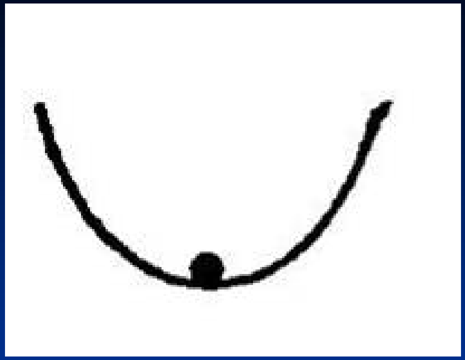
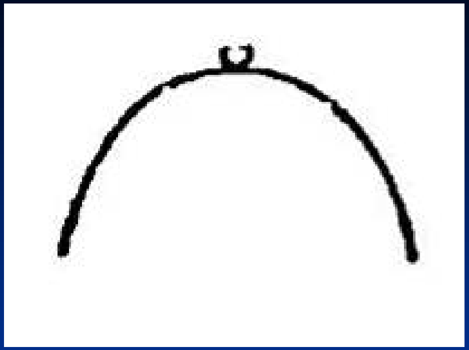
第三章

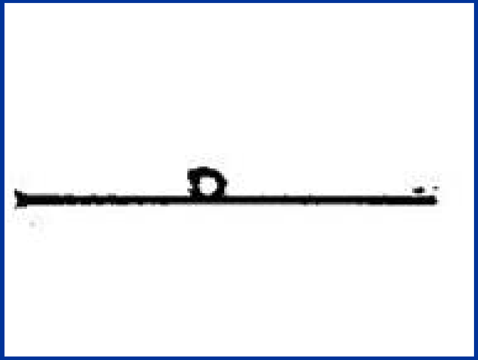
单元系的相变



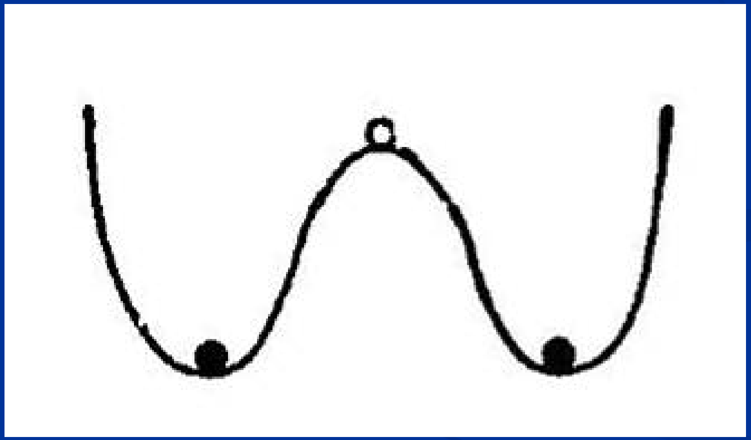
（a）稳定平衡



（b）不稳定平衡



（c）随遇平衡



（d）两个稳定平衡点和一个不稳定平衡点

机械平衡示意图

函数的极值点和极值

若函数 $y=f(x)$ 在点 x_0 的附近，即在 x_0 某一领域内有定义，且 $f(x_0)$ 比在 x_0 某领域内所有各点 $f(x)$ 的值都大（或都小），则称 $f(x_0)$ 是函数 $f(x)$ 的一个极大值（或极小值）。点 x_0 称为函数 $f(x)$ 的一个极大点（或极小点）。极大值与极小值称作极值，极大点与极小点统称为极值点。

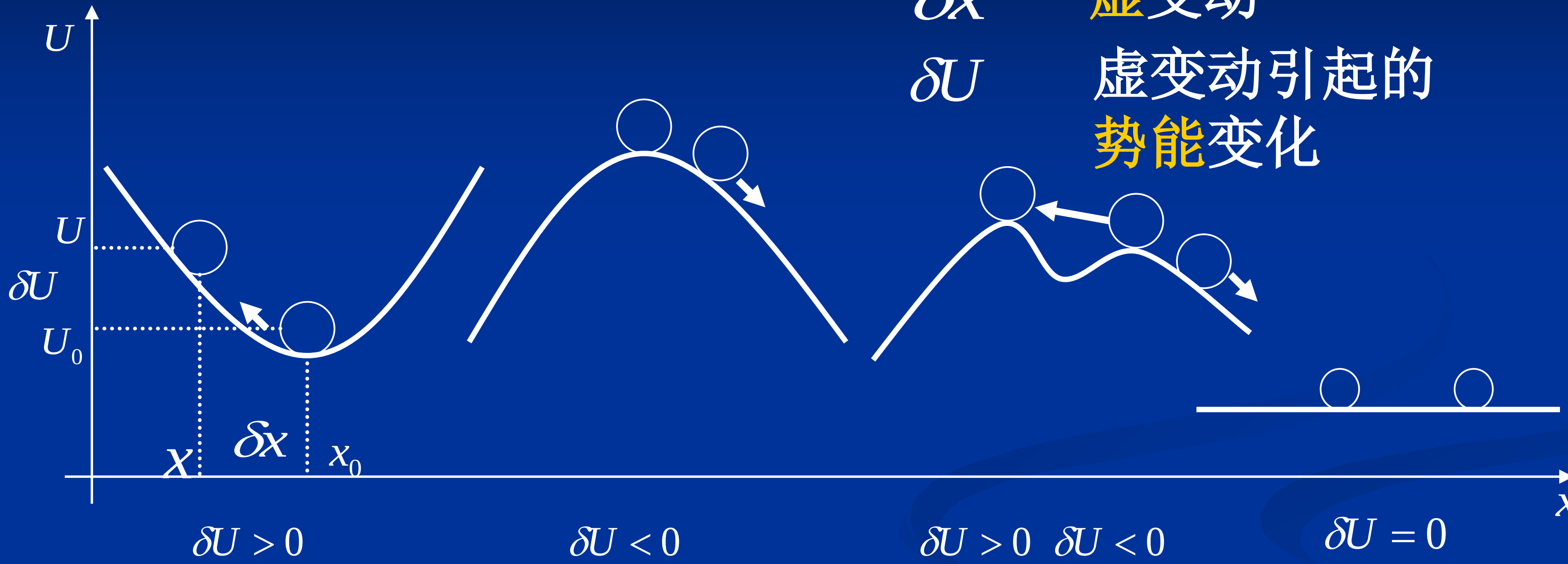
若函数 $f(x)$ 在点 x_0 附近有连续的导函数 $f'(x)$、$f''(x)$，并且 $f'(x_0)=0$ 而 $f''(x_0)\neq 0$，则 $f''(x_0)<0$ 时 $f(x)$ 在 x_0 处取极大值；而 $f''(x_0)>0$ 时函数 $f(x)$ 在 x_0 处取极小值。

§ 3.1 热动平衡判据

一、力学平衡的描述

δx 虚变动

δU 虚变动引起的势能变化



极值点 → 平衡条件；

$\delta U > 0$ → 稳定平衡；

$\delta U > 0$, $\delta U < 0$ → 亚稳平衡；

$\delta U < 0$ → 不稳平衡；

$\delta U = 0$ → 随遇平衡；中性平衡；

二、热平衡的判据（热动平衡条件）

1、基本平衡判据

根据熵增加原理，孤立系统中发生的趋于平衡的过程必朝着熵增加的方向进行。

U,V 不变，平衡态 S 极大。

熵判据：孤立系统平衡态是熵最大的态。

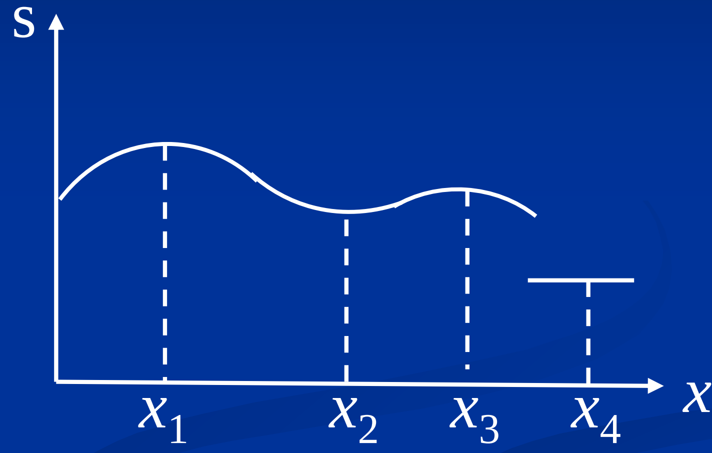
相对于平衡态的虚变动后的态的熵变小。

孤立系统处在稳定平衡状态的必要充分条件:

$$\Delta S < 0$$

熵作为某个参量的函数，参量的变化引起熵虚变动—变分。

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2!}\delta^2 S + \frac{1}{3!}\delta^3 S + \cdots$$



平衡条件： $\delta S = 0$

稳定平衡： $\delta^2 S < 0$ x_1

非稳平衡： $\delta^2 S > 0$ x_2

亚稳平衡： $\delta^2 S < 0;$ **S非极大** x_3

中性平衡： $\delta^2 S = 0; \delta^3 S = 0; \cdots$ x_4

复习：§1.18 自由能和吉布斯函数

一、自由能

1. 自由能定义式 $F = U - TS$

2. 最大功定理

初态$A \xrightarrow{\text{等温过程}}$终态$B$ 则由熵增加原理、热力学第一定律可得：

$$S_B - S_A \geq \frac{Q}{T} \qquad S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A - W}{T}$$

$$\boxed{F_A - F_B \geq -W}$$

在等温过程中，系统对外所做的功不大于其自由能的减少。或者说，在等温过程中，外界从系统所能获得的功最多只能等于系统自由能的减少。—— 最大功定理

若系统的体积不变，即$W = 0$，则有：

$$\boxed{\Delta F = F_B - F_A \leq 0}$$

在等温等容过程中，系统的自由能永不增加。或者说，在等温等容条件下，系统中发生的不可逆过程总是朝着自由能减少的方向进行的。

二、吉布斯函数

1. 吉布斯函数定义式 $G = U - TS + pV$

外界所作的功是

$$W = -p(V_B - V_A)$$

完全类似上面的讨论可得：

$$S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A - W}{T}$$

$$S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A + p\left(V_B - V_A\right)}{T}$$

$$\boxed{\Delta G = G_B - G_A \leq 0}$$

在等温等压过程中，系统的吉布斯函数永不增加。也就是说，在等温等压条件下，系统中发生的不可逆过程总是朝着吉布斯函数减少的方向进行的。

2、二级平衡判据

1)、等温等容系统---自由能判据

平衡态是熵最大的态 ⟶ 平衡态**自由能最小**

$F = U - TS$ ⟶ $\Delta F > 0$

平衡条件： $\delta F = 0$

稳定平衡： $\delta^2 F > 0$

2)、等温等压系统---吉布斯判据

平衡态是熵最大的态 ⟶ 平衡态**吉布斯函数最小**

$G = U - TS + pV$ ⟶ $\Delta G > 0$

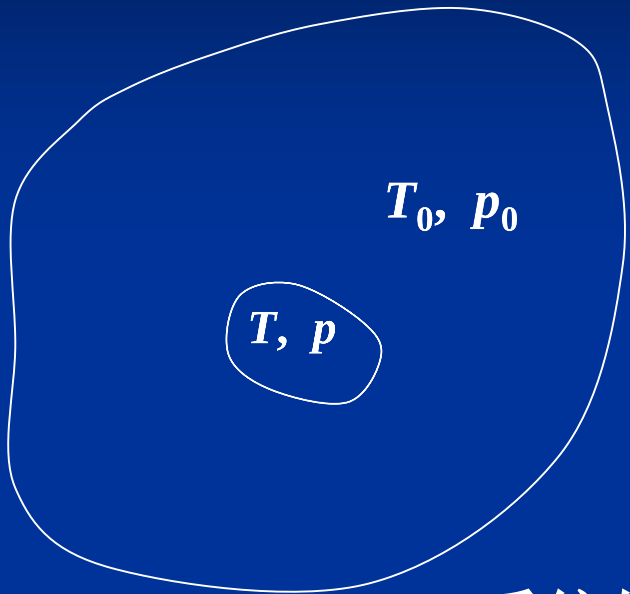
平衡条件： $\delta G = 0$

稳定平衡： $\delta^2 G > 0$

内能判据：在熵和体积不变的条件下，系统的内能永不增加。

三、均匀系统热动平衡条件

对于孤立的均匀系统



系统的体积V不变，内能U不变。

子系统虚变动和系统其余部分虚变动满足：

$$\delta U_0 + \delta U = 0$$

$$\delta V_0 + \delta V = 0$$

系统总熵变 $\Delta \tilde{S} = \Delta S_0 + \Delta S \approx \delta \tilde{S} + \frac{1}{2}\delta^2 \tilde{S}$

$$\Delta S_0 \approx \delta S_0 + \frac{1}{2}\delta^2 S_0 \qquad \Delta S \approx \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S$$

1、系统的平衡条件： $\delta \tilde{S} = \delta S + \delta S_0 = 0$

根据 $\delta S = \dfrac{\delta U + p\delta V}{T}$

$$\delta S_0 = \frac{\delta U_0 + p_0 \delta V_0}{T_0} = -\frac{\delta U + p_0 \delta V}{T_0}$$

代入平衡条件得到：

$$\delta S = \delta U\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \delta V\left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0}\right) = 0$$

上页得到： $\delta S=\delta U\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)+\delta V\left(\frac{p}{T}-\frac{p_0}{T_0}\right)=0$

由于虚变动δU、δV可任意变化，故上式要求：

$$T=T_0 \qquad p=p_0$$

结果表明：达到平衡时整个系统的温度和压强是均匀的！

2、稳定平衡 $\delta^2\tilde{S}=\delta^2 S_0+\delta^2 S<0$

可以证明：

$$\left|\delta^2 S_0\right|<<\left|\delta^2 S\right|$$

近似有 $\delta^2\tilde{S}\approx\delta^2 S<0$

而

$$\delta^2 S=\left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)(\delta U)^2+2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V}\right)\delta U\,\delta V+\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)(\delta V)^2\right]<0$$

证明： $S = S(U, V)$

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

$$d^2S = d\left[\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU\right] + d\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV\right]$$

$$= \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V (dU)^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right) dVdU + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U (dV)^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right) dVdU$$

$$= \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V (dU)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right) dVdU + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U (dV)^2$$

$$\delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}(\delta U)^2 + 2\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\delta U \delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}(\delta V)^2$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)\delta U + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)\delta V\right]\delta U +$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)\delta U + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)\delta V\right]\delta V$$

$$TdS = dU + pdV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$$

$$\Rightarrow \quad \delta^2 S = \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{1}{T}\right)\delta U + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right)\delta V\right]\delta U + \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{p}{T}\right)\delta U + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{p}{T}\right)\delta V\right]\delta V$$

$$= d\left(\frac{1}{T}\right)\delta U + d\left(\frac{p}{T}\right)\delta V$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T}(U,V) \qquad \frac{p}{T} = \frac{p}{T}(U,V)$$

$$\left|\delta^2 S_0\right| << \left|\delta^2 S\right|$$

上页得到： $$\delta^2 S = d\left(\frac{1}{T}\right)\delta U + d\left(\frac{p}{T}\right)\delta V$$

以*T*,*V*为自变量 $U = U(T,V)$

$$\delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \delta V = C_V \delta T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\delta V$$

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial}{\partial V}\frac{1}{T}\right)_T dV = -\frac{1}{T^2}dT \qquad \frac{1}{T} = \frac{1}{T}(T,V)$$

$$d\left(\frac{p}{T}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{p}{T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial}{\partial V}\frac{p}{T}\right)_T dV \qquad \frac{p}{T} = \frac{p}{T}(T,V)$$

$$= \frac{1}{T^2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\delta^2 S = -\frac{C_V}{T^2}(\delta T)^2 + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 < 0$$ 平衡的稳定条件

上页得到：

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

V, T 相互独立，T >0，故要求：

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

平衡的稳定条件

讨论：

1、子系统温度略高于媒质：由平衡条件，子系统传递热量而使温度降低，于是子系统恢复平衡。

2、子系统体积收缩：由平衡条件，子系统的压强将增加，于是子系统膨胀而恢复平衡。

§ 3.2 开系的热力学基本方程

一、基本概念

相：热力学系统中物理性质均匀的部分。

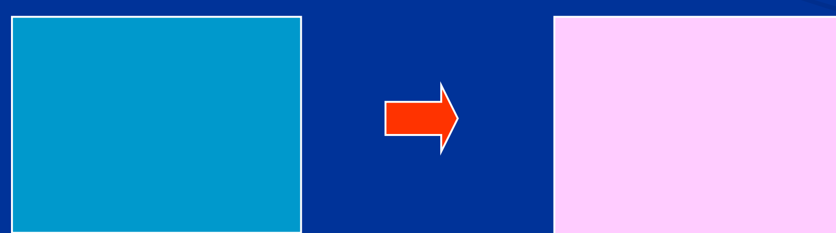
水、汽－不同的相；铁磁、顺磁－不同的相。

单元系：化学上纯的物质系统，只含一种化学组分（一个组元）。

复相系：一个系统不是均匀的，但可以分为若干个均匀的部分。

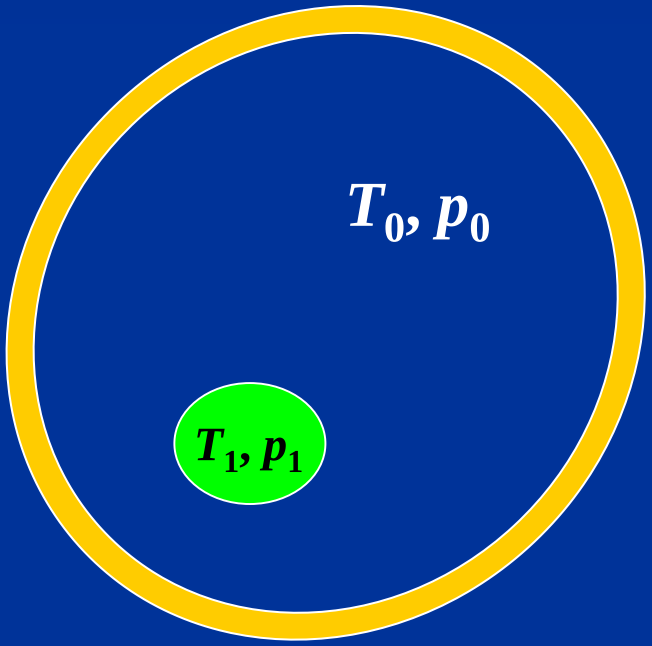
水和水蒸气共存---单元两相系；冰，水和水蒸气共存---单元三相系

相变：一个相到另一个相的转变。



通常发生在等温等压的情况。

冰，水和水蒸气共存构成一个单元三相系，冰，水和水蒸气各为一个相，可以由一相转变到另一相。所以对于复相系：物质可以由一个相变到另一个相，每个相的物质的量是变化的，是一个开系。



系统 T_1，p_1：开放系统，包含在孤立系统T_0, p_0 中。

与封闭系统比较，开放系统的物质的量 n 可能发生变化。

研究气－液相变，每一相可以看作一个开放系统。

这样的系统除了均匀系统需要两个状态参量外，增加了一个独立变化的参量－摩尔数。

闭系：摩尔数不发生变化

$$dG = -SdT + Vdp$$

摩尔数联系于系统的广延性。系统的吉布斯函数依赖于两个强度量－温度和压强。但它是广延量，它将随摩尔数改变而改变。它的改变量应正比于摩尔数改变量：

开系：上式推广为

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

二、开系的吉布斯函数关系

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

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

叫系统的化学势，它等于在温度和压强不变的条件下，增加1摩尔物质时系统吉布斯函数的改变。

系统的吉布斯函数是广延量，与其摩尔数成正比。系统的吉布斯函数等于摩尔数乘以摩尔吉布斯函数。

$$G(T, p, n) = nG_m(T, p)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = G_m(T,p)$$ ⟵ 适用于单元系；

多元系将在第四章讲解

化学势 μ 等于摩尔吉布斯函数。

已知特性函数 $G(T,p,n)$，根据：

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

可求得：

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

三、开系的热力学基本微分方程

由 $G = U - TS + pV$ 可得 $U = G + TS - pV$

所以 $dU = dG + d(TS) - d(pV)$

$$= -SdT + Vdp + \mu dn + SdT + TdS - pdV - Vdp$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

开系热力学基本微分方程

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$$

化学势等于在*S,V*不变时，增加1摩尔物质时系统内能改变。

四、开系焓与自由能的微分关系

焓的微分关系 $H = U + pV$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$= TdS - pdV + \mu dn + pdV + Vdp$$

$$= TdS + Vdp + \mu dn$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p}$$

自由能的微分关系 $F = U - TS$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$= TdS - pdV + \mu dn - TdS - SdT$$

$$= -SdT - pdV + \mu dn$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V}$$

五、巨热力势

定义：巨热力势 $J = F - \mu n$

全微分: $dJ = -SdT - pdV - nd\mu$

*J*是以*T*, *V*, μ为独立变量的特性函数

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

巨热力势*J*也可表为:

$$J = F - G = -pV \qquad G = nG_m = n\mu$$

例：证明下列平衡判据（假设S>0）

（1）在S，V不变的情形下，稳定平衡态的U最小。

解: 在给定的外加约束条件下，系统的稳定平衡状态对应于某热力学函数的极大或极小值。根据热力学第二定律的数学表达，围绕稳定平衡态的虚变动必有

$$\delta U < T\delta S + đW \qquad (1)$$

式中δU和δS是虚变动前后系统内能和熵的改变，$đW$是虚变动中外界所做的功，T是虚变动中与系统交换热量的热源温度。由于虚变动只涉及无穷小的变化，T也等于系统的温度。

（1）在*S*，*V*不变的情形下，有

$$\delta S = 0 \qquad \qquad đW = 0$$

根据式（1），在虚变动中必有

$$\delta U < 0$$

如果系统达到了*U*为极小的状态，它的内能不可能再减少，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在*S*，*V*不变的情形下，稳定平衡态的*U*最小。

（2）在S，p不变的情形下，稳定平衡态的H最小。

解：在S，p不变的情形下，有

$$\delta S = 0 \qquad đW = -pdV$$

根据式（1），在虚变动中必有

$$\delta U + p\delta V < 0$$

或

$$\delta H < 0$$

如果系统达到了H为极小的状态，它的焓不可能再减少，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在S，p不变的情形下，稳定平衡态的H最小。

（3）在H，p不变的情形下，稳定平衡态的S最大。

解： 根据焓的定义 $H = U + pV$ 和式(1) 知在虚变动中必有

$$\delta H < T\delta S + V\delta p + p\delta V + đW$$

在H和p不变的情形下，有

$$\delta H = 0 \qquad \delta p = 0 \qquad đW = -p\delta V$$

在虚变动中必有

$$T\delta S > 0$$

如果系统达到了S为极大的状态，它的熵不可能再增加，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在H，p不变的情形下，稳定平衡态的S最大。

（4）在*F*，*V*不变的情形下，稳定平衡态的*T*最小。

解： 由自由能的定义 $F = U - TS$ 和式(1) 知在虚变动中必有

$$\delta F < -S\delta T + \bar{d}W$$

在*F*和*V*不变的情形下，有

$$\delta F = 0 \qquad \bar{d}W = 0$$

故在虚变动中必有

$$S\delta T < 0$$

由于S>0，如果系统达到了*T*为极小的状态，它的温度不可能再降低，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在*F*，*V*不变的情形下，稳定平衡态的*T*最小。

（5）在**G**，**p**不变的情形下，稳定平衡态的**T**最小。

解： 由吉布斯函数的定义 $G = U - TS + pV$ 和式(1) 知在虚变动中必有

$$\delta G < -S\delta T + p\delta V + V\delta p - đW$$

在**G**, **p**不变的情形下，有

$$\delta G = 0 \qquad \delta p = 0 \qquad đW = -p\delta V$$

故在虚变动中必有

$$S\delta T < 0$$

由于S>0，如果系统达到了**T**为极小的状态，它的温度不可能再降低，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在**G**，**p**不变的情形下，稳定平衡态的**T**最小。

（6）在*F*，*T*不变的情形下，稳定平衡态的*V*最小。

解：根据自由能的定义 $F = U - TS$ 和式(1) 知在虚变动中必有

$$\delta F < -S\delta T + đW$$

在*F*，*T*不变的情形下，有

$$\delta F = 0 \qquad \delta T = 0$$

故在虚变动中必有

$$đW > 0$$

上式表明，在*F*，*T*不变的情形下，系统发生任何宏观的变化时，外界必做功，即系统的体积必缩小。如果系统已经达到了*V*为极小的状态，体积不可能再缩小，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在*F*，*T*不变的情形下，稳定平衡态的*V*最小。