第 47 讲 热力学关系

在讨论热力学过程时，不同的热力学过程有不同的特点。用什么样的物理量来进行讨论会带来不同的便利之处。通过热力学物理量的转换关系，可以为这样的讨论提供依据。

由热力学第一定律

$$dE = \delta Q - pdV$$

同时对于可逆过程，存在关系

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad or \quad \delta Q = TdS$$

因此可以得到关系

$$dE = TdS - pdV$$

这个式子说明体系内能的变化除了与对外做功，还与体系熵的变化有关。熵增会导致体系内能的增加。

从基本的理想气体方程

$$pV = nRT$$

来看，除了物质的量之外，体系只有两个独立变量，如(P,V)、(P,T)或(T,V)，。取哪俩个量作为独立变量可以根据所研究问题的特点来选取。对于非理想气体而言，方程的形式需做修正，但体系的自由度或者说独立变量数并没有改变。

对于上面的内能与熵变和体积变化的关系来说，就可以取熵和体积作为独立变量，从而就得到了温度与内能和熵之间的关系

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad \text{or} \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$$

其中$(\ \ )_V$表示在保持体积不变的情况下进行的运算。从数学上说就是内能作为熵和体积这两个独立变量的函数

$$E = E(S, V)$$

而温度为内能对熵的偏微分。特意做标志$(\ \ )_V$是为了明确说出此时所选的独立变量，以免和其他的变量选取情况混淆。从物理角度说温度就是在等容过程中内能随熵的变化率。这也可以作为温度的一种定义。类似地可以得到体系的压强为

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

于是得知压强为等熵过程中内能随体积的变化率的负值。

对于偏导数，由数学可知一个双变量的函数对两个独立变量的偏导数是可以交换求导次序的，即

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad for\ \ f = f(x, y)$$

对于$E\ =\ TdS - pdV$来说就是

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$$

更明确地标志出变化关系为

$$\left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V\right)_S$$

于是就得到关系

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

这被称为麦克斯韦关系。在很多情况下这个关系可以用来简化计算。

如果选择温度和体积作为独立变量，

$$E = E(T, V)$$

则

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

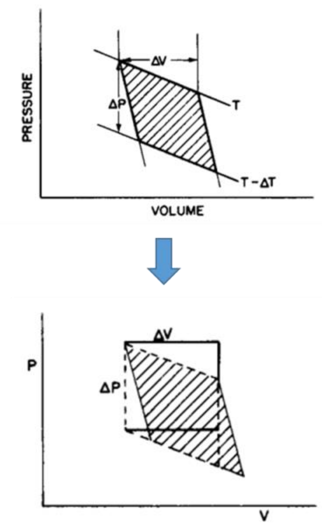
在等容过程中，体系内能的增加为所吸的热

$$\mathrm{d}E = \delta Q = C_V dT$$

因此

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V$$

为了看清楚$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$的物理意义，考虑一个无穷小的卡诺循环。如图所示，忽略高阶无穷小的差别，在这个循环中系统做功（即循环所包围的面积）近似为



$$\Delta W = \Delta p \Delta V$$

卡诺循环做功又可以根据之前对其效率讨论中得到的结果表示为

$$\Delta W = \delta Q \frac{\Delta T}{T}$$

因此在此过程中系统吸热为

$$\delta Q = T\frac{\Delta p \Delta V}{\Delta T} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

而这个吸热是在等温过程中进行，因此在等温过程中体系内能的变化为

$$dE = \delta Q - pdV = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV - pdV$$

即

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

如果考虑一个等容过程，则

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0$$

解这个方程就得到了等容过程中体系所满足的方程

$$p = constant \cdot T$$

这实际上就是用理想气体的压强来定义温度的式子。

由于

$$d(pV) = pdV + Vdp$$

而

$$dE = \delta Q - pdV$$

将这两个式子加起来得到

$$d(E + pV) = \delta Q + Vdp$$

这样就得到了一个新的状态函数，称之为焓H

$$H \equiv E + pV$$

体系的等压热容为

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{dE + pdV}{dT}\right)_p$$

对于等压过程

$$pdV = d(pv)$$

因此就得到体系的热容为

$$C_p = \left(\frac{d(E + pV)}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

也就是说在等压过程中体系所吸收的热量为体系的焓变。当体系的独立变量取温度和压强时

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dp$$

上式又可以表示为

$$dH = c_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dp$$

　　对比内能和焓，可以发现它们之间存在着对称性

$$dE = \delta Q - pdV$$

$$dH = \delta Q + Vdp$$

对于内能的方程，如果做变换

$$E \to H$$

$$p \to -V$$

$$V \to p$$

就会得到焓的方程。对

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

做同样的变换得到

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

类似地，如果考虑等压过程，则

$$-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = 0$$

解之得对于等压过程，满足

$$V = constant \cdot T$$