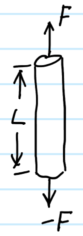
弹性固体的热力学

2023年3月18日 星期六 13:56

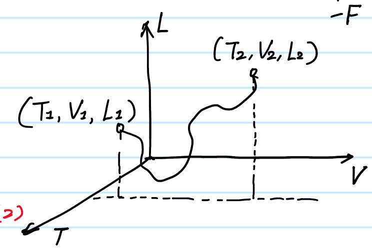
弹性固体的热力学

△ 什么是弹性(elasticity)。一维简化解释。考虑一个棒状固体，在无外力作用下保持形状(固体的性质)，如果它在受到恒定拉力 F 时，伸长长度 L 也保持恒定，且撤去力 F 后形状能完全恢复，则称该固体具有弹性。



△ 考虑一个长为 L，截面积为 A 的弹性固体，它与环境热源达到热平衡，温度为 T。受到恒定的拉伸力 F，与环境没有物质交换。该固体的平衡状态由 (T, V, L) 唯一确定，故其热力学状态函数（内能 U，熵 S 等）均为 (T, V, L) 的函数。$(V \equiv AL)$

△ 该固体的拉伸过程必满足热力学第一定律：



$$dU = \delta Q - \delta W \qquad (1)$$

其中 d 表示正常意义的微分，δ 表示依赖路径的微分

以及热力学第二定律： $\delta Q \le T dS$，可逆过程取等号。(2)

△ 假设拉伸过程是准静态过程，式(2)取等号。

△ 外界对物体所做的功包括体积功和力 F 做的功。假定等压过程压强是 p，则体积功

$$dW_1 = -p\,dV \qquad dV>0 \text{ 时 体系对外做功，要加负号} \qquad (2)$$

在准静态过程中体积功是状态函数。同理力 F 做的功也是状态函数

$$dW_2 = F\,dL \qquad dL>0 \text{ 时 外界对体系做功} \qquad (3)$$

(4)

故 $\delta W = dW = dW_1 + dW_2$

式(2)～(4)代入(1)得

$$dU = TdS - pdV + FdL \qquad (6)$$

观察式(6)，它说明 $U = U(S, V, L)$，因其形如 $U = U(S, V, L)$ 的全微分

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V,L} dS + \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{S,L} dV + \frac{\partial U}{\partial L}\Big|_{S,V} dL$$

其中 $\frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V,L} \equiv T$，$\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{S,L} \equiv -p$，$\frac{\partial U}{\partial L}\Big|_{S,V} \equiv F$ (7)

但是熵 S 不可测也不可控，式(6)没有实验意义。如果实验上我们通过控制 (T, V, L) 来改变体系的状态，则平衡态下应取的自由能是亥姆霍兹自由能：

$$A \overset{\text{def}}{=} U - TS \ (8a) \Rightarrow dA = dU - TdS - SdT \ (8b)$$

（代入式(6)）

$$= FdL - pdV - SdT \ (8c)$$

上式恰为 A 以实验控制量为自变量的函数 $A(T, V, L)$ 的全微分

$$dA = \frac{\partial A}{\partial T}\Big|_{V,L} dT + \frac{\partial A}{\partial V}\Big|_{T,L} dV + \frac{\partial A}{\partial L}\Big|_{T,V} dL \qquad (9a)$$

其中 $-S = \frac{\partial A}{\partial T}\Big|$ (9b)，$-p = \frac{\partial A}{\partial V}\Big|_{T,L}$ (9c)，$F = \frac{\partial A}{\partial L}\Big|_{T,V}$ (9d)

其中 $-S=\frac{\partial A}{\partial T}\Big|_{V,L}$ (9b)，$-p=\frac{\partial A}{\partial V}\Big|_{T,L}$ (9c)，$F=\frac{\partial A}{\partial L}\Big|_{T,V}$ (9d)

利用上面的一阶偏导关系再求偏导，有以下二阶交叉偏导关系，即Maxwell关系.

$$\frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{T,L}=-\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\Big|_{V,L}\right)\Big|_{T,V}=-\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial A}{\partial V}\Big|_{T,V}\right)\Big|_{V,L}=\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V,L}=p\beta_{T,L} \quad (10a)$$

$$\frac{\partial S}{\partial L}\Big|_{T,V}=-\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\Big|_{V,L}\right)\Big|_{T,V}=-\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial A}{\partial L}\Big|_{T,V}\right)\Big|_{V,L}=-\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,L} \quad (10b)$$

$$\frac{\partial p}{\partial L}\Big|_{T,V}=-\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{\partial A}{\partial V}\Big|_{T,L}\right)\Big|_{T,V}=-\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial A}{\partial L}\Big|_{T,V}\right)\Big|_{T,L}=-\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,L} \quad (10d)$$

其中，定长L下的响应函数（依赖体系的pVT关系），是自由能的其他二阶偏导数。

等压体积膨胀系数 $\alpha_{p,L}\overset{\text{def}}{=}V^{-1}\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_{p,L}$ （出现在式(15a)） (11a)

等温压缩系数 $\kappa_{T,L}\overset{\text{def}}{=}-V^{-1}\frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{T,L}$ （来自 $\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\Big|_{T,L}$ 和 $\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\Big|_{T,L}$） (11b)

热压力系数 $\beta_{V,L}\overset{\text{def}}{=}p^{-1}\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V,L}$ （出现在式(10a)） (11c)

等压热容：$C_{p,L}\overset{\text{def}}{=}\frac{dQ_{rev}}{dT}\Big|_{p,L}=T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{p,L}$，（来自 $\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\Big|_{p,L}$） (11d)

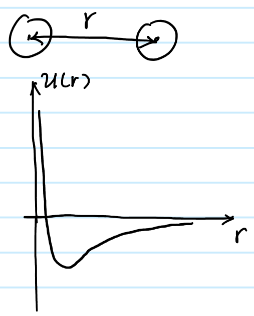
等容热容：$C_{V,L}\overset{\text{def}}{=}\frac{dQ_{rev}}{dT}\Big|_{V,L}=T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{V,L}$ （来自 $\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\Big|_{V,L}$） (11e)

△ 我们可从 $F=\frac{\partial A}{\partial L}\Big|_{T,V}$ 的展开推导发现 F 的几个贡献。由

$$F=\frac{\partial A}{\partial L}\Big|_{T,V}=\frac{\partial(U-TS)}{\partial L}\Big|_{T,V}=\frac{\partial U}{\partial L}\Big|_{T,V}-T\frac{\partial S}{\partial L}\Big|_{T,V}$$
$$=F_e+F_s \quad (12)$$

其中 $F_e\equiv\frac{\partial U}{\partial L}\Big|_{T,V}$ 弹性的内能贡献 (12a)

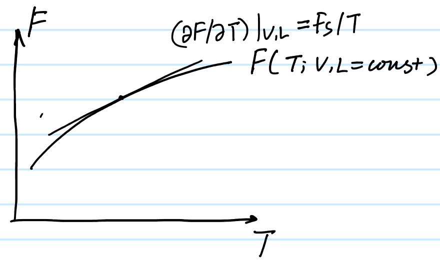
$F_s\equiv-T\frac{\partial S}{\partial L}\Big|_{T,V}$ 弹性的熵贡献，(12b)



△ 固体的内能主要是原子间的相互作用势能，只与原子间距有关。使固体形变至L的力F的内能贡献 $F_e=\partial U/\partial L|_{T,V}$，就是等温等容下改变长度造成的原子间距变化导致的势能变化。

对于橡胶材料，由于长链分子可通过内旋转改变构象，而无需拉伸共价键，同时链往往是非极性分子，链间非共价键也弱，故改变原子间距造成的内能变化不大，$F_e\approx 0$

但是橡胶固体拉伸将造成网链均方末端距变大，构象熵降低故 $T\frac{\partial S}{\partial L}\Big|_{V,L}<0$，因而 $F_s>0$。实验证明 橡胶拉伸的 $F_s\gg F_e$。



△实验是怎么测 F_e 和 F_s 的？由式(10b)

$$F_s=-T\frac{\partial S}{\partial L}\Big|_{T,V}=T\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,L} \quad (12d)$$

故 熵贡献可通过恒容定长度温的力学测试得到，故由

$$F_e=F-F_s \quad (12e)$$

可算出 F_e。

△ 实际实验难以实现等容，往往是等压的，体系的状态由 (T,p,L) 控制。故平衡态下度化为零的自由能是吉布斯自由能

$$G \overset{def}{=} U-TS+pV \quad (13a) \Rightarrow \quad dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (13b)$$

(代入式(6))

$$= -SdT + FdL + Vdp \quad (13c)$$

由 $G=G(T,p,L)$ 的全微分有：

$$-S = \frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{p,L} \; (14a), \quad V = \frac{\partial G}{\partial p}\Big|_{T,L} \; (14b) \quad F = \frac{\partial G}{\partial L}\Big|_{T,p} \; (14c)$$

Maxwell 关系：

$$\frac{\partial S}{\partial p}\Big|_{T,L} = -\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{p,L}\right)\Big|_{T,L} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\Big|_{T,L}\right)\Big|_{p,L} = -\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_{p,L} = -V\alpha_{p,L} \quad (15a)$$

$$\frac{\partial S}{\partial L}\Big|_{T,p} = -\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{p,L}\right)_{T,p} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial L}\Big|_{T,p}\right)\Big|_{p,L} = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{p,L} \quad (15b)$$

$$\frac{\partial V}{\partial L}\Big|_{T,p} = \frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\Big|_{T,L}\right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial L}\Big|_{T,p}\right)_{T,L} = \frac{\partial F}{\partial p}\Big|_{T,L} \quad (15c)$$

△ 等温等压下，力 F 的贡献可由式(14c)展开得到：

$$F = \frac{\partial G}{\partial L}\Big|_{T,p} = \frac{\partial (U-TS+pV)}{\partial L}\Big|_{T,p} = \frac{\partial U}{\partial L}\Big|_{T,p} - T\frac{\partial S}{\partial L}\Big|_{T,p} + p\frac{\partial V}{\partial L}\Big|_{T,p} \quad (16)$$

$$= \frac{\partial H}{\partial L}\Big|_{T,p} + T\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{T,p}$$

$$= f_h + f_s$$

其中 f_h 和 f_s 都不是等容量，它们都不具有微观物理意义的内能贡献和熵贡献。

△ 使用 Tobolsky 方法，可推出：

$$F = F_e + T\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{p,L} + \frac{T\alpha_{p,L}}{\kappa_{T,L}}\frac{\partial V}{\partial L}\Big|_{T,p} \quad (17)$$

即 $F_s = T\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{p,L} + \frac{T\alpha_{p,L}}{\kappa_{T,L}}\frac{\partial V}{\partial L}\Big|_{T,p}$.

其中，$\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{p,L}$ 可通过常压下的拉伸度温力学测试得到。

$\alpha_{p,L}$，$\kappa_{T,L}$ 也须通过相应的拉伸实验测量得到

$\frac{\partial V}{\partial L}\Big|_{T,p}$ 是等温等压下固体形变的体积变化率。

假设形变很小 $(L\to L_0)$，可近似用 L_0 时的测量结果代替，故 α_p，κ_T 可能通过查表得到。当 $L\to L_0$ 时 $\frac{\partial V}{\partial L}\Big|_{T,p}$ 与固体的泊松比和杨氏模量有关，亦可能查阅或测量。

对于大部分橡胶聚合物，$\frac{\partial V}{\partial L}\Big|_{T,p}\to 0$（不可压缩假设），故 $F_e \simeq f_h = F - f_s$，实验工作量进一步简化。

△ 式(17)的详细推导。

由 $U=U(T,V,L)$，$V=V(T,p,L)$，视U为复合函数 $U=U(T,V(T,p,L),L)$，由链式求导法则有

$$f_h \equiv \left.\frac{\partial U}{\partial L}\right|_{T,p} = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{T,L}\left.\frac{\partial V}{\partial L}\right|_{T,p} + \left.\frac{\partial U}{\partial L}\right|_{T,V} = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{T,L}\left.\frac{\partial V}{\partial L}\right|_{T,p} + F_e \quad (18)$$

$\left.\frac{\partial V}{\partial L}\right|_{T,p}$ 实验意义已明确，仍需处理的是 $\partial U/\partial L|_{T,V}$。这一偏导来自 $U=U(T,V,L)$ 的全微分

$$dU = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{V,L} dT + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{T,L} dV + \left.\frac{\partial U}{\partial L}\right|_{T,V} dL \quad (19)$$

$$= X\,dT + Y\,dV + Z\,dL$$

其中记 $X \equiv \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{V,L}$，$Y \equiv \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{T,L}$，$Z \equiv F_e \equiv \left.\frac{\partial U}{\partial L}\right|_{T,V}$

要把式(19)改成 $U=U(T,p,L)$ 的全微分需把 dV 换成 dp。而 V 在控制条件为 (T,p,L) 时 $V=V(T,p,L)$，故

$$dV = \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{p,L} dT + \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{T,L} dp + \left.\frac{\partial V}{\partial L}\right|_{T,p} dL \quad (20)$$

$$= V\alpha_{p,L}\,dT - V\kappa_{T,L}\,dp + \left.\frac{\partial V}{\partial L}\right|_{T,p} dL$$

代入式(19)得：

$$dU = X\,dT + Y\left(V\alpha_{p,L}\,dT - V\kappa_{T,L}\,dp + \left.\frac{\partial V}{\partial L}\right|_{T,p} dL\right) + Z\,dL$$

$$= (X + YV\alpha_{p,L})\,dT - YV\kappa_{T,L}\,dp + \left(Y\left.\frac{\partial V}{\partial L}\right|_{T,p} dL + Z\right) dL \quad (20.5)$$

△ 另一方面，由于式(6)总成立，我们把式(6)改成 $U=U(T,p,L)$ 的全微分，除需代入式(20)外，还需代入 $S=S(T,p,L)$ 的全微分：

$$dS = \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{p,L} dT + \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_{T,L} dp + \left.\frac{\partial S}{\partial L}\right|_{T,p} dL$$

$$= T^{-1} C_{p,L}\,dT - \alpha_{p,L} V\,dp - \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{p,L} dL \quad (21)$$

式(20)、(21)代入(6)得：

$$dU = T\left(T^{-1}C_{p,L}\,dT - \alpha_{p,L}V\,dp - \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{p,L} dL\right) + F\,dL$$

$$- p\left(V\alpha_{p,L}\,dT - V\kappa_{T,L}\,dp + \left.\frac{\partial V}{\partial L}\right|_{T,p} dL\right)$$

$$= (C_{p,L} - pV\alpha_{p,L})\,dT - (TV\alpha_{p,L} + V\kappa_{T,L})\,dp + \left(F - T\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{p,L} - p\left.\frac{\partial V}{\partial L}\right|_{T,p}\right) dL \quad (22)$$

由于式(22)是由式(6)独立得出且总成立，且全微分的各偏导数线性无关，故比较式(22)与式(20.5)应有

$$\begin{cases} X + YV\alpha_{p,L} = C_{p,L} - pV\alpha_{p,L} \\ YV\kappa_{T,L} = TV\alpha_{p,L} - pV\kappa_{T,L} \\ Z + Y\left.\frac{\partial V}{\partial L}\right|_{T,p} = F - T\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{p,L} - p\left.\frac{\partial V}{\partial L}\right|_{T,p} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} X \equiv \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{V,L} = C_{p,L} - \frac{T\alpha_{p,L}}{\kappa_{T,L}} & (23a) \\ Y \equiv \left.\frac{\partial U}{\partial p}\right|_{T,L} = \frac{T\alpha_{p,L}}{\kappa_{T,L}} - p & (23b) \\ Z \equiv \left.\frac{\partial U}{\partial L}\right|_{T,V} = F - T\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{p,L} - T\frac{\alpha_{p,L}}{\kappa_{T,L}}\left.\frac{\partial V}{\partial L}\right|_{T,p} & (23c) \end{cases}$$