

热力学方程在计算热力学函数中的应用

朱元举*

(河南大学化学化工学院, 河南 开封 475003)

摘要: 热力学方程是包含热力学基本方程、热力学状态方程以及吉布斯-亥姆霍兹方程在内的广泛的一组方程。文中对目前物理化学教材中很少提及的其他热力学状态方程进行了系统的总结和推导, 同时强调理论的系统性和完整性在教学中的重要性, 并在此基础上导出了物理化学教材中很少见到的吉布斯-亥姆霍兹第一方程及其在表面化学中的应用。在物理化学教学中需要特别强调特征变量的重要性, 以及特征变量和化学反应条件之间的内在关系, 并注意与交叉学科物理专业的热力学和统计物理学的衔接。

关键词: 麦氏关系; 特征变量; 热力学基本方程; 热力学状态方程; 吉布斯-亥姆霍兹方程

中图分类号: G64; O6

Application of the Thermodynamic Equations in Calculating the Thermodynamic Functions

ZHU Yuan-Ju*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475003, Henan Province, P. R. China)

Abstract: The thermodynamic equation includes basic thermodynamic equations, the thermodynamic state equations, and Gibbs-Helmholtz equations. In this paper, we derived the other thermodynamic state equations which are rarely mentioned in physical chemistry teaching materials. At the same time, we emphasized the systematic characteristics and the completeness of the thermodynamic theory. Furthermore, the application of surface chemistry was concluded from the first Gibbs-Helmholtz equations. Finally, we emphasized the relations between the characteristic variables and the reaction conditions.

Key Words: Maxwell's relations; Characteristic variable; Basic thermodynamic equation; Thermodynamic state equation; Gibbs-Helmholtz equation

1 引言

现有的物理化学教材普遍存在的问题是理论缺乏系统性和连贯性, 单纯地把需要的公式拿出来, 而对公式的来龙去脉及相关的关系式则很少提及, 笔者从物理与化学相结合的角度来审视这一问题, 在编写物理化学教材的过程中深感有改变这一状况的必要。物理化学公式众多, 化学专业的学生对公式的记忆和运用普遍感到很困难, 大多数学生做习题时习惯翻阅教材。物理专业的学生则对公式的应用感到很迷茫, 在热力学与统计物理学的教学中应用方面讲得很少, 哪些是可观测的量, 哪些是待求的量, 引出的公式究竟有何用途, 学生感到无从入手。限于篇幅, 本文仅摘取笔者编写的物理化学教材中热力学方程一节的点滴, 以飨物理化学爱好者^[1]。

*通讯作者, Email: shitouwen@163.com

2 热力学方程

热力学方程是包含热力学基本方程、热力学状态方程以及吉布斯-亥姆霍兹方程在内的广泛的一组方程。从热力学基本方程出发,可以导出热力学函数与状态之间的关系,这种关系称为热力学状态方程。热力学能与状态之间的关系称为能态方程,焓与状态之间的关系称为焓态方程,Gibbs自由能与状态之间的关系称为 G 态方程,Helmholtz自由能与状态之间的关系称为 A 态方程。从热力学状态方程出发可以进一步导出吉布斯-亥姆霍兹方程,这些方程组成了所谓的热力学方程。

2.1 热力学基本方程

热力学基本方程是由热力学第一定律和热力学第二定律联合导出的,它主要由4个微分方程组成,因而又被称为热力学微分方程:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

2.2 热力学状态方程

从热力学基本方程出发,可以导出一系列热力学状态方程,其中主要的也有4个状态方程。在讲到热力学状态方程的概念时,现有的物理化学教材一般只提及了热力学能态方程,对其他的状态方程则没有说明,更没有指出特征变量在热力学状态方程中的重要性^[2]。所谓特征变量实质上是最能反映其热力学函数特性的变量, U 和 A 与容积 V 以及 H 和 G 与压力 p 都具有密切的内在关系。

热力学能态方程:

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

热力学焓态方程:

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

热力学 A 态方程:

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

热力学 G 态方程:

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

2.3 吉布斯-亥姆霍兹方程

从热力学 A 态方程和 G 态方程出发可以进一步导出吉布斯-亥姆霍兹第一方程和第二方程。

吉布斯-亥姆霍兹第一方程:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta A}{T}\right)}{\partial T}\right)_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

吉布斯-亥姆霍兹第二方程:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta_r G_m}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_r H_m}{T^2}$$

3 热力学能态方程在一般变化中的应用

热力学能的特征变量为 (S, V) , 但熵 S 是难以直接测量的量, 因而在研究热力学能的变化过程中通常将变量熵 S 变为温度 T 。从热力学基本方程出发, 选取可观测的温度和体积为状态变量 (T, V) , 便于研究热力学能的变化规律, 即得:

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

热力学能 U 为状态函数, 应用状态函数全微分的性质可得:

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

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

以上两式实际上都是能态方程。但熵 S 是难以直接测量的量, 需要应用麦氏关系^[3]将 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 转变为可由物态方程计算的量 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, 即:

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

于是得到:

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

此式称为热力学能态方程(the thermodynamic energy state equation), 这一方程通常用于研究气体的热力学函数的变化规律。

第二个能态方程中的 $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ 即为系统的定容热容量, 是可以直接测量的量, 这一能态方程由于比较简单通常不被注意, 它的主要用途是计算等容过程中热力学能随温度的变化。将任意过程分解为等温和等容两个过程, 即可求出任意过程的热力学能的变化, 即有:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV$$

由 ΔU 根据 $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ 可以计算出 ΔA 等其他热力学函数。热力学能态方程具有广泛的应用, 还可以由分子间相互作用能的关系导出气体的物态方程, 分子间的作用能实际上就是热力学能与体积的关系, 即由作用能很容易求出 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, 于是便得到物态方程:

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

这个方程与 Van der Waals 状态方程形式相似, 因而被称为热力学状态方程。

如果选取温度和压力 (T, p) 为状态变量, 也可以研究热力学能 U 的变化规律。同理, 由热力学基本方程可得:

$$dU = TdS - pdV = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right] dp$$

于是得到:

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

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

应用麦氏关系将 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ 转变为可观测的量 $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$,

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

于是得到热力学能随压力的变化:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -TV\alpha + pVk$$

式中 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 为恒压膨胀系数; $k = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, 为恒温压缩系数。膨胀系数和压缩系数都是可

以直接观测的量, 但这一关系式通常仅应用于液体, 而通常情况下液体的体积随温度或压力的变化都很小, 因而熵和热力学能随压力的变化都可忽略。这就是这一方程不被重视的原因。

可见, 以上虽然得到了4个热力学能态方程, 但是有的可以直接测量, 有的仅用于液体不被重视, 所以主要的还是用于气体的能态方程:

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

4 热力学焓态方程在一般变化中的应用

热力学焓的特征变量为 (S, p) , 同理在研究热力学焓的变化时通常选取温度和压力 (T, p) 为状态变量, 现有的物理化学教材没有从特征变量出发, 指出研究焓通常选取压力 p 为变量的原因, 一般是从焓是等压化学反应中的反应热, 而化学反应大都又是在等压条件下进行的角度考虑, 这实质上是表面现象, 没有抓住问题的本质, 因而不能从根本上回答热焓与压力之间的内在关系。

由热力学基本方程, 可得:

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

热力学函数 H 为状态函数, 应用状态函数全微分的性质可得:

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p$$

以上二式实际上都是焓态方程。因为 $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ 为系统的定压热容量, 是可以直接测量的量,

所以这一方程一般不被注意; 应用麦氏关系将 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ 转变为可由物态方程计算的量 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 即:

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

于是,

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

此式称为热力学焓态方程(thermodynamic enthalpy state equation), 主要用于研究热力学焓在一般变化

中的规律。对于任意的变化过程，同理可得：

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可以计算出 ΔG 等其他热力学函数。注意，对于液体而言， C_p 、 V 以及膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 均可视为常数，因而有：

$$\Delta H = C_p \Delta T + V(1 - T\alpha)\Delta p$$

【例】试求水从 25 °C、0.1 MPa 变化到 45 °C、50 MPa 的焓变。

【解】从物理化学手册查到水的有关数据为：

$$C_p \approx 75.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, V \approx 18.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \alpha \approx 3.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H = 75.30 \times 20 + 18.0 \times 10^{-6} \times (1 - 20 \times 3.5 \times 10^{-4}) \times 50 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.406 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果选取温度和体积 (T, V) 为状态变量，同样也可以计算热焓的变化，同理得到：

$$dH = TdS + Vdp = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

于是，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

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

应用麦氏关系将 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ 转变为可观测的量 $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ ，

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

于是，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = T p \beta - \frac{1}{k}$$

式中 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ ，为恒容压力系数(isochoric pressure coefficient)。

5 吉布斯-亥姆霍兹第一方程在表面现象中的应用

5.1 吉布斯-亥姆霍兹第一方程的导出

由亥姆霍兹自由能的热力学基本方程：

$$dA = -SdT - pdV$$

亥姆霍兹自由能的特征变量都是可以直接观测的量 (T, V)，因而其热力学状态方程具有简单的形式：

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad (1)$$

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

亥姆霍兹自由能主要应用于表面现象，而表面现象的突出特点是一个恒容过程，所以式(1)为受关注的热力学 A 态方程。这一方程对于变化过程同样也是成立的，即有：

$$\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V = -\Delta S$$

式中熵 S 是难以直接测量的量, 需要继续作变换。在等温变化过程中, 热力学能与自由能的变化关系为:

$$\Delta U = \Delta A + T\Delta S$$

于是得到:

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

或

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta A}{T}\right)}{\partial T}\right)_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

以上两式统称为吉布斯-亥姆霍兹第一方程(first Gibbs-Helmholtz equation), 是热力学的重要方程之一。自由能就是系统的作功能力, 所以又称为“功函数”, 因而这一方程主要应用于研究作功过程(一般指物理过程)中的热力学函数(主要指热力学能和自由能)的变化规律。由于主要的用途是研究物理过程, 所以这一方程在物理化学教材中很少见到。

5.2 表面热力学函数的计算

好多重要的物理变化和化学变化都发生在表面, 如化学吸附与催化等, 胶体化学也属于表面化学的范畴。因为亥姆霍兹自由能的特征变量为体积 V , 特别有利于研究表面现象中的等容过程, 所以吉布斯-亥姆霍兹第一方程在研究表面现象中发挥着巨大的作用。

表面是指液体与其他相的分界面, 实际上是很薄的一层界面, 在垂直方向上表面的性质有急剧的变化, 理论处理时把表面层理想化为无体积、无质量的几何面, 并把分界面两侧的两相都看成是均匀的, 视表面为一个热力学系统。描述表面系统的热力学变量是温度 T 、表面张力 σ (相当于压力 p)和表面积 ξ ^[4](相当于体积 V), 以及热力学能 U 、表面自由能 A 和表面熵 S 等其他热力学函数。因为表面张力 σ 只是温度的函数, 与表面积 ξ 无关, 所以描述表面系统的状态方程为:

$$\sigma = \sigma(T)$$

表面系统的面积改变时, 外界所作的表面功为:

$$\delta W = \sigma d\xi$$

在研究表面系统时, 一般选择温度和表面积(相当于体积)为特征变量(T, ξ), 相应的特性函数为自由能 A , 其热力学基本方程为:

$$dA = -SdT + \sigma d\xi$$

因为 σ 与 ξ 无关, 所以恒温下积分上式得:

$$A = \sigma\xi$$

可见, 表面张力 σ 就是单位面积所包含的自由能, 而且表面熵的表达式为:

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_\xi = \xi \frac{d\sigma}{dT}$$

由 Gibbs-Helmholtz 第一方程可得热力学能的表达式:

$$U = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_\xi = \xi\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)$$

如果测得表面张力随温度的变化 $\sigma = \sigma(T)$, 就可以求出表面系统的热力学函数。单位面积的表面内能为:

$$u = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT}$$

实验表明^[4]: 表面张力 σ 随温度的升高而降低, 即 $\frac{d\sigma}{dT} < 0$, 可见表面热力学能大于表面自由能($u > \sigma$), 当液膜表面收缩时, 表面热力学能的一部分(表面自由能 σ)转化为对外做功, 另一部分转化为热, 使得液膜的温度升高。而且表面热力学能还与气化热密切相关, 当表面等温扩张时应吸收热量为:

$$Q = (u - \sigma) \cdot \zeta$$

6 吉布斯-亥姆霍兹第二方程在化学反应中的应用

6.1 吉布斯-亥姆霍兹第二方程的导出

依据吉布斯自由能的热力学基本方程:

$$dG = -SdT + Vdp$$

吉布斯自由能的特征变量也都是可直接观测的温度和压力(T, p), 大多数化学反应也都是在等压条件下进行的, 所以受关注的热力学 G 态方程为:

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

这一方程同样适用于化学反应过程, 即有:

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

式中 $\Delta_r G$ 为反应自由能, $\Delta_r S$ 为反应熵。但反应熵很难直接测定, 为此考虑等温化学反应:

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S$$

于是得到:

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

将上式变为容易积分的式子, 即得:

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

上式称为 Gibbs-Helmholtz 第二方程, 是化学热力学的重要方程之一。现有的物理化学教材在推导 Gibbs-Helmholtz 第二方程时对热力学 G 态方程不加说明, 直接拿来使用, 初学者如雾里看花, 不知道为什么要从这里出发, 没有指出特征变量压力 p 与 Gibbs 自由能之间的内部关系。

6.2 等压化学反应中吉布斯自由能随温度的变化

Gibbs 自由能实质上就是化学亲和势, 是化学反应的推动力, 因而主要用于研究化学反应系统。在讨论化学反应问题时, 常常需要由某一温度下的反应自由能 $\Delta_r G(T_1)$ 计算另一温度下的反应自由能 $\Delta_r G(T_2)$, 即有:

$$\frac{\Delta_r G(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta_r G(T_1)}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H(T)}{T^2} dT$$

实际处理时需要先求出反应焓随温度的变化, 即:

$$\Delta_r H(T) = \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

式中 ΔC_p 为等压反应热容差, 即:

$$\Delta C_p = \sum \nu_B C_p(B)$$

$C_p(B)$ 为纯物质的热容量, 物质的热容量一般只是温度的函数, 下式是对气体、液体或固体普遍适用的关系式:

$$C_p(B) = a + bT + cT^2 + \dots$$

6.3 吉布斯自由能 $G(T, p)$ 的一般计算公式

由 G - H 方程可得等压 p_0 条件下的 G 函数:

$$G(T, p_0) = \frac{T}{T_0} G(T_0, p_0) - T \int_{T_0}^T \frac{H(T, p_0)}{T^2} dT$$

而

$$H(T, p_0) = H(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T C_p(T) dT$$

所以,

$$\begin{aligned} G(T, p_0) &= H(T_0, p_0) - \frac{T}{T_0} (H(T_0, p_0) - G(T_0, p_0)) - T \int_{T_0}^T \frac{1}{T^2} dT \int_{T_0}^T C_p(T) dT \\ &= H(T_0, p_0) - TS(T_0, p_0) - T \int_{T_0}^T \frac{1}{T^2} dT \int_{T_0}^T C_p(T) dT \\ &= G(T_0, p_0) - S(T_0, p_0)(T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{1}{T^2} dT \int_{T_0}^T C_p(T) dT \end{aligned}$$

取 $p_0 = p^\ominus$, 得:

$$G(T, p) = G(T, p^\ominus) + \int_{p^\ominus}^p V dp$$

对于理想气体, 有:

$$\begin{aligned} G(T, p) &= G^\ominus(T, p^\ominus) + nRT \ln \frac{p}{p^\ominus} \\ &= G^\ominus(T_0, p^\ominus) - S^\ominus(T_0, p^\ominus)(T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{1}{T^2} dT \int_{T_0}^T C_p(T) dT + nRT \ln \frac{p}{p^\ominus} \end{aligned}$$

可见, 只要给出系统的定压热容量 $C_p(T)$ 和物态方程, 就可以计算出系统的自由能 $G(T, p)$, 进而求出所有的热力学函数。

7 结 语

热力学方程的主要目的是用来研究热力学函数的变化规律。热力学状态方程主要应用于研究一般变化过程中的热力学函数, 而吉布斯-亥姆霍兹第一方程主要应用于研究表面现象中系统的自由能和表面熵等热力学函数, 吉布斯-亥姆霍兹第二方程则主要应用于研究化学反应系统的吉布斯自由能和化学势等热力学函数。在物理化学教学中需要特别强调特征变量的重要性, 以及特征变量和化学反应条件之间的内在联系。教材的编写也要强调系统性和连贯性, 热力学状态方程是在热力学基本方程的基础上导出的, 而吉布斯-亥姆霍兹方程则是在热力学状态方程的基础上导出的, 这种逐层递进的教学体系, 能够清晰地反映出公式的来龙去脉, 并更好地与热力学和统计物理学衔接。

参 考 文 献

- [1] 朱元举. 广东化工, 2010, 37(10), 185.
- [2] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(上). 北京: 高等教育出版社, 2005: 170-176.
- [3] 朱元举. 科技视界, 2016, 186(27), 208.
- [4] 马本堃, 高尚惠, 孙 煜. 热力学与统计物理学. 北京: 人民教育出版社, 1980: 77.