

**教材：**《热力学 统计物理》汪志诚 第五版  
习题：也是从本教材中选取

**参考资料：**刘川老师《热力学统计物理》讲义

**其他参考书：**

- 林宗涵 《热力学与统计物理》 北大出版社
- Landau & Lifschitz 《Statistical Physics》 这本书需要量子力学知识
- Plischke & Bergerson 《Equilibrium Statistical Physics》

**《热统》课程内容：**包括热力学和统计物理量部分，需要先修《热学》课。  
其中热力学占 40%课时、统计占 60%课时

**与《平统》同时开课，主要区别：**

- 《热统》涉及更复杂、更难以处理的非平衡态问题。我们仅讨论近平衡，而且是非常初步和简单。
- 《平统》中统计物理部分先从系综开始讲；《热统》从近独立粒子开始讲，基本跟教材的顺序一致。

**成绩：**

- 平时作业 15%
- 期中考试 30%
- 期末考试 55%

**助教：**王舒炜 、师米云

# 第一章 热力学的基本规律

第一章中的大部分内容，《热学》课程中已经涉及到了，我们主要介绍：

- 基本概念
- 热力学中的基本规律（第零定律、第一定律、第二定律）

## 第一节：热力学系统的平衡状态及其描述

**热力学研究的对象 — 热力学体系：**是由大量微观粒子组成的宏观物质系统

其中“大量”的含义：依赖于具体考虑的问题，可以是 mol 量级（ $10^{23}$ ）；也可以是几千个粒子的量级。

**外界：**与系统发生相互作用的其他物质称为外界

根据系统与外界相互作用的情况，可分为：

- **孤立系：**与外界即没有物质交换，也没有能量交换的系统；
- **闭系：**与外界没有物质交换，但有能量交换的系统
- **开系：**与外界即有物质交换，又有能量交换的系统称为开系

其中，孤立系是一种理想情况。如下实际情况可视为孤立系统：

- 系统与外界的相互作用十分微弱
- 交换的粒子数远小于系统本身的粒子数
- 相互作用的能量远小于系统本身的能量

**热力学平衡态：**

一个**孤立系统**，不论其初态如何复杂，经过足够的长的时间后，系统的各种宏观物理性质在**长时间内不发生变化**，这样的状态称为热力学平衡态。

- **弛豫时间**：系统有初始状态到达平衡态所经历的时间称为弛豫时间；弛豫时间的长短由趋向平衡过程的性质决定。**通常气体**：通过分子碰撞达到平衡， $10^{-10}s$  建立局域平衡。整个气体的平衡需要通过扩散、热传导等过程才能实现浓度的均匀化在气体中可能需要几分钟；在固体中则可能需要数小时、数星期甚至更长时间。
- **宏观性质**：平衡态下系统的宏观性质不随时间改变，但组成系统的大量微观粒子仍在不断的运动中。只是这些微观粒子的统计平均效果不变而已。**因此热力学的平衡状态是一种动的平衡，也叫热动平衡。**
- **宏观物理量的值**：平衡态下，系统的宏观物理量的数值仍会发生或大或小的涨落，这种涨落在适当条件下可以观测到。**在热力学中我们不考虑涨落**，而认为平衡状态下的**宏观物理量具有确定的数值**。
- **平衡态的概念不限于孤立系统**。对于非孤立系统，从原则上来讲，可以把系统与外界合起来看作一个复合的孤立系统，根据孤立系统平衡状态的概念推断系统是否处于平衡状态。我们后面会看到，对于处在各种条件下的系统，热力学用相应的热力学函数作为判据判定系统是否处于平衡态，并导出存在相互作用的两个系统达到平衡的平衡条件。

## 如何描述一个热力学系统的平衡状态？

**状态参量**：宏观自变量，可以独立的改变。系统的其他宏观量都可以表达为自变量的函数，这些自变量就足以确定系统的平衡状态。其他物理量都可以表达为状态参量的函数，称为**状态函数**。

- **几何参量**：长度、面积、体积等体系的几何性质。
- **力学参量**：力、压强等描述体系的力学性质。

例如固定体积的化学纯气体，具有确定的 $V$ 和 $P$ 。如果改变温度， $V$ 不变，但 $P$ 增加了。因此描述上述气体至少需要两个参量， $P$ ， $V$ 两个可独立改变。我们只讨论各向同性固体（ $P$ 各方向一致）。对于各向异性固体， $P$ 是张量。

- 化学参量：各组元浓度、各组元的质量 $m_i$ 或物质的量 $n_i$ 等。

对于混合气体， $P$ 、 $V$ 不足以描述其状态。因为在给定的总质量和 $V$ 、 $P$ 下，每种气体的含量（百分比）不同，混合气体的性质便不同。因此，确定混合气体的状态还需要知道各种化学组分的数量，各组元的质量 $m_i$ 或者物质的量 $n_i$ ，称为化学参量。

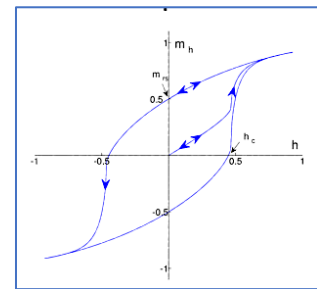
- 电磁参量：电场强度 $E$ 、电极化强度 $P$ 、磁场强度 $H$ 、磁化强度 $M$ 等。

如果系统是处在电场或磁场中的电解质或磁介质，还必须引入电磁参量来描述系统的状态，如电场强度 $E$ 、电极化强度 $P$ 、磁场强度 $H$ 、磁化强度 $M$ 等。

总体来说，热力学中需要用的几何参量、力学参量、化学参量、电磁参量等四类参量来描写热力学系统的平衡状态。热力学所研究的全部宏观物理量基本都可以表达为这四类参量的函数。当然，特定的情况下可以简化，如不涉及电磁性质，就不必引入电磁参量，不涉及化学反应的，就不必引入化学参量。在这种情况下， $P$ 、 $V$ 两个参量就可以确定系统的状态，称为简单系统。

热力学平衡状态的描述意味着系统的状态完全由状态参量当时的数值确定，与系统到达这一状态前的历史无关。

与历史有关的例子：铁磁系统的磁滞回线，在一定的磁场强度下，样品的磁化强度 $M$ 的取值与此前的历史有关。



**态变量：**以上变量， $V$ 、 $P$ 、 $T$ 、 $E$ （电场强度）、 $B$ （磁场强度）、 $n_i$ （化学组分）等统

称为热力学体系的态变量。

**状态空间：**描述一个热力学体系的所有态变量组成的参数空间称为该热力学体系的状态空间，或简称态空间。态空间中的任意一个点都对应于该热力学体系的一个平衡态（如 P-V 图中的每一个点）。

**均匀系：**是指一个系统各部分的性质是完全一样的。

**相：**物理性质宏观均匀的一个部分称为一个相，也称为**单相系**。

- 纯相，单相系， 例如 水蒸气、液态水、ice 相
- 混合相，例如 三相点是气态、液态和固相水的混合相

**复相系：**整个系统是不均匀的，但可以分为若干个均匀的部分。

例如水和水蒸气构成一个两相系，水是一个相，水蒸气是一个相。

**元：**化学成分，包括**单元**（如水蒸气）和**多元**（如空气）。

**相和元可以有不同组合：**

- 单元单相系 ice
- 单元复相系 冰水混合
- 多元复相等

**平衡态的描述：**是对均匀系而言的。对于复相系，每个系都需要用四个参量（力学、几何、化学、电磁）。整个系统达到平衡，还需要**满足一定的平衡条件**，各个相的参量不完全独立。**热力学体系处于平衡态需要满足的条件，一般包括：**

- 热平衡条件 （ 温度一致，热平衡条件确定了温度这一物理量的存在）
- 力学平衡条件
- 相平衡条件

- 化学平衡条件等等。

**非平衡态：**仅限于讨论简单情况，整个系统虽然没有达到平衡状态，但将系统划分为若干个小部分，使每个小部分仍然是含有大量粒子的宏观系统，由于各小部分的弛豫时间比整个系统的弛豫时间要短得多，在各个小部分相互作用足够微弱的情形下，他们能近似的处在局域的平衡状态。每个小部分可以用上述四类参量进行描述。后面会讨论。

非平衡体系的例子：玻璃

### 热平衡定律与温度：

**热平衡：**如果两个物体进行热接触，一般来说两个物体的平衡都会受到破坏，状态发生改变。经过足够长的时间后，他们的状态便不再发生变化，而达到一个共同的平衡态。我们称两个物体达到了热平衡。热平衡的条件确定了**温度**这一物理量的存在。

**热力学第零定律：**体系 A 与体系 B 达到热平衡，同时体系 B 与体系 C 也达到平衡，那么体系 A 与体系 C 达成热平衡。

$$A=B, B=C \implies A=C \quad \text{热平衡的传递性}$$

热平衡的传递性说明处于热平衡的热力学体系，具有一个共同的物理量——**温度**。

### 热力学体系的物态方程

每个体系的温度是该体系其他态变量的函数：即温度  $\theta$  以及体系的其他态变量  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  满足函数关系：

$$\theta = \varphi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n), \text{ 或者写成}$$

$$F(\theta, x_1, x_2, \dots, x_n) = 0,$$

这称为体系的物态方程或物态方程，其具体的函数关系视不同的物质而异。

如 PVT 系统（气体、流体、各向同性的固体等）， $F(P, V, T) = 0$ 。  $P, V, T$  中任两个量可作为独立参量，第三个参量作为两个物理量的函数，例如  $P(T, V)$ 、 $V(P, T)$ 、 $T(P, V)$ 。

热力学体系状态方程的例子：

- 理想气体状态方程  $PV = nRT$
- 范德瓦尔斯气体状态方程  $(P + an^2/v^2)(v - nb) = nRT$ ，其中， $n$  摩尔数、 $a$ 、 $b$  为常数
- 铁磁体的 Curie-Weiss 定律  $M = \frac{C}{T-\theta} H$ ，其中， $C$  和  $\theta$  是由实验测定的常数

态函数：

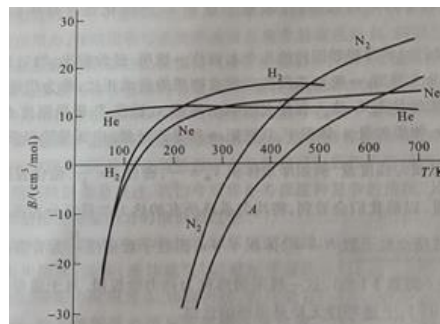
- 热平衡定律证明了在平衡状态下热力学系统存在状态函数温度。物态方程就是给出温度与状态参量之间的函数关系的方程。
- 态函数只依赖于系统所处的状态而不依赖于系统如何到达该状态的过程。所以热力学第零定律实际上是从宏观上说明了温度这一态函数以及状态方程的存在。从微观上讲，我们知道温度实际上是构成热力学体系的微观粒子的热运动剧烈程度的体现。

如何确定热力学体系中的物态方程？

一般由实验测定。实验可以通过测量与物态方程有关的物理量来确定。以常见的 PVT 系统为例，可以通过测定体胀系数  $\alpha$ 、压强系数  $\beta$ 、等温压缩系数  $\kappa_T$  来确定物态方程。

- 体胀系数：  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ，压强不变条件下，温度升高 1K 所引起物体体积相对变化

- **压强系数:**  $\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ , 体积不变条件下, 温度升高 1K 所引起物体压强相对变化
- **等温压缩系数:**  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ , 温度不变条件下, 增加单位压强所引起物体体积相对变化。温度不变时, 物体的体积通常随压强的增加而减少, 符号是为了使  $\kappa$  值为正。



三个物理量不是独立的, 满足  $\alpha = \kappa\beta P$ 。

证明可以由  $P, V, T$  三个变量之间存在的函数关系,  $\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -1$  获得。

一般实验测量时, 通过测量其中两个容易测量的量即可。实验中令固体或液体升温而保持体积不变是困难的, 因此压强系数  $\beta$  通常是利用实验测得的  $\alpha$  和  $\kappa$  计算出来的。从而得到热力学体系的物态方程。另外, 根据物质的微观结构, 应用统计物理学的理论, 原则上可以导出物态方程 (统计部分后面讲述)。

## 几种物质的状态方程:

- **实际气体的物态方程, 范德瓦尔斯方程:**

$$(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

其中  $a, b$  为常量, 视不同气体不同。

范氏方程可以理解为理想气体状态方程的基础上考虑分子间的相互作用进行修正得到的。两分子相距较远时存在微弱的吸引, 近距离存在很强的排斥力。 $nb$  是考虑到分子间排斥力 (或分子本身的大小),  $an^2/V^2$  是考虑到分子间吸引力的修正。当气体密度足够稀薄, 两个修正项可以忽略, 过渡到理想气体情况。

昂尼斯 (Onnes) 将物态方程展开为级数, 称为位力展开



$$P = \left(\frac{nRT}{V}\right) \left[1 + \frac{n}{V}B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \dots\right]$$

其中 $B(T)$ 、 $C(T)$ 分别称为第二、第三位力系数，他们是温度的函数。低温下分子的平均动能小，分子间吸引力的影响显著，吸引力使气体的压强降低，这时 $B(T)$ 为负值。高温下分子的平均动能增大，吸引力影响减弱而斥力影响变得显著，斥力使得压强增加， $B(T)$ 变为正值，如上图所示。

#### - 简单液体和固体的物态方程:

对于简单的液体和固体，可以通过实验测得体胀系数、等温压缩系数获得有关物态方程的信息。固体和液体的膨胀系数  $\alpha$  是温度的函数，与压强近似无关。固态钠 $\alpha = 2 \times 10^{-4}/K$ , 固态钾 $\alpha = 2 \times 10^{-4}/K$ , 水银 $\alpha = 1.8 \times 10^{-4}/K$ 。等温压缩系数也可近似看做常数，典型数值，固态银  $\kappa_T = 1.3 \times 10^{-10}/Pa$ ；金刚石 $1.6 \times 10^{-10}/P$ ；水银 $5.2 \times 10^{-10}/P$ 。 $\alpha$ 和 $\kappa_T$ 的数值都很小，在一定范围内可近似看做常数。考虑到这两点，可以得到如下物态方程：

$$V(T, P) = V_0(T_0, 0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T P]$$

#### - 顺磁性固体的物态方程:

将磁性固体置于外磁场中，顺磁性固体会被磁化。 $M$ 表示单位体积的磁矩，称为磁化强度，用 $H$ 表示磁场强度。磁化强度 $M$ 、磁场强度 $H$ 与温度 $T$ 的关系：

$$f(M, H, T) = 0, \text{ 这是顺磁性固体的物态方程。}$$

实验测得一些顺磁性固体的磁物态方程为：

$$M = \frac{C}{T} H \quad (\text{居里定律})$$

另一些顺磁性固体的磁物态方程为：

$$M = \frac{C}{T - \theta} H \quad (\text{居里-外斯定律})$$

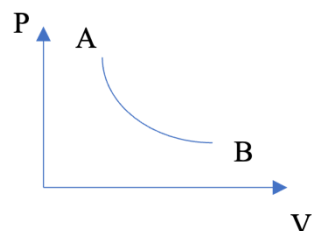
其中 $C$ ， $\theta$ 由实验测定的常数。磁性离子相互作用可以忽略时遵从居里定律；平均场近似下计及磁性离子的相互作用时遵从居里-外斯定律。

## 第二节 准静态过程与功

第一节介绍了平衡态的**状态参量**，引进了**状态函数温度**，并介绍了几个热力学系统的**物态方程**，下面介绍与热力学系统**状态变化**有关的问题。

**过程：**是系统状态的改变。当系统的状态发生了变化，从一个状态转为另一个状态，我们称系统经历了一个过程。在过程中系统与外界可能有能量交换，做功是系统与外界交换能量的一种方式。平衡态到另一平衡态的变化过程可能会经历一系列非平衡态。不过在热力学中我们主要研究的是准静态过程，无摩擦力的情况，它是一个理想的极限概念。

**准静态过程：**如果一个过程进行的无限缓慢，以至于在过程的每一时刻，系统都处于平衡态，这样的过程称为**准静态过程**(Quasi-static process)。准静态过程在热力学的讨论中起着非常重要的作用，它既可以是某个具体过程的近似，也可以是为了理论上的方便所引入的一种工具。由于在准静态过程中系统始终处于平衡态，因此，一个准静态过程可以用热力学系统状态空间中的一条曲线来描写。例如大家熟悉的理想气体的**等温过程**就可以用  $P$ - $V$  图中的一条曲线描写。



### 准静态的判据：

弛豫时间远远小于改变体系参量（如改变体积  $V$ ）所经历的时间，这样体系有足够的时间恢复平衡，这个过程可以看做准静态过程。

### 准静态过程中的“元功”： $dW$

以 PVT 系统为例，为外界对体系做的功为：

$$\delta W = -PdV$$

其中  $P$  为体系的压强， $dV$  体系体积的改变

$V$ 、 $P$  是一对共轭变量，乘积量为能量

一般情况，准静态过程的微功：

$$\delta W = \sum_{i=1}^r Y_i dy_i$$

其中  $Y_i$  为广义力，与之共轭的变量  $y_i$  称为广义位移

准静态过程保证了广义力和广义位移是体系的态变量。在一无穷小的准静态过程中，外界对系统所做的微功  $\delta W$  可以用系统的态变量  $Y$  以及与  $Y$  共轭的态变量  $y$  的微分来表达  $\delta W = Ydy$ 。

特别要注意的是：元功  $\delta W$  不是完整的微分，它是与该微小的准静态过程有关；完整的微分与过程无关。例如，理想气体在一个微小的等温过程和一个微小的等压过程中的微功就不同。与过程无关的微分量一定是系统的某个态函数的微分，我们用符号  $d$  来表示，例如体积的变化  $dV$ ，温度的变化  $dT$  等等。

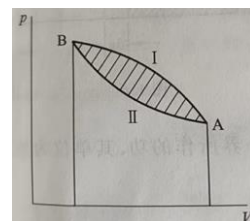
常见的广义力和广义位移：

1) PVT 系统：准静态过程中气体膨胀，外界对系统所做的功：

$$\delta W = -PdV$$

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} PdV$$

体积收缩时，外界对系统做功为正；



体积膨胀时，外界对系统做功为负，实际上是系统对外界做功。

计算时，需知道在过程中系统压强与体积的关系（状态方程）。

在准静态过程中，系统所经历的每一个状态都是平衡态，各相应于图上的一点，一个准静态过程就可以图上的一条曲线代表。被积函数  $P = P(V)$  就是准静态过程曲线的方程。外界在准静态过程中对系统所做的功就等于 P-V 曲线下方的面积的负值。从 A-B 和从 B-A 外界对系统做功的值不同（正负号不同）。如果系统从初态 A 出发，经过不同的过程 I 和 II 到达终态 B，在过程外界对系统所做的功将分别等于曲线 AIB 和 AIIIB 下面面积的负值。在过程中外界对系统所做的功与过程有关。

**特例：**等容过程，体积不变， $W = 0$ ；

等压过程， $P$  为常数， $W = P(V_B - V_A)$

非准静态过程中外界对系统所做的功定义一样，但涉及非平衡态，比较复杂，一般不用上式计算功。

2) **流体的膨胀压缩功：**外界对流体所做的微功

$$\delta W = -PdV \quad \text{其中 } P \text{ 为流体压强，} dV \text{ 为流体体积}$$

3) **磁性介质中的功：**当磁感应强度  $\mathbf{B}$  有一变化  $d\mathbf{B}$  时，磁场  $\mathbf{H}$  所做的微功为：

$$\delta W = V\mathbf{H}d\mathbf{B}$$

4) **电介质中的功：**当电感应强度  $\mathbf{D}$  有一定变化  $d\mathbf{D}$  时，电场  $\mathbf{E}$  所做的微功：

$$\delta W = V\mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}$$

5) **二维表面的功：**当二维表面积  $A$  发生微小的变化  $dA$  时，外界对表面所做功

$$\delta W = \sigma dA \quad \sigma \text{ 为单位长度表面张力}$$

推广，一个普遍的无穷小准静态过程中外界对体系所做的微功：

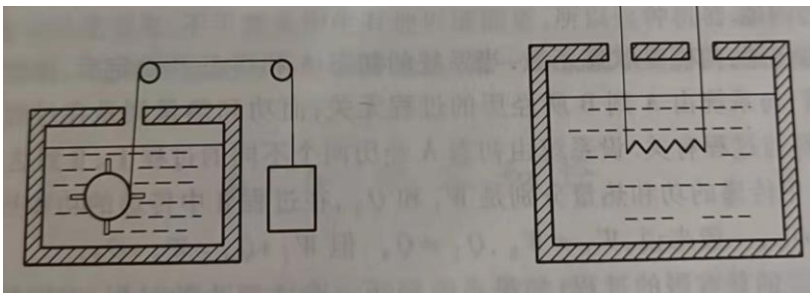
$$\delta W = \sum_{i=1}^r Y_i dy_i$$

其中  $y_i$  为热力学系统的广义坐标， $Y_i$  称为相应的广义力， $r$  称为该热力学体系的自由度。

### 第三节 热力学第一定律

#### 热力学第一定律的背景：

- 17 世纪末，欧洲国家工业迅速发展，虽然煤炭储量不少，但都储存于地下水位之下，当时人们使用的抽水机不能够解决煤矿渗水的问题。现实的需要导致了蒸汽机的发明，也迫切需要认识做功和能量转化的问题。
- 19 世纪上半叶，科学家们在机械运动领域、电磁学领域、热力学领域的研究都有很大的进展。1807 年，英国科学家托马斯·扬（Thomas Young, 1773~1829）首次提出了能量的概念。
- 1840 年，Germain Hess 为化学转化过程中的反应热提出守恒定律（Hess's Law）
- 1842 年，Julius Robert von Mayer，第一个研究了热量与功的转换，“在恒压过程中，用于产生膨胀的热量普遍与功相互转换”
- 1843 年英国物理学家焦耳（James Prescott Joule, 1818~1889）提出了测量热功当量的方法。
- 1850 年代，Rudolf Clausius、William Rankine 以焦耳的热功当量为实验基础，提出了热力学第一定律。同时克劳修斯在卡诺观点的基础上研究了能量转换的极限和方向问题，提出了热力学第二定律。



**焦耳实验：**用各种不同的绝热过程使物体升高一定温度

- **绝热过程做功（焦耳实验）：**重物下落带动涡轮做功，使得水温升高（重物下降做功）；电流通过电阻器使得水温升高（电源做功）。
- **绝热过程中能量的传递和转化：**系统与外界没有热量交换。

实验发现，所需的功在实验误差范围内相等。仅取决于初态、终态，与过程无关。由此可定义一个新的态函数--**内能**

**内能：**  $U_A - U_B = W_S$

其中 $W_S$ 是绝热过程外界对系统做的功，做功可转化为内能。

如果系统经历的不是绝热过程，则外界对系统所做的功 $W$ 不等于过程前后内能的差，二者之差等于系统在过程中从外界吸收的热量：

$$Q = U_B - U_A - W_S$$

**热力学第一定律：也是能量守恒定律**

$$U_B - U_A = Q + W_S$$

系统在终态 B 和初态 A 的内能之差，等于过程中外界对系统所做的功与系统从外界吸收的热量之和。也就是说，在过程中**做功和热传递**两种方式所传递的能量，都转化为系统的内能。

1) **内能**：是状态函数，与过程无关。功和热量都与过程有关。通常初末态相同的两个过程， $Q_1$ 不一定等于 $Q_2$ ， $W_1$ 不一定等于 $W_2$ 。

2) **无穷小准静态过程的内能**：

$$dU = dQ + dW$$

后两者不是全微分，对非静态过程也适用。统计物理中内能是系统中分子无规运动的能量总和的统计平均值。

3) **内能是广延量**：如果整个系统没有达到平衡，但可以分为若干个处于局域平衡的小部分，则整个系统的内能是各部分的内能之和：

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + \dots$$

4) **热力学第一定律**：就是能量守恒定律，它指出能量可以通过某些方式(比如做功)从一种形式转换到另一种形式，但在转换的过程中能量的数量不变。

5) **第一类永动机**：历史上，许多人(包括象达芬奇这样的牛人)都曾幻想建造一种不需要任何动力的，不断地自动做功的机器，这种机器被称为**第一类永动机**。这些图谋最终都以失败而告终。原因就在于它违反了自然界的最基本规律。因此**热力学第一定律的另一种表述形式为**：第一类永动机是不可能造成的。

**系统的热容**：热力学系统在某一过程中，温度升高1K所吸收的热量。

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

- 热容不仅取决于物质的属性，而且与系统的质量成正比，是一个广延量。
- 摩尔热容是一个强度量，单位质量的物质在某一过程中的热容， $C = nC_m$
- 等容过程中的热容

**定容热容 $C_V$** ：等容过程  $W = 0$ ， $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

对于 PVT 系统而言， $V$  不变时，

$$\delta W = PdV = 0, \quad dU = \delta Q, \quad \text{推出 } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

- 等压过程，定压热容 $C_P$ ：

对与 PVT 系统而言， $P$  不变时

$$C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$dU = \delta Q - PdV$$

$$d(U + PV) = \delta Q$$

由此可引入新的态函数 - **焓**： $H = U + PV$

等压过程中焓的变化： $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

**定压热容**： $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ ，定压热容与态函数焓关联

## 第四节 理想气体及其卡诺循环



## 4.1 理想气体

理想气体在热学中讲的比较详细，这里只做一个简单的回顾。

理想气体的状态方程是建立在三个独立的实验定律基础之上的：

- $PV = \text{const}$  玻意耳-马略特定律，恒温下测得的
- $P/T = \text{const}$  查理定律，体积一定，测体系的膨胀系数  $\beta$  而得到的
- $V/T = \text{const}$  盖-吕萨克定律，压强不变，测体系的体积膨胀系数  $\alpha$  而得到

理想气体的性质：

- 1) 理想气体状态方程：  $PV = nRT$

理想气体状态方程是克拉伯龙 (Clapeyron) 1834 年提出的。其中  $n$  为摩尔系数， $T$  理想气体温标。

- 2) 理想气体的内能只是温度的函数 (焦耳实验)

焦耳实验：1845 年焦耳的气体自由膨胀实验，实验前后水温不发生变化。

焦耳实验中，气体向真空膨胀，不对外做功， $\delta W = 0$ ；水温不变，没有热量交换， $\delta Q = 0$ 。因此，

$$dU = \delta Q + \delta W = 0.$$

利用

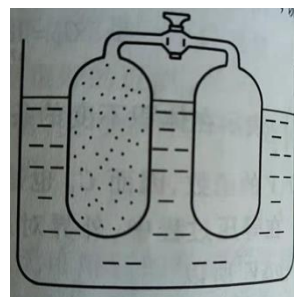
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -1$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\lambda C_V$$

焦耳系数：其中， $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$  为焦耳系数，它描述在内能不变的过程中温度随体积的变化率。

焦耳的实验得出  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$ ，因此  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 。

焦耳定律：上式说明气体的内能只是温度的函数，与体积无关，称为焦耳定律。焦耳定律



适用于理想气体, 气体足够稀薄, 分子平均间距足够大, 相互作用可忽略, 内能就和体积无关。实际气体的内能不仅是温度的函数, 也与体积有关 (焦耳-汤姆孙实验, 节流过程)。

焦耳-汤姆孙的节流过程实验 (等焓过程): 气体通过多孔塞由容器的一端进入另一端, 容器两端的压强不相等。

等焓过程中的焦汤系数:  $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$

与等容过程类似, 利用

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P = -1$$

得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\mu C_P$$

实验测得理想气体的焦汤系数  $\mu \sim 0$ , 因  $C_P$  是非负值, 所以有  $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$ 。

因此, 焦耳-汤姆逊节流实验显示理想气体的焓也仅是温度的函数。但是对于一般气体的  $\mu \neq 0$ , 上述说法不成立。

重要推论:

(1) 理想气体等容热容与定压热容的关系:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(U+PV)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + nR$$

其中，利用了 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ， $U$ 只是温度的函数，第二项为零。

## (2) 理想气体的绝热过程及状态方程：

理想气体的准静态绝热过程在历史上起了非常重要作用。

绝热过程， $\delta Q = 0$ ，因此由热力学第一定律

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta W = -PdV$$

$$dU + PdV = 0;$$

考虑到：

(i) 理想气体状态方程： $PV = nRT$

(ii) 理想气体的定压热容与定容热容关系：

$$C_P = C_V + nR$$

(iii)  $\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V}$

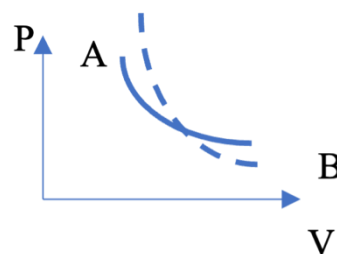
$$\begin{aligned} \text{推出：} \quad (\gamma - 1) C_V &= nR = \frac{PV}{T} \\ dU + PdV &= 0 = C_V dT + PdV \\ \Rightarrow \quad \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} &= 0 \end{aligned}$$

理想气体的绝热过程的状态方程：

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

$$\frac{P^{(\gamma-1)}}{T^\gamma} = \text{常数}$$

$$PV^\gamma = \text{常数}$$



与等温线相比，理想气体的绝热线斜率更大， $\gamma = C_P/C_V > 1$ 。

其中，气体的 $\gamma$ 值可以通过测量该气体中的声速 $C_s = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}}$  来确定。

声波是纵波，在空气中传播时，气体以声波频率做周期性的压缩与膨胀，压强也相应改变。由于压缩与膨胀过程振幅很小，变化迅速，气体的导热系数很小，热量来不及传播，可以将过程近似的看做准静态绝热过程（拉普拉斯首先指出来的）。

$$C_s^2 = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s = -v^2 \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_s, \text{ 其中 } v = 1/\rho \text{ 是介质的比体积。}$$

$$\text{得 } \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = -\gamma \frac{P}{v}, \quad C_s^2 = \gamma P / \rho, \text{ 由此声速公式，可以确定 } \gamma。$$

$$\text{理想气体的内能: } C_V = \frac{dU}{dT}, \text{ 内能 } U = \int C_V dT + U_0$$

$$\text{理想气体的焓: } H = U + PV = U + nRT$$

$$C_P = \frac{dH}{dT}$$

$$H = \int C_P dT + H_0$$

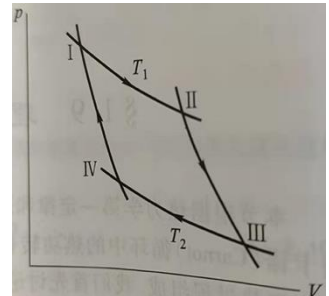
## 4.2 理想气体卡诺循环

**卡诺循环(Carnot cycle )**：是由法国物理学家卡诺(N.L. Sadi Carnot ) 在 1824 年提出的。当时蒸汽机已经被广泛地应用于各个行业。但是所有蒸汽机的效率都很低。于是，如何提高蒸汽机的效率成为当时比较受关注的问题。卡诺( 1796.6.1 - 1832.8.24 ) 在 1824 年发表的 Carnot 定理(下一节要讲到)，为热力学第二定律的建立起到了开创性的关键作用。

**理想气体的卡诺循环**：以理想气体为工作物质的卡诺循环中的热工转化效率问题. 卡诺循环过程有两个等温和两个绝热过程组成。在  $PV$  曲线上，一个 Carnot 循环如右图所示。

卡诺循环过程中：

- 从高温热源吸收热量  $Q_1$



- 对外做功  $W = Q_1 - Q_2$
- 向低温热源释放热量  $Q_2$

以理想气体为工作物质的 **Carnot** 热机的效率为：

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

卡诺循环的效率  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ ，只依赖于高温热源和低温热源的温

度(理想气体温标)。这个结论实际上是更为一般的 **Carnot** 定理的特例，该效率与工作物质也无关。

**卡诺循环效率的证明：** 计算 1 摩尔理想气体在准静态等温过程和绝热过程中的能量转化情况。

(1) **等温过程：** 当气体在这一过程中从  $V_A$  变到  $V_B$  时，外界所做的功：

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = - \int_{V_A}^{V_B} RT \frac{dV}{V} = - RT \ln \frac{V_B}{V_A} , \quad \text{其中利用了理想气体方程 } PV = nRT$$

等温过程内能不变，由热力学第一定律，气体在过程中从热源吸收的热量：

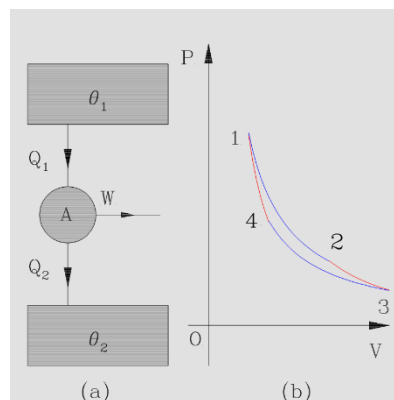
$$Q_1 = U - W = -W = RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

在等温膨胀过程中，理想气体从热源吸收热量，全部转化为气体对外所做的功。在等温压缩过程中，外界对气体所做的功，通过气体全部转化为热量传递给热源。

(2) **在准静态绝热过程中理想气体对外所做的功：**

$$P V^\gamma = C;$$

$$T V^{\gamma-1} = C;$$



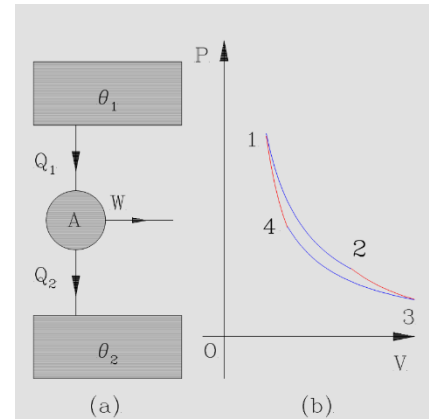
$$\begin{aligned}
W &= - \int_{V_A}^{V_B} P dV \\
&= -C \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V^\gamma} \\
&= \frac{C}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_A^{\gamma-1}} \right) = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma-1} = \frac{R(T_B - T_A)}{\gamma-1} = C_V(T_B - T_A)
\end{aligned}$$

后者为终态 B 和初态 A 的内能之差。绝热过程气体与外界没有热量交换， $Q = 0$ ，由热力学第一定律， $W = \Delta U$ 。

绝热压缩过程中，外界对气体做功，全部转化为气体的内能而使气体的温度升高。绝热膨胀过程中，气体对外界做功，这部分功是由于内能的减少转化而来的。内能减少，温度降低。

### (3) 卡诺循环的四个准静态过程：

- (i) 等温膨胀过程： $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
- (ii) 绝热膨胀过程： $Q = 0$
- (iii) 等温压缩过程： $Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$
- (iv) 绝热压缩过程： $Q = 0$



整个循环过程，气体回到原来状态， $\Delta U = 0$ 。

由热力学第一定律，整个循环过程气体对外界所做的净功：

$$W = Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(4) 整个过程，气体从高温热源吸收了热量 $Q_1$ ，对外做功 $W$ ，故热功转化效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

热功效率只取决于两个热源的温度，与工作物质也无关。

$\eta$  恒小于 1，原因是气体只把它从高温热源所吸收的热量的一部分转化为机械功，其余的热量在低温热源放出去了。

## 第五节 热力学第二定律

热力学第一定律指出各种形式的能量在转化的过程中必须遵守能量守恒，但是对过程进行的方向并没有给出任何限定。但在实际过程中，涉及到热现象的实际过程都具有方向性。热力学第二定律要解决的就是与热现象有关的实际过程方向问题。

早在 1842 年，在热力学第一定律发现之前，卡诺总结热机的工作过程，就发现热机必须工作于两个热源之间，工作物质从高温热源吸取热量，在低温热源放出热量，这样才获得机械功。他提出了热机效率的卡诺定理。但是他认为工作物质从高温热源吸收的热量与在低温热源放出的热量相等（如高处的流水，在低处水量是一样的）。克劳修斯（1850 年）和开尔文（1851 年）审查了卡诺的工作，提出了热力学第二定律的两种表述。

### 5.1 热力学第二定律（第二类永动机不可能）

第二定律的克氏表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。

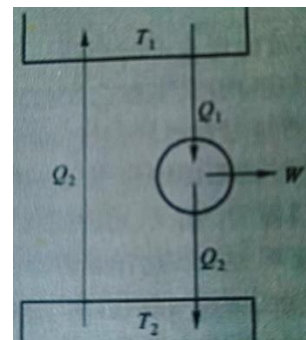
第二定律的开氏表述：不可能从单一热源吸热使之完全变成有用功而不引起其他变化。

注意两点：

– “不引起其它变化”：

理想气体等温膨胀的例子：气体从单一热源吸热而将之全部转化为机械功，但这过程中的变化是理想气体体积膨胀了，即引起其他变化了。这不违反热力学第二定律。

- “不可能”：是指全部过程从单一热源吸热而将之完全变成有用功，或者将热量从低温物体传递到高温物体是不可能的（不引起其它其它变化）。



热力学第二定律的开氏说法可以表述为“第二类永动机不可能”。

**第二类永动机：**能从单一热源吸热，使之完全变成有用功而不产生其他影响的机器。

它不违反第一定律（能量守恒），它对外所做的功是由热量转化而来的。这种机器可利用大气或海洋作为单一热源，不断吸取热量而做功，这种热量实际上是用之不尽的，因而称为第二类永动机。第二定律指出企图利用自然界的内能而不引起其他变化是不可能的。

**开氏表述和克氏表述等价：**（证明请参考课本）

（1）如果克氏不成立，则开氏也不成立。

假设克氏表述不对，即可以从低温热源（ $T_2$ ）向高温热源 $T_1$ 传递热量（ $Q_2$ ）而不产生其他影响。

考虑一个卡诺循环。

正向运行的卡诺热机，工作物质从温度为 $T_1$ 的高温热源吸热 $Q_1$ ，在温度为 $T_2$ 的低温热源释放 $Q_2$ ，对外做功 $W = Q_1 - Q_2$ 。

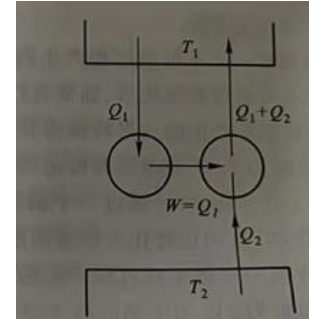
联合运行卡诺热机，过程终了时，等效为从单一热源吸收了热量， $Q_1 - Q_2$ ，并把它完全对外做功（ $W = Q_1 - Q_2$ ）而不产生其他影响。这违反了开氏表述：从单一热源吸热使之完全变成有用功而不引起其他变化。

（2）如果开氏不成立，则克氏也不成立。



假设开氏表述不对，即可以从温度为 $T_1$ 的单一热源吸热 $Q_1$ ，使之完全变成有用功 $W = Q_1$ ，而不产生其他影响。利用这个功带动一个逆卡诺循环，整个过程的最终后果，等效为从低温热源 $T_2$ 吸收热量 $Q_2$ ，向高温热源 $T_1$ 释放热量 $Q_2$ ，而没产生其他影响。这违反克氏表述：从低温热源吸收热量传到高温热源而不产生其他影响。

**经验表明：**功是可以完全转化为热的，如摩擦生热；热量也是可以从高温物体自动传到低温物体去，如热传导等自然界常见的自发现象。但其**逆过程不可能自动发生**，即摩擦生热和热传导有**方向性**，而且过程发生后在自然界留下的后果无法完全消除。



**可逆过程：**如果一个过程发生后，它所产生的影响能完全消除，称为可逆过程。无摩擦的准静态过程是可逆过程。

**不可逆过程：**摩擦生热、热传导等过程自然界自发产生，其逆过程不可能发生，说明摩擦生热和热传导具有方向性。自然界中与热现象有关的实际过程都是不可逆过程。趋向平衡的过程、气体自由膨胀、扩散过程等，过程有方向性。

## 5.2 卡诺定理和绝对热力学温标

**卡诺定理：**所有工作于两个恒温热源之间的热机，以**可逆热机的效率为最大**，并且所有可逆热机的效率都相等，它只与两个恒温热源的温度有关，与工作物质无关。

证明：

两个热机 A 和 B 的效率分别是：

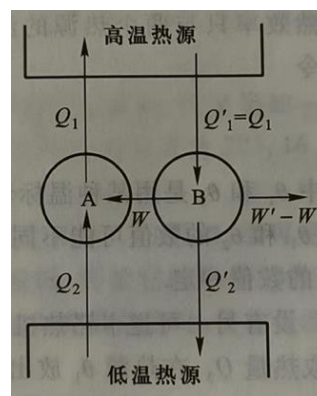
$$\eta_A = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1};$$

$$\eta_B = \frac{W'}{Q'_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1}$$

假设 A 为可逆机，我们要证明  $\eta_A \geq \eta_B$

方便起见，假设  $Q'_1 = Q_1$ 。

反证法，假定定理不成立，即  $\eta_A = \frac{W}{Q_1} < \eta_B = \frac{W'}{Q'_1}$



由  $Q'_1 = Q_1$ ，可知  $W' > W$ 。

由于 A 是可逆机，且  $W'$  又大于  $W$ ，因此，可利用 B 所做的部分功（这部分功等于  $W$ ）推动 A 反向运行，如上图所示。A 接受外界的功  $W$ ，从低温热源吸收热量  $Q_2$ ，在高温热源释放热量  $Q_1$ 。在两个热机循环终了时，两个热机的工作物质都恢复原状，高温热源也没有变化，但确对外界做功  $W' - W$ 。这功显然是由低温热源释放出的热量转化而来的。

根据热力学第一定律， $W = Q_1 - Q_2$  和  $W' = Q'_1 - Q'_2$

两式相减， $W' - W = Q_2 - Q'_2$

这样两个热机循环终了时，所产生的唯一变化就是从单一热源（低温热源）吸收热量， $Q_2 - Q'_2$ ，而将之完全变成有用功了。与热力学第二定律的开氏描述相违背。因此，不可能  $\eta_A < \eta_B$ ，而必须由  $\eta_A \geq \eta_B$ 。

假设由两个可逆热机 A 和 B 工作与一定温度之间，它们的效率分别为  $\eta_A$  和  $\eta_B$ ，则根据卡诺定理，因为 A 可逆，必有  $\eta_A \geq \eta_B$ ；但 B 也是可逆的，又有  $\eta_B \geq \eta_A$ ，因此  $\eta_A = \eta_B$ 。

**卡诺定理的推论：**所有工作与两个一定温度之间的可逆热机，其效率相等。可逆卡诺热机的效率只与两个热源的温度有关，而与工作物质的特性无关。

### 热力学温标（绝对热力学温标）-卡诺定理的应用

根据卡诺定理，所有工作与两个一定温度之间的可逆热机，其效率相等。可逆卡诺热机的效率只与两个热源的温度有关，而与工作物质的特性无关。

（1）假设可逆热机工作于温度 $\theta_1$  和  $\theta_2$  之间，从高温热源 $\theta_1$  吸收热量 $Q_1$ ，向低温热源 $\theta_2$ 释放热量 $Q_2$ 。按照卡诺定理：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_2, \theta_1),$$

其中  $\theta_1$  和  $\theta_2$  为两个热源温度（某温度计），温度计不同，数值不同，F 的函数关系式也不同

（2）现考虑另一个卡诺热机，工作于  $\theta_3$  和  $\theta_1$  之间，从高温热源  $\theta_3$  吸收热量  $Q_3$ ，向低温热源  $\theta_1$  释放热量  $Q_1$ 。按照卡诺定理：

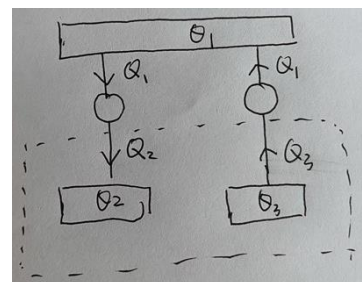
$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_1, \theta_3),$$

两个热机联合运转，相当于一个单一的可逆机工作于热源  $\theta_2$  和  $\theta_3$ 之间，从高温热源  $\theta_3$  吸收热量  $Q_3$ ，向低温热源  $\theta_2$ 释放热量  $Q_2$ 。

按照卡诺定理：

$$\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_2, \theta_3),$$

三式联立，可得



$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_2, \theta_3)}{F(\theta_1, \theta_3)}, \quad \text{其中 } \theta_3 \text{ 任意,}$$

因此必有  $F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$

$f$  的具体函数形式与温标的选择有关。由卡诺定理，可逆热机的效率中  $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$ ，比值与工作物质无关，因此可以引进的新的温标，不依赖于任何具体物质的特性，称为绝对热力学温标，或 Kelvin 温标，它与上面的函数  $f(\theta)$  成正比，于是，卡诺定理改写为：

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

其中  $T_1$  为高温热源， $T_2$  为低温热源

注：T 与函数  $f(\theta)$  成正比，系数未确定，为了确定温标，还需要加一个条件：通常选水的三相点的绝对热力学温度为 273.15K，从而确定了绝对热力学温标。绝对热力学温标与理想气体温标对比，可以发现两者一致。

### 5.3 克劳修斯不等式和熵 —— 卡诺定理的推广应用

引入了热力学非常重要的概念和物理量—熵

**克劳修斯不等式：**描述的是，在任意一个循环过程中， $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

其中，“=” 对应可逆循环，不可逆时小于零。

实际上是对卡诺循环（两个热源的情况）的推广。

**证明：**

**(i) 两个热源的情况：**按照卡诺定理，工作于两个一定温度之间的任何一个热机的效率不能大于工作于这两个温度之间的可逆热机的效率。因此有

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

得到

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

其中  $Q_1$  是从热源  $T_1$  吸收的热量， $Q_2$  是在热源  $T_2$  放出的热量。如果把  $Q_2$  当成在  $T_2$  吸收的热量，则上式变为

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

(2) 推广到  $n$  个热源：一个系统在循环过程中与  $n$  个热源接触，温度分别为  $T_1, T_2, \dots, T_n$ ，从这  $n$  个热源分别吸收  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$  的热量。要证明

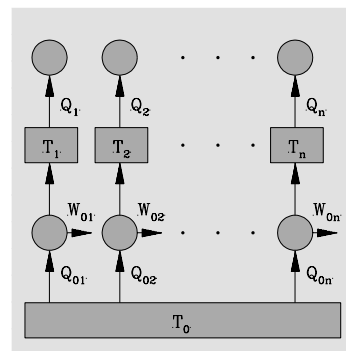
$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

假设另有一个温度为  $T_0$  的热源，并设有  $n$  个可逆克诺热机工作于  $T_0$  和  $T_1, T_2, \dots, T_n$  之间

例如，第  $i$  个可逆克诺热机工作于  $T_0$  和  $T_i$  之间，从热源  $T_0$  吸收热量  $Q_{0i}$ ，在热源  $T_i$  释放热量  $Q_i$ 。根据卡诺定理，

$$\frac{Q_i}{Q_{0i}} = \frac{T_i}{T_0} \quad (\text{可逆，所以取等号})$$

$$Q_{0i} = \frac{T_0}{T_i} Q_i, \quad \text{其中} \quad i = 1, 2, \dots, n$$



对  $i$  求和，即为  $n$  个可逆卡诺热机从温度为  $T_0$  的单一热源所吸收的总热量

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

把这  $n$  个可逆卡诺热机与系统原来进行的循环过程联合后， $n$  个热源在原来的循环中传给系统的热量都从卡诺热机收过去了，系统与卡诺热机都恢复原状，只有热源  $T_0$  放出了热

量 $Q_0$ 。如果 $Q_0$ 是正的，则全部过程终了时，从单一热源  $T_0$  吸收的热量  $Q_0$  就全部转化为机械功。违反了热力学第二定律的开氏描述。因此，必有 $Q_0 \leq 0$ 。

由于 $T_0 > 0$ ，因此，

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

假如系统原来的循环过程是可逆的，则可令它反向运行，在逆过程中系统从热源 $T_1$ 吸收热量 $-Q_i$ ，根据上式，应有

$$\sum_{i=1}^n -\frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

即

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \geq 0$$

两式同时满足，需要

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

如果原来的过程不可逆， $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \geq 0$ 中的等号不成立。因为假如等号成立， $Q_0 = 0$ 。这样一来，原来不可逆过程所产生的后果就可以通过  $n$  个可逆热机消除了，这是不可能的。

对于更普遍的循环，上式中的求和改为积分，则有

克氏不等式：

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

其中，“=” 对应可逆循环，负号对应不可逆过程

## 熵与热力学基本方程：

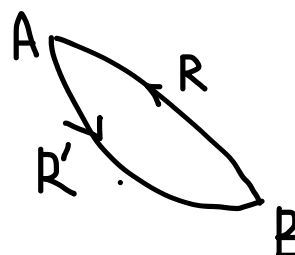
由上面可知，对可逆过程： $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

对可逆循环过程：A—R—B—R'—A，有

$$\int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{R'}}{T} = 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} - \int_A^B \frac{\delta Q_{R'}}{T} = 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_{R'}}{T}$$



说明由初态平衡态 A 经两个不同的路径的可逆过程 R、R'，到达终态平衡态 B，积分值  $\int_A^B \frac{\delta Q_R}{T}$  相等，与过程无关。克劳修斯根据这一性质引进一个态函数—熵。

熵：

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{r.p}$$

其中，r.p 可逆过程； $\delta Q$  与过程有关，但  $\frac{\delta Q}{T}$  与过程无关。

熵的值由积分得到：

$$S - S_0 = \int_{P_0}^{P_1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{P_0}^{P_1} \frac{dU - \delta W}{T}$$

- 这仅确定了熵的变化，即  $S_0$  不确定，统计物理部分可以把  $S_0$  确定下来。
- 熵的微分形式： $TdS = dU - \delta W$
- 其物理意义：反映系统“无序”程度，实验不好直接测量，需借其他可观测量获得
- 熵是广延量

- 对于从 A 经过不可逆过程到达 B，积分可延任意路径进行，两态的熵差由 A 到 B 的一个可逆过程的积分来确定（熵是与过程无关的量），
- 可逆与不可逆过程所引起的系统的状态变化虽然相同，但是外界的变化是不同的
- $dS$  是完整的积分， $\delta Q$  不是，与过程有关。

**举例：1)** 计算 1mol 理想气体的熵。

由理想气体的焦耳定律，内能仅是温度的函数，因此  $dU = C_V dT$

利用理想气体状态方程： $PV = nRT$  和  $\delta W = -PdV = -nRT \frac{dV}{V}$

得：  $TdS = dU - \delta W = C_V dT + PdV = C_V dT + nR \frac{dV}{V}$

对熵积分：  $S(V, T) = \int \frac{C_V}{T} dT + nR \ln V + S_0$

熵也可以写成是  $P, T$  的函数形式：

$$S(P, T) = \int \frac{C_P}{T} dT - nR \ln P + S_0'$$

注：  $S_0$ （或  $S_0'$ ）热力学中无法完全确定

如果  $C_V$  和  $C_P$  是常数，

$$S(V, T) = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

$$S(P, T) = C_P \ln T - nR \ln P + S_0'$$

$n$  mol 气体的熵，根据熵的广延性， $S = nS_m$ ， $S_0 = n(Sm_0 - R \ln n)$

在求得一个系统的熵函数的表达式后，只要将初态和终态的状态参量代入相减，便可求得在一个过程前后的熵变（不论是可逆还是不可逆过程）

**举例 2)** 理想气体等温过程，体积由  $V_A$  变到  $V_B$ ，求前后的熵变。

$$\text{初态： } S_A = C_V \ln T + nR \ln V_A + S_0$$

$$\text{末态： } S_B = C_V \ln T + nR \ln V_B + S_0$$

$$\text{前后熵变： } S_B - S_A = nR \ln V_B / V_A$$

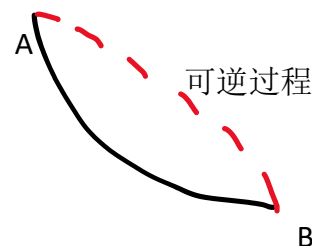


## 5.4 熵增加原理

克氏等式引入了熵，现在我们根据克氏等式和不等式给出热力学第二定律的数学描述，也是热力学第二定律的等价描述。

**熵增加原理：**当体系由一个平衡态经绝热过程达到另一平衡态时，系统的熵永不减少。如果过程是可逆的，它的熵不变；如果过程是不可逆的，它的熵增加。

设系统经一过程由初态 A 到达终态 B，现令系统经过一个设想的可逆过程由状态 B 回到状态 A，并与原来的过程构成一个循环过程。根据克氏不等式：



$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

或者

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_R}{T} \leq 0$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} \quad (\text{熵由可逆过程计算获得})$$

两式联立， $S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$

对于无穷小的过程  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$  “=” 适用于可逆过程；大于号适用于不可逆过程

**在绝热条件下：**系统与外界没有热量交换，因此，系统经过绝热过程后熵不变，经不可逆过程后熵增加，在绝热条件下熵减少的过程是不可能实现的，即系统的熵永不减少， $S_B - S_A \geq 0$ 。这个结论就是熵增加原理。

**非平衡情况：**系统可以划分许多个小部分，每一部分都有大量粒子，可视为局域平衡，熵增加原理仍然适用。

**非平衡情况的证明：**将系统分为  $n$  个小部分， $k = 1, 2, \dots, n$  的初态和终态都处在局域平衡，系统由  $A$  到达  $B$  后，我们令每一部分各自经历可逆过程由终态  $B_k$  回到初态  $A_k$ 。克劳修斯不等式得：

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \sum_{k=1}^n \int_{A_k}^{B_k} \frac{dQ_r}{T} \leq 0$$

其中， $\sum_{k=1}^n \int_{A_k}^{B_k} \frac{dQ_r}{T} = \sum_{k=1}^n (S_{B_k} - S_{A_k}) = S_B - S_A$

因此，

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

对于孤立系统，与其他物体没有物质和能量的交换，其中所发生的过程是绝热过程。因此，孤立系统的熵永不减少，朝系统无序度增加的方向进行。熵是无序度的量度，熵增加原理的统计意义是，孤立系统中发生的不可逆过程总是朝着混乱度增加的方向进行。

## 5.5 熵增加原理的简单应用

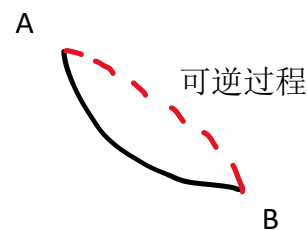
下面介绍几个不可逆过程熵变的计算和熵增加原理的简单应用的例子

**举例 1：**热量  $Q$  从高温热源  $T_1$  传到低温热源  $T_2$ ，求熵变。

解：总的熵变等于两个热源的熵变之和。

$A$  到  $B$  过程不可逆，可设想一可逆过程，它引起两个热源的变化与原来的不可逆过程所引起的变化相同，通过设想的可逆过程求不可逆过程的熵变。

(1) 高温热源  $T_1$  将热量  $Q$  传给另一个温度为  $T_1$  热源，过程可逆。高温热源熵的变化：



$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$$

(2) 设想低温热源 $T_2$ 从另一个温度为 $T_2$ 热源吸收热量 $Q$ ，过程可逆

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$$

在所设想的可逆过程前后，两个热源的总熵变为。

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

热量从高温热源穿到低温热源是一个熵增加的过程。

**举例 2:** 将质量相同而温度分别为 $T_1$ 和 $T_2$ 的两杯水在等压下绝热混合，求熵变。

初态:  $(T_1, P), (T_2, P)$

末态:  $\left(\frac{T_1+T_2}{2}, P\right) \left(\frac{T_1+T_2}{2}, P\right)$

过程在定压下进行，根据热力学基本定律：

$$\text{体系的熵: } dS = \frac{dU+PdV}{T} = \frac{d(U+PV)}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{c_p dT}{T}$$

$$\text{对于温度为 } T_1 \text{ 的水: } \Delta S_1 = \int_{T_1}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{c_p dT}{T} = c_p \ln \frac{T_1+T_2}{2T_1}$$

$$\text{对于温度为 } T_2 \text{ 的水: } \Delta S_2 = \int_{T_2}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{c_p dT}{T} = c_p \ln \frac{T_1+T_2}{2T_2}$$

$$\text{总的熵变: } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = c_p \ln \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$$

当 $T_1 \neq T_2$ 时， $(T_1 - T_2)^2 > 0 \Rightarrow (T_1 + T_2)^2 > 4T_1T_2 \Rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$

即体系向熵增加的方向演化。

**举例 3:**

理想气体初态温度为 $T$ ，体积为 $V_A$ ，经绝热自由膨胀过程体积膨胀为 $V_B$ ，求气体的熵变。

**解:** 根据理想气体熵函数的表达式：

$$\text{初态的熵: } S_A = \int \frac{C_V}{T} dT + nR \ln V_A + S_0$$

$$\text{末态的熵: } S_B = \int \frac{C_V}{T} dT + nR \ln V_B + S_0$$

过程前后气体的熵变为：

$$\Delta S = S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

由于  $V_B > V_A$ ，前后熵变  $\Delta S = S_B - S_A > 0$ ，说明绝热膨胀过程是一个不可逆过程。

**注意：**不能因为等温膨胀过程中气体的熵增加而得到准静态等温膨胀过程是不可逆过程的错误结论。仅对绝热过程，可用熵函数在初态和终态的变化对过程性质和方向进行判断。

## 第六节 热力学基本微分方程

结合热力学第一、第二定律可以得到热力学基本微分方程。

热力学第一定律： $dU = \delta Q + \delta W$ （改变体系的内能有做功和热传递两种方式）

热力学第二定律： $TdS = dU - \delta W$

对 PVT 系统，如果可逆过程只有体积变化， $\delta W = -PdV$ ，

热力学基本方程： $dU = TdS - PdV$

一般情况下，可逆过程外界对系统所做的功： $\delta W = \sum_i Y_i dy_i$

热力学基本方程形式： $dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i$

后面内容的出发点就是热力学的基本微分方程

**几点注意：**

(1) 引入  $S$  是通过可逆过程， $(\delta Q)_{r.p} = TdS$ ，尽管  $\delta Q$  依赖于过程，但  $S$  是态函数，与过程无关，初态和终态确定后， $S$  就可以确定了。

(2)  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ ，其中“ $>$ ”对应不可逆过程，“ $=$ ”对应可逆过程。

(3) 热力学第一定律： $\delta Q = dU - \delta W$ ，

- 可逆过程的 $(\delta Q)_{r.p}$ 大于不可逆过程的 $(\delta Q)_{i.p}$

- 可逆过程的 $(\delta W)_{r.p}$ 小于不可逆过程的 $(\delta W)_{i.p}$

$\delta Q$  和  $\delta W$  都是与过程有关的量，而  $dU$  和  $dS$  与过程无关

PVT 系统， $(\delta W)_{r.p} = -PdV < (\delta W)_{i.p}$

(4) PVT 系统： $dU = TdS - PdV$

$$dU = TdS - PdV \leq TdS + \delta W$$

主要在于 $dW$ 对应的是可逆（取“=”号）还是不可逆过程（取“<”号）

非准静态过程： $dW$ 不一定等于 $-PdV$

(5) 对于非平衡系统， $S = S_1 + S_2 + \cdots + S_i + \cdots$ ， $S_i$ 为局域平衡部分的熵

## 第7节：自由能和吉布斯函数：

热力学第二定律的数学表述，给出了熵增加原理，并由此指出了绝热条件下不可逆过程进行的方向，即向熵增加的方向进行。

如果把所有参与热量交换的物体都包括在系统内，原则上可以根据熵增加原理判断任意不可逆过程的方向。但实际上，在一些特定的物理条件下，可以用其它热力学函数判断更方便。

(1) 等温条件下：系统在整个过程中温度始终为  $T$

根据热力学第二定律的数学表述： $Q \leq T(S_B - S_A)$

热力学第一定律： $U_B - U_A = W + Q$

两式联立：

$$-W \leq (U_A - U_B) - T(S_A - S_B) = (U_A - TS_A) - (U_B - TS_B) = F_A - F_B$$

引入新的状态函数，赫姆赫兹自由能： $F = U - TS$

代入上式，得： $-W \leq F_A - F_B$

最大功：等温过程中系统对外所做的功不大于其自由能的减小，或者自由能的减小是在等温过程中从系统所能获得的最大功。

- 等温可逆过程：系统对外所做的功才等于自由能的减小，不可逆则小于
- 等温等容条件下：系统的自由能永不增加；或系统发生的不可逆过程总是朝着自由能减少的方向进行；当只有体积功时，体积不变时 $W = 0$ ，推出 $F_B - F_A \leq 0$

(2) 等温等压条件下，系统与恒定的热源接触，外界的压强始终保持稳定 $P$

由初态： $(T, P) \rightarrow (T, P)$  可逆： $T, P$  始终不变

不可逆：仅初终态为平衡态

$P$ 不变下，系统体积由 $V_A \rightarrow V_B$ ，外界所做的功（如果只有体积功）

$$W = -P(V_B - V_A),$$

即  $P(V_B - V_A) \leq F_A - F_B$

改写为:  $-(F_A + PV_A) + (F_B + PV_B) \leq 0$

引入新的态函数，吉布斯函数/吉布斯自由能：

$$G = F + PV = U - TS + PV$$

得：

$$G_B - G_A \leq 0$$

即在等温等压条件下，系统的吉布斯函数永不增加，即不可逆过程总是朝着吉布斯函数减小的方向进行。

### (3) 绝热过程：

由热力学的第二定律:  $T(S_B - S_A) \geq Q = 0$

根据热力学第一定律:  $U_B - U_A = W + Q = W$

绝热过程中，系统对外所做的功等于其内能的减小（可逆或不可逆都行）

## 第二章 均匀物质的热力学性质

### 第一节：麦氏关系和勒让德变换

第一章我们根据热力学的基本规律引入三个热力学函数：物态方程, 内能和熵，并给出了热力学基本微分方程  $dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i$

注：广义功的部分，我们往往只考虑一项，好处是只是两个独立变量的函数。如PVT系统中，两个独立变量  $(P, V)$ 、 $(V, T)$ 、 $(P, T)$ 。如果多加几项，运算复杂一些。对于最简单的PVT系统（考虑的是单元单相系）：

$$dU = TdS - PdV \quad (i)$$

热力学基本微分方程给出了相邻两个平衡态的内能、熵和体积之间的关系。

(1) 如果把内能 $U$ 作为  $S$ 、 $V$ 的函数  $U(S, V)$ ，其全微分为：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (ii)$$

比较(i)与(ii)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

二元函数的混合偏微分相等（微分次序无关）：

即：

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

麦氏关系：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

麦氏关系的来源：只要存在全微分，如 $dU = TdS - PdV$ ，与路径无关，就存在麦氏关系，实际上，每一个全微分都可以得到一个麦氏关系。

热力学中下标经常变（拉普拉斯倡议的用下标），右下角标出不变的参量，而做的偏微商。不熟悉的同学，请参考汪志诚的书中的附录 A

## 勒让德变换

假如我们不用 $S$ 、 $V$ 做变量，而是用不同的参量做独立变量，如  $S$ 、 $P$  做变量，可以通过勒让德变换实现。

## (2) 焓

从  $dU = TdS - PdV$  出发, 将  $PdV = d(PV) - VdP$  代入上式, 得:

$$dU = TdS - d(PV) + VdP$$

$$d(U + PV) = TdS + VdP$$

焓:  $H = U + PV$

$$dH = TdS + VdP \quad \text{以 } S, P \text{ 为变量}$$

焓是态函数, 可以展开成以  $(S, P)$  为变量的全微分形式:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$

比较两式:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

得到麦氏关系:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

## (3) 自由能:

从  $dU = TdS - PdV$  出发, 将  $TdS = d(TS) - SdT$  代入上式:

$$dU = d(TS) - SdT - PdV$$

$$d(U - TS) = -SdT - PdV$$

自由能  $F = U - TS$

$$dF = -SdT - PdV \quad \text{以 } T, V \text{ 为变量}$$

自由能  $F$  是态函数, 可以展开成以  $(T, V)$  为变量的全微分形式:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

比较两式:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

## (4) 吉布斯函数



从 $dU = TdS - PdV$ 出发, 将  $TdS = d(TS) - SdT$  和  $PdV = d(PV) - VdP$ 代入上式;

$$dU = d(TS) - SdT - d(PV) + VdP$$

$$d(U + PV - TS) = -SdT + VdP$$

吉布斯函数:  $G = U + pV - TS = F + pV$

$$dG = -SdT + VdP$$

吉布斯函数 $G$ 是态函数, 可以展开成以 $(T, P)$ 为变量的全微分形式:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

比较两式:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

**麦氏关系:**  $S$ 、 $T$ 、 $P$ 、 $V$ 四个变量的偏导数关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

### 麦氏关系的简单应用

麦克斯韦关系将一些实验不能直接获得的物理量以物态方程 $(\alpha, \kappa_T)$ 和热容等与实验可以直接测量的物理量联系起来。

#### (1) 温度不变时, 内能随体积的变化率与物态方程的关系

内能  $U$  看作  $T$ 、 $V$  的函数， $U(T, V)$  的全微分形式：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

热力学第二定律： $dU = TdS - PdV$

将  $S$  作为  $T$ 、 $V$  的函数， $S(T, V)$  的全微分形式

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

代入上式，得：

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right] dV$$

热容：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

利用麦氏关系：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

对于理想气体：由理想气体的物态方程  $PV = nRT \Rightarrow PV_m = RT$  1 摩尔气体

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{nRT}{V} - P = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

理想气体的内能仅是温度的函数，与第一章中焦耳定律的实验结果一致

对于范氏气体：

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad 1 \text{ 摩尔气体}$$

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{a}{V_m^2}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{a}{V_m^2}$$

上式为温度不变时范氏气体内能随体积的变化率。由此可以看到，实际气体的内能不仅与温度有关，还可以与体积有关。

(2) 焓随压强的变化率与物态方程的关系：

焓 $H$ 作为 $T$ 、 $P$ 的全微分：

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dH = TdS + VdP$$

熵 $S$ 作为 $(T, P)$ 的函数， $S(T, P)$ 的全微分：

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$
$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right] dP$$

与焓 $H$ 的全微分比较：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

利用麦氏关系：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

对于理想气体： $PV = nRT$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -T \frac{nR}{P} + \frac{nRT}{P} = 0$$

因此，理想气体的焓也只是温度的函数，与压强无关。

(3) 利用麦克斯韦关系，计算任意简单系统的 $C_P$ 和 $C_V$ 之差

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$S(T, P) = S[T, V(T, P)]$$

利用换元

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

利用麦氏关系：

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

对于理想气体，利用物态方程：

$$PV = nRT \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$C_P - C_V = T \cdot \frac{nR}{V} \cdot \frac{nR}{P} = nR$$

对于任意简单系统，利用：

$$- \text{体胀系数: } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$- \text{压强系数: } \beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$- \text{等温压缩系数: } \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$- \alpha = \kappa_T \beta P$$

$$\text{得到: } C_P - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}$$

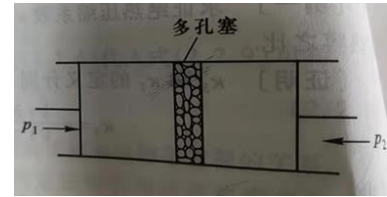
实验可以由体胀系数  $\alpha$ 、等温压缩系数  $\kappa_T$  计算  $C_P$  与  $C_V$ 。

#### (4) 气体的节流过程和绝热膨胀过程

##### 节流过程：焦耳-汤姆逊（Thomson）效应（获得低温的方式）

右图中左右两侧压强恒定，分别为 $P_1$ 、 $P_2$ ，且  $P_1 > P_2$ ，于是气体从左侧经多孔塞不断流到右侧，并达到平衡态，这个过程叫节流过程。1852 年焦耳和汤姆逊在多孔实验研究气体的内能时发现：节流前后气体的温度发生了变化，焦耳-汤姆逊（Thomson）效应。

如何理解节流前后的温度变化？即如何求出描述该效应的偏导数与描述另一效应的偏导数间的关系。



- 可逆绝热过程，压强随温度的变化率  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$
- 绝热膨胀过程，体积随温度的变化率  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$

用实验能够测量的物理量和物态方程，如 $C_P$ 、 $\alpha$ 、 $\kappa_T$ 等表示出来。

##### 焦汤系数与物态方程：

设有一定量的气体通过多孔塞。通过前后这部分气体的状态：

$$\text{初态： } P_1, V_1, U_1$$

$$\text{末态： } P_2, V_2, U_2$$

过程中，外界对气体所做的功： $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$

根据热力学第一定律：

$$dU = dW + dQ = dW \quad \text{过程绝热 } dQ = 0$$

$$U_2 - U_1 = W_2 - W_1$$

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

$$\text{即： } H_1 = H_2$$

因此，节流过程焓不变： $H = U + PV$

焦汤系数： $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$  表示在焓不变的条件下，气体温度随压强的变化率

以 $T$ 、 $P$ 作为状态参量，则有  $H = H(T, P)$

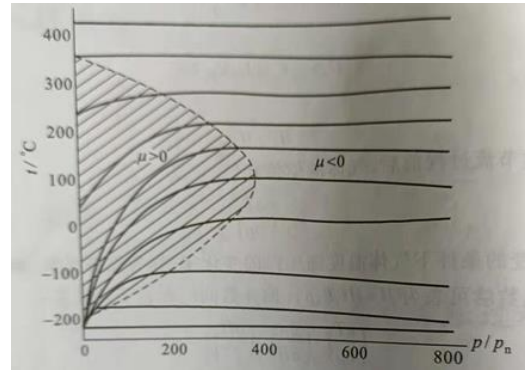
利用

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P &= -1 \\ \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \\ &= \frac{V}{C_P} \left[ T \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - 1 \right] = \frac{V}{C_P} (T\alpha - 1) \end{aligned}$$

对于理想气体:  $PV = nRT$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}$$

代入上式, 得到理想气体的焦汤系数  $\mu = 0$ , 说明理想气体节流前后温度不变。



对于一般情况:

焦汤系数  $\mu = \frac{V}{C_P} (T\alpha - 1)$

- $\alpha T > 1$  则有  $\mu > 0$
- $\alpha T < 1$  则有  $\mu < 0$
- $\alpha T = 1$  则有  $\mu = 0$  反转曲线

右图  $\mu > 0$  的一侧, 气体经节流后降温, 称为制冷区

右图  $\mu < 0$  的一侧, 气体经节流后升温, 称为制温区

利用节流过程的降温效应, 可以使气体降温液化。

对一般气体 (范氏气体), 可以根据昂尼斯方程讨论焦汤效应

$$\mu = \frac{V}{C_P} (T\alpha - 1)$$

范氏气体的昂尼斯展开, 只考虑到第二项展开

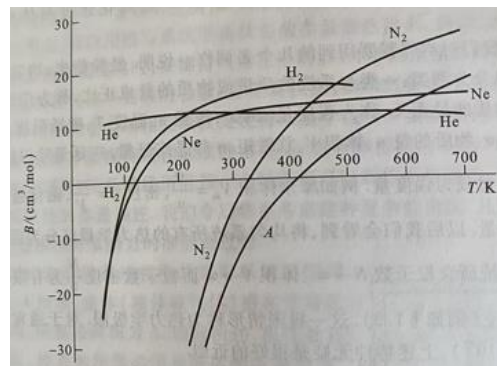
$$P = \left(\frac{nRT}{V}\right) \left[1 + \frac{n}{V} B(T)\right]$$

其中  $\frac{n}{V} \ll 1$ , 因此可以用理想气体的体积作为近似

$$P = \left(\frac{nRT}{V}\right) \left[1 + \frac{P}{RT} B(T)\right]$$

$$V = n \left( \frac{RT}{P} + B \right)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{n}{V} \left[ \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT} \right]$$



$$T\alpha - 1 = \frac{n}{V} \left[ \frac{RT}{P} + T \frac{dB}{dT} \right] - 1$$

因此，

$$\mu = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) = \frac{n}{C_p} \left[ T \frac{dB}{dT} - B \right]$$

实验可以测量维里系数 $B$ （如右图所示），实验结果显示 $\frac{dB}{dT}$ 是正的。从微观上看：

- 温度足够低时，分子间吸引力影响显著， $B < 0 \Leftrightarrow \mu > 0$ （制冷区）
- 温度足够高时，分子间斥力影响显著， $B > 0$ ，有可能使 $T \frac{dB}{dT} - B < 0$ ，  
从而 $\mu < 0$ （制温区）
- 反转温度是分子间吸引力和斥力的影响相互平衡的表现。

**气体绝热膨胀：**如果把过程近似为准静态过程，则在准静态绝热过程中气体的熵不变

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = 0$$

焦汤系数：

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = - \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} = \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{VT\alpha}{C_p} > 0$$

体积膨胀，压强降低， $T$ 必然下降。气体绝热膨胀过程也被用来使气体温度降低并液化。从能量转化的角度看：气体膨胀过程中减少其内能而对外做功。膨胀后分子平均间距

增加, 吸引力减弱, 分子间相互作用能增加. 内能减少, 相互作用能增加, 分子平均动能减少, 导致温度下降。

上面涉及的主要是PVT系统, 如果换成其他系统, 可以类比到的相应的麦氏关系:

- PVT系统:  $dU = TdS - PdV$

- 表面系统:  $dU = TdS + \sigma dA$

$$-P \leftrightarrow \sigma$$

$$V \leftrightarrow A$$

- 电解质系统: 当电感应强度 $D$ 有一定变化 $dD$ 时, 电场 $E$ 所做微功:  $dW = VE dD$

PVT系统:  $dU = TdS - PdV$

电介质系统:  $dU = TdS + VE \cdot dD$

$$-P \leftrightarrow VE$$

$$V \leftrightarrow D$$

- 磁介质系统: 当磁感应强度 $B$ 有一变化 $dB$ 时, 磁场 $\mathcal{H}$ 所做的微功:  $dW = V\mathcal{H} dB$

PVT系统:  $dU = TdS - PdV$

磁介质系统:  $dU = TdS + V\mathcal{H} \cdot dB$

$$-P \leftrightarrow V\mathcal{H}$$

$$V \leftrightarrow B$$

做相应代换即可得到对应的麦氏关系以及自由能表达式

## 第二节: 热力学函数和特性函数

前面所引进的热力学函数中最基本的是物态方程、内能、熵。其他热力学函数均可由这三个基本函数导出。现在我们导出简单系统的热力学函数的一般表达式, 即热力学函数与状态参量的关系。

物态方程:

$$(1) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$(2) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$



$$(3) \quad C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T} \quad \text{对理想气体 } C_P - C_V = nR$$

选 $(T, V)$ 为独立的状态参量，物态方程为 $P(T, V)$ ——实验可测定  
内能的微分表达式：

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

得到内能：

$$U = \int \{ C_V dT + [T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P] dV \} + U_0$$

由熵的微分表达式：

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (\text{利用麦氏关系})$$

得到熵得积分表达式：

$$S = \int \left\{ \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right\} + S_0$$

因此，如果测得物质的 $C_V$ 和物态方程，即可求得内能和熵。

选 $(T, P)$ 为状态参量时，物态方程为： $V(T, P)$

焓 $H$ 的微分表达式：

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT + [V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P] dP$$

$$H = \int \{ C_P dT + [V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P] dP \} + H_0$$

熵：

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (\text{利用麦氏关系})$$

$$S = \int \left\{ \frac{C_P}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \right\} + S_0$$

因此测得物质的 $C_P$ 和物态方程，即可求得物质的内能和熵。

对固体和液体， $C_V$  难以测得，一般选 $T, P$ 为自变量比较方便。

举例 1: 以  $T, P$  为状态参量, 求 1 摩尔理想气体的焓、熵和吉布斯函数。

理想气体状态方程:

$$PV = nRT$$

利用上面的焓的表达式:

$$H = \int \{C_P dT + [V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P] dP\} + H_0 = \int C_P dT + H_0$$

理想气体:

$$V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V - \frac{nRT}{P} = 0$$

焓:

$$H_m = \int C_{P,m} dT + H_{m0} = C_{P,m} T + H_{m0}$$

上式中  $m$  为 1 mol 情况, 且假定  $C_{P,m}$  为常数

熵:

$$S_m = \int \frac{C_{P,m}}{T} dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P dP + S_0$$

$$S_m = C_{P,m} \ln T - R \ln P + S_0$$

如果热容可以看作常数, 则  $C_{P,m}$  可提出来

吉布斯函数:

$$\begin{aligned} G_m &= U_m + PV_m - TS_m = H_m - TS_m \\ &= \int C_{P,m} dT - T \int \frac{C_{P,m}}{T} dT + T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P dP S_0 + H_{m0} - TS_{m0} \\ &= \int C_{P,m} dT - T \int \frac{C_{P,m}}{T} dT + RT \ln P + H_{m0} - TS_{m0} \end{aligned}$$

如果热容可以看作常数, 则:

$$G_m = C_{P,m} T - C_{P,m} T \ln T + RT \ln P + H_{m0} - TS_{m0}$$

通常将  $G_m$  写成:  $G_m = RT(\varphi + \ln P)$  其中,

$$\varphi = \frac{H_{m0}}{RT} - \int \frac{dT}{T^2} \int C_{P,m} dT - \frac{S_{m0}}{R} \quad (*)$$

如果将热容看作常数:

$$\varphi = \frac{H_{m0}}{RT} - C_{P,m} \frac{\ln T}{R} + \frac{C_{P,m} - S_{m0}}{R}$$

其中，(\*) 式变化，利用了分部积分：

$$\int x dy = xy - \int y dx, \quad \text{令 } x = \frac{1}{T}, \quad y = \int C_{P,m} dT$$

## 举例 2：求范氏气体的内能和熵：

范氏气体的状态方程：（考虑 1 mol 情况）

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

利用前面的内能表达式：

$$U = \int \{C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV\} + U_0$$

其中：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{V_m - b} \\ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P &= \frac{R}{V_m - b} - \frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2} = \frac{a}{V_m^2} \end{aligned}$$

内能：

$$\begin{aligned} U &= \int C_{V,m} dT + \frac{a}{V_m^2} dV + U_{m0} \\ &= C_{V,m} T - \frac{a}{V_m} + U_{m0} \end{aligned}$$

熵：

$$\begin{aligned} S &= \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + \frac{R}{V_m - b} dV + S_0 \\ &= C_{V,m} \ln T + R \ln(V_m - b) + S_{m0} \end{aligned}$$

## 特性函数

如果选适当独立变量，只需要知道一个热力学函数，就可以通过求偏导数而求得均匀系统全部热力学函数，从而把均匀系统的平衡态性质完全确定，这个热力学函数称为特性函数。

内能、焓、自由能、吉布斯函数都是特性函数

- 内能  $U(S, V)$
- 焓  $H(S, P)$
- 自由能  $F(T, V)$
- 吉布斯函数  $G(T, P)$

在应用上最重要的特性函数是自由能和吉布斯函数。

对自由能，其全微分有：

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV = -SdT - PdV$$
$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V} \rightarrow \text{物态方程}$$

如果已知 $F(T, V)$ ，求 $F$ 对 $T$ 的偏导数即可得出熵 $S(T, V)$ ；求 $F$ 对 $V$ 的偏导数可得出压强 $P(T, V)$ 即获得物态方程。

根据自由能定义：

$$F = U - TS$$

则有内能

$$U = F + TS = F - T \cdot \frac{\partial F}{\partial T}$$

称为吉布斯-赫姆赫兹方程

焓：

$$H = U + PV = F + TS + PV = F - T \cdot \frac{\partial F}{\partial T} - V \frac{\partial F}{\partial V}$$

吉布斯函数：

$$G = U + PV - TS = H - TS$$
$$= \left(F - T \cdot \frac{\partial F}{\partial T} - V \frac{\partial F}{\partial V}\right) + T \frac{\partial F}{\partial T} = F - \frac{\partial F}{\partial V} \cdot V$$

因此，物态方程、熵、内能等基本热力学函数便可有 $F(T, V)$ 求出来。统计物理部分就是用统计物理方法求出自由能作为 $N$ 、 $T$ 、 $V$ 的这一特性函数，再求其他热力学函数的。

对吉布斯函数，其全微分有：

$$dG = -SdT + VdP$$

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial P} \rightarrow \text{物态方程}$$

如果已知吉布斯函数 $G(T, P)$ ，则可通过求 $G$ 对 $T$ 的偏导数得到熵 $S(T, P)$ ；求 $G$ 对 $P$ 的导数得出物态方程 $V(T, P)$ 。

内能：

$$U = G + TS - PV = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - P \frac{\partial G}{\partial P}$$

自由能：

$$F = U - TS = G + TS - PV - TS = G - PV = G - P \frac{\partial G}{\partial P}$$

焓：

$$H = U + PV = G - T \cdot \frac{\partial G}{\partial T}$$

上式也称为吉布斯·亥姆霍兹方程

**举例：**求表面系统的热力学函数。

解：表面是指液体和其他相的交界面，是很薄的一层，在垂直于分界面的方向上表面的性质有急剧的变化，现在把它理想化为一个集合面，并把分界面两侧的两相都看成均匀的。将表面看作一个热力学系统，描述表面系统的状态参量是表面张力系数 $\sigma$ 和表面积 $A$ （相当于 $P$ 和 $V$ ），表面系统的物态方程：

$$f(\sigma, A, T) = 0$$

实验指出，表面张力 $\sigma$ 只是温度 $T$ 的函数，与表面积无关。所以物态方程简化为：

$$\sigma = \sigma(T)$$

当液体表面薄膜改变面积 $dA$ 时，外界所做的功：

$$dW = \sigma dA$$

由表面自由能的全微分：

$$dF = -SdT + \sigma dA$$

得出：

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad \sigma = \frac{\partial F}{\partial A}$$

表面自由能：

$$F = \int \sigma dA = \sigma A \quad (\text{注：}\sigma \text{与} A \text{无关})$$

当  $A \rightarrow 0$  时， $F \rightarrow 0$ （表面系统不存在，自由能为 0）；

表面系统的熵：

$$S = -A \frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial(A\sigma)}{\partial T} = -A \frac{d\sigma}{dT}$$

内能：

$$U = F + TS = \sigma A - AT \frac{d\sigma}{dT} = A(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT})$$

介绍两个基本的运算技巧：

$x$ 、 $y$ 、 $z$  满足函数关系， $F(x, y, z) = 0$ ：则每一个变量  $x$ 、 $y$ 、 $z$  都可以是其他两个变量的函数： $x(y, z)$ 、 $y(x, z)$ 、 $z(x, y)$  的函数形式，

类似于  $PVT$  系统中的状态方程： $F(P, V, T) = 0$ ， $P$ 、 $V$ 、 $T$  三个参量，其中一个变量可写成另外两个的函数。如： $P(V, T)$ 、 $V(P, T)$ 、 $T(V, P)$  的形式。

热力学往往用偏导数描述一个物理效应，即保持某一个参量不变，求另外一个参量对其他参量的微分。如  $z$  不变， $x$  对  $y$  的微分：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = ??$$

由  $F(x, y, z) = 0$ ，可以写出  $F$  的全微分形式：

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial z} dz$$

$z$  不变， $dz = 0$ ，因此：

$$\frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy = 0$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\frac{\partial F}{\partial y}}{\frac{\partial F}{\partial x}}$$

注意上式中  $\frac{\partial F}{\partial y}$  是保持  $x$ 、 $z$  不变  $F$  对  $y$  的求导

同样，可以得到：

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\frac{\frac{\partial F}{\partial z}}{\frac{\partial F}{\partial y}}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\frac{\frac{\partial F}{\partial x}}{\frac{\partial F}{\partial z}}$$

三式联立：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\frac{\partial F}{\partial y}}{\frac{\partial F}{\partial x}} = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right]^{-1}$$

换元：  $z = z(x, y)$ ,  $y = y(x, u)$ ，则  $z = z(x, y(x, u))$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u$$

也可以写成附录中的行列式的形式，但不是必须的。

### 第三节：磁介质的热力学：

本节我们讨论磁介质的热力学理论。

对于磁介质系统，当磁感应强度  $\mathbf{B}$  有一变化  $d\mathbf{B}$  时，磁场  $\mathcal{H}$  所做的微功：

$$\mathbf{d}W = V\mathcal{H}\mathbf{d}B$$

磁介质系统的热力学基本微分方程：

PVT系统：  $\mathbf{d}U = T\mathbf{d}S - P\mathbf{d}V$

磁介质系统：  $\mathbf{d}U = T\mathbf{d}S + V\mathcal{H} \cdot \mathbf{d}B$

$$B = \mu_0(\mathcal{H} + M) \quad (\text{M 为介质受到 } \mathcal{H} \text{ 磁化后产生的磁场})$$

$$-P \leftrightarrow V\mathcal{H}$$

$$V \leftrightarrow B$$

注意：磁介质中磁场强度和磁化强度发生改变时外界所做的功：

$$\mathbf{d}W = V\mathbf{d}\left(\frac{1}{2}\mu_0\mathcal{H}^2\right) + \mu_0V\mathcal{H}\mathbf{d}M$$

$\downarrow$   
 激发磁场的功

$\downarrow$   
 使介质磁化所做的功

热力学系统只包含介质而不包含磁场时，

$$\mathbf{d}W = \mu_0\mathcal{H}\mathbf{d}m$$

$$m = MV \quad \text{介质的总磁矩（假设介质均匀极化）}$$

(1) 如忽略磁介质的体积变化

磁介质的热力学基本方程为：

$$\mathbf{d}U = T\mathbf{d}S + \mu_0\mathcal{H}\mathbf{d}m \quad (\text{内能的改变通过传热和磁化实现})$$

$$P \rightarrow -\mu_0\mathcal{H}$$

$$V \rightarrow m$$

吉布斯函数：

$$G = U - TS - \mu_0\mathcal{H}m$$

PVT系统的全微分：

$$\mathbf{d}G = -S\mathbf{d}T + V\mathbf{d}P$$

磁介质系统全微分：

$$\mathbf{d}G = -S\mathbf{d}T - \mu_0m\mathbf{d}\mathcal{H}$$

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \quad ; \quad \mu_0m = -\frac{\partial G}{\partial \mathcal{H}}$$

有：



$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}$$

磁介质系统的麦氏关系

由于存在函数关系  $S = S(T, H)$ , 有:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S}\right)_T &= -1 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S &= -\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\mathcal{H}} \end{aligned}$$

得到:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S = -\frac{T}{c_{\mathcal{H}}} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = -\frac{\mu_0 T}{c_{\mathcal{H}}} \cdot \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \quad (\text{等熵-可逆绝热过程})$$

其中, 磁介质的热容:

$$c_{\mathcal{H}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}$$

假设磁介质遵从居里定律:

$$m = \frac{C V}{T} \mathcal{H}$$

代入上式, 得:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S = \frac{C V}{c_{\mathcal{H}} T} \mu_0 \mathcal{H} > 0$$

说明绝热条件下减小磁场时, 磁介质的温度将降低, 这个效应称为绝热去磁制冷, 是获得1 K以下低温的一个方法。

## (2) 如果考虑体积的变化

磁介质的热力学基本方程为:

$$dU = TdS - PdV + \mu_0 \mathcal{H} dm$$

吉布斯函数:

$$\begin{aligned} G &= U + PV - TS - \mu_0 \mathcal{H} m \\ dG &= dU + PdV + VdP - TdS - SdT - \mu_0 \mathcal{H} dm - \mu_0 m d\mathcal{H} \\ \Rightarrow dG &= -SdT + VdP - \mu_0 m d\mathcal{H} \end{aligned}$$

吉布斯函数的全微分:

$$dG = -SdT + VdP - \mu_0 m d\mathcal{H} \quad \text{三个变量}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \mathcal{H}} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \mathcal{H}} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T, P} d\mathcal{H}$$

由完整微分条件可得：

$$-\mu_0 m = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T, P} ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \mathcal{H}}$$

麦氏关系：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T, P} = -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial P}\right)_{T, \mathcal{H}} \quad \text{磁致效应与压致效应的关系}$$

公式左方：温度压强不变时体积随外磁场 $\mathcal{H}$ 的变化率，它描述磁致伸缩效应；

公式右方：给出温度和磁场不变时介质总磁矩随压强的变化率，它描述压磁效应。

例如：如果磁化强度线性地依赖于磁场：

$$M = \chi(T, P)\mathcal{H} \quad (\text{对弱磁场的很好近似})$$

有：

$$m = MV = \chi(T, P)\mathcal{H}V$$

代入：

$$-\mu_0 m = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T, P} = -\mu_0 \chi(T, P)\mathcal{H}V$$

对上式积分：

$$G(T, P, \mathcal{H}) = G(T, P, \mathcal{H} = 0) - \frac{1}{2} \chi V \mathcal{H}^2$$

因为：

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \mathcal{H}}$$

因此磁介质的体积变化：

$$V - V_0 = -\frac{\mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \chi V}{\partial P}\right)_T$$

这就是磁致伸缩效应，一般很小。

如果再做一个近似，假设磁化率 $\chi$ 只是温度的函数而与压强无关，得到：

$$\frac{V - V_0}{V} = \chi \frac{\mathcal{H}^2}{2} \kappa_T$$

其中， $\kappa_T$ 为磁性介质的等温压缩系数。在此近似下，磁致伸缩中体积改变的符号完全是由介质的磁化率的符号决定。注意，磁化率不一定是正的，正的是顺磁（体积膨胀）；对抗磁材料， $\chi$ 是负的，体积收缩。

**磁致伸缩效应（magnetostrictive effect）**：铁磁物质由于磁化状态的改变，其尺寸在各个方向发生变化。铁磁物质在外场作用下，其尺寸伸缩，去掉磁场后，又恢复原来的长度，这种现象称为磁致伸缩效应。与我们熟知的物质的热胀冷缩现象类似，除了加热外，磁场和电场也会导致物体尺寸的伸缩。

该现象在 19 世纪中叶被人们发现。当长度为  $l$  的磁性材料在磁化方向上的长度变化为  $\Delta l$  时，磁致伸缩率可表示为： $\lambda = \Delta l/l$ 。由于磁致伸缩率一般在  $10^{-5}$  以下，所以对磁致伸缩效应的应用远不如对[压电效应](#)的应用广泛。到 20 世纪 60、70 年代后，发现了伸缩率在  $10^{-3}$  的超磁致伸缩材料。磁致伸缩效应才重新受到重视。

磁致伸缩效应可用来设计制作应力感测器和转矩感测器。磁致伸缩用的材料如铁钴镍铝类的合金即铜铁钴镍氧陶瓷材料（磁致伸缩率一般在  $10^{-5}$  以下）；高磁致伸缩（伸缩率在  $10^{-3}$ ）的材料也被开发出来了，如  $\text{TbFe}_2$ 、 $\text{TbFe}_3$  和金属玻璃材料。

## 第四节：平衡热辐射场的热力学理论

热力学理论的一般方法可以处理很多体系，涵盖气体、流体、磁介质等，也包括我们这一节要讲的平衡黑体辐射。

受热固体会辐射电磁波，称为[热辐射](#)。一般情况下，热辐射强度以及强度按照频率的分布与辐射体的温度和性质都有关。

考虑一个封闭的空窖，器壁的温度为  $T$ ，是热源。器壁不断向空窖发射并吸收电磁波，如果辐射和吸收达到热平衡时，二者具有相同的温度，此时空窖内的辐射是[平衡辐射](#)。这样的系统又被称为[黑体辐射](#)。

热力学的一般论据可以证明，空窖内平衡辐射，其内能密度和内能密度按照频率的分布只取决于温度，与空窖的其他特性无关。

设想有两个空窖，温度相同，但形状、体积和器壁材料不同。开一个小窗把两个空窖联通起来。窗上放上滤光片，仅允许 $\omega$ 到 $\omega + d\omega$ 范围的电磁波通过，如右图所示。

如果辐射场在 $\omega$ 到 $\omega + d\omega$ 范围的内能密度在两窖不等，能量将从能量密度较高的空窖辐射到内能密度较低的空窖，使前者温度降低后者温度升高。这样在温度相等的两个空窖内自发的产生温差。可以利用这一温差驱动热机对外做功，违反了热力学第二定律。因此，空窖内的内能密度和内能密度按照频率的分布只可能是温度的函数，与空窖的其他性质无关。

墙壁是热源，温度 $T$ ，腔壁是分子原子构成的，真空中的电磁场不停的与器壁的原子分子相互作用，有光子的吸收与放出，空窖内实际上是充满了光子气体。

将空窖内平衡辐射看作热力学系统，选温度和体积 $T, V$ 为状态参量，空窖内辐射均匀，内能密度只是温度 $T$ 的函数：

$$U(T, V) = u(T)V$$

上式 $u$ 是单位体积的能量，只与温度有关

利用热力学理论，以及电磁场和辐射场的基本性质，可以导出窖内平衡辐射的热力学函数，例如内能与温度的依赖关系。。

这里要要用到一个关系式：经典电磁场的一个性质，即辐射压强  $P$  与辐射能量密度  $u$  之间的关系：

$$P = \frac{1}{3}u$$

这是是极端相对论理想气体满足的方程。光子是极端相对论粒子，与器壁相互作用产生压强，这一关系在 1901 年得到列别节夫（Lebedev）的实验证明，也可根据统计物理理论导出。

如何根据热力学理论导出窖内平衡辐射的热力学函数？

利用热力学关系式：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

将  $P = \frac{1}{3}u$  和  $U = u(T)V$  代入上式：

$$u = T \cdot \frac{1}{3} \frac{\partial u}{\partial T} - \frac{u}{3}$$

$$= \frac{T du}{3 dT} - \frac{u}{3}$$

故有：

$$4u = T \frac{du}{dT}$$

即：

$$u = aT^4 \quad a \text{ 为常数}$$

即空窖内的电磁辐射的内能密度与温度的四次方成正比。这一结果是 1879 斯特藩 (Josef Stefan) 从实验总结出来的，1884 玻尔兹曼从理论推导出来的。当时还没有光子的概念，玻尔兹曼是利用了麦克斯韦的电磁理论推导出来的。

我们可以根据内能密度，求出其他热力学量。

空窖的内能：

$$U = u(T)V = VaT^4$$

空窖的熵：

利用：

$$U = u(T)V \quad ; \quad P = \frac{1}{3}u$$

根据热力学第二定律：

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + PdV}{T} = \frac{1}{T} \left[ d(aT^4V) + \frac{1}{3}aT^4dV \right] \\ &= \frac{1}{T} 4aT^3VdT + aT^4dV + \frac{1}{3}aT^4dV \\ &= \frac{4a}{3} [3T^2VdT + T^3dV] \\ &= \frac{4a}{3} d(VT^3) = d \left[ \frac{4aVT^3}{3} \right] \quad \text{全微分} \end{aligned}$$

推出：

$$S = \frac{4aVT^3}{3}$$

note:

- 这里没有积分常量，因为  $T^3V = 0$  时没有辐射场
- 对可逆绝热过程中辐射场的熵不变  $\Rightarrow VT^3 = \text{常量}$

有了熵和内能，我们也可以计算吉布斯函数

吉布斯函数:

$$G = U + PV - TS = uV + \frac{u}{3}V - \frac{4}{3}aT^4V = 0$$

统计物理部分也可以导出平衡辐射的热力学函数，吉布斯函数为零，即：

$$G = n\mu$$

也就是化学势  $\mu$  为零，对应光子数不守恒。

对于辐射场，可以定义辐射通量密度。

辐射通量密度:

上面提到的空腔，被认为是一个绝对的黑体。如在窖壁开一个小孔，电磁辐射将从小孔射出，假设小孔足够小，使窖内辐射场的平衡状态不受显著破坏。**辐射通量密度**是单位时间内通过小孔的单位面积的能量。

辐射通量密度  $J_u$  与辐射内能密度之间存在以下关系:

$$J_u = \frac{1}{4}cu = \frac{1}{4}caT^4 = \sigma T^4$$

即**斯特藩-玻耳兹曼定律**

其中， $\sigma = 5.669 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ ，为斯特藩常量

这一规律是 1879 年斯特藩在观测中发现，1884 年波耳兹曼用热力学理论导出的。

在天文学方面的应用：假设星体是绝对黑体，遵从上面的定律，测量星体照到我们这儿的光强，就可以估算星体表面发光的温度，如估算太阳表面的发光的温度。还可以测量人体的体温，如红外线的检测仪。

### 第三章 单元系的相变

这一章讨论相变的问题。我们先从简单体系出发，讨论单元系。

我们前面讨论的基本上是体系处在平衡态时的情况，那么如何判断体系是否处在平衡态？这就涉及到平衡的判据问题。

#### 第一节：热动平衡判据（热力学如何判定一个系统的平衡状态）

热力学的平衡是一种热动平衡（宏观物理量不随时间变化，但微观上系统内部的粒子不停运动）。什么时候体系就达到平衡了？

热力学第二定律的一个重要推论，就是熵增加原理，给出了热力学系统演化的方向。熵增加原理指出孤立系统的熵永不减少，孤立系统中发生的趋向平衡的过程，是朝熵增加的方向进行。当系统达到热动平衡时，系统的熵达到极大值。

按照熵增加原理，  $\Delta S \geq 0 \Rightarrow$  体系达到平衡时，熵极大

如果用数学的语言来描述的话，热力学体系的平衡态问题一般是研究在一定的约束条件下，函数的极值问题。一般情况下，可以用虚变动来看函数的极值。虚变动是指描写系统的某些变量的假想变动（力学中虚位移概念的推广）。一般用变分  $\delta$  来表示热力学量的无穷小虚变动，区别于体系热力学量的真实无穷小变动  $d$ 。

**熵判据**：封闭体系在其内能和总体积不变时，如果围绕某一状态发生的各种可能的虚变动引起的熵变  $\Delta S < 0$ ，该状态的熵就具有极大值，是稳定的平衡态。

因此，封闭热力学体系处在稳定平衡状态的必要和充分条件：

$$\Delta S < 0$$

$$\Delta S = 0, \text{ 中性平衡条件}$$

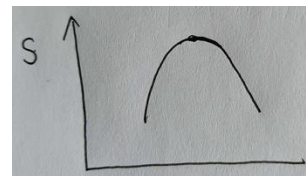
熵判据在数学上表达为：在约束条件（内能  $U$  与体积  $V$  不变）下，体系稳定平衡条件：

对  $S$  作泰勒展开：

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S$$

$$\text{一级变分为零} : \delta S = 0 \quad \text{熵函数极值, 平衡条件}$$

$$\text{二级变分小于零} : \delta^2 S < 0 \quad \text{熵函数有极大值, 稳定条件}$$





**亚稳平衡**：如果熵函数的极大值不止一个，则最大的极大相应于稳定平衡，其他较小的极大相应于亚稳平衡。**亚稳平衡**对于无穷小的变动是稳定的，对于有限大的变动则是不稳定的。如大的涨落，系统从亚稳→稳态。

**熵判据是基本的平衡判据**，适用于孤立系统，如果把参与变化的外部物体都包括在系统内，原则上可以对各种热动平衡问题做回答。实际上，对于某些经常遇到的物理条件，引入其它判据更方便。例如，我们在第一章时讲过，在等温等容条件下，系统的自由能永不增加；在等温等压条件下系统的吉布斯函数永不增加，因此系统中发生的趋向平衡过程，是朝着自由能或吉布斯函数减小的方向进行。由此，我们可以得到自由能判据和吉布斯函数判据。

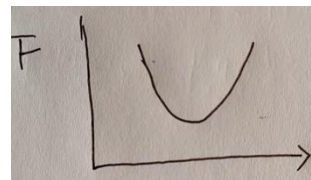
- **自由能判据**：一个体系在温度和体积不变时，对于各种可能的虚变动来说，平衡态的自由能最小
- **吉布斯函数判据**：一个体系在温度和压强不变时，对于各种可能的虚变动来说，平衡态的吉布斯函数最小

**自由能判据**：等温等容： $F(T, V)$ ，约束条件为  $T$ 、 $V$  不变

稳定平衡的**必要条件**： $\Delta F = \delta F + \frac{1}{2}\delta^2 F > 0$

$$\delta F = 0 \quad \text{平衡条件}$$

$$\delta^2 F > 0 \quad \text{稳定条件}$$



**吉布斯函数判据**：等温等压： $G(T, P)$ ，约束条件为  $T$ 、 $P$  不变

稳定平衡的**必要条件**： $\Delta G = \delta G + \frac{1}{2}\delta^2 G > 0$

$$\text{平衡条件:} \quad \delta G = 0$$

$$\text{稳定条件:} \quad \delta^2 G > 0$$

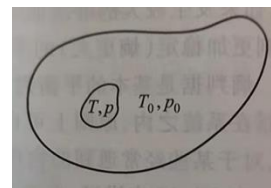
**热动平衡判据的应用：**

作为热动平衡判据的应用，我们来讨论均匀系统的热动平衡条件和平衡稳定条件。

设有一个孤立的均匀系，考虑系统中任意一个小部分，称为子系统，其他部分称为介质。

子系统：T, P

介质：T<sub>0</sub>, P<sub>0</sub>



设想子系统发生一个虚变动，其内能、体积变化分别为  $\delta U$ ,  $\delta V$ ；子系统发生的虚变动引起介质内能、体积的变化分别为  $\delta U_0$  和  $\delta V_0$ 。把参与变化的外部物体都包括在系统内，整个系统是孤立系统满足约束条件：

$$\begin{aligned}\delta(U + U_0) &= \delta U + \delta U_0 = 0 \\ \delta(V + V_0) &= \delta V + \delta V_0 = 0\end{aligned}$$

推出：

$$\delta U = -\delta U_0 \quad (i)$$

$$\delta V = -\delta V_0$$

熵变  $\Delta \tilde{S} = \Delta S + \Delta S_0$ ，泰勒展开到二级

$$\begin{cases} \Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S \\ \Delta S_0 = \delta S_0 + \frac{1}{2} \delta^2 S_0 \end{cases}$$

系统达到稳定平衡状态时，整个系统的熵函数取极大值

$$\delta \tilde{S} = \delta S + \delta S_0 = 0 \quad (ii)$$

根据热力学基本方程：

$$\begin{cases} \delta S = \frac{\delta U + P \delta V}{T} \\ \delta S_0 = \frac{\delta U_0 + P_0 \delta V_0}{T_0} \end{cases} \quad (iii)$$

将 (i) 和 (iii) 带入 (ii)

$$\frac{\delta U}{T} + \frac{\delta U_0}{T_0} + \frac{P\delta V}{T} + \frac{P_0\delta V_0}{T_0} = 0$$

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\delta U + \left(\frac{P}{T} - \frac{P_0}{T_0}\right)\delta V = 0$$

因虚变动中的 $\delta U, \delta V$  可以独立改变，系统达到平衡时 $\delta\tilde{S} = \delta S + \delta S_0 = 0$ ，要求：

$$T = T_0 \quad \text{平衡时温度相等}$$

$$P = P_0 \quad \text{平衡时压强相等}$$

即：达到平衡时子系统与介质具有相同的温度和压强。

接下来讨论系统的稳定性。根据熵判据，系统稳定要求：

$$\text{熵函数的二级微分：} \quad \delta^2\tilde{S} = \delta^2S + \delta^2S_0 < 0,$$

子系统粒子数远小于介质粒子数（ $n \ll n_0$ ），其内能、体积有 $\delta U$ 和 $\delta V$ 的变化时， $|\delta^2S_0| \ll |\delta^2S|$ ，故可忽略介质的 $\delta^2S_0$ 的变化。

$$\begin{aligned} \delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \delta U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \delta V \\ \delta^2 S &= \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) \delta V\right] \delta U + \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) \delta V + \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) \delta U\right] \delta V \end{aligned}$$

系统的稳定性要求：

$$\delta^2 S < 0$$

热力学基本方程： $TdS = dU + PdV$  得到，

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T} \end{cases}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \delta^2 S &= \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) \delta V \right] \delta U + \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{P}{T} \right) \delta V + \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{P}{T} \right) \delta U \right] \delta V \\ &= \left[ \delta \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \delta \left( \frac{P}{T} \right) \delta V \right] \quad (i)\end{aligned}$$

选  $T, V$  为独立变量,

$$\left\{ \begin{aligned} \delta U &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \delta V = c_V \delta T + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \delta V \\ \delta \left( \frac{1}{T} \right) &= \left( \frac{\partial \left( \frac{1}{T} \right)}{\partial T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial \left( \frac{1}{T} \right)}{\partial V} \right)_T \delta V = -\frac{1}{T^2} \delta T \\ \delta \left( \frac{P}{T} \right) &= \left( \frac{\partial \left( \frac{P}{T} \right)}{\partial T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial \left( \frac{P}{T} \right)}{\partial V} \right)_T \delta V = \left( -\frac{P}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right) \delta T + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \delta V \end{aligned} \right. \quad (ii)$$

联合 (i) 和 (ii) 式:

$$\delta^2 S = -\frac{c_V}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 < 0$$

由于要求对各种可能的虚变动,  $\delta^2 S < 0$  恒成立, 因此

$$\begin{cases} c_V > 0 \\ \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -(V\kappa)^{-1} < 0 \end{cases} \quad \text{平衡的稳定条件}$$

即定容比热熔和等温压缩系数都是正的

- 稳定条件  $c_V > 0$  的物理意义如下. 设想系统内部某局部区域的温度由于某种原因 (比如由于外界的扰动或内部的涨落) 而略高于周围的温度, 那么, 热量将从该区域流出, 导致该区域的内能减少. 由于  $c_V > 0$ , 内能减少表示温度将降低, 从而使该区域的温度恢复到与周围相同, 即恢复到均匀温度, 这是稳定平衡态. 现在设想, 如果  $c_V < 0$ , 那么该区域的内能越少反而温度越高, 使更多的热量流出, 如此 “正反馈” 使局部区域的不均匀性不可能恢复, 反而使不均匀性越来越大, 表明系统处于不稳定平衡态.
- 稳定条件  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$  的物理意义如下. 设想系统内部某局部区域的体积由于某种原因 (外部扰动或内部的涨落) 而稍微增大. 如果  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$ , 则其压强将减小, 使

该区域受到来自周围的压缩而恢复到压强均匀的平衡态。反之，若  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ ，那么该区域的体积由于某种原因而稍微增大时，其压强反而增加，从而体积将进一步增大，导致不稳定。

## 第二节：开系的热力学基本微分方程

在讲完如何判定系统的平衡状态后，接下来，我们讨论单元系的相变（单元复相系）问题，首先我们讨论开系的热力学基本微分方程。

**单元系**：是指化学上纯的物质体系，只含一种化学成分（一个组元）。

**复相系**：如果一个系统不是均匀的，但可以分为若干个均匀的部分，称为复相系。

如：水蒸气和水共存：构成一个单元两相系；

三相点：冰、水、水蒸气共存构成一个单元三相系。

热力学中四类参量（力学参量、几何参量、化学参量、电磁参量）来描述均匀系统的平衡状态。复相系也需四类参量来描述平衡态，各相热力学函数也可表达为各自参量的函数。

与之前讨论的系统的区别：

- 以前讨论的均匀系都是闭系，物质的量是不变的。如果相变发生时(复相系)，一个相的物质的量是可以变的，是开系。
- 整个复相系处于平衡，要满足一定的平衡条件，各相的状态参量不完全独立。

开系的热力学基本微分方程：

对于 1 摩尔的物质：

热力学第二定律： $du = Tds - Pdv$   $u$  是一摩尔数物质的内能

$n$  摩尔物质的内能  $U = nu$  内能为广延量

$$dU = d(nu) = ndu + udn = udn + n(Tds - Pdv) \quad *$$

利用： $S = ns \Rightarrow dS = nds + sdn$

$$V = nv \Rightarrow dV = ndv + vdn$$

上两式子代入 \*式：

$$dU = (u - Ts + Pv)dn + TdS - PdV = \mu dn + TdS - PdV$$

化学势： $\mu \equiv u - Ts + Pv$  即 1 摩尔物质的吉布斯自由能

开系的内能： $dU = TdS - PdV + \mu dn$

通过勒让德变化可以得到其他热力学函数：

- 吉布斯函数： $G = U - TS + PV \Rightarrow dG = -SdT + VdP + \mu dn$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$$

吉布斯函数  $G$  为广延量：

$$G(T, P, n) = nG_m(T, P) \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = G_m$$

- 焓： $H = U + PV \Rightarrow dH = TdS + VdP + \mu dn$

- 自由能： $F = U - TS \Rightarrow dF = -SdT - PdV + \mu dn$

- 巨热力势： $J \equiv F - \mu n \Rightarrow dJ = -SdT - PdV - nd\mu$

$J$  是以  $(T, V, \mu)$  为独立变量的特性函数：

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad n = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

巨热力势也可表示为： $J = F - G = -PV$

玻色统计（费米统计）理论中，巨正则系综就是用统计物理方法求出巨热力势作为  $(T, V, \mu)$  的函数，再求其它热力学函数的。

### 第三节：单元复相系的相平衡

#### 3.1 单元复相系的相平衡条件

我们前面得到了均匀系（单元单相系）达到平衡所要满足的条件，那么单元复相系达到平衡需要满足什么条件？

考虑单元两相系，构成一个孤立系统：

$\alpha$ 、 $\beta$  表示两个相

$U^\alpha, V^\alpha, n^\alpha, U^\beta, V^\beta, n^\beta$  表示两相的内能、体积、物质的量。

孤立系统的总内能、体积、摩尔数：满足约束条件

$$U^\alpha + U^\beta = \text{Const}$$

$$V^\alpha + V^\beta = \text{Const}$$

$$n^\alpha + n^\beta = \text{Const}$$

设想系统发生虚变动 $\delta U^\alpha$ ,  $\delta V^\alpha$ ,  $\delta n^\alpha$ 和  $\delta U^\beta$ ,  $\delta V^\beta$ ,  $\delta n^\beta$ , 根据约束条件:

$$\begin{aligned} \delta U^\alpha + \delta U^\beta &= 0 & \delta U^\alpha &= -\delta U^\beta \\ \delta V^\alpha + \delta V^\beta &= 0 & \delta V^\alpha &= -\delta V^\beta \\ \delta n^\alpha + \delta n^\beta &= 0 & \delta n^\alpha &= -\delta n^\beta \end{aligned} \Rightarrow$$

根据热力学第二定律, 两相的熵变 (S 作为 U, V, n 的函数):

$$\begin{aligned} \delta S^\alpha &= \frac{\delta U^\alpha + P^\alpha \delta V^\alpha - \mu^\alpha \delta n^\alpha}{T^\alpha} \\ \delta S^\beta &= \frac{\delta U^\beta + P^\beta \delta V^\beta - \mu^\beta \delta n^\beta}{T^\beta} \end{aligned}$$

根据熵的广延性质, 整个系统的熵变为

$$\delta S = \delta S^\alpha + \delta S^\beta = \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) \delta U^\alpha + \left( \frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} \right) \delta V^\alpha - \left( \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) \delta n^\alpha$$

系统达到平衡时熵极大值

$$\delta S = 0$$

$$\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0, \quad \frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} = 0, \quad \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} = 0$$

单元复相系的平衡条件:

$$T^\alpha = T^\beta \quad \text{平衡时两相温度相等}$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad \text{平衡时两相压强相等}$$

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \quad \text{平衡时两相化学势相等}$$

即: 系统达到平衡时需要满足热平衡条件 (温度相等)、力学平衡条件 (压强相等)、和化学平衡条件 (化学势相等), 称为相变平衡条件.

- 如热平衡条件满足的情况下, 力学平衡条件不满足, 变化将朝 $\delta V^\alpha (P^\alpha - P^\beta) > 0$ 的方向进行。例如 $P^\alpha > P^\beta$ 时, 变化向 $\delta V^\alpha > 0$ 方向进行, 即压强  $P$  大的相体积膨胀。

- 如热平衡条件满足的情况下，相变平衡条件不满足，变化将朝 $-\delta n^{\alpha}(\mu^{\alpha} - \mu^{\beta}) > 0$ 的方向进行。例如 $\mu^{\alpha} > \mu^{\beta}$ 时，变化向 $\delta n^{\alpha} < 0$ 方向进行，即物质由化学势高的相转移到化学势低的相。

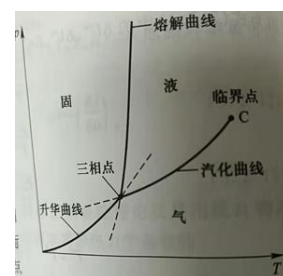
### 3.2 单元复相系的相图和克拉伯龙方程

我们常见到的物质的相可以分为：气相（非凝聚相）、液相和固相（凝聚相）。当两相达到平衡时，温度和压强满足一定的关系，这个关系就确定了（T，P）平面上的一条曲线，它把（T，P）分为两相，我们称为相图。

用温度和压强可以画出单元系的相图，基本特征：

(i) 一个单元系在不同的温度和压强范围，可以处在不同的相

- 相平衡曲线，也叫两相共存线，把相空间分为不同的相区间，如高温低压区的气相和低温高压的凝聚态（液相、固相）；
- 临界点：气体-液体两相共存线（气化曲线）的终点是临界点，两相差别消失，如水的临界点在 $T_c = 647.05\text{K}$ ；
- 三相点：固液气三相可以平衡共存，如水的三相点 $T_c = 273.16\text{K}$ ,  $P_c = 610.9\text{Pa}$ 。



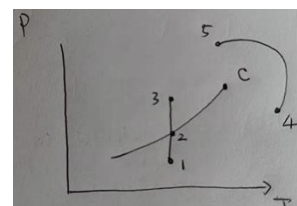
(ii) 凝聚相可以有多个相

- 固相可以具有不同的晶格结构，对称性不同，属于不同固相例如冰目前有十多个不同的冰相（维度不同， $T, P$ 不同...）
- 液相也可以分不同的相（液氦、磷、液晶等等）

(iii) 相变过程：

例如气液相变（右图所示），等温压缩过程  $1 \rightarrow 3$ ：

- 点 $1 \rightarrow 2$ ，气相， $P \uparrow, V \downarrow$
- 在点2，两相共存，存在相变潜热，热量被外界吸收，物质将不断由气相转变为液相，保持 $T, P$ 不变，直到全都液化
- 点 $2 \rightarrow 3$ ，液相， $P \uparrow, V \downarrow$





## 如何用热力学理论理解单元系的相图？

首先，在两相平衡曲线上的任意一点，满足两相平衡条件：

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T \quad \text{热平衡}$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = P \quad \text{力学平衡}$$

$$\mu^{\alpha}(T, P) = \mu^{\beta}(T, P) \quad \text{化学平衡}$$

其次，在三相平衡点，满足：

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = T$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = P^{\gamma} = P$$

$$\mu^{\alpha}(T, P) = \mu^{\beta}(T, P) = \mu^{\gamma}(T, P) = \mu$$

当系统缓慢地从外界吸收或放出热量时，物质将由一相转变到另一相而始终保持在平衡态，称为**平衡相变**。对于**中性平衡**：平衡曲线上，化学势  $\mu$  相等，两相可以任意比例共存。

根据吉布斯函数的平衡判据，在  $T, P$  不变情况下，系统达到平衡态时吉布斯函数最小，即化学势最小， $\mu = \mu(T, P)$  最小。因此，如果在某一温度和压强范围内， $\alpha$  相的化学势较低，那  $\alpha$  相可单独存在，该  $T, P$  范围为  $\alpha$  相的单相区。如果已知两相的化学势的表达式，即可确定相图的两相平衡曲线  $\mu(T, P)$ 。一般情况，相图的平衡曲线是由实验直接测定的。不过根据热力学理论，也可求出两相平衡曲线斜率。

设  $(T, P)$  和  $(T + dT, P + dP)$  是两相平衡曲线上邻近的两点，根据平衡条件：

$$\mu^{\alpha}(T, P) = \mu^{\beta}(T, P)$$

$$\mu^{\alpha}(T + dT, P + dP) = \mu^{\beta}(T + dT, P + dP)$$

两式相减： $d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta}$  两相化学势的变化相等

由吉布斯函数： $G = n\mu$

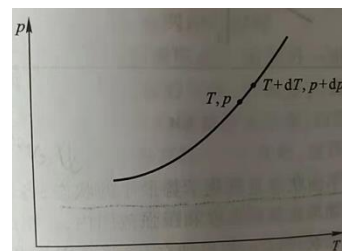
得到： $dG = nd\mu + \mu dn$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

两式联立，得到化学势的全微分：

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP \quad S_m、V_m \text{ 分别为摩尔熵、摩尔体积}$$

由于  $d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta}$



$$\Rightarrow -S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dP$$

两相平衡曲线的斜率，即：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\alpha - S_m^\beta}{V_m^\alpha - V_m^\beta} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$$

### 克拉珀龙 (Clapeyron) 方程

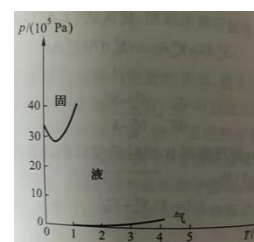
其中， $L \equiv T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$ ，表示1mol物质由 $\alpha \rightarrow \beta$ 相时所吸收的相变潜热（相变时 T 不变）

克拉珀龙方程给出的两相平衡曲线的斜率与实验结果符合得很好。

几点说明：

(i) 通常情况下，当物质发生蒸发、熔解或升华时，比体积增大，且相变潜热为正（混乱度增加，比熵增加），因此平衡曲线的斜率 $\frac{dP}{dT}$ 通常是正的。

(ii) 不过在某些情形下，熔解曲线具有负的斜率。例如：冰的熔解（密度反常）、 $^3\text{He}$ 熔解，如右图所示在 0.3 K 以下  $\frac{dP}{dT} < 0$ 。



### 克拉珀龙 (Clapeyron) 方程的应用：推导蒸气压方程

与凝聚相（固相或液相）达到平衡的蒸气称为**饱和蒸气**。由于两相平衡时压强与温度间存在一定的关系，饱和蒸气的压强是温度的函数。描述饱和蒸气压与温度的关系的方程称为蒸气压方程。以 $\alpha$ 相表示凝聚相， $\beta$ 相表示气相。

根据克拉珀龙方程：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V^\beta - V^\alpha)} \approx \frac{L}{TV^\beta}$$

上式考虑了凝聚相的体积远小于气相的体积： $V^\beta \gg V^\alpha$

把气相看作理想气体  $PV_m^\beta = RT$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{LdT}{RT^2} \Rightarrow \ln P = -\frac{L}{RT} + \text{const.}$$

### 3.3 相变的分类

体系在发生相变时（如固相、液相和气相之间的转变），由于两相的熵一般不相等，故存在相变潜热  $L \equiv T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$  和体积突变  $\Delta V = V_m^\beta - V_m^\alpha$ ，而且可能出现亚稳态。这样的相变称为**一级相变**。

**一级相变：**化学势连续，但两相（相 1 和相 2）化学势的一阶偏导数不连续，即：

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p)$$

$$\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p}$$

即熵和体积在相变时会会有一个突变。

自然界还存在另一类相变在转变时既无潜热又无体积突变。例如气液通过临界点的转变、铁磁顺磁的转变、合金的有序无序转变、液 He I 和 He II 的转变、零磁场下金属超导状态和正常状态的转变等等。

爱伦费斯特（Ehrenfest）1933 年对相变的分类。如果在相变点两相的化学势和化学势的一级、二级、…直到  $n-1$  级的偏导数连续，但化学势的  $n$  级偏导数存在突变，则称为  $n$  级相变。

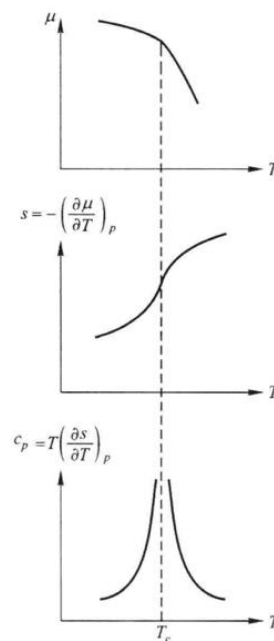
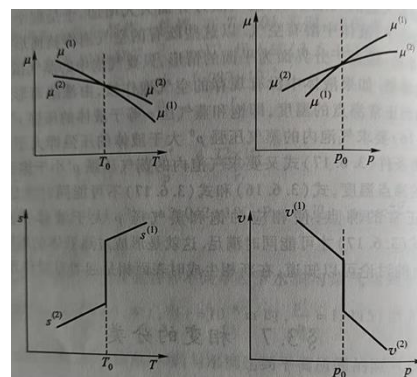
**二级相变：**两相化学势和其一阶偏导数连续，但化学势的二阶偏导数存在突变，即：

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}$$

定压比热  $C_p$ 、定压膨胀系数  $\alpha$  和等温压缩系数  $\kappa_T$  存在突变。



目前已发现许多二级相变，化学势的二阶导在相变点发散，与爱伦费斯特分类方式不符。

现在的分类为：一级相变（爱氏分类的突变为有限情形）和连续相变（非一级相变）。如临界点二级相变/连续相变。连续相变发生时，热容、 $\alpha$ 、 $\kappa$ 、及磁化率等均在 $T_c$ 处发散。

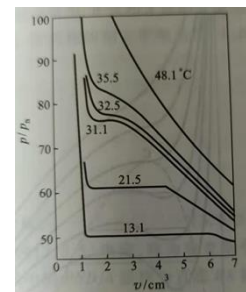
## 第四节 范德瓦尔斯气体的气液两相的转变和临界点

本节用 P-V 图的等温线分析液、气两相的转变，可以更清楚地显示出其中的某些特性。

右图是安住斯（Andrews）于 1869 年得到的二氧化碳在高温下的等温线。

C02 相图基本特征：

- 气态：高温低压下存在，等温线是单调函数
- 液态，在低温高压下存在
- 气液两相共存： $T, P$ 为常数，两相物质的比  $v = xv_1 + (1-x)v_g$
- 临界点：温度升高，两相共存区减小  $\rightarrow (T_c, P_c)$  两相差别消失



Van de Waals 在 1873 年用范氏气体方程讨论了气液相变和临界点问题。

对于 1mol 物质：

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

范氏气体方程可以同时描写气体和液体及其相互间的相变。

其等温线有如下特征：

- (i) 温度高于某个临界值时，整条等温线都满足平衡稳定条件： $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right) < 0$ ，即压强是体积的单调递减函数；
- (ii) 温度低于临界温度时 ( $T < T_c$ )：等温线上范氏气体对应于一个  $P$  值有三个可能的  $V_m$  值。对应于  $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right) > 0$  处的值不满足平衡稳定性条件的要求；
- (iii) 临界点：两相差别消失，系统经历二级相变。

根据吉布斯函数最小的要求，可以推出稳定的平衡状态.

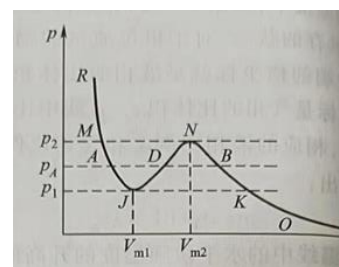
$$d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

等温线上 ( $dT=0$ ) 压强为  $P$  与压强为  $P_0$  的两个状态的化学势之差:

$$\mu - \mu_0 = \int_{P_0}^P V_m dP$$

上式的几何意义:  $PV$  图上压强介于  $P_0$  和  $P$  之间, 等温线与压强轴之间的面积.

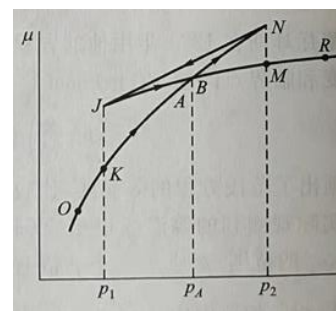
- 路径  $OKBNDJAMR$  中,  $\mu$  先增加, 到  $N$  点  $\mu$  为极大; 之后  $N \rightarrow J$  减小,  $J \rightarrow A$  增加
- $A$ 、 $B$  两点,  $\mu$  相同, 其中  $A$  相全部为液体、 $B$  相全部为气体
- $P_1 < P < P_2$  范围内, 一个  $P$  值有三个可能的  $\mu$ , 对应  $P-V$  图中三个可能  $V_m$
- 由吉布斯判据: 给定  $T$ 、 $P$  下, 稳定平衡态的吉布斯函数最小, 因此  $OKBAMR$  上各点代表系统的 **稳定平衡状态**.



气液两相平衡点:  $\mu_A = \mu_B$ , 相当于

$$\int_{BNDJA} V_m dP = 0 \Rightarrow \int_{DJA} V_m dP = \int_{DND} V_m dP$$

麦克斯韦等面积法



**亚稳平衡: 过饱和蒸气和过热液体**

- (i)  $BN$  段和  $AJ$  段上的状态满足平衡稳定性要求, 由于其化学势高于两相平衡的化学势, 它们可作为亚稳态单相存在, 分别相应 **过饱和蒸气** 和 **过热液体**.
- (ii)  $JDN$  段:  $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T > 0$ , 不满足平衡稳定性的要求

**Spinodal:**

等温线上的极大点,  $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0$ ,  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T < 0$ ,  $N$  点

等温线上的极小点,  $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0$ ,  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T > 0$ ,  $J$  点

**临界点:** Spinodal 线的拐点, 极大极小的重合点

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$$

上式中为临界点的温度  $T_c$  和压强  $P_c$  满足方程。那么范德瓦耳斯方程的临界点方程为：

$$\begin{cases} \frac{\partial P}{\partial V_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_c = \frac{8a}{27Rb} \\ P_c = \frac{a}{27b^2} \\ V_{mc} = 3b \end{cases}$$

临界系数：

$$\frac{RT_c}{P_c V_{mc}} = \frac{8}{3} = 2.667$$

各种气体的临界系数的数值如下：

He: 3.28, H<sub>2</sub>: 3.27, Ne: 3.43, Ar: 3.42, O<sub>2</sub>: 3.42, CO<sub>2</sub>: 3.65, H<sub>2</sub>O: 4.37.

范氏方程引进无量纲的新的变量

$$t^* = \frac{T}{T_c}, \quad p^* = \frac{P}{P_c}, \quad v^* = \frac{V_m}{V_{mc}}$$

得到：范氏对比方程

$$\left(p^* + \frac{3}{v^{*2}}\right)\left(v^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}t^*$$

根据热力学的一般论据也可以证明临界态的平衡稳定条件为：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V_m^3}\right)_T < 0$$

两相平衡时，两相的  $P, T$  都相同，接近临界点的等温线上，两相平衡时其摩尔体积接近

$$P(V_m, T) = P(V_m + \delta V_m, T)$$

按  $\delta V_m$  泰勒展开，有

$$P(V_m + \delta V_m, T) = P(V_m, T) + \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T \delta V_m + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T (\delta V_m)^2$$

可得

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T + \frac{\delta V_m}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$$

当 $T \rightarrow T_c$ 时,  $\delta V_m \rightarrow 0$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T = 0$$

上式不满足平衡的稳定条件  $\left( \frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T < 0$  的要求.

根据熵判据,

$$\delta^2 S = -\frac{C_v}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2$$

如果将系统约束在临界温度  $T_c$  上, 即  $\delta T = 0$ , 得到:

$$\delta^2 S_m = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 = 0 \quad \text{不满足稳定条件}$$

稳定平衡的充要条件:

$$\Delta S < 0$$

$$\Delta S_m = \delta S_m + \frac{1}{2} \delta^2 S_m + \frac{1}{3!} \delta^3 S_m + \frac{1}{4!} \delta^4 S_m + \dots$$

$$\delta^2 S_m = -\frac{C_{vm}}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\delta V_m)^2$$

$$\delta^3 S_m = \left( \frac{\partial}{\partial T} \delta^2 S_m \right) \delta T + \left( \frac{\partial}{\partial V_m} \delta^2 S_m \right) \delta V_m$$

将系统约束在临界温度 $T_c$ 的情况下,  $\delta T = 0$ , 推出:

$$\delta^3 S_m = \left( \frac{\partial}{\partial V_m} \delta^2 S_m \right) \delta V_m = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} (\delta V_m)^3$$

如果  $\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_T \neq 0$ , 系统的平衡稳定性将取决于虚变动中体积是膨胀还是缩小, 显然不合理, 因此

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_T = 0$$

在 $\delta^2 S_m = 0$ 、 $\delta^3 S_m = 0$  的情形下, 确定如何满足  $\Delta S < 0$ , 需要考察 $\delta^4 S_m$ 。

类似地, 将系统约束在临界温度 $T_c$ 上

$$\delta^4 S_m = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^3 P}{\partial V_m^3} \right)_T (\delta V_m)^4$$

平衡稳定性要求  $\delta^4 S_m < 0$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial^3 P}{\partial V_m^3} \right)_T < 0$$

由此，我们得到临界态的平衡稳定条件：

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial^3 P}{\partial V_m^3} \right)_T < 0$$

## 第五节 曲面分界时的平衡条件和液滴的形成

前面讨论两相平衡时没有考虑表面相的影响，适用于分界面为平面的情况。对于液滴，当液相和气相达到平衡时，两相分界面是曲面。我们接下来讨论表面对相变过程的影响。

用  $\alpha$  表示液相， $\beta$  表示气相， $\gamma$  表示表面相，根据三相的热力学基本方程：

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \mu^\alpha dn^\alpha$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - P^\beta dV^\beta + \mu^\beta dn^\beta$$

$$dU^\gamma = TdS^\gamma + \sigma dA \quad \text{表面理想化为几何面，} n^\gamma = 0$$

系统的热平衡条件为三相的温度相等：

$$T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = T$$

假设整个系统具有固定的温度和体积，可以用自由能判据来推求系统的力学平衡条件和化学平衡条件。设想在  $T$  和总体积  $V$  不变的条件下，系统发生一个虚变动。三相的物质的量、体积和面积分别有： $\delta n^\alpha$ 、 $\delta V^\alpha$ ； $\delta n^\beta$ 、 $\delta V^\beta$ ； $\delta A$  的变化。

根据系统的约束条件：系统的总体积和总摩尔数不变

$$\delta V^\alpha = -\delta V^\beta$$

$$\delta n^\alpha = -\delta n^\beta$$

虚变动引起的三相的自由能的变化为：

$$\delta F^\alpha = -P^\alpha \delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha$$

$$\delta F^\beta = -P^\beta \delta V^\beta + \mu^\beta \delta n^\beta$$

$$\delta F^\gamma = \sigma \delta A$$

整个系统总自由能的变分为：



$$\delta F = \delta F^\alpha + \delta F^\beta + \delta F^\gamma = -(P^\alpha - P^\beta)\delta V^\alpha + \sigma dA + (\mu^\alpha - \mu^\beta)\delta n^\alpha$$

假设液滴的形状是球形的，半径为  $r$ ，有：

$$\delta V^\alpha = 4\pi r^2 \delta r$$

$$\delta A = 8\pi r \delta r = 2 \delta V^\alpha / r$$

体系总自由能变分为：

$$\delta F = -(P^\alpha - P^\beta - \frac{2\sigma}{r})\delta V^\alpha + (\mu^\alpha - \mu^\beta)\delta n^\alpha$$

根据自由能判据， $T$ 、 $V$  不变的约束条件下，平衡态的自由能最小，即

$$\delta F = 0$$

由于  $\delta V^\alpha$  和  $\delta n^\alpha$  是独立的，我们得到如下的平衡条件：

$$P^\alpha = P^\beta + \frac{2\sigma}{r} \quad \text{力学平衡条件}$$

$$\mu^\alpha(T, P^\alpha) = \mu^\beta(T, P^\beta) \quad \text{化学平衡条件}$$

几点注意：

- 由于表面相的存在，力学平衡条件发生了变化
- 相平衡条件虽然还是两相化学势相等，但要注意的，两相的化学势是在不同压强时的化学势
- 表面张力有使液滴收缩的趋势，液滴的压强必须大于蒸汽的压强才能维持力学平衡，当液滴的半径区域无穷时， $P^\alpha = P^\beta$

下面我们利用上面得到的平衡条件来讨论液滴的形成问题。首先讨论气液两相平衡时分界面为曲面的蒸气压与分界面为平面的饱和蒸气压的关系。

液面为曲面时，设气液两相平衡时蒸气压为  $P'$ ，温度为  $T$ ，由曲面时的力学平衡条件，我们有：

$$\mu^\alpha(T, P' + \frac{2\sigma}{r}) = \mu^\beta(T, P') \quad \text{给出饱和蒸气压 } P' \text{ 与温度 } T \text{ 的关系}$$

液面为平面时，气液两相平衡时，两相的压强  $P$  相等、温度  $T$  相等。

相平衡化学势相等：

$$\mu^{\alpha}(T, P) = \mu^{\beta}(T, P)$$

给出饱和蒸气压  $P$  与温度  $T$  的关系

假设液体的性质随压强变化不大，将化学势  $\mu^{\alpha}$  按照压强展开：

$$\mu^{\alpha}(T, P' + \frac{2\sigma}{r}) = \mu^{\alpha}(T, P) + (P' - P + \frac{2\sigma}{r}) \frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial P} = \mu^{\alpha}(T, P) + (P' - P + \frac{2\sigma}{r}) v^{\alpha}$$

如果把蒸气看成理想气体，根据理想气体的化学势表达式：

$$\begin{aligned} \mu^{\beta}(T, P) &= RT(\varphi + \ln P) \\ \Rightarrow RT\varphi &= \mu^{\beta}(T, P) - RT \ln P \end{aligned}$$

对于压强在  $P'$  的化学势，在  $P$  处展开，有：

$$\begin{aligned} \mu^{\beta}(T, P') &= \mu^{\beta}(T, P) + RT \ln \frac{P'}{P} \\ \mu^{\alpha}(T, P' + \frac{2\sigma}{r}) &= \mu^{\beta}(T, P') \\ \Rightarrow (P' - P + \frac{2\sigma}{r}) v^{\alpha} &= RT \ln \frac{P'}{P} \end{aligned}$$

上式子确定了与半径为  $r$  的液滴，在温度为  $T$  达到平衡时蒸气的压强  $P'$  与平面饱和蒸气压  $P$  的关系。对于多数情形， $P' - P \ll 2\sigma/r$ ，因此，上式可简化为：

$$\begin{aligned} \frac{2\sigma}{r} v^{\alpha} &= RT \ln \frac{P'}{P} \\ \Rightarrow \ln \frac{P'}{P} &= \frac{2\sigma v^{\alpha}}{RT r} \end{aligned}$$

因此，水滴半径越小，与水滴达到平衡所需要得蒸气压强越高

如果给定蒸气的压强  $P'$ ，也可以确定与蒸气压达到平衡时液滴的临界半径， $r_c$ ：

$$r_c = \frac{2\sigma v^{\alpha}}{RT \ln \frac{P'}{P}}$$

- 对于半径  $r > r_c$  的液滴，因为液相的化学势更低， $\mu^{\alpha} < \mu^{\beta}$ ，因此大于临界半径的液滴将继续凝结而增大，即蒸气会相变成液滴；
- 对于半径  $r < r_c$  的液滴，因为气相的化学势更低， $\mu^{\alpha} > \mu^{\beta}$ ，因此小于临界半径的液滴将气化而消失，即液滴会汽化成蒸气；

- 在非常纯净的蒸气中，如果没有足够大的凝结核，蒸气的压强可以超过饱和蒸气压而不凝结，形成过饱和蒸气。过饱和蒸气对应于一种亚稳态。在粒子物理和核物理实验中广泛运用的威尔逊云室就是利用过饱和蒸气的性质。

- 类似的，可以通过考虑液体中的气泡，说明液体沸腾前的过热现象。液体沸腾时，液体内部有大量的气泡形成，是气液分界面大大增加，于是整个液体剧烈气化。一般情形下，液体中溶有空气。以这些既有的空气泡作核而形成的气泡具有足够大的半径。接近于分界面为平面时，只要气泡中的蒸气压等于液体的压强，即发生沸腾。如果液体中没有现存的空气泡作核，会出现液体的温度高于沸点的情形，称为过热液体。

## 第六节：临界现象和临界指数

二级相变，又称为连续相变，在相转变时既无潜热又无体积突变。二级相变在许多系统中发生，如气液通过临界点的转变、铁磁顺磁的转变、合金的有序无序转变、液 He I 和 He II 的转变、零磁场下金属超导状态和正常状态的转变等等。二级相变的最大特点是一些物理量在相变的临界区域具有奇异性行为，例如系统中的特征关联长度趋于无穷大，热容量、磁导率等物理量发散等。这类现象又被称为临界现象，是近代凝聚态和统计物理中研究的一类重要现象。

在临界点临域，热力学量可用幂函数表述，其幂次称为临界指数。在临界点附近具有奇异性的物理量的行为可以用所谓的临界指数来描写。

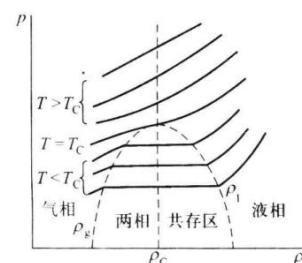
下面简单介绍气液流体系统和铁磁系统的临界现象和临界指数。

### 1. 气液流体系统：

以  $\rho_c$  表示物质在临界点的密度，两侧的虚线称为共存线。两相平衡时气相、液相的密度分别为  $\rho_g$  和  $\rho_l$ ，以  $t = \frac{T-T_c}{T_c}$  代表温度  $T$  与临界温度  $T_c$  的对比值，人们发现，各种气液流体系统在临界点临域存在多个共同实验规律。

(i) **临界指数  $\beta$ ：** 气液两相密度之差随  $t$  的变化规律

$$\rho_l - \rho_g \propto (-t)^\beta, \quad t \rightarrow -0 \quad \beta \text{ 实验值在 } 0.32 \sim 0.35 \text{ 之间}$$



—  $\rho_l - \rho_g = 0$ ,  $t > 0$ , 物质处在气液不分的状态

(ii) **临界指数 $\gamma$** : 物质的等温压缩系数  $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$  随  $t$  的变化规律

$$\kappa_T \propto |t|^{-\gamma}, \quad t \rightarrow 0. \quad \gamma \text{ 的实验值在 } 1.1 \sim 1.3 \text{ 之间}$$

(iii) **临界指数 $\delta$** : **压强与临界压强之差** 随密度与临界密度之差变化规律

$$P - P_c \propto \pm |\rho - \rho_c|^\delta \quad \delta \text{ 的实验值在 } 4.6 \sim 5.0 \text{ 之间.}$$

(iv) **临界指数 $\alpha$** : **热容随  $t$  的变化规律**

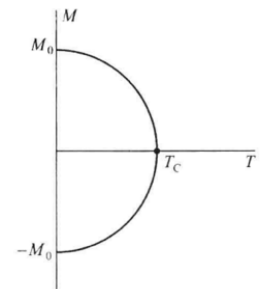
$$c_v \propto |t|^{-\alpha} \quad t \rightarrow 0 \quad \alpha \text{ 实验值在 } 0.1 \sim 0.2 \text{ 之间.}$$

**临界慢化**: 在临界点, 除了热力学上的奇异行为现象外, 动力学上也存在奇异行为, 如**临界慢化**, 即系统的弛豫时间在临界点邻域变得非常长。因此, 在临界点邻域, 系统需要很长的时间才能达到平衡。此外, 在临界点邻域, 由于系统的密度涨落非常大, 导致局域密度的不均匀, 会出现大尺度的涨落花斑。这些不均匀的团块, 使得光偏离入射方向而向各个方向散射, 形成临界乳光现象。

## 2. 铁磁系统

铁磁物质的原子具有固有磁矩。铁磁物质的特征是在外磁场为零时, 物质的磁化强度不为零, 称为**自发磁化**。两个相邻原子在其磁矩平行时相互作用能量较低。绝对零度下物质处在能量较低的状态, 所有原子磁矩取向都相同, 是磁完全有序状态。温度升高时, 热运动有减弱有序取向的趋势。不过只要温度不是太高, 仍有为数不少原子磁矩沿某一方向。这就是铁磁物质存在的自发磁化。

以  $T_c$  表示铁磁顺磁转变的临界温度 (也称为居里温度)。以  $M$  表示其磁化强度,  $M$  是温度  $T$  的函数。  $T_c$  以下物质处在铁磁态,  $T_c$  以上处在顺磁态。  $M(T)$  随温度的升高而减小。当温度达到临界温度  $T_c$  时,  $M = 0$ , 物质转变为顺磁态。顺磁态没有自发磁化, 但在外磁场作用下可以发生磁化。



用  $t = \frac{T-T_c}{T_c}$  代表温度  $T$  与临界温度  $T_c$  的对比值, 实验也发现各种铁磁系统在临界点临域存在多个共同规律:

(i) 临界指数  $\beta$ : 自发磁化强度随  $t$  的变化规律

$$\begin{aligned} M &\propto (-t)^\beta & t \rightarrow -0 \\ M &= 0 & t > T_c \end{aligned} \quad \beta \text{ 实验值在 } 0.30 \sim 0.36 \text{ 之间.}$$

(ii) 临界指数  $\gamma$ : 铁磁物质的零场磁化率  $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$  随  $t$  的变化规律

$$\chi \propto |t|^{-\gamma}, \quad t \rightarrow 0 \quad \gamma \text{ 实验值在 } 1.0 \sim 1.4 \text{ 之间}$$

(iii) 临界指数  $\delta$ : 在  $t = 0$  和微弱磁场下, 磁化强度  $M$  随外加磁场  $H$  变化规律

$$M \propto H^{1/\delta} \quad \delta \text{ 的实验值在 } 4.2 \sim 4.8 \text{ 之间.}$$

(iv) 临界指数  $\alpha$ : 热容  $c_H(H = 0)$  随  $t$  的变化规律

在时, 零场比热容遵从:

$$c_H \propto |t|^{-\alpha}, \quad t \rightarrow \pm 0 \quad \alpha \text{ 实验值在 } 0.0 \sim 0.2 \text{ 之间.}$$

将气液的相应物理量与铁磁系统的作类比:

$$M \leftrightarrow \rho_l - \rho_g$$

$$p \leftrightarrow H$$

$$\kappa_T \leftrightarrow \chi$$

可以发现, 两个系统的物理性质虽然很不同, 但在临界点邻域的行为却极其相似, 不仅变化规律相同, 临界指数也大致相等。这一事实显示临界现象具有某种普适性。

## 第七节: 朗道连续相变理论

1937 年朗道试图对连续相变提供一个统一的描述. 他提出了序参量的概念, 认为连续相变的特征是物质与有序程度的改变及与之相伴随的物质对称性的变化。

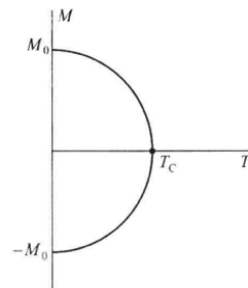
下面以三维各向同性的铁磁体为例说明。

我们用  $M(T)$  作为序参量，来描述铁磁物质的有序程度随温度的变化。当温度升高达到临界温度  $T_c$  时，自发磁化强度减小至零，物质转变为顺磁体。在临界温度以上自发磁化强度为零，系统各向同性的，或者具有空间转动对称性；在临界温度以下，自发磁化强度非零，自发磁化强度向量  $M$  处在空间某个方向而破坏了系统空间转动对称性。

### 序参量：自发磁化强度 $M$

- a)  $T > T_c$  时， $M = 0$ ，顺磁 各向同性（旋转对称性）
- b)  $T < T_c$  时， $M \neq 0$ ，铁磁 旋转对称性破缺

因此，在临界温度以下的相，对称性较低、有序度较高、序参量非零；  
临界温度以上的相，对称性较高、有序度较低、序参量为零。随着温度的降低，序参量在临界点连续地从零变到非零。



下面我们讨论单轴各向异性铁磁体的朗道的连续相变理论。这类系统具有一个容易磁化的晶轴。原子磁矩的取向只能平行或反平行于这个晶轴，因此它的序参量  $M(T)$  也只能沿这个轴。

### 朗道连续相变理论的几个假设：

- (i) 在临界点  $T_c$  附近，序参量  $M$  是一个小量，因此，自由能  $F(T, M)$  在  $T_c$  附近可按  $M$  的幂展开，称为朗道自由能：

$$F(T, M) = F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots \quad (F_0(T) \text{ 是 } M = 0 \text{ 时的自由能})$$

将自由能写作  $F(T, M)$ ，其中的  $M$  是序参量，并不是自变量。

- (ii)  $M \rightleftharpoons -M$  对称性，因此朗道自由能展开式不含  $M$  的奇次项。
- (iii) 自由能展开式中展开系数  $a(T)$  和  $b(T)$  都是温度  $T$  的函数。
- (iv) 在不考虑外场的情形下，自由能  $F$  的自然变量是温度  $T$  和体积  $V$ 。假设体积  $V$  的变化可忽略，是常量，则：

$$F = F(T)$$

利用 $T$ 、 $V$ 不变的条件下，可以利用自由能判据来确定 $M$ 与温度 $T$ 的函数关系，以及满足平衡稳定的条件，和临界点邻域的临界行为。

根据平衡稳定态自由能 $F$ 具有极小值，有：

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial M} = M(a + bM^2) = 0 \\ \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = a + 3bM^2 > 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow M = 0, M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}$$

三个解：

$M = 0$  对应  $T > T_c$  的无序态

$M = \pm \sqrt{-a/b}$  对应  $T < T_c$  的有序态

讨论：

平衡稳定条件要求：自由能由具有极小值

$$\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} > 0$$

-  $T > T_c$  时，将  $M = 0$  代入  $\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} > 0$  的稳定条件，得到

$$\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = a > 0$$

$\Rightarrow a > 0$  即：临界温度以上  $a$  大于零

-  $T < T_c$  时，将  $M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}$  代入  $\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = a + 3bM^2$ ：

$$\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = a + 3bM^2 = a + 3b \frac{-a}{b} = -2a > 0$$

$\Rightarrow a < 0$  即：临界温度以下  $a$  小于零

-  $T = T_c$  时，序参量由  $T_c$  以下的非零连续转变到零，因此在  $T = T_c$  处应有

$\Rightarrow a = 0$  即：临界温度  $T_c$  处  $a$  等于零

为了获得临界点邻域的临界行为，朗道连续相变作了进一步假设：

假设 (v)：在临界点的邻域参数  $a$  和  $b$  可以简单地假设为：

$$a = a_0 \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right) = a_0 t, \quad a_0 > 0$$

$$b(T) = b = \text{const.}$$

因为  $M = \pm \left( -\frac{a}{b} \right)^{\frac{1}{2}}$  应是实数, 而在  $T < T_c$  时  $a < 0$ , 故常数  $b > 0$ .

因此, 可以进一步考察临界点邻域的行为:

(1) 自发磁化强度  $M$  的临界行为 (无外场情况):

$$\begin{cases} M = 0, & t > 0 \\ M = \pm \left( \frac{a_0}{b} \right)^{\frac{1}{2}} (-t)^{\frac{1}{2}}, & t < 0 \end{cases} \quad \text{临界指数 } \beta = \frac{1}{2}, \quad \text{实验值介于 } 0.30 \sim 0.36$$

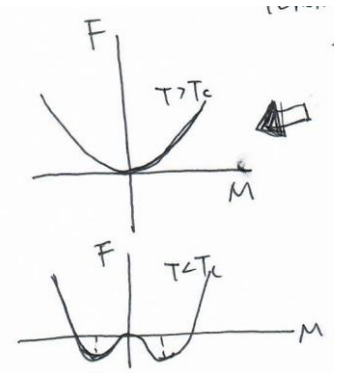
在  $T_c$  两侧热力学函数, 如自由能各存在一个分支.

-  $T > T_c$ , 无序相 ( $a > 0, b > 0$ ), 自由能的极小在  $M = 0$ :

$$F_{\min} = F_0(T)$$

-  $T < T_c$ , 有序相 ( $a < 0, b > 0$ ), 自由能极小在  $M = \pm \left( -\frac{a}{b} \right)^{\frac{1}{2}}$ :

$$F_{\min} = F_0(T) - \frac{a^2}{4b}$$



(2) 临界点邻域比热容的临界行为 (无外场情况):

利用公式  $c = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$  可得, 在  $T = T_c$  处两相热容之差

$$c(t \rightarrow -0) - c(t \rightarrow +0) = \frac{a_0^2}{2bT_c} \quad \text{临界指数 } \alpha = 0, \quad \text{实验值介于 } 0.0 \sim 0.2$$

有序相热容大, 且在  $t = 0$  处比热容的突变是有限的.

(3) 在微弱磁场下, 临界点邻域磁化率  $\chi$  的临界行为:

有外磁场的情形下, 如果体积  $V$  的变化可以忽略, 铁磁体自由能的自然变量是温度  $T$  和磁化强度  $M$ . 自由能的全微分为

$$dF = -SdT + \mu_0 H dM$$

因此

$$\mu_0 H = \left( \frac{\partial F}{\partial M} \right)_T = aM + bM^3$$

假设外磁场十分弱, 朗道自由能表达式仍然近似适用, 则有



$$\chi = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu_0}{a + 3bM^2} = \begin{cases} \frac{\mu_0}{a_0} t^{-1}, & t > 0 \\ \frac{\mu_0}{2a_0} (-t)^{-1}, & t < 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \chi \propto |t|^{-1}$$

临界指数  $\gamma = 1$ , 实验值介于1.0 ~ 1.4

当  $T = T_c$ , 由  $a = 0$ , 我们得到:

$$\mu_0 H = aM + bM^3$$

$$\Rightarrow H \propto M^3$$

临界指数  $\delta = 3$ , 实验值介于4.2 ~ 4.8

我们可以看到, 朗道连续相变理论很好的解释了临界点邻域, 一些物理量存在临界行为, 尽管理论预测的临界指数与实验值不完全相符。

#### 讨论:

- 1) 朗道自由能的展开式含有与具体系统特性有关的参量  $a$ 、 $b$ . 但给出的临界指数  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  却与参量  $a$ 、 $b$  无关, 显示临界点邻域行为的普适性.
- 2) 实验表明, 临界指数与物质系统的空间维数  $d$  有关, 而朗道理论的临界指数与空间维数无关, 普适性显得过高了.
- 3) 产生这些歧异的根本原因是: 朗道理论是平均场效应, 将序参量看作是在整个系统中均匀而没有涨落的. 实际上在临界点附近, 序参量的涨落非常大.
- 4) 尽管朗道连续相变理论存在不足, 但是它让仍然非常重要和成功, 例如在定性的给出了系列标度关系, 尽管与实验值不完全相符.
- 5) 朗道连续相变理论存在一定的适用范围: 在相对涨落较小的情形, 例如低温零磁场下全属正常与超导状态的转变以及液晶中的某种转变; 在高维更接近于平均场的时候, 这一理论也更适合.
- 6) 朗道理论提出了一些重要概念: 序参量、对称性破缺、普适性等, 这些概念在现代物理中依然非常重要.

## 第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

本章主要讨论复相平衡的化学平衡问题

### 第一节 多元系的热力学函数和热力学方程

**多元系：**是含两种或两种以上化学组分的系统，例如：

盐水溶液、Ag+Au 系统、CO+O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> 系统等。

- 多元系可以是均匀系，也可以是复相系

↓

↓

(O<sub>2</sub>+CO+CO<sub>2</sub>)

(盐水溶液+水蒸气共存是二元二相系)

- 多元系既可以发生相变，也可以发生化学反应

本章主要讨论复相平衡的化学平衡问题，

**先考虑多元均匀系：**

- 整个系统是单相的或者是复相系中的一个相；
- 假定有  $k$  个组元由于可发生相变或化学反应，其质量或物质的量可能发生变化，需引入各组元的质量  $m_1, m_2, \dots, m_k$  或物质的量  $n_1, n_2, \dots, n_k$  描述平衡态参量；
- 整个系统处在平衡态时，满足一定的约束条件， $k$  个化学参量不完全独立
- 

**状态参量可选为：**  $T, P, n_1, n_2, \dots, n_k$

**三个基本热力学函数：体积  $V$ 、内能  $U$ 、熵  $S$  分别为：**

$$V = V(T, P, n_1, \dots, n_k)$$

$$U = U(T, P, n_1, \dots, n_k)$$

$$S = S(T, P, n_1, \dots, n_k)$$

$U, V, S$  都是广延量，因此，

如果系统的  $T, P$  不变而令系统中各组元物质的量都增加  $\lambda$  倍，则系统的体积、内能、熵也都增加  $\lambda$  倍，即：

$$V(T, P, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda V(T, P, n_1, \dots, n_k)$$

$$U(T, P, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda U(T, P, n_1, \dots, n_k)$$

$$S(T, P, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda S(T, P, n_1, \dots, n_k)$$

数学上，广延量的性质说明，广延量  $V$ 、 $U$ 、 $S$  是各组元摩尔数的一次齐函数

### 齐函数的欧拉(Euler)定理:

如果函数  $f(x_1, \dots, x_k)$  满足  $f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, \dots, x_k)$ ，这个函数称为  $x_1, \dots, x_k$  的  $m$  次齐函数。对  $\lambda$  求导数后再令  $\lambda = 1$ ，可得：

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda} = \sum_i \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} \frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial \lambda} = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i = m f \quad \text{欧拉定理}$$

应用欧拉定理：

$$\begin{cases} V = \sum_i n_i \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \\ U = \sum_i n_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \\ S = \sum_i n_i \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \end{cases}$$

其中，偏导数中  $n_j$ ：是指除  $i$  组元外的其它全部组元

$$\text{定义: } \begin{cases} v_i \equiv \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} & \text{偏摩尔体积} \\ u_i \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} & \text{偏摩尔内能} \\ s_i \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} & \text{偏摩尔内熵} \end{cases}$$

$v_i$ 、 $u_i$ 、 $s_i$  分别为： $T$ 、 $P$  和其他组元物质的量不变的条件下，增加 1 mol  $i$  组元物质时，系统的  $V$ 、 $U$ 、 $S$  的增量。因此， $V$ 、 $U$ 、 $S$  可表示成：

$$\begin{aligned} V &= \sum_i n_i v_i \\ U &= \sum_i n_i u_i \\ S &= \sum_i n_i s_i \end{aligned}$$

由于吉布斯函数也是广延量，也是各组元物质的量的一次齐函数，我们有：

吉布斯函数：  $G = \sum_i n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \sum_i n_i \mu_i$  T、P、 $n_j$ 不变下

i 组元化学势：  $\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$  增加 1 mol 第 i 组元物质系统吉布斯函数的增量

热力学函数与状态参量  $T, P, n_1, n_2, \dots, n_k$  的其他函数关系由实验测定。但即使不知道系统热力学函数的具体表达式，只要知道存在这些函数，也可以得到许多有用的结论。

## 多元系的热力学基本方程

(i) 吉布斯函数：  $G(T, P, n_1, \dots, n_k)$ ：全微分

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i$$

在所有组元不发生变化时：

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} = -S$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} = V$$

$$\Rightarrow dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

(ii) 内能：  $U = G + TS - PV$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

(iii) 自由能：  $F = U - TS$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

(iv) 焓：  $H = U + PV$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

(v) 化学势：  $\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$

对吉布斯函数  $G = \sum_i n_i \mu_i$  求微分，并与吉布斯函数的全微分表达式比较

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\Rightarrow SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{吉布斯关系}$$

**吉布斯关系指出：**  $k+2$  个强度变量  $T, P, n_1, n_2, \dots, n_k$  只有  $k+1$  个是独立的

多元复相系中，每一相各有其热力学函数和热力学基本方程。例如，

$\alpha$  相：  $T^\alpha$ 、 $P^\alpha$ 、 $U^\alpha$ 、 $S^\alpha$ 、 $V^\alpha$  和  $n_i^\alpha$ 、 $\mu_i^\alpha$  是  $\alpha$  相的各参量

**$\alpha$  的基本方程：**

内能：  $dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$

焓：  $H^\alpha = U^\alpha + P^\alpha V^\alpha$

吉布斯函数：  $G^\alpha = U^\alpha - T^\alpha S^\alpha + P^\alpha V^\alpha$

自由能：  $F^\alpha = U^\alpha - T^\alpha S^\alpha$

**说明：**

① 整个复相系的体积  $V$ 、内能  $U$ 、熵  $S$  和  $i$  组元的物质的量为：

$$V = \sum_\alpha V^\alpha, \quad U = \sum_\alpha U^\alpha, \quad S = \sum_\alpha S^\alpha, \quad n_i = \sum_\alpha n_i^\alpha$$

② 一般情况下，不存在整个复相系的总焓、总自由能，和吉布斯函数。仅当各相：

- **压强**相同时，**总焓**才有定义， $H = \sum_\alpha H^\alpha$ ，等于各相的焓之和；
- **温度**相等时，**总自由能**才有定义， $F = \sum_\alpha F^\alpha$ ，等于各相的自由能之和；
- **温度和压强**都相等时，**总吉布斯函数**才有定义， $G = \sum_\alpha G^\alpha$ ，等于各相的吉布斯函数之和。

## 第二节 多元系的复相平衡条件

本节应用吉布斯函数判据讨论多元系的相变平衡条件

**为简单起见，我们假设：**

- 两相  $\alpha$  和  $\beta$  都含有  $k$  个组元，这些组元之间不发生化学反应
- 热平衡条件和力学平衡条件已满足，即两相的  $T$  和  $P$  相同，保持不变

设想系统发生虚变动，两相各组元的物质的量发生改变， $\delta n_i^\alpha$  和  $\delta n_i^\beta$ ，

其中  $i = 1, \dots, k$ ，分别表示在  $\alpha$  相和  $\beta$  相中物质的量的改变

因为不发生化学反应，各组元总摩尔数不变：

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0 \quad i = 1, 2, \dots, k$$

吉布斯函数： $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$

T、P 不变情况下，两相的吉布斯函数变化：

$$\begin{aligned} \delta G^\alpha &= \sum_i \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha \\ \delta G^\beta &= \sum_i \mu_i^\beta \delta n_i^\beta \end{aligned}$$

总的吉布斯函数变化： $\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha$

平衡时吉布斯函数最小，有：

$$\delta G = 0$$

$$\Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad i = 1, 2, \dots, k \quad \text{多元系的化学平衡条件}$$

即：当系统达到平衡时，两相中各组元的化学势相等。

讨论：

① 如果平衡条件不满足，系统将发生相变，相变朝  $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha < 0$  方向进行：

如果  $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$ ，变化向  $\delta n_i^\alpha < 0$  方向进行。即  $i$  组元物质由化学势高的相到低的相。

② 自然界半透膜：膜平衡，仅对选择透过的组元满足化学势相等。其他不能通过的组元，两边压强可以不同， $\mu$  可以不同。

### 第三节 吉布斯相律

利用多元系的复相平衡条件，我们接下来讨论多元复相系平衡时的独立参量数。

单元单相系平衡：T、P 在一定范围内可以独立改变

单元两相系平衡：T、P 满足一定关系，只有一个参量可以独立改变

单元三相系平衡：只有在确定的 T 和 P 下平衡共存

多元系的复相平衡条件：达到平衡时的独立参量数？

我们主要讨论满足以下条件的多元系复相平衡时的独立参量数：

- 多元相系有  $\varphi$  个相
- 每个相有  $k$  个组元，它们之间不起化学反应
- 某一相 --  $\alpha$  相的状态参量为  $T^\alpha, P^\alpha, n_1^\alpha, \dots, n_k^\alpha$ ，分别表示  $\alpha$  相的温度、压强、各组元的量

系统平衡是由**强度量**决定的。如果把一相或数相的总量加以改变，而不改变其温度、压强和每一相中各组元的相对比例，系统的平衡不受破坏。

**引入各个组元的相对浓度：**

$$x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha} \quad x_i^\alpha \text{ 为 } \alpha \text{ 相中 } i \text{ 组元的摩尔分数,}$$

$$n^\alpha = \sum_{i=1}^k n_i^\alpha \quad \alpha \text{ 相中的总物质的量}$$

显然， $x_i^\alpha$  满足：

$$\sum_{i=1}^k x_i^\alpha = 1 \quad \Rightarrow \quad k \text{ 个 } x_i^\alpha \text{ 中, 只有 } k-1 \text{ 个是独立的}$$

**多元系的复相平衡时的状态参量：**

$$T^\alpha, P^\alpha, x_i^\alpha$$

其中  $x_i^\alpha$  表示各组元的相对比例，是强度量

因此，描述  $\alpha$  相共需要  $k+1$  个强度变量；如果要确  $\alpha$  相广延量的数值，还需增加一个变量，如  $n^\alpha$  的值，此时共  $k+2$  个变量。

**对于整个系统：**（不考虑确定的  $\alpha$  相广延量的数值）

- 每个相  $k$  个组元，即每一个相都有  $k+1$  个强度量变量
- 系统有  $\varphi$  个相，共有  $(k+1)\varphi$  个强度量变量
- 系统达到平衡时，要满足热平衡条件、力学平衡条件和相变平衡条件，即

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\varphi \quad \text{热平衡条件}$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^\varphi \quad \text{力学平衡条件}$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\varphi \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad \text{相变平衡条件}$$

这三个平衡条件共有  $(k+2)(\varphi-1)$  个方程

因此，总数为  $(k+1)\varphi$  个强度量变量中可以独立改变的只有：

吉布斯相律： $f = (k+1)\varphi - (k+2)(\varphi-1) = k+2-\varphi$

$f$  为多元复相系的自由度数

相律可以证明，一个单元系共存相的个数最大是 3，所以，水的三相点系统的自由度数为零，也就是说系统所有的强度量具有完全确定的值。这就是为什么三相点可以作为一个标准点来校准压强、温度。

说明：假设某一相的组元少了一个，系统的强度量变量将减少一个，相平衡条件必然也减少一个。总的自由度数仍然是  $f = k+2-\varphi$ ，不过，此时  $k$  的含义是复相系中总的组元数，不再是每一个相的组元数。

举例：盐的水溶液为例，讨论二元系的自由度数。

二元系： $k=2 \Rightarrow$  自由度数  $f = k+2-\varphi = 4-\varphi$

① 盐的水溶液单相存在时， $\varphi=1 \Rightarrow f=3$  此时， $T, P, x$  为独立变量

② 盐的水溶液与水蒸气平衡时， $\varphi=2 \Rightarrow f=2$  此时，饱和蒸气压为  $T, x_i^\alpha$  的函数，只有  $T, x$  两个独立参量；

③ 溶液+水蒸气+冰： $\varphi=3 \Rightarrow f=1$  溶液、冰和饱和蒸气压都取决于盐的浓度  $x$ ，冰析出后， $x \uparrow, P \downarrow$ ，三相点只有  $x$  为独立变量（当  $T$  低于一定温度时，结冰）

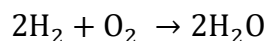
④ 溶液+水蒸气+冰+盐： $\varphi=4 \Rightarrow f=0$  冰不断析出后，盐浓度  $\uparrow$ ，盐析出直到饱和。此时，四相平衡，具有确定的  $T, x$  和饱和蒸气压  $P$ 。

## 第四节 化学平衡条件

单相化学反应：仅讨论系统是单相系的情形。

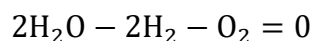
任何一个化学反应都可以把反应物移到生成物的一侧并且改变化学反应式前系数的符号。

例如我们把化学反应：





写成：



生成物： $\text{H}_2\text{O}$       正系数

反应物： $\text{H}_2, \text{O}_2$     负系数

一般的单相化学反应方程形式： $\sum_i \nu_i \text{A}_i = 0$        $\nu_i$  是  $i$  组元的系数，生成物系数为正、反应物系数为负。 $\text{A}_i$  是相应于生成物和反应物的化学符号。

**道尔顿定律（1801 年）：**当发生化学反应进行时，各个组元物质的量的改变都按照比例进行，必与各组元在反应方程中的系数成正比。例：

$$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} : \Delta n_{\text{H}_2} : \Delta n_{\text{O}_2} = 2 : -2 : -1$$

令  $\Delta n$  表示共同的比例因子： $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \Delta n$ ,  $\Delta n_{\text{H}_2} = -2 \Delta n$ ,  $\Delta n_{\text{O}_2} = -\Delta n$

- $\Delta n > 0$  时，生成物增加，反应正向进行
- $\Delta n < 0$  时，生成物减少，反应逆向进行
- 各组元物质的量的改变  $\Delta n_i$  满足：

$$\Delta n_i = \nu_i \Delta n \quad i = 1, 2, \dots, k$$

一个化学反应的进行往往伴随热量的吸收与放出。我们主要讨论在等温等压条件下进行的化学反应。等温等压下，一个过程所吸收的热量等于过程前后焓的变化（热力学第一定律推出）。

**系统焓的改变：**

$$\Delta H = \sum_i \nu_i h_i \quad h_i \text{ 表示 } i \text{ 组元的偏摩尔焓}$$

**定压反应热：**是等温等压下反应前后焓的增加等于系统在过程中从外界吸收的热量

$$Q_P = \Delta H = \sum_i \nu_i h_i \quad H \text{ 是态函数，} \Delta H \text{ 与过程无关}$$

**反应热与温度的关系：基尔霍夫方程**

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial h_i}{\partial T}\right)_P = \sum_i \nu_i c_{Pi} \quad c_{Pi} \text{ 为 } i \text{ 组元偏摩尔比热容}$$

**赫斯定律（Hess）：**一个反应可以通过不同的两组中间过程到达，两组过程的反应热应当相等，即  $Q_P = \Delta H$ 。这是由于焓是态函数，与过程无关。赫斯定律是 Hess 于 1840 年发现

的，相当于在热化学领域发现了能量守恒，它可用来获得实验上不可直接测得的反应热：即通过测  $C_{Pi}$  实现。

### 化学反应的平衡条件：仅讨论单相反应的简单情况

- 假定等温等压条件下进行化学反应
- 设想发生一虚变动, 在虚变动中  $i$  组元物质的量的改变  $\delta n_i$  为:

$$\delta n_i = \nu_i \delta n \quad i = 1, 2, \dots, k$$

- 虚变动所引起的系统的吉布斯函数改变为:

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i$$

平衡态吉布斯函数最小:

$$\delta G = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{化学平衡条件}$$

#### 讨论:

- (1) 如果未满足平衡条件，反应向  $G$  减小方向进行，即  $\delta n \sum_i \nu_i \mu_i < 0$ 
  - 如果  $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$ ，则向  $\delta n > 0$  方向进行，即生成物增加方向，反应正向进行；
  - 如果  $\sum_i \nu_i \mu_i > 0$ ，则向  $\delta n < 0$  方向进行，即生成减少方向，即反应逆向进行。
- (2) 如果给定初态下各组元物质的量  $n_1^0, \dots, n_k^0$ ，终态各组元物质的量将为:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta n \quad i = 1, 2, \dots, k$$

因此，只要定出参量  $\Delta n$ ，就可以由上式确定终态各组元的物质的量。

- (3) 化学式  $\mu_i$  是  $(T, P, x_i)$  的函数， $\mu_i = \mu_i(T, P, x_i)$ ，如果已知  $\mu_i$ ，可由式  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  推求处在化学平衡下的  $\Delta n$ 。

## 第五节 混合理想气体的性质

本节讨论混合理想气体热力学函数，根据所得的化学势分析理想气体化学反应的平衡问题。

**混合理想气体：**假设

- $k$  个组元；
- 各组元的组分，用  $n_1, \dots, n_k$  表示

- 混合气体的温度  $T$ 、体积  $V$

1801 年，道尔顿通过实验，提出混合气体的压强等于各组元的分压之和：

$$P = \sum_i P_i \quad \text{道尔顿定律}$$

其中， $P_i$  是  $i$  组元的分压，是  $n_i$  mol 的  $i$  组元单独存在，

且与混合气体具有相同温度和体积时的压强

**道尔顿定律适用范围：** 低压下的极限性质，只适用于理想气体

**混合理想气体的物态方程：**

$$P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$\Rightarrow PV = (n_1 + n_2 + \cdots + n_k)RT$$

$$\Rightarrow V = \frac{\sum_i n_i RT}{P}$$

$i$  组元的分压  $P_i$  与混合气体的总压强  $P$  的关系：

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n_1 + \cdots + n_k} = x_i \quad x_i \text{ 是 } i \text{ 组元的摩尔分数}$$

**吉布斯函数：**

要获得理想气体的热力学函数，还需要利用半透膜的实验事实：

**半透膜实验事实：** 一个能透过半透膜的  $i$  组元，

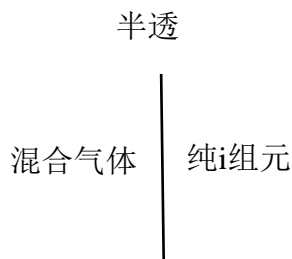
- 在膜两边的分压  $P_i$  在平衡时相等
- 达到平衡时，组元  $i$  在膜两侧温度相等
- 达到平衡时，组元  $i$  在膜两侧的化学势相等

$$\text{即：} \quad \mu_i = \mu'(T, P_i)$$

$\begin{cases} \mu_i: i \text{ 组元在混合气中的化学势} \\ \mu': \text{纯 } i \text{ 组元理想气体的化学势} \end{cases}$

**根据理想气体的公式：**

$$\begin{cases} \mu = RT(\phi + \ln P) \\ \phi = \frac{H_{m0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int C_{P, m} dT - \frac{S_{i0}}{R} \end{cases}$$



推出：

$$\mu_i = RT(\varphi_i + \ln P_i) = RT[\varphi_i + \ln(x_i P)]$$

$$\varphi_i = - \int \frac{dT}{RT^2} \int C_{p, m} dT + \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{S_{i0}}{R}$$

混合理想气体的吉布斯函数：

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i RT[\varphi_i + \ln(x_i P)]$$

由  $G(T, P, n_1, \dots, n_k)$ ,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

体积  $V = \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{\sum_i n_i RT}{P}$  (道尔顿分压定律)

混合理想气体的熵：

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \sum_i n_i RT[\varphi_i + \ln(x_i P)] \right\} \\ &= -\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \sum_i n_i RT \left[ - \int \frac{dT}{RT^2} \int C_{p, m} dT + \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{S_{i0}}{R} + \ln(x_i P) \right] \right\} \\ &= \sum_i n_i \left[ \int C_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i P) + s_{i0} \right] \\ &= \sum_i n_i \left[ \int C_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(P) + s_{i0} \right] - R \sum_i n_i \ln x_i \end{aligned}$$

表明：混合理想气体的熵等于各组元的分熵之和。 $i$  组元的分熵是  $n_i$  mol 的  $i$  组元单独存在时且与混合气体的  $T$ 、 $V$  相同时的熵。

混合理想气体的焓：

$$\begin{aligned} H &= G + TS = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \\ &= \sum_i n_i RT[\varphi_i + \ln(x_i P)] + T \sum_i n_i \left[ \int C_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i P) + s_{i0} \right] \end{aligned}$$

$$= \sum_i n_i RT \left[ \left( \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{c_{pi}}{R} \ln T + \frac{c_{pi} - s_{i0}}{R} \right) + \ln(x_i P) \right] + T \sum_i n_i \left[ \int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i P) + s_{i0} \right]$$

推出:

$$H = \sum_i n_i \left[ \int c_{pi} dT + h_{i0} \right]$$

$c_{pi}$ 是非常数: 积分  $\int c_{pi} dT$   
 $c_{pi}$ 是常数:  $c_{pi} T$

⇒ 混合理想气体的焓是各组元的分焓之和

说明:

- (1) 理想气体的焓只是**温度**的函数, 各组元无论是具有混合理想气体的 T、V (其压强为分压), 还是混合理想气体的 T、P (其体积为分体积), 其焓值都相同。
- (2) 如果混合前具有混合理想气体的温度 T 和压强 P, 气体的混合过程就是一个**等温等压**扩散过程。
- (3) 系统在等压过程中吸收的热量等于系统的焓的增量:  $Q_p = \Delta H$ , 根据  $H = \sum_i n_i \left[ \int c_{pi} dT + h_{i0} \right]$  与 p 无关, **只是温度的函数**, 说明理想气体在等温等压混合过程中 ( $\Delta H = 0$ ) 与外界无热量交换—**绝热过程**。

混合理想气体的内能:

$$\begin{aligned} U &= G - T \frac{\partial G}{\partial T} - P \frac{\partial G}{\partial P} \quad (U = G + TS - PV = H - PV) \\ U &= H - PV = \sum_i n_i \left[ \left( \int c_{pi} dT + h_{i0} \right) - P \sum_i \frac{n_i RT}{P} \right] \\ &= \sum_i n_i \left[ \int (c_{pi} - nR) dT + h_{i0} \right] \\ &= \sum_i n_i \left[ \int c_{Vi} dT + u_{i0} \right] \end{aligned}$$

表明: 理想气体的内能等于分内能之和

从微观角度看, 混合理想气体的压强 (内能、焓) 等于其分压 (分内能、分焓) 之和的原因是, 在理想气体中分子之间没有相互作用。

讨论: 混合理想气体的熵

$$C = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

因为  $x_i < 1$ ,  $C > 0$

$$S = \sum_i n_i \left[ \int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i P) + s_{i0} \right]$$

$$= \underbrace{\sum_i n_i \left[ \int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln P + s_{i0} \right]}_{(a)} + \underbrace{C}_{(b)}$$

(a) 各组元气体单独存在且具有混合理想气体的 T、P 时的熵之和；

(b) 各组元在等温等压混合后的熵增 ( $C > 0$ )，根据不可逆过程熵增判据

⇒ 理想气体的等温等压混合是一个不可逆过程。

**吉布斯佯谬：**假设有两种气体，各有  $n$  mol，T、P 相同下混合。混合后的熵增为  $C = 2nR \ln 2$ ，与气体的具体性质无关。但是，对不同气体的混合，由性质任意接近的两种气体过渡到同种气体，熵增由  $2nR \ln 2$  突变为零这称为吉布斯佯谬。

**吉布斯佯谬：**用经典统计物理所不能解释的，要用量子统计物理。

↓

粒子可分辨

↓

粒子不可分辨

**经典统计：**不论是同种或不同种气体混合，都是扩散过程，熵增都是  $C = 2nR \ln 2$ 。

**量子观点：**据量子力学，全同粒子不可分辨。混合前后的状态完全相同而无法区分，不构成扩散过程。**熵增的突变：**正是由于粒子从不同到全同的突变导致上述熵的突变。因此，微观粒子的全同性和不可分辨性对熵的数值有决定性的影响。

## 第六节 理想气体的化学平衡

在研究气体的化学反应时，可以用理想气体的理论作为一级近似。

**化学反应  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  的平衡条件为：**

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

混合理想气体各组元的化学势：

$$\mu_i = RT[\varphi_i + \ln(x_i P)]$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow RT \sum_i \nu_i [\varphi_i(T) + \ln P_i] &= 0 \\ \Rightarrow \sum_i \nu_i [\varphi_i(T) + \ln P_i] &= 0 \end{aligned}$$

定义平衡常数 $K_p$ :

$$\ln K_p \equiv -\sum_i \nu_i \varphi_i(T) \Rightarrow \ln K_p = \sum_i \nu_i \ln P_i \quad \text{化学平衡条件}$$

质量作用定律:

$$K_p(T) \equiv \prod_i P_i^{\nu_i} \quad \text{给出气体反应达到平衡时各组元分压之间的关系}$$

将  $P_i = x_i P$  代入式 (4.7.4), 得质量定律的另一种表达式:

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(T, P) \quad \text{给出了达到平衡时各组元的摩尔分数的关系}$$

其中,

$$K(T, P) = P^{-\nu} K_p \quad \nu = \sum_i \nu_i$$

平衡常数:  $K(T, P)$  是温度、压强的函数

对于  $\nu = 0$  的气体反应,  $K(T, P) = K_p(T)$  仅是温度的函数

**质量作用定律**说明达到平衡后混合理想气体中各组元的分压 (或摩尔分数) 的连乘积与各组元的初始分压 (摩尔分数) 无关。如果已知某一化学反应的平衡常数, 在给定初态各组元的物质的量时, 由质量作用律, 可求得反应达到平衡时终态各组元的物质的量。值得指出的是, 理想溶液的化学平衡条件也具有质量作用律  $\prod_i x_i^{\nu_i} = K(T, P)$  的形式。

平衡常数随温度的变化:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \ln K_p(T) &= -\sum_i \nu_i \frac{d\varphi_i(T)}{dT} \\ &= -\sum_i \nu_i \left( -\frac{1}{RT^2} \int C_{Pi} dT - \frac{h_{i0}}{RT^2} \right) \\ &= \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i \left( \int C_{Pi} dT + h_{i0} \right) \quad \text{hi 偏摩尔焓} \\ &= \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i h_i \\ \Rightarrow &= \frac{\Delta H}{RT^2} \end{aligned}$$

因此，平衡常量随温度变化的增量完全取决于反应热 $\Delta H$ ，即取决于化学反应是吸热还是放热反应。如果是吸热反应， $\Delta H > 0$ ，当温度升高时， $K_p(T)$ 增大。所以原来达到平衡的化学反应，平衡常量满足 $K_p(T) \equiv \prod_i P_i^{v_i}$ ，随温度增加，因平衡被破坏，导致：

$$\prod_i P_i^{v_i} < K_p(T)$$

$$\Rightarrow \sum_i v_i \mu_i < 0$$

从而导致化学反应正向进行，即以吸收热量来抵消温度的增加。反之，如果是放热反应，温度的增加会使反应逆向进行，即以吸收热量抵消温度的增加。

如果已知某一化学反应的平衡常量，在给定初态各组元的物质的量时，由质量作用律，可求得反应达到平衡时终态各组元的物质的量。

**举例：**  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}_2 - \text{SO}_2 = 0$  （化学反应）

**初态：**  $\frac{1}{2}$  mol的 $\text{H}_2\text{S}$ ， $\frac{3}{4}$  mol的 $\text{H}_2\text{O}$ ，2 mol的 $\text{H}_2$ ，1 mol的 $\text{SO}_2$ 引入容器

**平衡条件：**  $\sum_i v_i \mu_i = 0$

即：  $\mu_{\text{H}_2\text{S}} + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} - 3\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{SO}_2} = 0$

给定初态，终态各组元的物质的量为：

$$\begin{cases} n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{1}{2} + \Delta n \\ n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3}{4} + 2\Delta n \\ n_{\text{H}_2} = 2 - 3\Delta n \\ n_{\text{SO}_2} = 1 - \Delta n \end{cases}$$

$$K(T, P) = p^{-v} K_p = PK_p$$

$$(v = -1)$$

终态的物质的量为：

$$n = \sum n_i = 4.25 - \Delta n$$

因此各组元的摩尔分数：



$$\begin{cases} x_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}}{n} = \frac{0.5 + \Delta n}{4.25 - \Delta n} \\ x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.75 + 2\Delta n}{4.25 - \Delta n} \\ x_{\text{H}_2} = \frac{2 - 3\Delta n}{4.25 - \Delta n} \\ x_{\text{SO}_2} = \frac{1 - \Delta n}{4.25 - \Delta n} \end{cases}$$

代入质量作用律  $\prod_i x_i^{\nu_i} = K(T, P)$ ,

$$PK_P = \frac{(0.5 + \Delta n)(0.75 + 2\Delta n)^2(4.25 - \Delta n)}{(2 - 3\Delta n)^3(1 - \Delta n)}$$

因此, 如果  $K_P$  已知的话, 可以求得  $\Delta n$ , 进而可以求得  $n_i$ , 及各组元的摩尔分数

平衡常量的热力学公式:

$$\begin{aligned} \ln K_P &= - \sum_i \nu_i \varphi_i(T) \\ &= - \frac{\sum_i \nu_i h_{i0}}{RT} + \frac{1}{R} \sum_i \nu_i \int \frac{dT}{T^2} \int c_{Pi} dT + \frac{\sum_i \nu_i S_{i0}}{R} \end{aligned}$$

$$\begin{cases} \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \\ \ln K_P = - \sum_i \nu_i \varphi_i(T) \\ \varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{Pi} dT - \frac{S_{i0}}{R} \end{cases}$$

如果温度变化的范围不大, 气体的热容可以看作常量, 则有:

$$\ln K_P = - \sum_i \nu_i \varphi_i(T) = - \frac{\sum_i \nu_i h_{i0}}{RT} + \frac{c_{Pi}}{R} \ln T + \frac{c_{Pi} - S_{i0}}{R}$$

## 第七节 理想溶液

溶液理论是一个相当复杂的理论, 这里仅介绍理想溶液的情况。

**溶液:** 是指一个液态的多元均匀系。

**稀溶液:** 是指某一个组元的摩尔数远大于其他组元的摩尔数的溶液, 其中, 占绝大多数的那个组元被称为**溶剂**, 其余的组元统称为**溶质**。在习惯上, 总是把溶剂标为第一组元而把溶质标为组元  $i > 1$ 。如果用  $n_1, n_2, \dots, n_k$  代表溶液中每个组元的摩尔数, 其中  $n_1$  是溶剂的摩尔数。

**理想溶液:** 是溶液在无限稀时的极限, 即满足以下条件:

$$n_1 \gg n_j \quad j = 2, 3, \dots, n_k$$

**稀溶液的内能：**U 是广延量，

因此， $U/n_1$  只是  $n_i/n_1$  的函数，可将  $U/n_1$  按照  $n_i/n_1$  做泰勒展开：

$$\frac{U}{n_1} = u_1(T, P) + \sum_{i=2}^k u_i(T, P) \frac{n_i}{n_1} + \dots \quad \text{保留到 } n_i/n_1 \text{ 的线性项}$$

其中，展开的系数  $u_i(T, P)$  只是温度和压强的函数， $u_1(T, P)$  是化学纯态溶剂的内能。

忽略掉高阶的贡献，得到：

**稀溶液的内能：**

$$U = \sum_{i=1}^k u_i(T, P) n_i$$

即：展开系数  $u_i(T, P)$  就是偏摩尔内能 (在溶液无限稀时的极限值)

**稀溶液的体积：**

$$V = \sum_{i=1}^k v_i(T, P) n_i$$

利用热力学第二定律：可得求稀溶液的熵

$$TdS = dU + PdV = \sum_{i=1}^k n_i (du_i + Pdv_i)$$

$$\Rightarrow S = \sum_{i=1}^k n_i s_i^* + C$$

其中，C 是一个积分常数而  $s_i^*$  满足：  $Tds_i^* = du_i + Pdv_i$

**说明：**

- 稀溶液的熵的表达式中温度和压强的依赖关系都体现在函数  $s_i^*(T, P)$  之中
- 常数 C 与温度和压强无关，但原则上可以依赖于各个物质的摩尔数  $n_i$

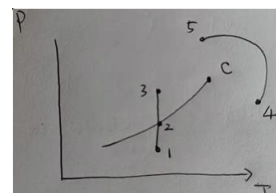
因此，要得到熵的值，问题的关键是找到 C 对  $n_i$  的依赖关系。普朗克 (Planck) 提出：

可以假想温度很高，稀溶液经过一个相变而变成混合理想气体，并

假定这个过程中稀溶液的性质是连续变化的 (如采用绕过临界点的路径，右图 5→4)。

这个过程中所有  $n_i$  都不变，所以常数 C 也不变。

因此，只要求出混合理想气体的常数 C 就可以计算出熵。



而对于混合理想气体，这个常数  $C$  就是我们计算过的理想气体的混合熵，因此，稀溶液的常数  $C$  也一定具有同样的表达式：

$$C = -R \sum_{i=1} n_i \ln x_i$$

稀溶液的熵的表达式为：

$$S = \sum_{i=1}^k n_i (s_i^* - R \ln x_i)$$

由稀溶液的内能、体积和熵的表达式，可以得到稀溶液的吉布斯函数和化学势：

$$G = \sum_{i=1}^k n_i [g_i(T, P) + RT \ln x_i]$$

$$g_i(T, P) = u_i(T, P) - T s_i^*(T, P) + P v_i(T, P)$$

$$\mu_i = g_i(T, P) + RT \ln x_i \quad \text{作为理想溶液的定义}$$

由于吉布斯函数是以  $T, P, n_1, \dots, n_k$  为变量的特性函数，所以溶液的所有热力学函数都可以由上面的化学势所确定，它给出的溶液被称为理想溶液。因此不难看到，理想溶液是稀溶液无限稀时的极限情形。

下面讨论：理想溶液与某个组元  $i$  蒸汽达到平衡问题

蒸气看成理想气体，对于组元  $i$  气液平衡时，其化学势在两相相等：

$$g_i + RT \ln x_i = RT [\phi_i(T) + \ln P_i]$$

$\uparrow$   
 溶液的化学势能

$\uparrow$   
 理想蒸气的化学势能

其中  $P_i$  为蒸气中组元  $i$  的分压，它是温度、总压强和溶液的化学成分的函数。

对于溶质而言 ( $i > 1$ )：亨利 (Henry) 在 1803 年发现在一定的温度和压强下，溶质的蒸气分压与它在溶液中的摩尔数成正比，称为亨利定律。

$$P_i = k_i x_i \quad \text{比例系数 } k_i \text{ 称为组元 } i \text{ 的亨利系数}$$

$$\ln k_i = \frac{g_i}{RT} - \phi_i(T)$$

对于溶剂而言 ( $i = 1$ ) : 拉乌尔 (Raoult) 在 1886 年发现溶剂的蒸气分压的降低与溶液中各溶质的摩尔数之和成正比, 称为拉乌尔定律. 根据这一定律, 如引进  $P_1^0$  来标记纯溶剂在温度为  $T$ 、压强为  $P$  时溶剂的蒸气压, 令  $x_1 = 1$ , 有:

$$g_1(T, P) = RT[\phi_1(T) + \ln P_1^0]$$

拉乌尔定律表述为: 溶剂的蒸气分压的降低与溶液中各溶质的摩尔数之和成正比, 即

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \sum_{i>1} x_i$$

其中,  $P_1^0$ : 没有溶质时蒸气压;  $P_1$ : 有溶质时溶剂的分压.

实际上, 实验正是通过理想溶液与某个组元  $i$  蒸汽达到平衡, 来测定溶液中某个组元的化学势的。

下面讨论一下渗透压的问题:

如果有一个选择透过性膜将溶液与纯溶剂分开, 这个选择透过性膜可以让溶剂的分子自由透过, 但不允许任何溶质的分子透过, 这时在膜的两边会形成压强差, 这个压强差被称为渗透压 (osmotic pressure)。

此时, 溶剂的平衡:

$$\mu'(T, P) = g_1(T, P') + RT \ln x_1$$

膜外部      膜内部化学势

其中,  $\mu'(T, P)$  为纯溶剂的化学势 (膜外部)

渗透压:

$$\Pi \equiv P' - P$$

溶液很稀时,  $x_1 \rightarrow 1, \ln x_1 \rightarrow 0$

$$\Rightarrow g_1(T, P') \approx \mu'(T, P') \quad \text{溶剂在 } (T, P') \text{ 处的化学势}$$

利用:

$$\mu'(T, P') - \mu'(T, P) = RT \ln(1 - \sum_{i>1} x_i) \sim RT \sum_{i>1} x_i$$

$$\mu'(T, P') - \mu'(T, P) \approx v'(P' - P) = \Pi v'$$

得到:

$$\Pi v' = -RT \ln x_1 \sim RT \sum_{i>1} x_i$$

用溶剂的摩尔数(也就大约是总摩尔数)乘以两边得到:

$$\Pi V = \sum_{i>1} n_i RT \quad \text{范托夫渗透压方程 (Van't Hoff)}$$

几点说明:

- 方程的形式与理想气体的状态方程类似
- 实际上范托夫最初就是利用分子假说模仿理想气体状态方程推出的
- 渗透压在生物学上具有重要的意义, 因为生物体的细胞膜就是一种选择透过性膜。由于有渗透压, 使得细胞可以吸收它所需要的化学成分; 同时也排出代谢产物。没有渗透压, 任何生物都将无法生存。

## 第八节 热力学第三定律

**能斯特(Nernst)定理:** 凝聚系的熵在等温过程中的改变随热力学温度趋于零。即:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

这是能斯特在 1906 年研究各种化学反应在低温下的性质时引出一个结论。

能氏定理是如何通过对**低温下的化学反应**的分析引出来的?

- 在等温等压过程中, 系统的变化总是朝着**吉布斯函数减少的方向进行的**(吉布斯判据)
- 对于一个化学反应, 吉布斯函数的减少就相当于该反应的**亲和势**,  $A \equiv -\Delta G$ , T、P 一定的反应过程, A 是自由能的减少

**汤姆孙-伯特洛原理(经验规律):** 历史上, 判定化学反应的方向是由汤姆孙(Thomson)-伯特洛(Berthelot)原理判定, 即: **反应是朝着放热  $\Delta H < 0$  的方向进行的**。

低温下的反应, 两个不同的判据——自由能判据  $\Delta G < 0$  和汤姆孙-伯特洛判据  $\Delta H < 0$ , 往往得到相似结论。能斯特定理是在企图探索这两个判据联系时发现的。

**为什么  $\Delta G$  和  $\Delta H$  的判据在低温下都有效?**

— 等温过程:

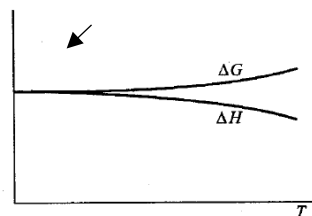
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

由于 $\Delta S$ 有界,  $T \rightarrow 0$ 时:  $\Delta G = \Delta H$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S \quad \text{洛必达法则}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) = 0$$



根据能斯特假定:  $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ , 则  $T \rightarrow 0$ 时有:

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) \Big|_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) \Big|_{T \rightarrow 0} \quad \text{焓和吉布斯函数的导数相等}$$

由

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) \Big|_{T \rightarrow 0} = -\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

说明 $\Delta G$ 和 $\Delta H$ 随 $T$ 变化的曲线, 在 $T \rightarrow 0$ 处不但相等相切而且公切线与 $T$ 轴平行, 即:

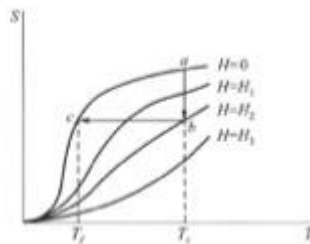
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) \Big|_{T=0} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) \Big|_{T=0} = 0$$

假定能斯特定理成立, 可以看到低温下 $\Delta G \approx \Delta H$ , 即 $\Delta G < 0$ 和 $\Delta H < 0$ 两判据低温等价。

1912年, 能斯特根据  $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$  这一定理, 推出了绝对零度不能达到原理, 即**热力学第三定律**:

**不可能通过有限的步骤使一个物体冷却到热力学温度的零度。**其正确性是由实验证实。

**能氏定理的其他推广:** 以  $T$ 、 $y$  为状态参量,  $S(0, y_B) = S(0, y_A)$ : 当 $T \rightarrow 0$ 时熵的值与状态参量 $y$ 的数值无关。 $y$ 的改变, 不但包括 $V$ 、 $P$ 的改变, 也包括处在不同相。



**根据能氏定理讨论温度趋于绝对零度时物质的一些性质。**

(1)  $T \rightarrow 0$ 时, 热容 $C_y \rightarrow 0$ ,  $C_y$ 是以 $y$ 不变时的热容;

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right)_y$$

$T \rightarrow 0$ 时,  $\ln T \rightarrow -\infty$ , 而  $S$  有界,  $\Rightarrow T \rightarrow 0$ 时  $\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0$

(2) 据能氏定理,  $T \rightarrow 0$ 时, 熵与  $V$ 、 $P$  无关:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0$$

根据麦氏关系:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0$$

体胀系数:  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0 \quad \text{当 } T \rightarrow 0$

压强系数:  $\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0 \quad \text{当 } T \rightarrow 0$

(3)  $S(0, y_B) = S(0, y_A)$ ,  $y$  理解为不同相

克拉珀龙方程:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

$T \rightarrow 0$ 时, 两相的熵相等, 一级相变  $\Delta V \neq 0$  :

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = 0 \quad \text{相平衡曲线斜率为零}$$

实验证实,  $T \rightarrow 0$ 时,  $^4\text{He}$ 与 $^3\text{He}$ 与其固相的平衡曲线 $\rightarrow 0$

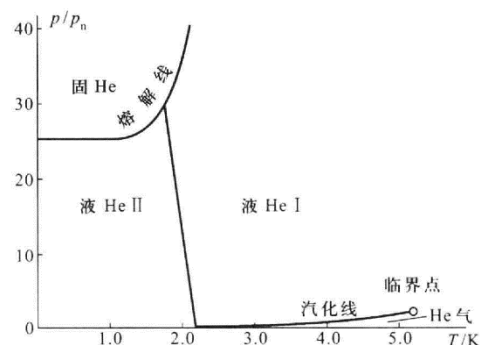


图 9.7

**性质 (4):** 当温度趋于零时, 同一物质处在热力学平衡的一切形态具有相同的熵, 是一个绝对常量, 可以取作零。第三定律的又一表述:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$$

在热力学第二定律的基础上引进熵函数时, 可以加任意一个常量, 而第三定律:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0,$$

可以将熵函数积分表达式的下限取为绝对零度:

**绝对熵:**  $S(T, y) = S(0, y) + \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT \Rightarrow S(T, y) = \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT$

↓

可以取为零

$y$ 取 $P$ 时:  $S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT$  一般适用于固态的熵

液相的熵 = 固相的熵 + 由固 → 液相/气相的增值 即可获得

### 性质 (5): 能氏定理的应用范围 平衡态/亚平衡态

例: 硫有单斜晶和正交晶两态, 常压下相变温度  $T_0 = 367 \text{ K}$ ,

$$\begin{cases} T > T_0, \text{ 单斜晶稳定} \\ T < T_0, \text{ 正交晶稳定} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{如 } T_0 \text{ 以上的单斜晶迅速冷却至 } T_0 \text{ 以下,} \\ \text{样品将被冻结在单斜晶, 亚稳} \end{array}$$

$T_0$ 以下单斜晶硫的熵:

$$\begin{cases} S^m(T_0) = S^m(0) + \int_0^{T_0} \frac{C_p^m}{T} dT \\ S^m(T_0) = S^r(0) + \int_0^{T_0} \frac{C_p^r}{T} dT + \frac{L}{T_0} \end{cases} \quad \begin{array}{l} (\text{m: 单斜; r: 正交}) \\ \longrightarrow \text{相变潜热} \end{array}$$

实验证实两种方法测得的值相近

### (6) 能氏定理的适用范围

非平衡态不满足  $\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$

例: CO 例子  $\rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow$

(a)

分子取向有序

$\rightarrow \rightarrow \leftarrow \leftarrow \leftarrow \leftarrow$

(b)

分子取向无序

$$\begin{cases} \text{高温平衡态: 取向无序} \\ \text{低温平衡态: 取向有序} \end{cases}$$

无序构型熵在  $T \rightarrow 0$  时不为零

- 对  $T \rightarrow 0$  时不改变 CO 晶体无序构型的等温过程 (如, 等温压缩), 能氏定理成立;
- 但  $T \rightarrow 0$  的等温过程, 无序构型发生改变, 且最终达到热平衡, 无序构型的熵将被释放出来.