个系统最基本的函数。它们是系统的平衡态性质,且都是广度性质,因此可以写成确定体系平衡态的几个独立状态变量的函数。焓、亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能都是用内能和熵再定义出来的函数,故它们也是体系的平衡态性质,且都是广度性质,因此可以写成确定体系平衡态的几个独立状态变量的函数。这些由热力学基本定律生出来的状态函数都不能直接测量,甚至不能讨论其绝对取值,只能讨论它们在体系从一个状态变为另一个状态时的变化量。我们把这些函数称为热力学势(thermodynamic potential)。它们虽然是抽象的,但却是很重要的,因为根据热力学基本定律,它们决定了任何一个物体:1)是否可能发生一个过程;2)能否稳定处于某一个状态;3)一个过程中是否吸、放热……等与实际应用直接相关的最重要的若干基本预测。而且,通过微分关系,它们能被表达成可以测量的状态变量的函数,所以并非完全不可知。热力学理论于是才能够应用于实际问题。

当我们说,一个物体在平衡态下,它的所有可观察的性质不随时间变化,且具体由一组状态变量确定;同时又说,一个物体能够通过特定的环境接触,从一个平衡态变化到另一个平衡态,那就相当于说,一个物体处于任一平衡态时,它的所有可观察的性质不依赖它达到当前状态的历史路径(因为它只依赖当前状态变量)。任何体系只要处于某平衡态,不管它的状态变量是可测量的体系性质,还是热力学势函数,在热力学基本定律和状态方程的联合约束下,总是同一组相互独立的状态变量的函数,称为体系的状态函数(state function)。我们写成 $M = M(X, Y, \dots)$, 并假定 M 是广度性质, X, Y, \dots 等是除摩尔数 n 之外的一组互相独立的状态变量*。

物体在两个状态之间变化所做的功和吸的热是依赖路径的,所以功和热一般不是体系的状态变量。热力学第一定律说,就算功和热依赖路径,但它们的总和[†]却总是一个状态函数(对于孤立系统这个状态函数是内能)。而热力学第二定律从大量经验总结出来后,人们除了认识到事物发展是“自发”还是“不可能”一般规律外,也同时发现了只要物体在其路径上的变化“无限慢”,路径的不同所造成的差异就收敛了,两状态之间的功和热各自也只依赖这两个状态,而不再依赖到达的路径。所以我们只要讨论可逆过程,功和热各自也成了状态函数。

只有状态函数才可作为数学上的函数来处理。热力学理论在状态函数作为数学上的函数性质上,还有一些默认的规定。物理上,热力学认为物体总能从一个状态连续地变化至另一个状态,也就是说状态变量的取值范围是连通的。不可能有一个状态是物体从另一个状态无论如何都变不来的。而且,任何一条变化路径,都能通过“准静态化”变为可逆的路径,从而任意两个状态间,无论实际吸放热或做功几何,它们的可逆吸放热和可逆功总可独立视为状态函数。这在数学上相当于规定状态函数作为一个函数 $M(X, Y, \dots)$ 其定义域必然是一个连通域。

其次,热力学理论认为状态函数都是连续可微的,也就是说,它们不仅可微分,而且导函数都连续,所以二阶交叉偏导数可交换求导顺序,即

$$\frac{\partial^2 M}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 M}{\partial Y \partial X}$$

*按惯例,广度性质 M 的自变量中不把摩尔数 n 明确写出来了,因为按照广度性质的定义, M 关于 n 的函数关系都是正比例关系,而没有其他复杂表达式的可能性。

[†]热和功是同量纲的物理量,这件事是由焦耳的热功当量实验确立的。所以可以拿它们来求总和。

我们特别要注意明确一个状态函数的完整、独立自变量。独立、完整确定体系状态的变量，可以不止一组。例如，说一个体系的状态可独立、完整地由温度 T 和压强 p 确定，它也可以独立、完整地由温度 T 和体积 V 确定，因为这个体系的压强、温度和体积由其状态方程所联系，这三个量就不是互相独立的；确定了两个就同时确定了第三个。比如确定了 (T, p) 就同时确定了 V ，即 $V = V(T, p)$ 是体系状态方程的一种表达形式。若说 $M = M(T, V)$ ，则理论上总能通过把 $V = V(T, p)$ 代进去，写出 $M = M(T, V(T, p)) = M(T, p)$ 的形式。但若说 $M = M(T)$ ，那就叫“不完整”；若说 $M = M(T, p, V)$ ，那就叫“不独立”。

经验表明，一个多组份体系（即混合物体系）的状态参数，除在相同前提下的单组份体系所需要的那些外，还需要增加各组份的摩尔数 n_1, n_2, \dots ，简记为 $\{n_i\}$ 。例如，一个不受外场（重力、电、磁等）作用，且接触力作用只有各向同性静压（即所谓的“只做体积功”）的单组分体系，摩尔数 n 一定时，它的状态可用温度 T 、压强 p 、体积 V 三个变量中的两个所确定。而对于总摩尔数 $n \equiv \sum_i n_i$ 一定的多组分体系，则还要在单组份情况的基础上加上 $\{n_i\}$ 才能确定其状态。如果我们把一个状态函数 $M(T, p, \{n_i\})$ 换成相应的强度性质——即除以总摩尔数 n 得一其摩尔量 $M_m \equiv M/n$ ，那么这个摩尔量就会是 $M_m(T, p, \{x_i\})$ ，其中 $x_i \equiv n_i/n$ 是组份 i 的摩尔分数，是强度性质。这样混合物体系的性质就仍可表示为强度性质之间的关系。

只要 (X, Y, \dots) 是一个体系的一组独立完整的状态变量，则任一状态函数关于这组自变量的全微分可写成

$$dM(X, Y, \dots) = \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y, \dots} dX + \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X, \dots} dY + \dots$$

任意两个状态 $(X^\circ, Y^\circ, \dots)$ 和 (X, Y, \dots) 之间的变化量

$$\begin{aligned} \Delta M &= M(X, Y, \dots) - M(X^\circ, Y^\circ, \dots) \\ &= \int_{X^\circ}^X \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y, \dots} dX + \int_{Y^\circ}^Y \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X, \dots} dY + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

因此，热力学理论的数学推导有两个关键，第一是状态函数的完整微分式 dM 的表达式，第二就是恰当选择一个参考态 $(X^\circ, Y^\circ, \dots)$ ，利用上列的积分式表出任意状态 (X, Y, \dots) 下的状态函数的明显表达式。这样的参考态在热力学资料中常被称为各种“标准态”（standard state），是为了方便不同的实际问题的解而灵活地选定的。

我们常常关注 M 作为热力学势时的微分式 dM 或变化量 ΔM 。因为，只要所选用的热力学势 M ，与实验方便控制的一组完整独立状态变量 (X, Y, \dots) ，一齐形成的是体系的特性函数（characteristic function），那么其变化量 ΔM 将表明系统在两状态间变化的可能性和方向性，其微分式 dM 将给出系统在某状态下的稳定性，最终发挥出热力学理论的实践应用中的威力。剩下的问题就是如何把不可直接测量的热力学势用可直接测量的状态变量表示出来——而这是可以实现的。

以下各节，将把本节的文字说法变为的数学现实。

0.2.2 热力学基本关系

热力学基本关系是仅凭热力学基本定律和状态函数的微分性质就能得出的普适关系。具体物质之间的性质差异，是由状态方程来负责的。从热力学基本定律出发的推导过程，无论推出什么东西，只要没有代入具体的状态方程（包括理想气体状态方程），那么就仍是对所有体系都普适的热力学关系（前提当然是数学推算过程没有出错），有没有用则另说。本节我们就是来看一下，坚持不代入任何状态方程，仅从热力学基本定律出发，能够推出哪些比较实用的热力学基本关系。

一个体系最基本的状态函数性质就是内能 U 和熵 S 。它们的引入与热力学第一和第二定律直接相关，详见其他热力学教材，此略。对于单组份体系，由热力学第一定律

$$dU = dQ + dW$$

和第二定律

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

给出, 在可逆过程中

$$dU = TdS + dW_{\text{rev}}$$

在只做体积功的情况下,

$$dU = TdS - pdV$$

由于内能 U 是状态量, 上列式子又是普适定律, 故上列式子可视为 U 的完整全微分, 暗示 $U = U(S, V)$, 即 (S, V) 独立、完整地确定这种体系的状态, 具体有

$$\begin{aligned} dU &= \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV \\ &= TdS - pdV \\ \Leftrightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V &= T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -p \end{aligned}$$

对于多组份体系, 确定体系状态的变量新增 $\{n_i\}$, 即 $U = U(S, V, \{n_i\})$, 故

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}} dV + \sum_i \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}} dn_i \quad (2)$$

若保持该体系组成恒定, 又可视体系相当于一个不区分组份种类的单组份体系, 故仍有

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}} = T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}} = -p$$

而新引入的偏导数 $(\partial U / \partial n_i)_{S, V, \{n_{j \neq i}\}}$ 则定义为组份 i 在混合物中的化学势 (chemical potential), 记为

$$\mu_i \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}},$$

对焓、亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能的定义式 (仍假定体系只做体积功)

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV, \quad A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS, \quad G \stackrel{\text{def}}{=} U + pV - TS$$

作微分, 可得出这些热力学函数作为特性函数 (characteristic functions)* 的微分式†

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$$

例如, 对吉布斯自由能定义式作全微分, 就有

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

把式(2)代入上式就能得到式(5)。

* 见《物理化学》§3.13。

† 在处理开放系统时, 还会用到巨热力学势 $J \stackrel{\text{def}}{=} U - TS - n\mu$, 这里不介绍了。

式(3)至(5)与它们的全微分式比较可得

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S,V,\{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S,p,\{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial A}{\partial n_i} \right|_{T,V,\{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} \quad (6)$$

以及

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,\{n_i\}} = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{V,\{n_i\}}, \quad (7)$$

$$p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,\{n_i\}} = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{T,\{n_i\}}, \quad (8)$$

$$V = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S,\{n_i\}} = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,\{n_i\}}, \quad (9)$$

$$S = - \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{V,\{n_i\}} = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,\{n_i\}} \quad (10)$$

0.2.3 响应函数

U 、 S 、 H 、 A 、 G 等热力学函数(及其偏导数)是无法直接测量的。我们能直接测量的是体系的状态方程出现的那些状态变量。此外我们还能通过量热实验测量体系的热容。因此,我们需要把热力学函数的微分式中的那些偏导数努力地表示成仅含这些可测量的表达形式,才有望得到实用化。以下介绍的是,物质的量恒定(封闭系统),只做体积功的单组份均相体系的可测量量的定义。它们又称为响应函数(response functions)。

两种可逆过程热容,定容热容

$$C_V \stackrel{\text{def}}{=} dQ_{\text{可逆等容变温}}/dT$$

和定压热容

$$C_p \stackrel{\text{def}}{=} dQ_{\text{可逆等压变温}}/dT$$

它们常被重新定义为

$$C_V \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,\{n_i\}}, \quad C_p \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p,\{n_i\}}$$

但更有用的是由可逆过程熵变的热温商式得到的以下表达式

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p,\{n_i\}} \quad (11)$$

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,\{n_i\}} \quad (12)$$

这两种热容也被称作体系的热响应函数(thermal response functions)。

体系的状态参数之间的偏导数,称之为 $pVTn_i$ 响应函数。它们之所以能有相互的偏导数是因为它们数学上由体系的状态方程所联系。当组份不变时,有以下响应函数。

$$\text{等压热膨胀系数: } \alpha_p \stackrel{\text{def}}{=} V^{-1} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,\{n_i\}}$$

$$\text{等温压缩系数: } \kappa_T \stackrel{\text{def}}{=} -V^{-1} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,\{n_i\}}$$

$$\text{等容压强系数: } \beta_V \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,\{n_i\}}$$

由于组份不变时, p 、 V 、 T 之间是相关联的,这三个响应函数之间也是相关联的: $\alpha_p = \beta_V \kappa_T^*$ 。

上列 $pVTn_i$ 响应函数是适用于等温实验的。还有另一系列等熵(isentropic)实验的响应函数[†]如下。

*见《物理化学》附录 I.3 式 (2)。

[†]等熵过程就是可逆绝热过程。在多数实验中,我们一般是控制一定的温度。如果体系在定温下等到平衡态再记录测量数据,得到的就是等温响应函数;而如果是在条件突然变化的瞬间测得数据,则由于热来不及传导而近似绝热条件的响应,这样的实验结果常近似作为等熵参数来报道。这是等熵参数的实际意义。

等熵热膨胀系数: $\alpha_S \stackrel{\text{def}}{=} V^{-1} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{S, \{n_i\}}$

等熵压缩系数: $\kappa_S \stackrel{\text{def}}{=} -V^{-1} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{S, \{n_i\}}$

等熵压强系数: $\beta_S \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{S, \{n_i\}}$

后面将会知道, 等温系列和等熵系列参数之间可通过热力学基本定律和状态方程相互关联。

还有一些表征体系特性的系数也是热力学函数的偏导数——

焦汤系数: $\mu_{JT} \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{H, \{n_i\}}$

热容比: $\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_p}{C_V}$

它们也是可以通过热力学定律和状态方程与上述的响应函数相关联的。特别地,

$$\gamma = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

多组份体系的各组份物质的量 $\{n_i\}$ 也是状态参数, 所以状态参数之间的偏导数还应包括:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}}, \quad \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}}, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial n_i} \right|_{p, V, \{n_{j \neq i}\}}$$

其中第二个就是偏摩尔体积。实际上只需要测量偏摩尔体积即可。因为

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial p}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} &= \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T, \{n_i\}} \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} = -\frac{1}{\kappa_T V} \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}}, \\ \left. \frac{\partial T}{\partial n_i} \right|_{p, V, \{n_{j \neq i}\}} &= \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{p, \{n_i\}} \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} = \frac{1}{\alpha_p V} \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \end{aligned}$$

类似地, p, V 关于 n_i 的等温偏导数也有另一套对应的等熵的版本, 不再列出了。

0.2.4 Maxwell 关系和 Tobolsky 方法

运用 Tobolsky 方法^[1], 可以把任意热力学函数偏导数表示成仅含上列可测量的形式, 从而打通热力学理论和实验应用的道路。这个方法需要使用 Maxwell 关系*。

Maxwell 关系

具体地, 对式(6)至式(10)中的偏导数再作不同变量的交叉二阶导数, 并由于这些状态函数都假定连续可微而可交换偏导数顺序, 可以得到一系列 Maxwell 关系式。其中将会出现很多 $pVTn_i$ 响应函数。

表 1: Maxwell 关系

由内能的交叉偏导数得到:

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right|_{\{n_i\}} = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}} = (\alpha_S V)^{-1} = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}} \quad (13)$$

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial n_i \partial S} \right|_{V, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}} = \left. \frac{\partial T}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}} \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial n_i \partial V} \right|_{S, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}} = - \left. \frac{\partial p}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}} \quad (15)$$

由焓的交叉偏导数得到

* 参见《物理化学》§3.13。

$$\left. \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} \right|_{\{n_i\}} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{S, \{n_i\}} = \beta_S^{-1} = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{p, \{n_i\}} \quad (16)$$

$$\left. \frac{\partial^2 H}{\partial n_i \partial S} \right|_{p, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial S} \right|_{p, \{n_i\}} = \left. \frac{\partial T}{\partial n_i} \right|_{S, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (17)$$

$$\left. \frac{\partial^2 H}{\partial n_i \partial p} \right|_{S, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{S, \{n_i\}} = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{S, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (18)$$

由亥姆霍兹自由能的交叉偏导数得到：

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} \right|_{\{n_i\}} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, \{n_i\}} = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V, \{n_i\}} = \beta_V \quad (19)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial T} \right|_{V, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{V, \{n_i\}} = - \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} \quad (20)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial V} \right|_{T, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right|_{T, \{n_i\}} = - \left. \frac{\partial p}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} \quad (21)$$

由吉布斯自由能的交叉偏导数得到：

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right|_{\{n_i\}} = \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} = -\alpha_p V \quad (22)$$

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} \right|_{p, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} = - \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (23)$$

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial p} \right|_{T, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (24)$$

最后，从上述 Maxwell 关系可归纳出，除了 C_p 、 C_V 、各 $pVTn_i$ （等温或等熵）响应函数，还有两种必须知道的量我们还没讨论，那就是等压或等容偏摩尔熵（式(20)和(23)）。具体地，它们分别是含在视熵为 $(T, V, \{n_i\})$ 或 $(T, p, \{n_i\})$ 的函数的全微分中的：

$$\begin{aligned} dS &= \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V, \{n_i\}} dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, \{n_i\}} dV + \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} dn_i \\ &= \frac{C_V}{T} dT + \beta_V^{-1} dV + \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} dn_i \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} dS &= \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} dp + \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} dn_i \\ &= \frac{C_p}{T} dT - \alpha_p V dp + \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} dn_i \end{aligned} \quad (26)$$

其中用到了式(11)和(12)。这些偏摩尔熵的实验测量，跟熵本身一样，最终是落实到相应的偏摩尔热容

$$C_{p,i} \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial C_p}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (27)$$

$$C_{V,i} \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial C_V}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} \quad (28)$$

和偏摩尔 pVT 等温响应函数

$$\alpha_{p,i} \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial \alpha_p}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} \quad (29)$$

$$\kappa_{T,i} \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial \kappa_T}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} \quad (30)$$

的测量上。

Tobolsky 方法

有了这些关系,就总是能从已知体系的状态方程出发(无论是来自实验测量或者理论模型),把式(2)至(5)表示成仅含可测量的形式,再由式(1)得到体系的任何平衡态热力学行为,实现“想算什么就算什么”的自由。这就是 Tobolsky 方法。

例如,我们随便要求算一个古怪的偏导数: $\frac{\partial H}{\partial A}|_S$ 。从这个偏导数形式上看,它来自 (A, S) 所独立而完整确定的形式 $H = H(A, S)$, 是单组分体系。故令 $X \equiv \frac{\partial H}{\partial F}|_S$ 、 $Y \equiv \frac{\partial H}{\partial S}|_A$, 则 H 的全微分可表示成

$$dH = XdA + YdS$$

但是 H 自己有作为特性函数的微分式(3)(单组分体系 $dn_i = 0$), 故可联系而得到以下式子:

$$XdA + YdS = TdS + Vdp$$

然后,我们需要确定,我们的实验是在什么特性参数条件下做的。例如,我们的实验是恒温恒压下做的,那么我们就需要把上列的微分式中的 dA 、 dS 换成 dT 和 dp 。这需要恰当选用相应的式子。比如,如果我们用式(4)把 dA 换掉,就会新增我们所不需要的一个 dV 项。这时只需再通过状态方程按 $V = V(T, p)$, 可以把 $dV = \alpha_p V dT - \kappa_T V dp$ 再代进去,就得到只含 dT 和 dp 的项了。类似地 dS 用式(26)代入,最终可得到:

$$\left(-SX - pX\alpha_p V + \frac{YC_p}{T} - C_p \right) dT + (pX\kappa_T V - Y\alpha_p V + T\alpha_p V - V) dp = 0$$

由于上式是热力学关系推出来的,总成立,故有

$$\begin{aligned} -SX - pX\alpha_p V + \frac{YC_p}{T} - C_p &= 0 \\ pX\kappa_T V - Y\alpha_p V + T\alpha_p V - V &= 0 \end{aligned}$$

解得

$$\begin{aligned} X &= \frac{C_p}{C_p p \kappa_T - T \alpha_p (S + pV \alpha_p)} \\ Y &= T \left(1 - \frac{S + pV \alpha_p}{T \alpha_p (S + pV \alpha_p) - C_p p \kappa_T} \right) \end{aligned}$$

其中 X 是我们想要的。我们发现,这些表达式中除了含有之前说到的各种可测量响应函数之外,还含有熵值 S 。选定一个参考态,由式(26)和式(1),仍然能把 $S = S(T, p)$ 的表达式以仅含可测量的形式表达出来,结果无非是使 X 或 Y 的表达式依赖参考态的选择而已。

0.2.5 体系的完整热力学性质

给定一个封闭系统,至少要测量哪些物理量,就能完整地确定它的热力学性质,以预测它在各种状态间过程的行为?

我们首先考虑单组分体系。观察热力学第一定律的微分形式(2)(封闭体系 $dn = 0$)可见, 想要完整确定体系内能函数形式, 若视温度 T 和压强 p 属于可实验控制的参数, 则还需要知道 dS 和 dV 两个函数微分。其中函数 $V = V(T, p)$ 就是这个体系的 pVT 状态方程, 而由熵的定义和热容的定义, 想要知道熵函数至少要知道某种可逆过程热容关于体系状态的函数(例如 $C_p = C_p(T, p)$)。若已经知道了内能 U 、熵 S 的全微分, 以及状态方程 $V(T, p)$, 那么通过 Tobolsky 方法, 其他热力学势函数的全微分, 以及任意热力学函数偏导数也就都知道了。归结起来我们可以说, 内能和熵是一个体系最基本的两个热力学函数。而从可测量的角度, 确定一个体系完整热力学性质, 至少需要知道其 pVT 状态方程, 以及某一种可逆过程热容关于体系状态的函数。

对于多组分体系, 式(2)暗示我们还需要在单组份的基础上知道每一组份的化学势 μ_i 。这不是直接可测的量。但是到 §?? 节我们将会知道, 偏摩尔热力学函数之间也有一般关系(见式(??)及其讨论)。因此, 正如单组份体系的情况中, 我们需要知道一种可逆过程热容和 pVT 状态方程那样, 为了多组份体系的 μ_i , 我们相应需要知道各组份的偏摩尔可逆过程热容和偏摩尔 pVT 关系, 后者即偏摩尔体积的函数 $V_i(T, p, \{n_j\})$ 的形式。实际上, 由 §?? 介绍的偏摩尔量的加和性质及实验测量原理, 我们只需要测量混合物体系的相应摩尔性质随各组份的变化关系, 就能得到相应的偏摩尔性质。归结起来就可以说, 对于多组分体系, 至少需要知道其 $pVTn_i$ 状态方程 ($V(T, p, \{n_i\})$ 函数的完整表达式) 和某一可逆过程热容关于体系状态的函数 (关于 $(T, p, \{n_i\})$ 的完整依赖关系), 才足以确定一个混合物的完整热力学性质。仅知道一个混合物体系在某组成下的 pVT 状态方程和可逆热容是信息不足的。