Day 7-10

我们现在来最简单的 p-V-T系统作例子. 其基本微分方程: $\overset{\text{Internal Energy}}{dU} = TdS - pdV \Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ 再作用一次全微分 并利用偏微分可换序的性质有: $\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$.

像这样利用多元函数的全微分可换序性质所得的关系称为 Maxwell 关系.

若要将热力学基本微分方程以其特定参数表示, 则应当使用 Legendre Transform.

Enthalpy
$d(H) = d(U+pV) = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad \Leftrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$

Helmholtz FE.
$d(F) = d(U-TS) = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV \quad \Leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

Gibbs FE.
$d(G) = d(U-TS+pV) = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp \quad \Leftrightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

★注1. 在等温过程中, 由热一得: $\Delta U = T\Delta S - W_{对外} \Rightarrow W_{对外} = (T\Delta S - \Delta U) = -\Delta F \Rightarrow$ Helmholtz 自由能的减少为体系作出的最大功.

★注2: Maxwell 关系可将一些不方便测量的偏导与一些容易测量的偏导联系起来.

例如, 我们可以将内能改写成以 (T,V) 为独立变量的表达式: $U(S,V) = U(S(T,V),V) \to U(T,V)$.

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

从而可以得到热容量的表达式 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$. 以及 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ 从这里可立刻验证: 对于 ideal gas 有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$.

同理, 我们可以将焓的变量改写成 (T,p). $H(S,p) = H(S(T,p),p) \to H(T,p)$.

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

$\Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

同样, 利用 $S(T,V) = S(T,V(T,p)) \to S(T,p)$, 有: $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT\right]$ 有: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

从而, 有 C_p 和 C_V 的关系: $C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = VT\alpha^2/\kappa$.

下面我们讨论如何从一个体系的基本信息 (物态方程、热容量等实验上容易测得的量) 给出体系的热力学函数.

例如, 若我们有 p-V-T 体系的物态方程 $V = V(p,T)$. 我们可以给出体系的焓: $H(p,T) = H_0 + \int_{(p_0,T_0)}^{(p,T)}\left(C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp\right)$. 由于 H 为状态函数 所以可以沿任何路径积分.

就在还需要实验确定 C_p, 实际上, 也只需要测量各个温度某一压强下的 $C_p(p_0,T)$. 因为其余值可由状方给出. 利用 $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\Big|_T \overset{(对调偏导)}{=} T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\Big|_p \overset{(麦氏关系)}{=} -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$.

从而: $C_p(p,T) = C_p(p_0,T) - T\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp$

由于 p,V,T 体系的物质方程可看成函数确定, 所以我们再不确定义商: $S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = C_p\frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$. S 可通过第二积分求得. $\Rightarrow$ 一旦体系的物态方程 $V = V(p,T)$ 和 C_p 被测定, 体系的所有热力学性质就完全确定. (还需要 $H(p,T)$ 和 $S(p,T)$).

* 事实上，在状态变量的适当选取下，若我们知晓某一个态函数，就可以计算不同所有的态函数和状态变量，若有证明：$U(S,V)$，$H(S,p)$，$F(T,V)$，$G(T,p)$ 都是这样的态函数和状态变量。

[proof] 第一个例子：$U(S,V) = TdS - pdV$。求 T：$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T(S,V)$。求 p：$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = p(S,V)$。那么 $p(S,V)$ 和 $T(S,V)$ 可以分别物态方程。从而 $H=U+pV$，$F=U-TS$，$G=U-TS+pV$ 都可知。

* 对于单元均匀相变，$G(T,p) = \sigma \cdot \mu(T,p)$，$p(T,p)$ 称为化学势。

[Example] 理想气体的热力学函数。

在前面，我们已得到：1mol 理想气体的熵 $s = \int C_V \frac{dT}{T} + R\ln V + s_0 = \int C_p \frac{dT}{T} - R\ln p + s_0$。焓 $h = \int C_p dT + h_0$

则理想气体的化学势：$\mu(T,p) = h - Ts = RT[\phi(T) + \ln p]$

$$\phi(T) = \frac{1}{R}\int C_p dT - \frac{1}{R}\int C_p \frac{dT}{T} + \frac{h_0}{RT} - \frac{s_0}{R} = -\int \frac{dT}{RT^2}\int C_p(T')dT' + \frac{h_0}{RT} - \frac{s_0}{R}$$

接下来，我们可以来研究两种特定的行为

a). 广义性质：热力学基本方程：$du = Tds + \mu dn$。直观上，当广义位移（强度）做着外功的时候，排列时，系统的能量增加。

定义强度量：$-p \to \mu$。广延量：$V \to M$。我们希望计算外力不变时系统的热容量（类似于定压热容）。$\Rightarrow$ 应计算 $\mu(T,h)$。

$d\mu = Tds + hdm \Rightarrow d\mu = d(u - hm) = du - hdm - mdh = Tds + hdm - hdm - mdh = Tds - mdh$

利用 $ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_h \cdot dT + \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_T \cdot dh$，代入可得：$d\mu = T\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_h \cdot dT + \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_T \cdot dh\right] - m \cdot dh = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_h \cdot dT + \left[T\left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_T - m\right] \cdot dh$

从而有"定h热容" $C_h = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_h$。

在这，使用 Gibbs 自由能得到了一组 Maxwell 关系：$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$。从而对于磁性物质有：$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_h = \left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_T$。

* 利用"隐函数偏导关系"：$F(x,y,z)=0 \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$。

$\frac{\partial F}{\partial y} = 0 \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial y} + \frac{\partial F}{\partial y} = 0 \Rightarrow \frac{\partial x}{\partial y} = -\frac{\partial F/\partial y}{\partial F/\partial x}$。依次类推，可得证。

$\left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_h = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_h = -\frac{C_h}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_S \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_S = -\frac{T}{C_h}\left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_T = -\frac{T}{C_h}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_h$

代入所谓"广义定律"，也就是物态方程，我们有：$\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_S = \frac{Ch}{TC_h} \Rightarrow$ 在绝热（S不变）的情形下，磁场外功，磁介质的温度将下降。

b). 平衡热辐射功（光子气）。系统的内能：$U(T,V) = u(T)\cdot V$。由电动力学可知，辐射压强 $p = \frac{1}{3}u$

将光子气看作 pVT 系统，利用 $u(S,V) \to u(V,T)$ 有：$du = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right]dV \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

$\Rightarrow u = \frac{T}{3}\cdot\frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \Rightarrow u(T) = aT^4$ #