

第2章 热力学基本规律

学习目标与要求

1. 熟悉几个基本热力学定律的物理含义和不同表述。
2. 掌握基本的热力学等式和热力学函数的计算方法。
3. 确立全部热力学函数和过程参数均可在已知任一热力学势的前提下通过热力学等式计算出来的观念。
4. 掌握热力学平衡条件和平衡的稳定条件。

热力学是十九世纪就已经基本完成的关于宏观系统的宏观规律的科学，它的逻辑体系是建立在4个基本热力学定律的基础之上的，其中，第零定律已经在上一章中介绍平衡态的概念时予以描述，因此本章将以其余三个热力学基本定律为主线介绍平衡态热力学的基本知识。

§ 2.1 热力学第一定律

首先看热力学第一定律。在§1.3节中曾经提到，一个宏观系统与外界之间的相互作用有3个通道，即传热、做功和交换物质。如果在系统所经历的宏观过程中，上述任何一个通道处于开启状态，系统的内能都会发生变化。热力学第一定律就是描述系统在宏观过程中能量发生传递和转化的定律，其文字表述是：

热力学第一定律

系统在宏观过程中内能的增量 dE 等于外界向系统传入的热量 dQ 、外界对系统所做的总功 dW 以及外界向系统输入物质所携带的能量 $d\Pi$ 之和，即

$$dE = dQ + dW + d\Pi. \quad (2.1)$$

为了简单起见, 我们暂时关闭物质交换通道, 即取 $d\Pi = 0$, 相应的系统为封闭系。这时, 热力学第一定律的数学表述变为

$$dE = dQ + dW. \quad (2.2)$$

不将传热量和做功量写为 dQ 和 dW 而是写为 dQ 和 dW 的原因是 Q 和 W 都不能单纯地由过程的首、末态完全决定, 而是和系统经历的实际过程的细节有关。这样的宏观量称为过程量。与状态参量不同, 过程量在宏观态空间中不对应于某个具体的点, 而是依赖于整条过程曲线。

历史上, 封闭系的热力学第一定律(2.2)是一个完全基于实验事实的经验定律。在热力学发展的早期阶段, 传热、做功与内能都是彼此独立的概念。直到1842年, 德国物理学家冯·梅耶确认了机械能与热量之间具有等价关系, 1843年焦耳^①进一步将这一等价关系明确化, 提出了“热功当量”这个概念, 即

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}.$$

1847年, 德国物理学家亥姆霍兹^②正式建立了热力学第一定律的数学形式(2.2)。由于内能、传热以及机械功在物理本质上是等效或者可以相互转化的, 在现代的文献中, 更多地主张使用能量的国际单位焦耳(J)来计量以上几个物理概念。

虽然热力学第一定律起源于实验事实, 但是它却有一个很直观的统计物理解释。假定系统的微观态适用于经典描述, 那么, 系统的内能可以写为微观态能量的统计平均值, 即

$$E = \int E(q, p) \rho_N(q, p) d\Gamma. \quad (2.3)$$

因此^③,

$$\begin{aligned} \delta E &= \int \delta E(q, p) \rho_N(q, p) d\Gamma + \int E(q, p) \delta \rho_N(q, p) d\Gamma \\ &= \int [\delta E(q, p)] \rho_N(q, p) d\Gamma + \int [E(q, p) \delta \log \rho_N(q, p)] \rho_N(q, p) d\Gamma. \end{aligned} \quad (2.4)$$

在上式右边第1项中, $\delta E(q, p)$ 是系统微观态能量的变化。能够引起封闭系微观态能量变化的唯一因素是做功, 因此, 这一项对应着外界对系统所做的功 dW 。上式右边第2项与系统微观态分布函数的变化有关。导致微观态分布函数发生变化的原因是外界向系统传

^①焦耳 (James Prescott Joule, 1818–1889), 英国物理学家。焦耳 (J) 作为能量单位, 其大小等于 $1\text{J} = 1\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2 = 1\text{N} \cdot \text{m}$ 。

^②亥姆霍兹 (Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, 1821年8月31日–1894年9月8日), 德国物理学家, 同时也是一名医生。

^③为了不与积分体积元混淆, 这里临时将 $dE(q, p)$ 改写为 $\delta E(q, p)$ 。

热，因此这一项对应着传热 dQ 。上述统计解释同样适用于用量子力学描述微观态的系统：只需将(2.3)更换为 $E = \sum_{N,n} \rho_{N,n} E_n$ 然后重复(2.4)中的过程即可。

在最简单的情况下，外界对系统做功的原因只是机械作用，这时做功量可以有一个简明的表达方法。以 3 维空间中的线型气缸—活塞系统为例。如图 2.1，设气缸内气体的压强为 P ，活塞的底面积为 A 。当外力将活塞向内压缩距离为 dl 时，缸内气体的体积的改变量为 $dV = -Adl$ 。另一方面，在外力向内推进活塞的过程中，外界所施加的力是作用在活塞上的气体压力的反作用力，因此， $F = -PA$ ，做功量为 $dW = F \cdot (-dl) = PAdl = -PdV$ 。

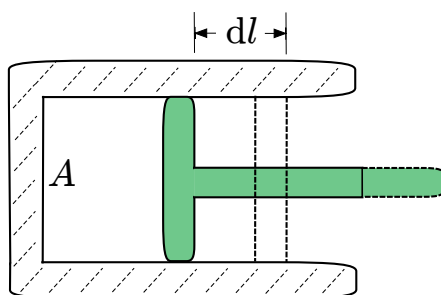


图 2.1: 气缸-活塞系统

对于更一般的情况（如图 2.2），可以将气体的膨胀或压缩过程形象地划分成很多个无穷小的气缸—活塞系统，然后逐个计算每个小气缸—活塞系统贡献的机械功，最后对这些小气缸—活塞系统进行求和。经过这一番操作后，外力所做的总功依然可以表达为

$$dW = -PdV.$$

在以上分析中只考虑了 3 维气体的情况。如果系统不是存在于 3 维，而是存在于更为一般的 D 维，依然可以将外力所做的机械功写为 $dW = -PdV$ ，只不过这时的 V 变成了系统所占据的 D 维体积，而 P 则是 D 维气体的广义压强。例如，当 $D = 2$ 时，相应的 2 维体积就是系统的面积，而对应的广义压强则与系统的表面张力相差一个负号。当 $D = 1$ 时，相应的“体积”就是系统的长度，而对应的广义压强就是系统内部的弹性力。

在第一定律表达式(2.2)中，另一个对象是外界向系统内传递的热量 dQ 。对于系统所经历的一般过程，并没有一个简单的方法来直接确定 dQ 的大小。因此，可以将(2.2)作为在一般情况下计算外界向系统传热的一个间接公式，即

$$dQ = dE - dW = dE + PdV. \quad (2.5)$$

定义系统的定容热容

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V,$$

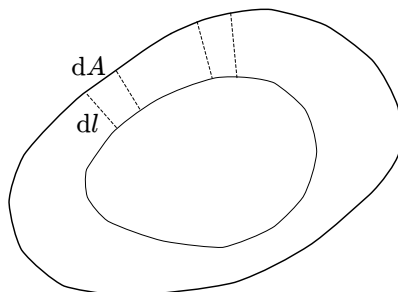


图 2.2: 一般情况下外力压缩气体的示意图

从(2.5)立刻可知,

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

另一方面, 定义系统的定压热容为

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P,$$

则(2.5)给出

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.6)$$

我们看到, 为了确定系统的定容热容, 只需了解系统的能态方程 $E = E(T, V)$, 而为了确定系统的定压热容, 则需要同时了解系统的能态方程和热物态方程 $V = V(T, P)$ 。

假定系统经历一个循环过程。由于内能是状态函数, 在循环过程中内能不发生变化。因此, 从(2.5)可以得出

$$\oint dQ = \oint PdV = - \oint dW.$$

这就是说, 在保持系统内能不变的前提下, 要想让系统对外做功, 则必须从外界吸取等量的热量。从数值上看, 系统经历一个循环过程对外所做的机械功等于 $P - V$ 平面上对应于该循环过程的封闭曲线所包围的面积【参见图2.3】。

如果系统不从外界吸热, 则上式给出

$$- \oint dW = 0.$$

用文字叙述, 上式的含义就是: 不损失热能而对外做功的第一类永动机无法实现。这一说法可以被看作热力学第一定律的另一个表述。

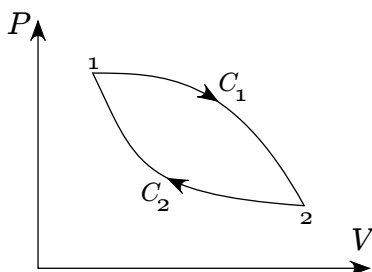


图 2.3: 一个任意的循环过程

§ 2.2 热力学第二定律

与热力学第一定律类似，热力学第二定律也是在对宏观系统进行实验观测的基础上总结出来的实验定律。第二定律涉及的主要概念是宏观过程的不可逆性，它有多种等价的表述，其中最为经典的表述当属克劳修斯^①（1850年）和开尔文（1852年）提出的两个表述。

热力学第二定律的克劳修斯表述

不可能从低温热库取热将其传给高温热库而不引起其他变化。

热力学第二定律的开尔文表述

不可能通过循环过程从单一热库取热将其全部变为对外做功而不引起其他变化。

为了证明上述两种表述的等价性，引入热机的概念：热机就是将热量（或者内能）转化为机械功的机器。热机的工作原理是：吸热器从高温热库取热，换能器将其中一部分热量转换为机械功，最后将另一部分热量排放到低温热库。

下面用热机概念来证明热力学第二定律的上述两种表述是等价的。证明的基本逻辑是反证法。

(1) 违反克劳修斯表述必违反开尔文表述

若克劳修斯表述不成立，就可以制作一个能从低温热库 T_2 取热传送到高温热库 T_1 而对内、外界都不发生其它影响的热机 A 。这样，由 A 和另一热机 B 联合动作，就形成了一个从单一热库取热做功而不产生其它影响的热机（见图2.4）。所以，违反克劳修斯表述必

^①克劳修斯（Rudolf Julius Emanuel Clausius，1822-01-02—1888-08-24），德国物理学家和数学家，热力学的最主要的创立者之一。

违反开尔文表述。

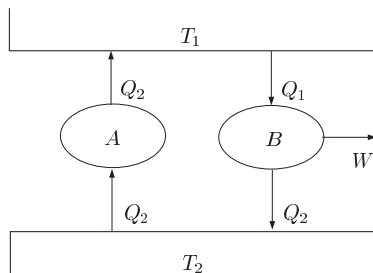


图 2.4: 违反克劳修斯表述必违反开尔文表述

(2) 违反开尔文表述必违反克劳修斯表述

若开尔文表述不成立，则可以制作一个从单一热库取热将其完全变成有用的功而不产生其它影响的热机（第二类永动机） A ，它和另一热机 B 联合动作，结果是从低温热库取热传送到高温热库而未产生其它影响（见图2.5）。所以，违反开尔文表述也一定会违反克劳修斯表述。

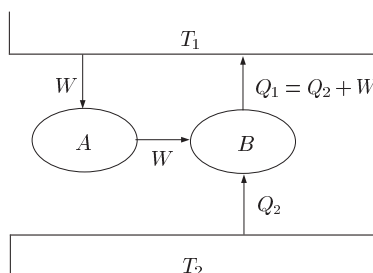


图 2.5: 违反开尔文表述必违反克劳修斯表述

由此可见，上述两种表述实际上是等价的。

热机的效率是评价热机好坏的一个重要指标，其定义是热机从热库吸收的热量中转化为机械功的百分比，即

$$\eta = \frac{W}{Q_1}. \quad (2.7)$$

热力学第二定律的开尔文表述指出，不可能制造出效率为 1 的热机。事实上，给定热机的两个工作温度 T_1, T_2 ，能够被制造出来的热机的效率有一个最大值。这一点是由卡诺^①定理决定的。

^①卡诺（Nicolas Leonard Sadi Carnot, 1796-06-01—1832-08-24），法国物理学家和军械工程师。

卡诺定理

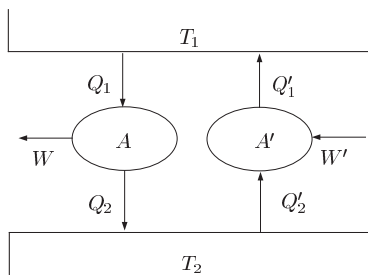
工作于两个恒温热库间的一切热机中可逆机的效率最大。

卡诺定理的推论

工作于两个恒温热库间的一切可逆热机效率相同。

证明 设有两个恒温热库 T_1 、 T_2 ，且 $T_1 > T_2$ 。在两个热库间有两个热机 A 和 A' 。假定热机 A' 可逆并令 A' 逆向工作。显然，

$$W = Q_1 - Q_2, \quad W' = Q'_1 - Q'_2,$$



若 $Q_1 = Q'_1$ ，则

$$W - W' = Q'_2 - Q_2.$$

假定第二定律的开尔文表述不成立，则可以从单一热库取热将其完全变成有用功而不产生其它影响。在此条件下，可以使得

$$W - W' = Q'_2 - Q_2 > 0,$$

进而

$$\eta_A = \frac{W}{Q_1} > \frac{W'}{Q'_1} = \eta'_{A'}.$$

由于上述结论是在违反第二定律的情况下得出的，所以，实际上正确的结果应该是相反的：

$$\eta_A \leq \eta'_{A'},$$

故卡诺定理得证。如果热机 A 也是一个可逆热机，那么，将 A 、 A' 同时逆转，重复上述过程可证

$$\eta_A \geq \eta'_{A'}.$$

因此只能有

$$\eta_A = \eta'_A.$$

这样就证明了卡诺定理的推论。

工作在两个恒温热库之间并且效率最大的可逆热机称为卡诺热机。根据卡诺定理及其推论，卡诺热机的效率只与两个恒温热库的温度有关，而与热机的工作物质无关。图2.6画出了卡诺热机的工作过程。整个循环由等温膨胀（1 → 2）、绝热膨胀（2 → 3）、等温压缩（3 → 4）和绝热压缩（4 → 1）4个阶段构成，每个阶段都要求是准静态的，这样才能保证整个循环是可逆过程。

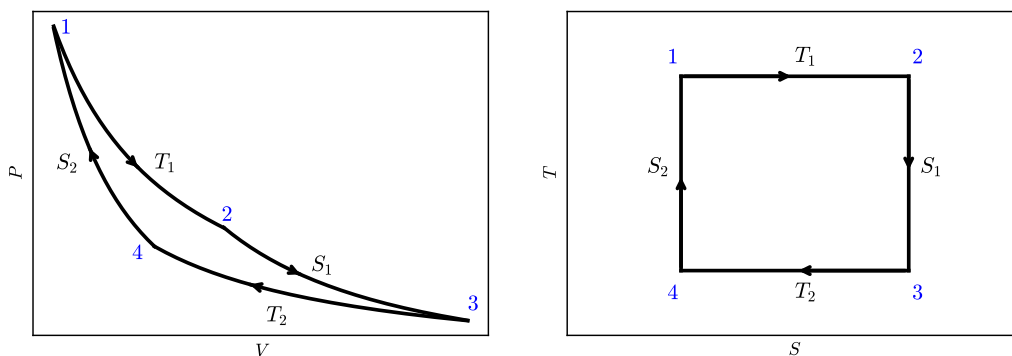


图 2.6: 卡诺热机的循环过程。左: PV 面上的过程曲线; 右: TS 面上的过程曲线

由于卡诺循环是准静态可逆过程，热力学第一定律适用，因此，在循环过程中的任一阶段，都有

$$dE = dQ - PdV. \quad (2.8)$$

另一方面，由于熵是状态函数，且对于封闭系，粒子数 N 保持为常数，因此有 $S = S(E, V)$ 。对 S 求全微分，得

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV.$$

从(1.68)已经知道 $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}$ ，而式(1.69)则给出 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{P}{T}$ 。因此，上式可以重写为

$$dE = TdS - PdV. \quad (2.9)$$

这个方程是综合了热力学第一定律和第二定律的结果写成的，在文献中有时被叫做热力学基本微分关系。将上式与(2.8)比较，可以发现：在可逆过程中，

$$dQ = TdS. \quad (2.10)$$

方程(2.10)是一个非常重要的结果。利用这个结果容易得出：在一个完整的卡诺循环中，系统从高温热库吸收的热量为

$$Q_1 = Q_{1 \rightarrow 2} = T_1(S_1 - S_2),$$

而系统向低温热库放出的热量为

$$Q_2 = Q_{3 \rightarrow 4} = T_2(S_1 - S_2).$$

因此，卡诺热机的效率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

此外，对一个完整的可逆循环，我们有

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

给定系统的两个相邻的宏观态，如果通过一个可逆的元过程^①将它们连接起来，则在过程中系统发生的熵变为

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (2.11)$$

如果通过不可逆元过程将它们连接起来，则过程中发生的熵变比上式给出的结果要更多，其中额外增加的部分与过程的不可逆性相关：

$$dS > \frac{dQ}{T}. \quad (2.12)$$

结合以上两式，可以得到以下结果：

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (2.13)$$

不等式(2.13)称为克劳修斯不等式，其物理含义是：封闭系统经历任何元过程后所发生的熵变不小于系统在该过程中从外界吸收的热量与系统温度的比值。

^①即宏观量只发生微小改变的过程。

如果系统经历的元过程是绝热的, 则(2.13)式给出

$$dS \geq 0,$$

即封闭系经历任何绝热的元过程后熵不会减小。这个结论是针对封闭系重新表述的熵增加原理。

例 2.1 【克劳修斯不等式的证明】

克劳修斯不等式可以这样来证明。考虑一个任意的元热机(即执行一个无限小过程对外做功的热机), 它在一个工作周期内从温度为 T_1 的高温热库吸热 dQ_1 , 向温度为 T_2 的低温热库放热 dQ_2 。根据卡诺定理, 若这个元热机可逆, 则其效率与卡诺热机一致, 若该元热机不可逆, 则其效率一定低于卡诺热机的效率。因此有

$$1 - \frac{dQ_2}{dQ_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.14)$$

如果我们坚持符号 dQ 仅用于表示吸热量, 那么上式中的 dQ_2 需要反号, 因此上式可以整理为

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \leq 0.$$

宏观系统所经历的任何过程都可以被划分为无数多的元过程, 因此, 在一个有限的循环过程中, 将会有

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

如果一个循环过程由两个阶段构成, 其中 $1 \rightarrow 2$ 段不可逆的, 这段过程记作 C_1 , $2 \rightarrow 1$ 段是可逆的, 这段过程记作 C_2 , 那么, 上式可以改写为

$$\int_{C_1} \frac{dQ}{T} + \int_{C_2} \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

或者写为

$$\int_{-C_2} \frac{dQ}{T} \geq \int_{C_1} \frac{dQ}{T}.$$

注意过程 $-C_2$ 与 C_1 都是从态 1 到态 2 的过程, 由于 $-C_2$ 是可逆过程, 利用式(2.10)可以直接写出

$$S_2 - S_1 \geq \int_{C_1} \frac{dQ}{T}.$$

如果 $-C_2$ 和 C_1 都是元过程, 那么上式就是 $dS \geq \frac{dQ}{T}$, 此即克劳修斯不等式。

§ 2.3 热力学势与封闭系的热力学关系

热力学第一定律和第二定律对于描述宏观过程的演化方向、揭示不同的宏观态函数之间隐藏的定量关系具有十分重要的作用。在本节中将利用上述两个热力学基本定律来研究封闭系热力学中的一些基本的定量关系，同时给出对于描述封闭系热力学至关重要的几个热力学势。

2.3.1 热力学势

首先回顾(2.5)式，即

$$dQ = dE + PdV.$$

利用克劳修斯不等式，可以将上式改写为

$$dE \leq TdS - PdV,$$

因此可以说，系统的等熵定容过程向着内能减小的方向进行，达成平衡时，内能取得最小值。

假定一封闭系经历了从宏观态 1 到另一个宏观态 2 的等压过程。在这个等压过程中对式(2.5)积分，有

$$Q = \int_{1 \rightarrow 2} dQ = \int_{1 \rightarrow 2} dE + P \int_{1 \rightarrow 2} dV = E_2 - E_1 + P(V_2 - V_1).$$

上式可以整理成

$$Q = H_2 - H_1, \quad (2.15)$$

其中

$$H \equiv E + PV$$

与内能类似，也是一个具有能量量纲的宏观状态函数，称为焓。式(2.15)表明，在等压过程中系统从外界吸收的热量等于系统焓的增加量。与此相对照，在等压绝热过程中，系统的焓保持不变。利用克劳修斯不等式可以发现，

$$dH = dQ + VdP \leq TdS + VdP.$$

因此，系统的等熵定压过程向着焓减小的方向进行，达成平衡时，焓取得最小值。

我们再来看方程(2.11)。如果宏观过程 $1 \rightarrow 2$ 是一个等温可逆过程，那么，对(2.11)在过程中积分，有

$$S_2 - S_1 = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{1}{T}(E_2 - E_1 - W),$$

式中最后一步利用了热力学第一定律。上式可以整理为

$$F_2 - F_1 = W, \quad (2.16)$$

其中

$$F \equiv E - TS$$

显然也是一个态函数，称为亥姆霍兹自由能，简称自由能。式(2.16)表明，在等温可逆过程中系统自由能的增加等于外界对系统所做的功。如果过程 $1 \rightarrow 2$ 是等温但未必可逆的过程，则可以在过程中对不等式(2.13)进行积分，结果得到

$$F_2 - F_1 \leq W,$$

即在等温过程中系统自由能的增量不大于外界对系统所做的功，或者说成：在等温过程中系统对外做功的最大值是它的自由能的减少量。这个结论也称为最大功原理。如果系统除等温外，体积也保持恒定，那么就有

$$F_2 - F_1 \leq 0,$$

即等温定容过程向自由能减少的方向进行，直至自由能最小时系统取得最终的平衡。

将系统在等温过程中对外做功分为机械功和非机械功两部分，那么就有

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &\geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{1 \rightarrow 2} (dE - dW) \\ &= \frac{1}{T} \left(E_2 - E_1 + \int_{1 \rightarrow 2} PdV - \int_{1 \rightarrow 2} d\tilde{W} \right), \end{aligned}$$

其中 \tilde{W} 为非机械功。如果系统经历的是一个等温定压过程，则有

$$G_2 - G_1 \leq \tilde{W},$$

其中，状态函数

$$G \equiv E - TS + PV \quad (2.17)$$

称为吉布斯自由能，也称吉布斯函数。平均到单个粒子的吉布斯函数又称为化学势。若 $\tilde{W} = 0$ ，有

$$G_2 - G_1 \leq 0,$$

即在等温恒压过程中若没有非机械因素对系统做功，则过程向吉布斯函数减少的方向进行，直至吉布斯最小时系统取得最终平衡。

有时还把吉布斯函数叫做自由焓，这是因为

$$G = H - TS.$$

这个关系与内能和自由能之间的关系很相似。

以上给出的几个新的宏观态函数 H, F, G 与内能 E 一样，都具有能量量纲。所有这些具有能量量纲的宏观态函数统称为热力学势。从本节的讨论可以得知，内能适合描写宏观系统的总能量，焓适合描写系统蕴含的热能，自由能适合描写系统蕴含的机械能，而吉布斯函数则适合描写系统蕴含的（广义的）化学能^①。

2.3.2 封闭系的热力学关系

现在让我们回到热力学基本微分关系(2.9)式：

$$dE = TdS - PdV. \quad (2.9)$$

由于内能 E 是状态函数，而 S 和 V 可以被选取为独立的状态参数，因此，(2.9)可以被看作是一个全微分表达式。换句话说，我们有

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad -P = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S.$$

利用多元函数的二阶混合偏导数无求导顺序这一特性，可以得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \quad (2.18)$$

利用焓的定义，可以将(2.9)重写为

$$dH = TdS + VdP. \quad (2.19)$$

若 dH 为一全微分，则有

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S.$$

在此基础上容易得出

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P. \quad (2.20)$$

^①之所以在这里加上前缀“广义的”，原因在于当使用热力学来描述宏观系统中可能发生的电离、聚变/裂变等物理过程时，对应的结合能也被归类到吉布斯函数中。因此，吉布斯函数所表达的能量不限于通常所说的化学能，而是包括各种可能的结合能。

同理还可以将(2.9)写为

$$dF = -SdT - PdV, \quad (2.21)$$

或者

$$dG = VdP - SdT. \quad (2.22)$$

若它们都是全微分，则有

$$\begin{aligned} -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, & -P &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \\ V &= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, & -S &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P. \end{aligned}$$

利用这些等式不难得出

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (2.23)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (2.24)$$

方程(2.18)、(2.20)、(2.23)和(2.24)统称为麦克斯韦关系，它们是热力学中最基本的定量关系式。

利用前面给出的各种关系式，可以验证如下的马修^①定理：

马修定理

选定合适的状态参数，只需一个热力学势就可以完全决定封闭系的平衡态热力学性质。

下面以温度和体积作为独立状态参量，并给定自由能 $F(T, V)$ 来说明马修定理确实是成立的。由于

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (2.25)$$

^①马修 (François Jacques Dominique Massieu, 1832-08-04 — 1896-02-05)，法国热物理学家、热力学工程师。马修定理的原始内容是“只要一个特性函数就可以决定宏观系统的全部平衡态性质”，其中的特性函数又称马修函数，它们都是与熵同量纲的状态函数，例如焓与温度的比值、自由能与温度的比值以及吉布斯函数与温度的比值等。现代的热力学中更趋向于用具有能量量纲的热力学势取代马修函数来描写系统的平衡态性质。

$$-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (2.26)$$

我们有

$$E = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_V, \quad (2.27)$$

$$G = F + PV = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (2.28)$$

$$H = E + PV = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (2.29)$$

注意, (2.26)式就是系统的热物态方程 $P = P(T, V)$, 而(2.27)则是系统的能态方程 $E = E(T, V)$ 。对于一个封闭的热力学系统, 知道了热物态方程和能态方程, 就可以确定其全部的平衡态热力学性质。

2.3.3 宏观态空间的结构

综合前文中的结论, 现在我们可以将一个宏观系统的宏观态空间的结果作以下总结:

(1) 宏观系统的宏观位形空间由若干个彼此独立的宏观状态参量 (称为广延参量) E^α ($\alpha = 1, 2, \dots, r$) 张成, 其中 r 是系统的热力学自由度数。

(2) 在给定一组广延参量 $\{E^\alpha\}$ 的前提下, 存在唯一的热力学势 $\Phi(E^\alpha)$, 它满足

$$d\Phi = \sum_{\alpha=1}^r I_\alpha dE^\alpha, \quad (2.30)$$

其中

$$I_\alpha = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial E^\alpha} \right)_{\beta \neq \alpha} \quad (2.31)$$

称作强度参量, 它们并不独立于广延参量。方程(2.30)称为基本热力学等式, 而 (2.31)称为物态方程。

(3) 热力学相空间由热力学势 Φ 、广延参量 $\{E^\alpha\}$ 以及强度参量 $\{I_\alpha\}$ 共同张成。这是一个 $2r + 1$ 维空间。确定系统的一个宏观态并不需要同时给定热力学相空间中的所有变量的数值, 而只需要确定广延参量的一组数值并同时给定热力学势的函数形式。

讨论和评述

注意：在本小节中我们采用的是从吉布斯、喀拉氏起就被用来描述宏观态空间几何特征的术语体系^a，其中对广延参量、强度参量的叫法与通常教材中的称呼有所不同。为了不造成混乱，本书将所有正比于系统中粒子数的宏观状态参量称作“可加参量”而不用“广延参量”来指代这些参量。

^a参见 J. Gibbs, The collected works, Vol. 1, Thermodynamics, Yale University Press, 1948; C. Carathéodory, Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik, Gesammelte Mathematische Werke, Band 2, Munich, 1995; R. Hermann, Geometry, physics and systems, Marcel Dekker, New York, 1973 以及 R. Mrugala, Geometrical formulation of equilibrium phenomenological thermodynamics, Rep. Math. Phys. 14, 419 (1978).

举例来说，对于最简单的封闭气体系统，广延参量可以选为 $\{T, V\}$ ，对应的热力学势为自由能 F ，这时(2.30)就成为 $dF = -SdT - PdV$ ，而(2.31)就成为(8.43)和(2.26)。

必须说明的是：在热力学相空间中广延参量和强度参量的划分不是绝对的，通过所谓的勒让德变换可以变更一个宏观态参量的广延/强度属性。具体地说，可以通过下面的变换来重选热力学势：

$$\Phi = \tilde{\Phi} - \sum_{\alpha \in \mathcal{J}'} \tilde{I}_\alpha \tilde{E}^\alpha, \quad E^\alpha = -\tilde{I}_\alpha, \quad I_\alpha = \tilde{E}^\alpha$$

其中 $\alpha \in \mathcal{J}'$ ， \mathcal{J}' 是 $\mathcal{J} = \{1, 2, \dots, r\}$ 的一个任意子集。经上述变换后，(2.30)和(2.31)均保持形式不变，即

$$d\tilde{\Phi} = \sum_{\alpha=1}^r \tilde{I}_\alpha d\tilde{E}^\alpha, \quad \tilde{I}_\alpha = \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{E}^\alpha} \right)_{\beta \neq \alpha}$$

如果将 \mathcal{J}' 是空集的情况也计算在内，那么，对于热力学自由度为 r 的宏观系统，允许的勒让德变换共有 $\sum_{\alpha=0}^r C_r^\alpha = 2^r$ 种。这个数字同时也是能够被定义的不同热力学势的个数。例如，对简单的气体系统，热力学自由度数为 2，因此能够独立地定义的热力学势总共只有 $2^2 = 4$ 种，即内能、焓、自由能以及吉布斯函数。

§ 2.4 过程参量

除状态参量和状态函数以外，平衡态热力学中还有一类重要的参量即过程参量。虽然过程参量与系统所处的宏观状态没有一一对应关系，但是它们却往往是更容易通过实验测量的，因此对通过实验检验热力学作出的理论预言具有非常重要的意义。

最为人熟悉的过程参量是热容。在前文中已经定义了定容热容 C_V 和定压热容 C_P 。如果考虑到准静态可逆过程中的基本热力学关系式

$$dE = TdS - PdV, \quad dH = TdS + VdP,$$

容易将 C_V 和 C_P 重写为

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \quad (2.32)$$

因此有,

$$C_P - C_V = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right].$$

另一方面, 由于 $S = S(T, P) = S[T, V(T, P)]$, 故

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

所以有

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

利用麦克斯韦关系式还可以将上式改写为

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \quad (2.33)$$

或者

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = PVT\alpha_P\beta_V. \quad (2.34)$$

从(2.34)还可以进一步得出

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2.$$

注意: 在上式的第二行中利用了附录A中的式(A.30)。将来我们会了解到, 对稳定的宏观系统, 总有 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$, 因此 $C_P > C_V$ 。对于理想气体, 利用热物态方程 $P = Nk_0T/V$ 可以得出

$$C_P - C_V = Nk_0. \quad (2.35)$$

除热容之外，其他常用的过程参量还有以下这些：

(1) 定压膨胀系数 α_P ：

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P ; \quad (2.36)$$

(2) 定容压强系数 β_V ：

$$\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V ; \quad (2.37)$$

(3) 等温压缩系数 κ_T 和绝热压缩系数 κ_S ：

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S. \quad (2.38)$$

压缩系数的倒数又称体积模量，因此有等温体积模量 B_T 和绝热体积模量 B_S ：

$$B_T = (\kappa_T)^{-1} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad B_S = (\kappa_S)^{-1} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S. \quad (2.39)$$

除绝热压缩系数和绝热体积模量外，上述几个过程参量都可以从热物态方程直接计算出来，而热物态方程可以从事先选定的任意一组广延参量和对应的热力学势求出，因此，在计及这些过程参量后马修定理依然是成立的。

上述过程参量之间也并不是彼此独立的。例如，考虑到(A.30)式，可以直接证明，

$$\alpha_P = P\beta_V\kappa_T. \quad (2.40)$$

为了说明绝热压缩系数也不违背马修定理，我们先将内能写为 $E = E[T(P, V), V]$ 。对 E 求全微分，有：

$$\begin{aligned} dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \right] dV \\ &= C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \right] dV. \end{aligned} \quad (2.41)$$

另一方面，如果将内能看作 T 和 P 的函数 $E = E[T, V(T, P)]$ ，则有

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

上式两边各加一项 $P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 并利用(2.6)式, 可得

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

从上式可以解出

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - P.$$

因此, 式(2.41)可以重写为

$$dE = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left[C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - P \right] dV. \quad (2.42)$$

从热力学第一定律可知, 当系统经历绝热过程时, $dE = -PdV$ 。将式(2.42)应用于绝热过程, 可得

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0. \quad (2.43)$$

这个方程称为绝热过程的微分方程, 它还可以重写为

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

最后, 利用式(2.38)可以得出

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V} \equiv \gamma. \quad (2.44)$$

比值 γ 称为绝热指数。从上述讨论可以看出: 绝热压缩系数 κ_S 完全可以从 κ_T 以及 C_V 、 C_P 求出, 而 κ_T 以及 C_V 、 C_P 都可以从热物态方程得到。因此, 只要从事先选定的热力学势出发得到热物态方程, 则一切过程参量都可以被间接地得到。

§ 2.5 热力学平衡的稳定性

从前文中已经熟悉了宏观系统 1 和系统 2 之间达成热力学平衡所需的 3 个平衡条件, 即

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2.$$

接下来要分析热力学平衡在什么条件下才是稳定的。为了回答这个问题, 需要用到§2.3节中得出的一个结论, 即: 在等温恒压过程中若没有非机械因素对系统做功, 则过程向吉布斯函数减少的方向进行, 直至吉布斯最小时系统取得最终平衡。

考虑一个宏观系统与热库接触的情况。设热库的温度、压强分别为 T_0, P_0 。在平衡时有

$$G(T, P) = E(S, V) - T_0 S + P_0 V.$$

这时系统的吉布斯函数取得极值, 即

$$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V - T_0 = 0, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S + P_0 = 0.$$

上式中的两个偏导数分别给出了系统的温度和压强:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P.$$

现在考虑对系统施加微小的扰动, 使得系统的温度和压强稍微偏离其平衡值。如果平衡是稳定的, 对平衡条件的任何微扰都会使吉布斯函数增加, 因此要求

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial S^2}\right)_V > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial V^2}\right)_S > 0. \quad (2.45)$$

因此, 式(2.45)中的第一个不等式可以重写为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad (2.46)$$

也就是 $C_V > 0$ 。第二个不等式可以写为

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > 0,$$

这个结果等价于 $\kappa_S > 0$ 。

实际上, 判定系统的平衡态的稳定性不仅要求吉布斯函数所取得的极值, 而且要求任意热力学势都取得极小值【参见§2.3.1节中的讨论】。这相当于要求每个热力学势对其相应的状态参量的所有二阶导数构成的矩阵本征值都大于零, 因此二阶导数矩阵的行列式也自然大于零。以内能为例, 这相当于要求下面的行列式大于零:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V & \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) \\ \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right) & \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} > 0. \quad (2.47)$$

注意上式中间的行列式其实是从变量 (T, P) 到 (S, V) 做变换时出现的雅可比行列式, 记为

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix}.$$

利用雅可比行列式的性质

$$\frac{\partial(x_1, y_1)}{\partial(x_2, y_2)} \frac{\partial(x_2, y_2)}{\partial(x_3, y_3)} = \frac{\partial(x_1, y_1)}{\partial(x_3, y_3)},$$

我们有

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{T}{C_V}.$$

结合(2.46)和(2.47)可以得到

$$- \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0,$$

也就是 $\kappa_T > 0$ 。将以上得到的平衡稳定条件 $C_V > 0$ 、 $\kappa_S > 0$ 、 $\kappa_T > 0$ 代入(2.44)，可以得到 $C_P > 0$ 以及 $\gamma > 0$ 。注意：以上条件并非都是相互独立的，真正独立的平衡稳定条件只有两个，通常选为 $C_V > 0$ 和 $\kappa_T > 0$ 。

§ 2.6 热力学第三定律

热力学第三定律是平衡态热力学的最后一个基本定律，它是能斯特^①在1906年发现的。与第二定律类似，热力学第三定律也有若干彼此等价的表述。下面给出其中的两个表述并证明它们的等价性。

热力学第三定律

不可能通过有限的步骤将一个系统冷却到绝对零度。

能斯特定理

系统在定温过程中熵的改变量当绝对温度趋于零时等于零，即 $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ 。

让我们设想用一个准静态热力学过程对系统进行降温。将描述系统宏观态的外部参数记作 y ，将有：

$$\begin{aligned} dQ &= TdS, \\ C_y &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y. \end{aligned}$$

^①能斯特 (Walther Hermann Nernst, 1864 - 1941)，德国物理学家及物理化学家，1920年因发现绝对零度不可达到而获诺贝尔化学奖。

在一个定 y 过程中对 $(\frac{\partial S}{\partial T})_y$ 进行积分, 有

$$S(T, y) - S(T_0, y) = \int_{T_0}^T C_y \frac{dT}{T}. \quad (2.48)$$

用来降温的过程最好选为绝热可逆过程, 因为如果不绝热系统在过程中就会因吸热而升高温度, 不利于进一步冷却系统。在所有可能的绝热过程中, 绝热可逆过程降温效果最好, 这是因为 $C_y \geq 0$, 表明 S 作为 T 的函数是单调上升函数, 因此从 $S - T$ 图 (参看图2.7) 中可以看出, 只有等熵的可逆过程降温效果最好。

在绝热可逆过程中系统的熵改变量为零, 因此有

$$S(T_A, y_A) = S(T_B, y_B),$$

即

$$S(T_0, y_A) + \int_{T_0}^{T_A} C_{y_A} \frac{dT}{T} = S(T_0, y_B) + \int_{T_0}^{T_B} C_{y_B} \frac{dT}{T}. \quad (2.49)$$

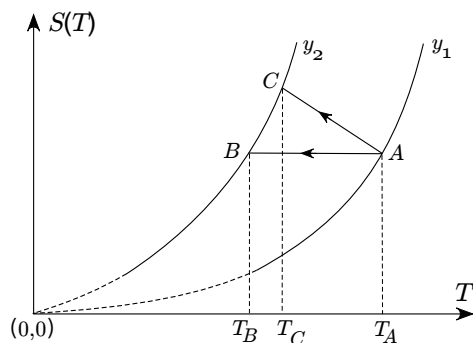


图 2.7: 降温过程的 $S - T$ 曲线

令 $T_A = T_B = 0$, 上式变为

$$S(T_0, y_A) + \int_{T_0}^0 C_{y_A} \frac{dT}{T} = S(T_0, y_B) + \int_{T_0}^0 C_{y_B} \frac{dT}{T}. \quad (2.50)$$

因此有

$$\lim_{T_0 \rightarrow 0} (\Delta S)_{T_0} \equiv \lim_{T_0 \rightarrow 0} [S(T_0, y_A) - S(T_0, y_B)] = 0.$$

此即能斯特定理所述的情况: 系统在等温过程中的熵变随绝对温度趋于零。

下面从这个前提出发, 证明第三定律必为真。

将(2.49)与(2.50)的两边分别相减, 可得

$$\int_0^{T_A} C_{y_A} \frac{dT}{T} = \int_0^{T_B} C_{y_B} \frac{dT}{T}.$$

我们从系统处于某个正绝对温度 T_A 的状态出发开始用绝热可逆过程降温。对任何稳定的热力学系统, 热容量均不能为负值, 从上式可知

$$\int_0^{T_A} C_{y_A} \frac{dT}{T} > 0,$$

因而有

$$\int_0^{T_B} C_{y_B} \frac{dT}{T} > 0.$$

因此 $T_B > 0$, 即用有限的手段无法将系统的温度降为绝对零度。

下面将在第三定律正确的前提下证明能斯特定理。采用反证法。首先, 取 $T_0 = 0$, 将(2.48)改写为

$$S(T, y) - S(0, y) = \int_0^T C_y \frac{dT}{T}. \quad (2.51)$$

假设用绝热可逆过程将系统从态 (T_A, y_A) 冷却到态 (T_B, y_B) 。若能斯特定理不真, 则 $S(0, y)$ 与 y 的取值有关, 不妨设

$$S(0, y_B) > S(0, y_A).$$

由于绝热可逆过程等熵, 故

$$\int_0^{T_A} C_{y_A} \frac{dT}{T} - \int_0^{T_B} C_{y_B} \frac{dT}{T} = S(0, y_B) - S(0, y_A) > 0. \quad (2.52)$$

因此, 总可以找到一个 $T_A > 0$, 使得

$$\int_0^{T_A} C_{y_A} \frac{dT}{T} = S(0, y_B) - S(0, y_A).$$

但是这样的结果是使得

$$\int_0^{T_B} C_{y_B} \frac{dT}{T} = 0,$$

即 $T_B = 0$ 。换言之, 只要先找到一种办法将系统预冷却至温度 T_A , 就可以用绝热可逆过程进一步将系统冷却到绝对零度。这于第三定律矛盾, 因此是不可能的。导致矛盾的原因是假定了 $S(0, y_B) > S(0, y_A)$ 。故真实的情况应该是

$$S(0, y_B) \leq S(0, y_A).$$

用同样的推理可以论证

$$S(0, y_A) \leq S(0, y_B).$$

因此最终只能有

$$S(0, y_B) = S(0, y_A).$$

此即能斯特定理。

从能斯特定理可知，在绝对零度，宏观系统的熵不依赖于决定系统宏观态的外部参数。另外，考虑到熵是温度的单调上升函数，绝对零度是系统不可能达到的最低温度，可以推知：系统在绝对零度时所具有的熵是系统熵的最小值。根据熵的定义式(1.60)，熵的最小值应该为零，因此有宏观系统的熵在绝对零度时等于零。以上几个命题均可以看作是热力学第三定律的不同的表述。

热力学第三定律还可以表述成这样：不可能存在仅含有 1 个微观状态的宏观状态。从经典的观点看，给定系统的一个微观态相当于同时给出了系统内所有微观粒子的坐标和动量。如果一个宏观态仅含有一个微观态，意味着系统的微观自由度在这样的宏观态下是完全被“冻结”的。这样的宏观状态不可能实现，原因在于自然界中物质存在的基本方式是遵从量子力学原则的，存在基本的不确定性关系。因此，如果同时确定了所有微观粒子的动量，就不可能再确定这些粒子的坐标。换句话说，宏观系统内部的量子涨落是热力学第三定律成立的本质原因。

热力学第三定律有很多直接的物理后果。由于熵是温度的单调上升函数，且在绝对零度时熵趋于零，可以合理地假定熵在温度靠近绝对零度时具有以下幂律形式：

$$S(P, V, T) = A(P, V)T^n, \quad n > 0.$$

这时有

$$C_{V,P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,P} = nA(P, V)T^n \sim 0,$$

即系统的定容及定压热容随绝对温度趋于零。另一方面，利用(2.33)可以得到

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_V T^{2n+1}.$$

由此可得

$$\lim_{T \rightarrow 0} (C_P - C_V) = 0, \quad (2.53)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_P - C_V}{C_V} = 0. \quad (2.54)$$

方程(2.54)又可以写为

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_P}{C_V} = 1,$$

也就是说，当温度趋于绝对零度时，绝热指数 $\gamma \rightarrow 1$ 。

§ 2.7 开放系的热力学

2.7.1 开放系热力学的基本微分关系

到目前为止，本章所讨论的对象一直局限为封闭系的平衡态热力学。如果将系统与外界的粒子交换通道打开，我们将面对开放系的平衡态热力学。这时，描述系统宏观状态的广延参量还应该增加一个，即系统所含的粒子数^① N 。在热力学过程中，系统内的粒子数 N 是可变的。考虑到熵 $S = S(E, V, N)$ ，我们有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} dN.$$

利用式(1.68)、(1.69)和(1.70)，可将上式整理为

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (2.55)$$

其中

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}$$

正是式(1.71)所定义的化学势。将式(2.55)与热力学第一定律的完整表达式(2.1)比较，可以发现

$$d\Pi = \mu dN.$$

对于开放系，由于增加了 N, μ 这对互相共轭的广延/强度参量，可以定义更多的热力学势。例如，对均匀的开放气体系统，热力学自由度为 3，总共可以定义 8 个热力学势^②。不过，最常用的热力学势除了内能以外只有以下这几个：

$$H = E + PV, \quad (2.56)$$

$$F = E - TS, \quad (2.57)$$

$$G = E + PV - TS, \quad (2.58)$$

$$\Omega = F - \mu N. \quad (2.59)$$

^①作为宏观状态参数， N 应该被理解为开放系在给定平衡态下所含粒子数的平均值。

^②我们很快会看到，其中一个热力学势恒等于零，因此实际能定义的热力学势只有 7 个。

其中, H 、 F 、 G 依然称为焓、自由能以及吉布斯函数, 所不同的是它们现在都随粒子数 N 变化, 而 Ω 称为巨势^①。从(2.55)不难求出以上几个热力学势的微分表达式:

$$dH = TdS + VdP + \mu dN, \quad (2.60)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad (2.61)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (2.62)$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (2.63)$$

从以上诸式可以得出,

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}.$$

更多的热力学自由度还意味着存在更多的麦克斯韦关系式。例如, 从(2.62)是完全微分的条件可以得出以下关系式:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}, \quad (2.64)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,N}, \quad (2.65)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,N}. \quad (2.66)$$

其中, (2.64)实际上就是(2.24)式在开放系中的写法, 而(2.65)和(2.66)则是新增加的麦克斯韦关系。请读者自己尝试写出开放气体系统的所有可能的麦克斯韦关系。

2.7.2 吉布斯—戴姆方程

给定一个均匀的宏观系统并令其处于热力学平衡态。如果将这个系统人为地分割为几个部分, 那么, 系统的总(广义)体积 V 和熵 S 必为个部分对应参量之和,

$$V = \sum_i V_i, \quad S = \sum_i S_i.$$

与此相对照, 系统各部分的温度和压强却保持一致(热平衡条件和力学平衡条件)。由于系统的均匀性, 平均分配到单个粒子的体积 $v = V/N$ 和单个粒子的熵 $s = S/N$ 不会受到

^①开放系的巨势 Ω 与一般宏观系统的微观状态数 Ω 的记号有些相似, 但意义完全不同, 请注意区别。

对系统人为分割的影响，即 v 和 s 在系统内各部分保持一致。这两个参数可以被称为系统的均匀性参数。

另一方面，描述系统宏观性质的热力学势都具有可加性，例如

$$E = \sum_i E_i, \quad H = \sum_i H_i, \quad F = \sum_i F_i, \quad G = \sum_i G_i. \quad (2.67)$$

这意味着系统各部分所对应的热力学势均与相应部分所含的粒子数成正比，故有

$$E_i = N_i f_1(s, v), \quad (2.68)$$

$$H_i = N_i f_2(s, P), \quad (2.69)$$

$$F_i = N_i f_3(T, v), \quad (2.70)$$

$$G_i = N_i f_4(T, P). \quad (2.71)$$

在上述几个等式中出现的函数 f_k ($k = 1, 2, \dots, 4$) 都不随对系统的人为分割而改变，也就是说它们在系统的每个部分都取相同的数值。另外，只有 f_4 是不依赖于均匀性参数 v 和 s 的。这一特点使得 f_4 不仅对均匀系有良好的定义，而且对非均匀系也有良好的定义。与此相比， f_1 、 f_2 和 f_3 均依赖于描述均匀系的参数 v 和 s ，因此并不适用于非均匀系。

根据上述讨论，可以将开放系的化学势写为

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = \frac{G}{N}. \quad (2.72)$$

将上式代入巨势的定义式(2.59)可得

$$\Omega = -PV. \quad (2.73)$$

此外，将(2.73)代入(2.63)可得

$$d\mu = -sdT + vdP. \quad (2.74)$$

这个关系式与 N 完全无关。

式(2.72)还有一个重要的物理后果。由于式(2.72)，我们有

$$G - \mu N = 0. \quad (2.75)$$

上式左边原本是通过勒让德变换从吉布斯函数获得新的热力学势的一个表达式，但是这个表达式恒为零。因此对均匀的开放气体系统，实际能定义的热力学势只有 7 个。这个结论可以向任意开放系推广：

定理

若开放系的热力学自由度为 r ，那么在总共 2^r 种允许的勒让德变换中，总有一个变换给出零结果，因此，开放系可定义的热力学势只有 $2^r - 1$ 个。

从(2.62)和(2.75)可以得出:

$$-SdT + VdP - Nd\mu = 0. \quad (2.76)$$

这个方程实际上是式(2.74)的另一个写法,称为吉布斯—杜海姆^①方程。将吉布斯—杜海姆方程与(2.55)结合起来,可以得到

$$E = E(S, V, N) = TS - PV + \mu N. \quad (2.77)$$

这个方程可以被看作是热力学基本关系式(2.55)的积分形式,其中的 T 、 P 、 μ 均匀被看作通过 E 对广延参量的偏导数定义的强度参量:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad -P = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (2.78)$$

将(2.78)代入(2.77)可得

$$E(S, V, N) = S \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} + N \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (2.79)$$

式(2.79)仅仅是吉布斯—杜海姆方程应用的一例。将吉布斯—杜海姆方程与(2.60)-(2.63)结合起来,还可以得出

$$H(P, S, N) = S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N} + N \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{P,S} = TS + \mu N, \quad (2.80)$$

$$F(T, V, N) = V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} + N \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -PV + \mu N, \quad (2.81)$$

$$G(T, P, N) = N \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = \mu N, \quad (2.82)$$

$$\Omega(T, \mu, V) = V \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu} = -PV. \quad (2.83)$$

一般地,满足性质

$$\lambda^m f(x_1, \dots, x_n) = f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) \quad (2.84)$$

的函数 $f(x_1, \dots, x_n)$ 称为 x_1, \dots, x_n 的 m 次齐次函数。对(2.84)左右两端同时关于 λ 求导,然后令 $\lambda = 1$ 可得:

$$mf = \sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}. \quad (2.85)$$

^①杜海姆 (Pierre Maurice Marie Duhem, 1861-06-09—1916-09-14), 法国物理学家、数学家和科学史学家。

式(2.79)-(2.83)是下面更具一般性的定理的特例:

热力学势的齐次性定理

当宏观系统处于热力学平衡时, 其热力学势是除态平衡参量以外的广延参量的一次齐次函数。

注意: 封闭系和孤立系都是开放系的特殊情形, 因此, 基于开放系得出的上述定理同样适用于封闭系和孤立系。

如果一个宏观系统包含多种不同的粒子, 这样的系统称为多元系。对于均匀多元系来说, 吉布斯函数同时依赖于每种组分的粒子数。设系统所含的物质成分的种类共有 J 种, 则可以写出

$$G = G(T, P, N_1, N_2, \dots, N_J), \quad N = \sum_{j=1}^J N_j. \quad (2.86)$$

这时, 吉布斯函数是每种组元的粒子数的一次齐次函数,

$$G = \sum_{j=1}^J N_j \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, P, N_i (i \neq j)} = \sum_{j=1}^J \mu_j N_j,$$

其中

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, P, N_i (i \neq j)} \quad (2.87)$$

是第 j 组元的化学势。多元系的吉布斯函数满足的基本微分关系为

$$dG = -SdT + VdP + \sum_j \mu_j dN_j, \quad (2.88)$$

相应的吉布斯—杜海姆方程为

$$-SdT + VdP - \sum_j N_j d\mu_j = 0. \quad (2.89)$$

如果多元系是均匀的, 可以在上式中每一项均除以系统中的总粒子数 N , 最后得到

$$-sdT + vdP - \sum_j x_j d\mu_j = 0,$$

其中

$$x_j = \frac{N_j}{N}$$

表示每种组元的粒子数占总粒子数的百分比。

除了均匀多元系以外, 实际的开放系可能更为复杂, 例如每种组元都可以有若干种不同的凝聚方式, 称为不同的相。这样的系统称为多元多相系。另外, 系统内不同种类的物质粒子有可能互相结合或者转化, 例如可能会发生化学反应、电离/复合、裂变/聚变等物理过程, 等等。对这些更复杂的宏观系统的热力学描述我们将留待第10章再做处理。

习题

- 2.1 写出开放的气体系统所有可能的热力学势以及相应的麦克斯韦关系式。
- 2.2 对于热力学自由度为 r 的系统，可能的麦克斯韦关系式共有多少个？
- 2.3 试证明当温度趋于绝对零度时，等温压缩系数 α_P 、定容压强系数 β_V 均趋于零。
- 2.4 作为一种预习，请试着描写多元多相系的吉布斯函数与各物质组元在每个相中的化学势的关系。