

利用微分來處理焓

(蔡蘊明 2014/11/26)

未來各位學熱力學時，將會利用較為數學的導衍來處理，往往容易忘記數學背後存在的物理和化學意義，但仍讓我利用參考閱讀的方式，讓各位比較不同切入方式的不同感覺。

首先需要架構一點點微分的基礎，基本上微分用 d 來表達非常微小的變化，在我的課堂上是用 Δ 來代表變化之意。在此先介紹一點基本的微分運算，微分對一個 x 的函數 $f(x)=x^n$ 而言：

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1}$$

$$\Rightarrow dx^n = nx^{n-1}dx$$

例如 $dx^2 = 2xdx$ ，又如 $d(3x) = 3dx$ ，

又如 $d(3x^0) = d3 = 0dx = 0$ ，換言之，對一個常數 c 而言， $dc = 0$

現在如果有一個 x 的函數 u 和 v

$$\text{則} \quad \frac{d(uv)}{dx} = u \frac{dv}{dx} + v \frac{du}{dx}$$

$$d(uv) = u dv + v du$$

$$\text{類推} \quad d(PV) = PdV + VdP$$

以上只是提供一點微分基礎，只有紅色的微分式是要用的。

從現在開始熱力學推導的部份，在課堂上已經定義了焓 (enthalpy)，以 H 來表達：

$$H = E + PV$$

現在對 H 微分

$$dH = dE + d(PV) = dE + PdV + VdP \quad (1)$$

若是在常壓狀態，亦即壓力(P)為一常數，按照上述($dc = 0$)， $dP = 0$

$$\text{帶入式(1)則得} \quad dH = dE + PdV \quad (\text{等同於 } \Delta H = \Delta E + P\Delta V) \quad (2)$$

對於內能而言 $dE = dq + dw$ (來自內能定義的微分表達式)

$$\text{帶入式(2)則得} \quad dH = dq + dw + PdV \quad (3)$$

因為功的定義 $dw = -PdV$ (等同於 $w = -P\Delta V$)

$$\text{帶入式(3)則得} \quad dH = dq - PdV + PdV = dq$$

這個數學處理等同於指出，在常壓狀態 $\Delta H = q_p$

換個定體積的條件，亦即體積(V)為一常數， $dV = 0$

$$\text{帶入式(1)則得} \quad dH = dE + VdP$$

這個有趣的關係式就沒在課堂上討論了，因為畢竟我們大部分的反應都是在定壓下進行而非定體積下進行的，現階段並不是那麼重要。

現在各位可以看到我們可以很冰冷的，由定義用數學來處理熱力學，好像缺乏了熱力學應該擁有的熱情，不是嗎？