

在重力场中的热力学基本方程及应用

李淑颖, 孙文东*

东北师范大学化学学院, 长春 130024

摘要: 通过引入组分B的摩尔重力势能, 导出了在重力场中多组分系统的热力学基本方程。定义了重力化学势, 据此判断变化的方向和限度。最后列举了重力化学势判据的应用实例: 理想气体压力随高度分布公式, 溶胶粒子在介质中沉降平衡公式。

关键词: 重力场; 热力学基本方程; 重力化学势; 摩尔重力势能

中图分类号: G64; O6

Basic Thermodynamic Equations in the Gravitational Field and Their Applications

Shuying Li, Wendong Sun*

Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China.

Abstract: Through the introduction of the molar gravitational potential energy for component B, we derive the fundamental thermodynamic equations for a multi-component system in a gravitational field. The gravitational chemical potential is defined, allowing for the determination of the direction and extent of changes. Concluding, we provide application examples of the criteria based on the gravitational chemical potential: the pressure distribution formula for an ideal gas as a function of altitude, and the sedimentation equilibrium formula for sol particles in a medium.

Key Words: Gravitational field; Basic equation of thermodynamics; Gravitational chemical potential; Molar gravitational potential energy

地球上的所有系统都存在着重力作用, 在利用热力学理论研究化学问题时, 通常情况下不考虑重力的影响。因为重力属于物质间的弱相互作用, 忽略它不会对结论产生实质影响。只有少数情况需要考虑, 例如气体压力随高度的分布^[1]、溶胶粒子在介质中的沉降平衡^[2]、毛细现象等, 而且专门研究此类问题的文献很少^[3-5]。在物理化学教材中, 定量研究重力影响是采用经典力学方法, 方法虽然简单, 但缺乏统一的处理模式。本文是基于化学热力学的视角, 推导思路是, 在描述系统热力学能 U 时引入“重力势能变量”, 使之变为

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k, \text{重力势能变量})$$

对于化学系统而言, 找到系统重力势能与组分物质的量(n_1, n_2, \dots, n_k)之间的函数关系, 再对 U 微分后得到重力场中的热力学基本方程, 进而导出在重力场中的化学势判据, 这种推导方法不仅物理意义清晰, 方法简单, 而且适用于电化学反应、光化学反应等其它系统。本文研究的目的是使学生学会用热力学基本方程思考和解决问题。

1 重力场中的热力学基本方程

对于多组分(n_1, n_2, \dots, n_k)系统, 其热力学基本方程(以热力学能 U 为例)表示为

$$dU = TdS - pdV + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B \quad (1)$$

式(1)没有考虑压力以外的其它广义力(如重力场, 电场, 表面效应等)的影响^[6]。如果考虑系统的重力影响, 则系统存在重力势能。由于重力势能是系统与地球间距 h 的函数, 所以描述系统的热力学能 U 须加入独立的状态变量 h , 表示为

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k, h) \quad (2)$$

将式(2)微分, 得

$$dU = TdS - pdV + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B + \left(\frac{\partial U}{\partial h} \right)_{S, V, n_B} dh$$

式中 $\left(\frac{\partial U}{\partial h} \right)_{S, V, n_B}$ 表示在其他变量不变时, 高度 h 发生单位长度改变时, 所引起的系统热力学能 U 的改

变值, 且 $\left(\frac{\partial U}{\partial h} \right)_{S, V, n_B} = mg$ 。其中 m 是系统的质量, g 是重力加速度。则上式变为

$$dU = TdS - pdV + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B + mgdh \quad (3)$$

利用式(3)研究系统的整体高度 h 改变时对 U 的影响, 很方便。但是化学热力学研究的过程大多是系统整体高度 h 不变(宏观静止的系统), 所涉及的多是组分的改变(如相变和化学反应等), 因此选择组分B物质的量 n_B 作为描述重力势能的状态变量, 更为方便。

设系统中组分B的分子数为 N_B , B的总质量为 m_B , 每个B分子的质量 $m_{B\text{分子}} = m_B/N_B$ 。各B分子高度的瞬时值分别为 h_1, h_2, \dots, h_N 。系统中所有B分子的重力势能之和等于组分B的总重力势能, 表示为

$$m_{B\text{分子}}gh_1 + m_{B\text{分子}}gh_2 + \dots + m_{B\text{分子}}gh_N = m_{B\text{分子}}g \sum_{i=1}^N h_i = m_B g \left(\sum_{i=1}^N h_i / N_B \right) = m_B gh_B$$

式中 $h_B = \sum_{i=1}^N h_i / N_B$, 是系统中所有B分子高度的数学平均值, h_B 称为B的平均高度。虽然分子的热运动使每个分子的高度 h_i 瞬息万变, 但是当系统处于平衡状态时, h_B 保持不变, 因为 h_B 是大量分子的统计结果。

设系统中B的物质的量为 n_B , B的摩尔质量为 M_B , 则B的总重力势能为 $n_B M_B gh_B$, 将其对 n_B 微分, 得 $(M_B gh_B) dn_B$, 它表示系统中B物质的量改变 dn_B 时, 引起B重力势能的改变值。其中 $M_B gh_B$ 称为B的摩尔重力势能, 单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当系统中所有组分(1, 2, \dots , k)物质的量均改变时, 引起系统总重力势能改变等于各组分重力势能改变之和, 即

$$\sum_{B=1}^k M_B gh_B dn_B \quad (4)$$

应当指出, 如果重力场对化学反应(或相变)系统产生影响, 则式(4)不等于零。式(4)不等于零的原因有两个: 一是, 非等分子数反应, 反应前后 n_B 改变; 二是, 因为不同组分的高度 h_B 不同。以相变为例, 在等温等压下, 液相水蒸发成气相水时, 气相水分子高度 h_B 大于液相水分子高度 h_B 。

考虑重力势能的影响时, 在式(1)中加上式(4), 变为

$$dU = TdS - pdV + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B + \sum_{B=1}^k M_B gh_B dn_B$$

将式中的两个加和 \sum 项合并一起, 变为

$$dU = TdS - pdV + \sum_{B=1}^k (\mu_B + M_B g h_B) dn_B \quad (5)$$

分别对 $H = U + pV$, $A = U - TS$, $G = H - TS$, 微分, 得到另外三个热力学基本方程为

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{B=1}^k (\mu_B + M_B g h_B) dn_B \quad (6)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{B=1}^k (\mu_B + M_B g h_B) dn_B \quad (7)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{B=1}^k (\mu_B + M_B g h_B) dn_B \quad (8)$$

式(5)–(8)就是重力场中的热力学基本方程。式中 $\mu_B + M_B g h_B$ 包含了B的化学势和摩尔重力势能, 为了便于描述, 将其定义为组分B的“重力化学势”。即

$$\mu_B(\text{重力}) = \mu_B + M_B g h_B \quad (9)$$

这里顺便说明化学势的微分定义式。式(5)–(8)中 U 、 H 、 A 、 G 的微分, 在各自的特性变量及 n_C 不变下, 变为

$$(dU)_{S,V,n_C} = (dH)_{S,p,n_C} = (dA)_{T,V,n_C} = (dG)_{T,p,n_C} = \mu_B(\text{重力})dn_B$$

等式两边除以 dn_B , 可得重力化学势的微分定义式:

$$\mu_B(\text{重力}) = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S,V,n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S,p,n_C} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T,V,n_C} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} \quad (10)$$

由于在重力场中存在重力势能, 则化学势 μ_B 的定义式需要修正。由式(3)可知,

$$(dU)_{S,V,n_C,h} = \mu_B dn_B, \quad \text{则} \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S,V,n_C,h} = \mu_B. \quad \mu_B \text{ 的广义定义式为}$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S,V,n_C,h} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S,p,n_C,h} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T,V,n_C,h} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C,h} \quad (11)$$

式(11)中下标 h 表示系统的整体高度不变, 即系统的重力势能不变。因此, 通过比较化学势 μ_B 的大小讨论方向和限度问题时, 须在同一高度下。

已知在封闭系统中, 各热力学函数的方向性判据分别为: $(dU)_{S,V} \leq 0$, $(dH)_{S,p} \leq 0$, $(dA)_{T,V} \leq 0$, $(dG)_{T,p} \leq 0$ 。在这些条件下, 式(5)–(8)均变为

$$\sum_{B=1}^k \mu_B(\text{重力})dn_B \leq 0 \quad (12)$$

这就是在重力场中多组分系统变化方向和限度的判据, 称之为“重力化学势判据”。“ $<$ ”表示过程自发; “ $=$ ”表示过程平衡。式(12)表明在重力场中, 多组分系统的自发变化总是向着重力化学势减小的方向进行, 直至各处重力化学势相等为止。

2 应用举例

2.1 理想气体在重力场中的分布

设在恒温下, 理想气体B分布于重力场中。在系统的高度 h_1 处, 气体压力为 p_1 ; 在系统的高度 h_2 处, 气体压力为 p_2 。则在1、2两处气体B的重力化学势相等, 即

$$\mu_{B,1} + M_B g h_1 = \mu_{B,2} + M_B g h_2$$

将理想气体B的化学势表达式代入上式, 得

$$\mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_1}{p^\ominus} + M_B g h_1 = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_2}{p^\ominus} + M_B g h_2$$

等式两边消去标准态化学势 $\mu_B^\ominus(T)$ ，移项整理，得

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = -M_B g (h_2 - h_1) \quad (13)$$

式(13)就是在重力场中理想气体压力随高度变化的公式。

2.2 溶胶在介质中的沉降平衡

上述的摩尔重力势能 $M_B g h_B$ 仅仅考虑组分B受到的重力作用。如果B分散在介质A中，则B还受到介质的向上浮力，此时须在 $M_B g h_B$ 中扣除浮力的影响。

设B的密度为 ρ ，摩尔体积为 $V_{m,B}$ ；介质A的密度为 ρ_0 。根据浮力定律，B所受到的浮力为 $V_{m,B} \rho_0 g$ 。此时B的摩尔重力势能(重力势能减去浮力势能)为

$$M_B g h_B - V_{m,B} \rho_0 g h_B = V_{m,B} \rho g h_B - V_{m,B} \rho_0 g h_B = V_{m,B} g h_B (\rho - \rho_0) \quad (14)$$

系统中所有组分(1, 2, ..., k)物质的量改变时的势能改变之和为

$$\sum_{B=1}^k V_{m,B} g h_B (\rho - \rho_0) dn_B \quad (15)$$

则热力学基本方程(以G为例)为

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{B=1}^k [\mu_B + V_{m,B} g h_B (\rho - \rho_0)] dn_B \quad (16)$$

可见，当存在介质的浮力时，重力化学势的定义式为

$$\mu_B(\text{重力}) = \mu_B + V_{m,B} g h_B (\rho - \rho_0) \quad (17)$$

当不存在介质时， $\rho_0 = 0$ ，则式(17)还原成式(9)。因此式(17)属于更一般的重力化学势定义式。

判别方向和限度与式(12)相同。当系统达平衡时满足：

$$\sum_{B=1}^k [\mu_B + V_{m,B} g h_B (\rho - \rho_0)] dn_B = 0 \quad (18)$$

下面借用式(18)讨论溶胶粒子在介质中的沉降平衡：设在恒温恒压下，溶胶B在介质中达到分布平衡。在高度 h_1 处，溶胶粒子的浓度为 c_1 ；在高度 h_2 处，溶胶粒子的浓度为 c_2 。则在1、2两处溶胶粒子B的重力化学势相等，即

$$\mu_{B,1} + V_{m,B} g h_1 (\rho - \rho_0) = \mu_{B,2} + V_{m,B} g h_2 (\rho - \rho_0)$$

将B化学势的表达式代入上式，得

$$\mu_B^\Lambda(T, p) + RT \ln \frac{c_1}{c^\ominus} + V_{m,B} g h_1 (\rho - \rho_0) = \mu_B^\Lambda(T, p) + RT \ln \frac{c_2}{c^\ominus} + V_{m,B} g h_2 (\rho - \rho_0)$$

移项整理，得

$$RT \ln \frac{c_2}{c_1} = -V_{m,B} g (\rho - \rho_0) (h_2 - h_1) \quad (19)$$

式(19)即为溶胶粒子在介质中的浓度随高度分布公式。

3 结语

在重力场中，研究系统因组分改变引起系统的 U 、 H 、 A 、 G 改变时，只需将原有的热力学基本方程中的化学势 μ_B 替换成 $\mu_B(\text{重力})$ 即可。其中重力化学势的定义式为

$$\mu_B(\text{重力}) = \text{化学势 } \mu_B + \text{B的摩尔重力势能} \quad (20)$$

相应的热力学基本方程变为

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{B=1}^k \mu_B(\text{重力})dn_B \quad (21)$$

修正后的方程形式不变。根据式(12)判别重力场中的变化方向和限度。

利用这种方法处理问题的关键是计算B的摩尔重力势能。当B存在着介质浮力时等于 $V_{m,B}gh_B(\rho - \rho_0)$ ；不存在时等于 $V_{m,B}\rho gh_B$ 。

参 考 文 献

- [1] 傅献彩, 侯文华. 物理化学(上册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022: 37.
- [2] 傅献彩, 侯文华. 物理化学(下册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022: 447.
- [3] Denbigh, K. G. *The Principles of Chemical Equilibrium*, 4th ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1981; pp. 87–88.
- [4] 孙德坤. 大学化学, **1995**, 10 (5), 9.
- [5] 贾世忠. 大学化学, **1997**, 12 (5), 21.
- [6] 胡英. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2007: 112.