

## 206 自由能

### 主题

“自由能，符号为  $F$ .....，是一个表征系统对外做功的热力学状态量。它的定义式是： $F=U-TS$ 。式中  $U$  是内能， $T$  是单位为 K 的热力学温度， $S$  是熵。”

“自由能，也叫亥姆霍兹势，或亥姆霍兹自由能，或亥姆霍兹能，是热力学势。它具有能量的量纲。自由能是广延量.....

在热力学中，热力学势完全用来描述热力学系统在平衡时的情况。”

### 负担

1.在什么背景下和为了什么目的我们要引入自由能？在前面第一个引用的内容中所给出的定义告诉我们：如果我们想让气体对外做功，就一定想知道它能做多少功。为此，我们需要知道它的自由能。这里，第一个问题是，由于气体内能的零点是任意选取的，所以其内能值是任意的。当然，我们可以简单地考虑静止时的气体的总能量。但是，这里包含了气体的静止能，因此其值是很大的。显然，这并没有回答我们那个简单的问题。当然，我们已经在某些地方出了差错：那个定义并没有这个意思。这个定义的意思是，在两个状态之间的自由能之差等于气体在这两个状态之间跃迁时对外所做的功的多少。

但是，这里又引发下一个问题：自由能告诉我们的是气体（例如，在火车蒸汽机的气缸中膨胀的蒸汽）对外做了多少功。然而，它并不是这个意思。它仅仅指等温过程。

然而，让我们先暂不考虑这个问题，来分析一下如图 1 所示的理想气体等温膨胀过程中的能量平衡问题。

在活塞向右移动的过程中，气体与外界处于热平衡，通过气缸左壁与外界发生了熵交换。

由于理想气体的内能只取决于其温度，因此，在气体膨胀过程中其值保持不变。能流和熵流一起流入气体，等量的能流和相应的动量流通过活塞连杆从气体流出。

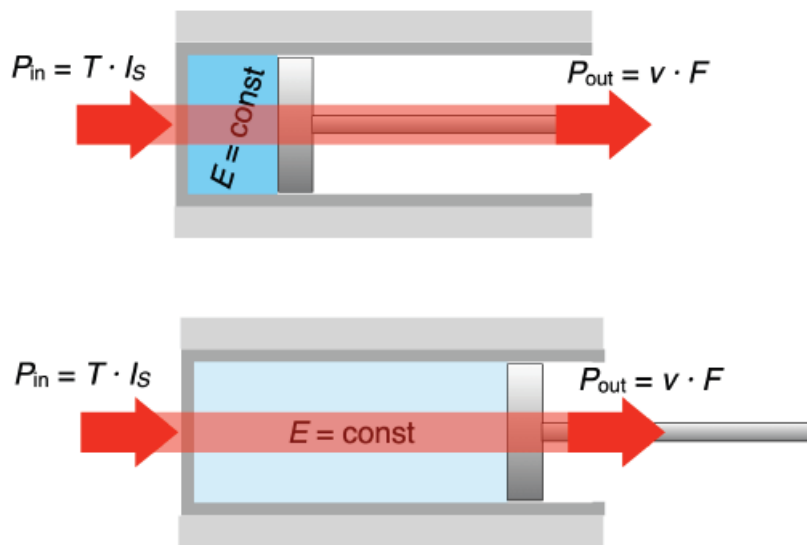


图 1. 理想气体的等温膨胀过程。能流横穿气缸中的气体。

这个简单的过程用自由能来描述的话会变得相当含糊。也许人们并不想说，从气体流出的能量（又叫做功）在另一边流入气体。人们想说的是，从气体流出的某些量在之前已经在气体中了。他们想把流出的能量归结于气缸中的某些量的变化。然而，这变化的是什么物理量？在气缸中的能量并没有减少。这样，人们就要去建构一个新的量，用来表达想要说的意思。这个量就是能量。这不是一般的能量，而是“自由能”。

2.如果我们关注一下实际中的应用，就会发现另一个问题：如果气缸内气体的压强与外界气体的压强相等，这气体如何对外做功？气体（或其他系统）对外做多少功的问题是容易回答的。这可以用工程师们所熟悉的物理量**可用能**（*exergy*）给出答案。物理学家们似乎不喜欢可用能这个量，原因是它的值不但与工作物质的状态有关，还与外界环境的状态有关。

3.我们已经知道，自由能就是（等温过程中的）功，焓就是（等压过程中的）热量。这不是很凑巧吗？功和热量是物理学中两个（仅仅是两个）不令人愉快的“过程量”。它们没有在任何给定状态下的值。我们不能说一个系统具有某一功，或具有某一热量。这样看来，问题解决了：输入或输出的功表明自由能在变化，输入或输出的热量表明焓在变化。我们是否由此可以写出功和热量的平衡方程？遗憾的是，不能。这是因为，这里有一个令人讨厌的次级条件“等温”或“等压”。

4.我们来讨论上面第二个所引用的内容：自由能是热力学势。同样，这里也有不清楚的地方。我们都知道，势是局域量，其值是针对空间中的某一点来说的。问题来了：什么是自由能？这个物理量的值能清楚地由系统的状态来确定？它是一个函数？在所引用的定义中，意味着  $F$  是一个函数  $F(T, V, n)$ 。如果物理量 ( $U-TS$ ) 是  $S$ 、 $V$  和  $n$  的函数，那么它就不是热力学势。顺便说一下，在力学中也有类似的错误。拉格朗日量  $L(q_i, v_i)$  是哈密顿量  $H(p_i, v_i)$  的勒让德变换。但是，我们也可找到这样的定义（例如，在维基百科中）：

“对于系统，拉格朗日量为

$$L=T-V,$$

式中  $T$  和  $V$  分别为所研究的系统的动能和势能。”

然而， $T$  和  $V$  本来就不是函数。我们可以将动能写为粒子速度的函数或粒子动量的函数。拉格朗日量是位置和速度的函数——否则，它就不是拉格朗日量了。

此外，其他势，如电势、磁标势和磁矢势或化学势，在某一给定状态下都有确切的值。只有当它们被表示为某些变量的函数时才不是势。

5.热力学被认为是一门难学的学科，也是一门很不普及的学科。在中学，它是整个课程中的一部分，但却很难在课堂中实施。在中学毕业考试中没有热力学的内容。在大学，热力学似乎也是不普及的。这是什么原因？毕竟，热力学对数学的要求并不高：热力学中没有非线性微分方程，没有张量，甚至没有矢量，没有像相对论中那样有认知冲突，没有像量子力学中那样有高维空间。我们不得不承认，如果呈现得好，热力学是可以成为一门精致的学科的。

我认为，原因是简单的：我们没有对这些物理量形成正确的概念。实际上，热量和功是过程量（我们也可认为它们不是物理量），而  $H$ 、 $F$  和  $G$  是函数  $F(T, V, n)$ 、 $H(S, p, n)$  和  $G(T, p, n)$ 。

## 历史

这一思维结构原则上源自亥姆霍兹。在现代的表征方式中，我们甚至更能看出其数学美[1]。

然而，在下列条件下，上述情况就不可能出现：

●如果卡诺的热质（它实质上等同于现在我们所说的熵）一直被用来量度热的多少，而不是将热量定义为能量的微分  $\delta Q$ ；

●如果我们将（由吉布斯引入的）化学势放在教学的核心地位，将其作为量度普遍的化学反应、相变、溶解和其他过程中的广延量流的驱动因素的工具。

### 建议

运用能量、熵、物质的量、动量、电荷……等广延量和相应的强度量（“能量耦合量”）。上述这些量分别具有这样的描述功能：广延量描述某种性质的多少（我们也可把这些性质想象为一种流体）。我们可以分别写出它们的局域平衡方程。强度量可理解为对广延量流的驱动因素的量度。

这样，自由能  $F$ 、焓  $H$  和自由焓  $G$  就不再需要了。

[1] H. B. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 1960.

*Friedrich Herrmann*

（陈敏华，2022年1月25日译毕于浙江省绍兴市柯桥区碧水金柯）