

物理笔记 | 热力学与统计物理

Dong Siyan

”本文旨在梳理热力学与统计物理热力学部分的主要知识点，以备复习之用。使用的教材汪志诚《热力学·统计物理》（第六版）。文中知识点对应在书上的页码以（p**）形式标注。”

知乎原帖：[热力学与统计物理复习笔记（热力学部分）](#)；编者主要作整理 + 可视化梳理。

第1章 热力学的基本规律

1.1 热力学系统的平衡状态及其描述

- **热力学平衡态**：孤立系统的各种宏观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。（对于处在各种条件下的非孤立系，热力学用相应的热力学函数作为判据判定系统是否处在平衡状态，并导出两系统的热动平衡条件。）（p2）
- **描述参量**：热力学中需要用到几何参量、力学参量、电磁参量、化学参量四类参量来描写热力学系统的平衡状态。（p3）
- **单相系和复相系**：如果一个系统各部分的性质是完全一样的，该系统称为均匀系，一个均匀的部分被称为一个相，因此均匀系也被称为单相系；如果整个系统不是均匀的，但可以被分为若干个均匀的部分，则该系统被称为复相系。（p4）
- **准静态过程**：准静态过程是进行得非常缓慢的过程，系统在过程中经历的每一个状态都可以看作平衡态。（p11）

1.2 热平衡定律和温度

- **热平衡定律**：经验表明，如果物体 A 和物体 B 各自与处在同一状态的物体 C 达到热平衡，若令 A 与 B 进行热接触，它们也将处在热平衡。这个经验事实称为热平衡定律，也叫**热力学第零定律**。（p5）
- **温度**：处于平衡态下的系统的态函数——温度。（p5）
- **理想气体温标**：规定纯水的三相点温度为 273.16，以压强线性关系规定温度。取极限后得（其中 p_t 表示纯水三相点下温度计中气体的压强。（p6））：

$$T = 273.16K \times \lim_{p_t \rightarrow 0} \frac{p}{p_t} \quad (1.1)$$

- **热力学温标**

$$\frac{t}{^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{K} - 273.15 \quad (1.2)$$

1.3 物态方程

- 定义：给出温度与状态参量之间函数关系的方程。(p6)

- 一般形式： $f(p, V, T) = 0$

- 常见物态方程：

$$\text{理想气体状态方程: } pV = nRT = NkT \quad (1.3)$$

$$\text{范德瓦尔斯方程: } \left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.4)$$

- 常见系数：

体胀系数 α ：

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.5)$$

压强系数 β ：

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.6)$$

等温压缩系数 κ_T ：

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.7)$$

三者关系为：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1 \quad (1.8)$$

三个系数满足：

$$\alpha = \kappa_T \beta p \quad (1.9)$$

典型例子就是理想气体的三个系数，可作为验证；此略

1.4 热力学第一定律

- 数学表达式： $\Delta U = W + Q$
- 微分形式： $dU = \bar{d}W + \bar{d}Q$
- 能量守恒定律：热力学第一定律就是能量守恒定律。自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，可以从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递到另一个物体，在传递和转化过程中能量的数量不变。(p17)
- 另一种表述：第一类永动机是不可能造成的。(p17)

1.5 热容与焓

- 定义：升高单位温度吸收的热量。
- 数学表示：

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1.10)$$

- 具体表现:

$$\begin{aligned} \text{定容热容: } C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ \text{定压热容: } C_P &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \\ \text{多方热容: } C_n &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_n \end{aligned} \quad (1.11)$$

- 焓: 引进一新的状态函数 $H=U+pV$ 称其为焓 (p17)

微分形式: $dH = TdS + Vdp$

1.6 绝热方程

- 常见形式:

$$pV^\gamma = C, C \text{ 为常数}, \gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (1.12)$$

- 绝热指数 γ 的确定:

$$a^2 = \gamma pV = \gamma \frac{p}{\rho} \quad (1.13)$$

其中 a 为声速, ρ 为气体密度。(p21)

1.7 热力学第二定律

- 两种常见的表述

克劳修斯表述: 不可能把热量从低温物体传递到高温物体而不引起其他变化。

开尔文表述: 不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其他变化。

其中开尔文表述还可表述成: **第二类永动机是不可能造成的。**(p25)

- 热力学第二定律两种表述等价性的证明: (反证法, 此略)
- 数学表达式: $dS \leq \frac{dQ}{T}$ 这里的 T 是系统外界的温度。可逆过程取等号。

1.8 卡诺循环和卡诺定理

- 理想气体卡诺循环的四个典型过程 (p23):

等温膨胀过程、绝热膨胀过程, 等温压缩过程, 绝热压缩过程。

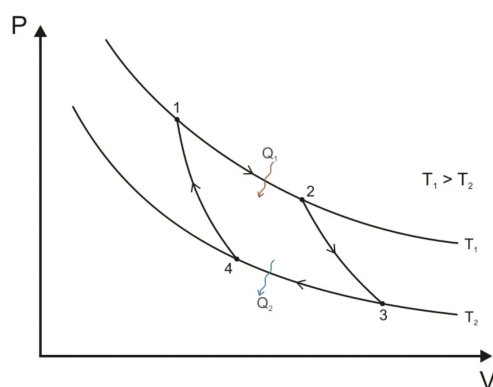


图 1: Carnot Cycle

- 卡诺定理：所有工作于两个确定温度之间的热机中，可逆热机的效率最高。（p27）

对于理想气体，可由（1）中的四个过程计算做功和吸热的比得到工作效率：

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.14)$$

- 卡诺定理的推论：所有工作于两个确定温度之间的可逆热机，其效率相等。

1.9 熵和热力学基本方程

- 对于可逆过程： $dS = \frac{dQ}{T}$
- 结合热力学第一定律，有：

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + pdV}{T} \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned} \quad (1.15)$$

- 理想气体的熵：

在定体热容可视为常量时：

$$S = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V + S_0 \quad (1.16)$$

在定压热容可视为常量时：

$$S = nC_{p,m} \ln T - nR \ln p + S_0 \quad (1.17)$$

1.10 熵增加原理

- 概念：系统经可逆绝热过程后熵不变，经不可逆绝热过程后熵增加，在绝热条件下，熵减少的过程是不可能实现的。这个结论称为熵增加原理。（p35）
- 熵增加原理的简单应用：

热量 Q 从高温热源 T_1 传到低温热源 T_2 ，求熵变 Hint：

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.18)$$

1.11 自由能和吉布斯函数

- 自由能： $F=U-TS$ （也被称为亥姆霍兹函数或亥姆霍兹自由能）（p38）
- 自由焓： $G=H-TS$ （也被称为吉布斯函数或吉布斯自由能）（p39）

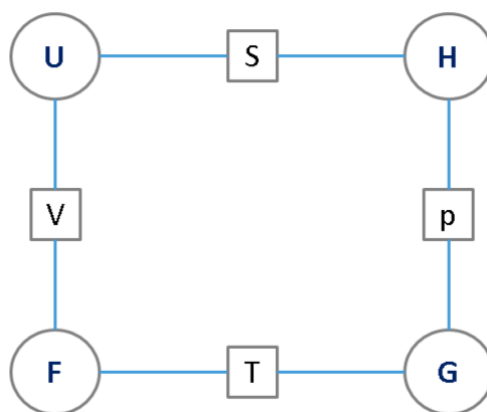
在第三章和第四章中，我们将利用自由能、自由焓研究复相系、多元系的相变和化学变化问题。（p39）

第2章 均匀物质的热力学性质

本章介绍均匀物质的热力学性质，主要包括内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分及其麦克斯韦关系，节流过程、热辐射和磁介质热力学，共 6 个知识点。

内能函数定义	全微分	麦氏关系
	$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
$G = U + pV - TS$	$dG = -SdT + Vdp$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

2.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分



- External: U Have a Good Friend
- Internal: S - Port T - V !
- 自变量相邻系数相对，p、S 反号；

比如对左上角的 U，相邻的是 S, V 作为 dS, dV ；然后看对面 T, p；遇到 p (S) 需要加上负号

2.2 麦克斯韦关系及其简单应用

- 顺、逆时针转，p, S 反号

举例如下：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

... $\left(\frac{\partial 1}{\partial 2}\right)_3$ when $1=S, 2=p$ add "-"

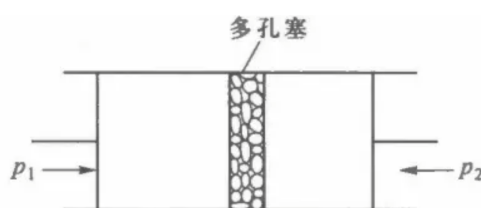
- 麦克斯韦关系的三个推论 (p44-45):

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\
 C_P - C_V &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
 C_P &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

- 简单应用：
- e.g.2.2.1:
- 习题 2.9

2.3 气体的节流过程

- 描述: 管子用不导热的材料包着, 管子中间有一个多孔塞或节流阀, 多孔塞两边各维持着较高的压强 p_1 和较低的压强 p_2 , 于是气体从高压的一边经多孔塞不断地流到低压的一边, 并达到定常状态。这个过程称为节流过程。(p46)



- 数学描述——绝热等焓：

$$\begin{aligned}
 U_2 - U_1 &= p_1 V_1 - p_2 V_2 \\
 U_2 + p_2 V_2 &= U_1 + p_1 V_1 \\
 H_1 &= H_2
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

故节流前后, 气体的焓相等。(p47)

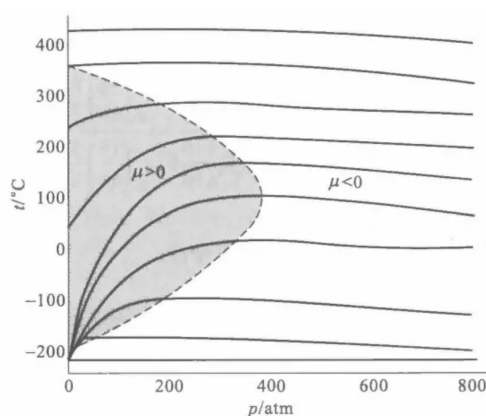
- 焦汤系数

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1)
 \tag{2.3}$$

表示在焓不变的条件下气体温度随压强的变化率, 称为焦耳-汤姆孙系数。上式第二个等号的推导已利用关系 (1.8)

对理想气体, 体胀系数 $\alpha=1/T$, 则 $\mu=0$, 这意味着理想气体在节流前后温度不变。

实际气体的节流过程和绝热膨胀可以用来获得低温 (灰色为制冷区域)



2.4 特性函数

- 定义：如果选择合适的独立变量（称为自然变量），只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的全部热力学函数，从而把均匀系统的平衡性质完全确定。这个已知的热力学函数被称为特性函数。（p52）
- 常见特性函数： $U(S,V), H(S,p), F(T,V), G(T,P)$. 正是我们在第一节写的四个全微分的变元。

2.5 热辐射的热力学理论

- 热辐射：受热固体会辐射电磁波，称为热辐射。（p54）
- 平衡辐射：如果辐射体对电磁波的吸收和辐射达到平衡，热辐射的特性将只取决于温度，与辐射体的其他特性无关，称为平衡辐射。
- 黑体辐射：保持一定温度 T 的封闭空腔内的平衡辐射称为黑体辐射。
- 电磁理论关于辐射压强 p 和辐射能量密度 u 的关系： $p = \frac{1}{3}u$
- 辐射通量密度和辐射内能密度 u 之间的关系： $J_u = \frac{1}{4}cu$

2.6 磁介质的热力学

- 磁介质微功表达式：

$$dW = Vd(\frac{1}{2}\mu_0 H^2) + \mu_0 V H dM \quad (2.4)$$

- 磁致伸缩效应和压磁效应：

$$(\frac{\partial V}{\partial H})_{T,p} = -\mu_0 (\frac{\partial M}{\partial p})_{T,H} \quad (2.5)$$

应当注意的是，汪志诚版本的《热力学·统计物理》关于磁致伸缩和压磁效应的推导是错误的，上式左边的压强应为“广义压强” p_H ，正确的推导过程参见王竹溪先生 1964 年版的《热力学简程》或者刘全慧老师近期的研究成果：

引入广义压强 p_H

$$p_H \equiv p + \mu_0 \frac{H^2}{2} + \mu_0 H M$$

注意到内能只有两个广延量 (S, V) ，欧拉齐次函数定理给出，通常的吉布斯函数 G 恒为零，即

$$G \equiv U - TS + pV = 0$$

得 Gibbs-Duhem 定理

$$0 = dG = -SdT + Vdp_H - \mu_0 M dH$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p_H, T} = -\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial p_H}\right)_{H, T}$$

$$\left(\frac{\partial(VM)}{\partial p}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p}$$

$$p = p_0 + \frac{H^2}{8\pi} + H \cdot M$$

第3章 单元系的相变

单元系指化学上纯的物质系统，它只含一种化学组分（一个组元）。(p66) 本章研究对象是单元复相系（复相的概念在第一章 1 有讲），一个相的物质的量是可以变的。本章共 7 个知识点，主要介绍了热动平衡、单元复相系的平衡条件及性质、相变理论。

3.1 热动平衡的判据

- 孤立系统 (p63) :

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S < 0 \quad (3.1)$$

- 等温等容系统:

$$\Delta F = \delta F + \frac{1}{2}\delta^2 F > 0 \quad (3.2)$$

- 等温等压系统:

$$\Delta G = \delta G + \frac{1}{2}\delta^2 G > 0 \quad (3.3)$$

- 等熵等容系统:

$$\Delta U = \delta U + \frac{1}{2}\delta^2 U > 0 \quad (3.4)$$

- 均匀系统平衡的稳定性条件:

$$C_V > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (3.5)$$

3.2 开系的热力学基本方程

开系的四个热力学基本方程是基于第二章第一节的四个方程变换过来的，**每一个都加一个化学势项**。 $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$ ，为化学势，也称为摩尔吉布斯函数。

- 开系吉布斯函数 **G**:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (3.6)$$

- 开系内能函数 **U**:

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (3.7)$$

- 开系焓 **H**:

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn \quad (3.8)$$

- 开系亥姆霍兹函数 **F**:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn \quad (3.9)$$

- 巨热力学势 **J**:

$$\begin{aligned} \text{定义: } J &= F - un \\ \text{全微分: } dJ &= -SdT - pdV - nd\mu \\ J &= F - G = -pV \end{aligned} \quad (3.10)$$

3.3 单元系的复相平衡条件

这一整节的推导作为大题考察过，应掌握。

考虑一个单元两相系，这个单元两相系构成一个孤立系，可用熵判据推导平衡条件：

由开系的热力学基本微分方程 $dU = TdS - pdV + \mu dn$ ，得

$$\begin{aligned}\delta S_1 &= \frac{\delta U_1 + p_1 \delta V_1 - \mu_1 \delta n_1}{T_1} \\ \delta S_2 &= \frac{\delta U_2 + p_2 \delta V_2 - \mu_2 \delta n_2}{T_2}\end{aligned}$$

由孤立系条件得

$$\delta U = \delta U_1 + \delta U_2 = 0, \quad \delta V = \delta V_1 + \delta V_2 = 0, \quad \delta n = \delta n_1 + \delta n_2 = 0$$

代入，得

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \delta U_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \delta V_1 \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) - \delta n_1 \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right)$$

因为 $\delta S = 0$ 是 S 取极大值的必要条件，且 δU_1 , δV_1 , δn_1 均可独立改变，所以得以下热动平衡条件：

$$\begin{aligned}T_1 &= T_2 \quad (\text{热平衡条件}) \\ p_1 &= p_2 \quad (\text{力学平衡条件}) \\ \mu_1 &= \mu_2 \quad (\text{相变平衡条件})\end{aligned}$$

3.4 单元复相系的平衡性质

3.4.1 平衡条件与方程

- 单元两相系的平衡条件

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta = T \\ p^\alpha = p^\beta = p \\ \mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) \end{cases} \quad (3.11)$$

- 单元三相系的平衡条件

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = T \\ p^\alpha = p^\beta = p^\gamma = p \\ \mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) = \mu^\gamma(T, p) \end{cases} \quad (3.12)$$

- 克拉珀龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} \quad (3.13)$$

其中 L 为 1mol 物质从 α 相转变到 β 相时所吸收的相变潜热，因为相变时物质的温度不变。克拉珀龙方程给出了两相平衡曲线的斜率。该方程推导只需两相 d 相等即可得到，往年试题有考过。

• 蒸汽压方程

概念：描述饱和蒸气压与温度关系的方程称为蒸汽压方程。(p72)

方程：如果认为凝聚相摩尔体积远小于气相摩尔体积，并把气相看作理想气体，则克拉珀龙方程简化为蒸汽压方程：

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (3.14)$$

如果更进一步认为相变潜热 L 与温度 T 无关（这个近似是粗糙的），则可将上式积分得：

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A \quad (3.15)$$

该式即蒸汽压方程的近似表达式。

3.4.2 临界点和气液两相转变

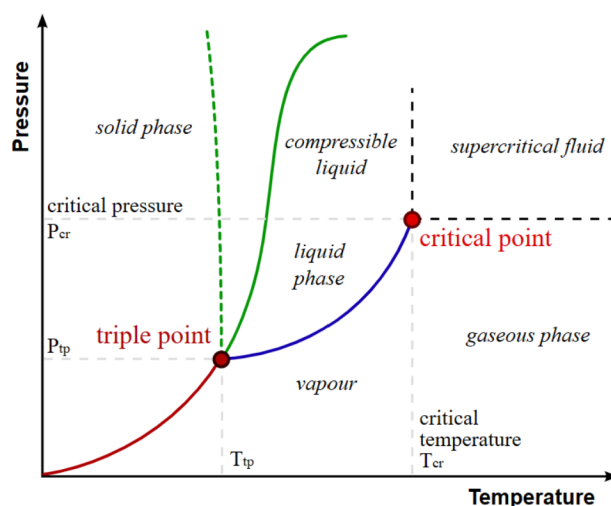
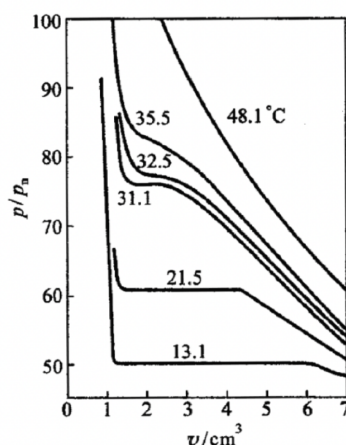
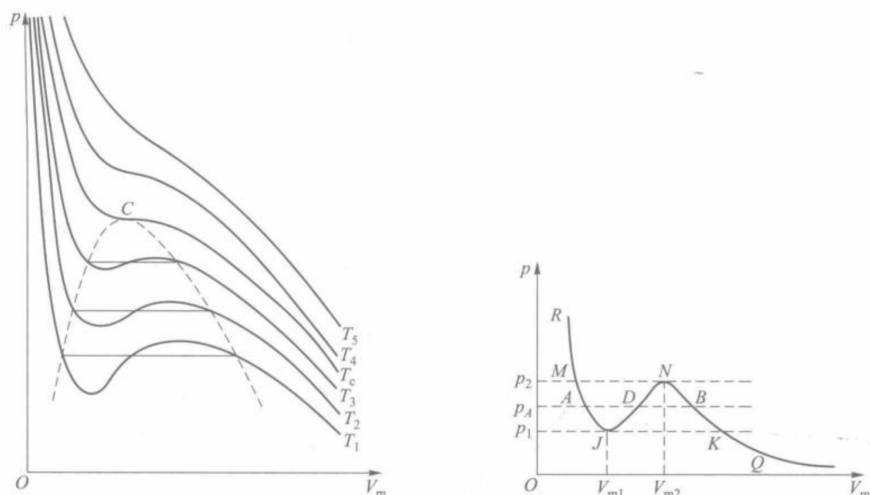


图 2: 单元复相系的相图

- 临界温度 T_c ：实验曲线（安德鲁斯 1869 二氧化碳实验，见下图）等温线中的水平段随温度的升高而缩短，说明气液两相的比体积随温度升高而接近。当温度达到某一极限温度时，水平段的左右端重合，这时两相的比体积相等，两相的其它差别也不再存在，物质处在气液不分的状态。这一极限温度就是 临界温度 T_c



- 麦克斯韦等面积定则：



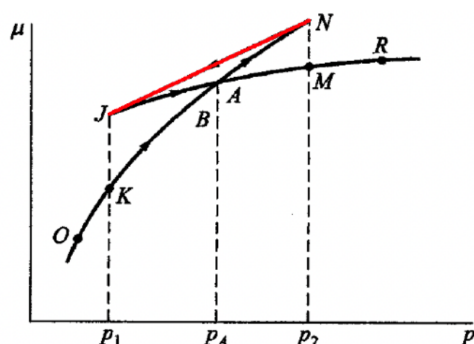
上图中，A 点和 B 点化学势相等，B 点物质全部处在气态而 A 点物质全部处在液态，这就是说，从 B 点沿 BNDJA 积分到 A 点化学势应不变，也就是说，路径积分得为 0。或者说：

$$S_{BND} = S_{DJA}$$

根据等面积定则，将范德瓦尔斯气体等温线中的 BNDJA 段替换为之间 BA 就能实验符合得好

- 过饱和蒸气和过热液体

对图 3.5.3 沿等温线积分得到化学势 μ 随压强的变化，如下图：



线段 BN 和 AJ 上的状态满足平衡稳定性的要求（图 3.5.3 一阶导小于 0，在第三章 1（5）有提过），由于其化学势高于两相平衡的化学势，它们可以作为亚稳态单相存在，分别对应于过饱和蒸气和过热液体。

- 临界点的计算

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0 \quad (3.16)$$

将范德瓦尔斯方程代入可得：

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, p_c = \frac{a}{27b^2}, V_{mc} = 3b \quad (3.17)$$

- 临界系数

$$\frac{RT_c}{p_c V_{mc}} = \frac{8}{3} = 2.667 \quad (3.18)$$

- 范德瓦尔斯对比方程和对应态定律

引进新的变量

$$t^* = \frac{T}{T_c}, p^* = \frac{p}{p_c}, v^* = \frac{V_m}{V_{mc}} \quad (3.19)$$

称为对比温度、对比压强和对比体积，可将范德瓦尔斯方程转化为

$$(p^* + \frac{3}{v^{*2}})(v^* - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3}t^* \quad (3.20)$$

上式称为范德瓦尔斯对比方程。这个方程中不含与具体物质性质相关的常量，也就是说，如果采用对比变量，范德瓦尔斯方程是普适的。这个结果称为对应态定律。(p75)

- 液气流体系统临界态的平衡稳定条件

$$(\frac{\partial p}{\partial V_m})_T = 0, (\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2})_T = 0, (\frac{\partial^3 p}{\partial V_m^3})_T < 0 \quad (3.21)$$

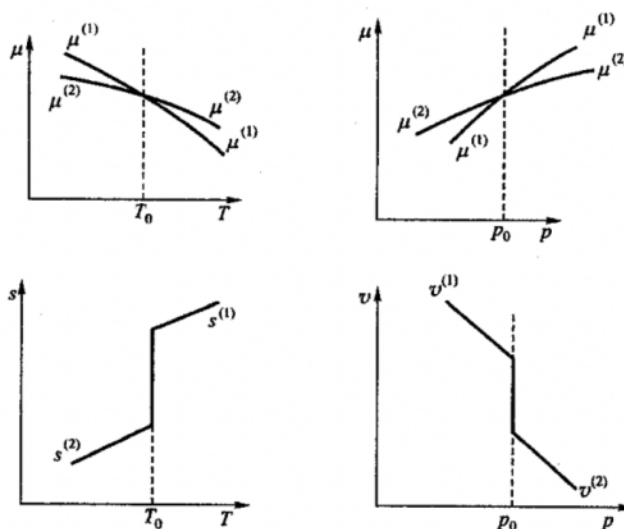
该平衡条件的证明可以由 V_m 和 S_m 的泰勒展开分析得到。

3.4.3 相变的分类

- 一级相变

概念：在相变点，两相的化学势连续，但化学势的一级偏导数存在突变。转变时有潜热和体积突变，在相变点两侧，化学势较低的相是稳定相，化学势较高的相可以作为亚稳态存在。(p80)

$$\begin{cases} \mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) \\ \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} \end{cases} \quad (3.22)$$



- 二级相变

概念：如果在相变点两相的化学势和化学势的一级偏导数连续，但化学势的二级偏导数存在突变，称为二级相变。二级相变没有相变潜热和比体积突变，但是定压比热、定压膨胀系数和等温压缩系数存在突变。

对于一级相变，在两相平衡曲线上，有克拉珀龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}} = \frac{T(s^{(2)} - s^{(1)})}{T(v^{(2)} - v^{(1)})} = \frac{L}{T(v^{(2)} - v^{(1)})}$$

对于二级相变，在临界点上，有埃伦菲斯特方程

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dT} &= \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)} - \kappa_T^{(1)}} \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{c_p^{(2)} - c_p^{(1)}}{T v (\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})}\end{aligned}$$

- **n 级相变和连续相变**

n 级相变：根据埃伦菲斯特的分类，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。

连续相变：后来，人们发现热容、等温压缩系数、磁化率等在趋近相变点时往往趋于无穷，因此现在人们习惯上只把相变分为一级相变和连续相变两类，把非一级相变统称为连续相变。（p81）

3.4.4 朗道连续相变理论

- **核心观点**：连续相变的特征是物质有序程度的改变及与之相伴随的物质对称性质的变化。
- **序参量**：描述物质有序程度的物理量。
- **单轴铁磁体的临界指数**

$$\alpha = \alpha' = 0, \beta = \frac{1}{2}, \gamma = \gamma' = 1, \delta = 3 \quad (3.23)$$

第4章 多元系的复相平衡和化学平衡热力学第三定律

本章讨论多元系的复相平衡问题和化学平衡问题。本章共 7 个知识点。

4.1 多元热力学函数和热力学方程

- 多元系：多元系是含有两种或两种以上化学组分的系统。(p90)
- 欧拉定理：如果函数 $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$ 满足以下关系：

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, \dots, x_k)$$

则称这个函数为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ 的 m 次齐函数，将 f 对 λ 求导后再令 $\lambda=1$ ，可得：

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f \quad (4.1)$$

- 三个基本热力学函数 + 吉布斯函数

由欧拉定理出发，可得

$$\begin{aligned} V &= \sum_i n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i v_i \\ U &= \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i u_i \\ S &= \sum_i n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i s_i \\ G &= \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i \mu_i \end{aligned} \quad (4.2)$$

显然，任何广延量都是各组元物质的量的一次齐函数。

- 多元系的热力学基本方程

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (4.3)$$

其中 μ_i 定义为： $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$

- 吉布斯关系：

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (4.4)$$

4.2 多元系的复相平衡条件

整个系统达到平衡时，两相中各组元的化学势必须分别相等。

$$T^\alpha = T^\beta, \quad p^\alpha = p^\beta, \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, \dots, k) \quad (4.5)$$

4.3 吉布斯相律

设多元复相系有 ϕ 个相，每相有 k 个组元，它们之间不起化学反应，则多元复相系的自由度可表示为

$$f = k + 2 - \phi \quad (4.6)$$

上式称为吉布斯相律， f 称为多元复相系的自由度，是多元复相系可以独立改变的强度变量的数目。(p94)

4.4 化学平衡条件

- 焓变

以 h_i 表示第 i 组元的偏摩尔焓，则在等温等压下发生单相化学反应（系统是单相系）的焓变是

$$\Delta H = \left(\sum_i \nu_i h_i \right) dn \quad (4.7)$$

等压过程中，焓变等于定压反应热：

$$Q_p = \Delta H \quad (4.8)$$

- 化学平衡条件

$$\sum_i \nu_i h_i = 0 \quad (4.9)$$

4.5 赫斯定律

如果一个反应可以通过不同的两组中间过程达到，两组过程的反应热应当相等。这个结论称为赫斯定律。(p98)

—高中化学应该讲过，化工题型

4.6

- 道尔顿分压定律

设混合气体有 k 个组元，各组元的物质的量分别为 n_1, \dots, n_k 。混合气体的温度为 T ，体积为 V 。实验指出，混合气体的压强等于各组元的分压之和：

$$p = \sum_i p_i \quad (4.10)$$

式中 P_i 是 i 组元的分压，它是物质的量为 n_i 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。该式被称为道尔顿分压定律。该定律对实际气体并不完全正确，只是低压下的极限性质，因而只适用于理想气体。(p100)

- 混合理想气体的物态方程

$$pV = (n_1 + n_2 + \dots + n_k)RT \quad (4.11)$$

- 基本热力学函数

思路：先确定 μ_i ，进而确定特性函数 $G(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_i n_i \mu_i$ ，然后由特性函数确定内能和熵。

4.7 吉布斯佯谬

利用一定量的化学纯理想气体的公式 $dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}$ 得熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S &= S'(T, p') - S = -n_1 R \int_{p_1}^{\frac{n_1}{n_1+n_2} P_1} \frac{dp}{p} - n_2 R \int_{p_2}^{\frac{n_2}{n_1+n_2} P_2} \frac{dp}{p} \\ &= n_1 R \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2} \right)\end{aligned}\quad (4.12)$$

另一方面，对于同种气体，根据熵是广延量的性质，混合后的熵应该是未混合前的两部分气体的熵之和，因此混合前后熵不变。

因此，由性质任意接近的两种气体过渡到同种气体， ΔS 由 (4.12) 式突变为零，这称为吉布斯佯谬。

要解释吉布斯佯谬要用到量子统计理论中全同粒子的不可分辨性。

4.8 热力学第三定律

4.8.1 三种表述 (p105-109)

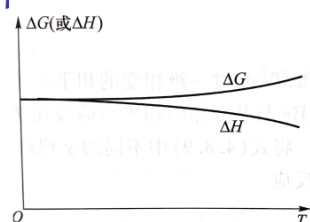
- [能斯特定理]：凝聚系的熵在等温过程中的改变随热力学温度趋于零。
- [绝对零度不能达到原理]：不可能通过有限的步骤使一个物体冷却到热力学温度的零度。
- 热力学温度趋于零时，同一物质处在热力学平衡的一切形态具有相同的熵，是一个绝对常量，可以把该绝对常量取作零。以 S_0 表示该绝对常量，即有

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0 \quad (4.13)$$

汤姆生-伯特洛规则：经验表明，在等温等压条件下，低温化学反应向着放热的方向进行 ($\Delta H < 0$)

热力学第三定律

能斯特定理



为了解释这两者在应用于低温过程时的等价性，能斯特引入了相切假设，即在 $T \rightarrow 0$ 时，

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0}$$

再结合

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta H = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta G$$

就解释了为什么在零温以上的一段温度范围内 ΔG 与 ΔH 接近 (即为什么汤姆生-伯特洛规则和热力学第二定律的结果一致)。