

## 第四章知识点梳理和典型例题

内部资料请勿外传，有任何问题和建议请联系

pb161462@mail.ustc.edu.cn, dinggj@ustc.edu.cn

### 一、基本概念和基本规律

**(1) 欧拉定理：**如果函数  $f(x_1, L, x_k)$  满足关系式  $f(\lambda x_1, L, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, L, x_k)$ ，称此函数为  $x_1, L, x_k$  的  $m$  次齐函数。则函数  $f(x_1, L, x_k)$  满足等式

$$\sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf$$

**(2) 广延量：**设均匀（单相）系含有  $k$  个组元，每种物质的摩尔数  $n_1, n_2, n_3, L, n_k$ ，系统的三个基本热力学函数体积，内能和熵是广延量，

$$V(T, p, \lambda n_1, L, \lambda n_k) = \lambda V(T, p, n_1, L, n_k)$$

$$U(T, p, \lambda n_1, L, \lambda n_k) = \lambda U(T, p, n_1, L, n_k)$$

$$S(T, p, \lambda n_1, L, \lambda n_k) = \lambda S(T, p, n_1, L, n_k)$$

由欧拉定理可得

$$V = \sum_i n_i \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad U = \sum_i n_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad S = \sum_i n_i \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

$$\text{偏摩尔体积: } v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad \text{偏摩尔内能: } u_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

$$\text{偏摩尔熵: } s_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

**(3) 化学势：**吉布斯函数是各组元物质的量的一次齐函数，

$$G = \sum_i n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \sum_i n_i \mu_i, \quad \mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

- $\mu_i$  是  $i$  组元的偏摩尔吉布斯函数，也称为  $i$  组元的**化学势**。
- 物理意义：在保持温度、压强和其他组元物质的量不变的条件下，增加 1mol 的  $i$  组元物质时，系统吉布斯函数的增量。
- $\mu_i$  是强度量，与温度、压强及各组元的相对比例有关。注意：所有的偏摩尔量都是强度量。

#### (4) 多元单相系的热力学基本方程

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

建议掌握从多元系的吉布斯函数（特性函数）出发理解热力学系统的热性质，相关习题：4.3，4.4，4.5，4.6。

#### (5) 吉布斯关系

$$\left. \begin{aligned} dG &= \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \right\} \Rightarrow SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

物理意义： $k+2$  个强度量  $T, p, \mu_i (i=1, 2, \dots, k)$  之间存在一个关系，只有  $k+1$  个是独立的。

#### (6) 多元系的热力学平衡条件：

各相具有相同的温度： $T^1 = T^2 = \dots = T^\varphi \equiv T$

各相具有相同的压强： $p^1 = p^2 = \dots = p^\varphi \equiv p$

每个组元在各相中的化学势相等： $\mu_i^\alpha = \mu_i^\varphi$ , ( $\alpha=1,2,\dots,\varphi-1$ ,  $i=1,2,\dots,k$ )

**(7) 吉布斯相律：**复相系 ( $k$  个组元,  $\varphi$  个相) 达到平衡时, 可以独立改变的强度量个数为  $f = k + 2 - \varphi$ 。

**(8) 化学平衡条件：**单相化学反应方程的一般形式为  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , 单相化学反应平衡条件  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ 。

**(9) 反应度：**单相化学反应终态各组元的物质的量为  $n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta n$ , 任何  $n_i$  都不应为负值, 求解  $n_i \geq 0$  可得  $\Delta n_b \leq \Delta n \leq \Delta n_a$ ,  $\Delta n_a$  和  $\Delta n_b$  分别表示反应正向和逆向进行的最大限度, 反应度定义为  $\varepsilon = \frac{\Delta n - \Delta n_b}{\Delta n_a - \Delta n_b} \Rightarrow 0 \leq \varepsilon \leq 1$ 。  $\Delta n$  或者  $\varepsilon$  的值由化学平衡条件  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  确定。

**(10) 理想气体的性质：**

➤ 化学势： $\mu_i(T, p) = g_i(T, x_i p)$ ,  $x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_k}$ , 其中  $g_i$

为纯的第  $i$  种组元的化学势,  $g_i(T, x_i p) = RT[\varphi_i(T) + \ln(x_i p)]$ 。

➤ 吉布斯函数 (**混合理想气体的特性函数**)

$$G = \sum_i n_i \mu_i(T, p) = \sum_i n_i RT [\varphi_i(T) + \ln(x_i p)]$$

➤ 物态方程： $v = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = \frac{\sum_i n_i RT}{p}$

➤ 熵： $S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \sum_i n_i \left( \int \frac{C_{p,mi}(T)}{T} dT - R \ln(x_i p) + S_{mi0} \right)$

➤ 焓： $H = G + TS = \sum_i n_i \left[ \int C_{p,mi} dT + H_{mi0} \right]$

➤ 内能：  $U = G + TS - pV = \sum_i n_i \left[ \int C_{v,mi} dT + U_{mi0} \right]$

混合理想气体的压强、熵、焓和内能分别等于各组元的分压强、

分熵，分焓和分内能之和。

(11) 理想气体化学平衡条件（也称质量作用率）：

$$\prod_i p_i^{v_i} = K_p(T) \quad \text{或者} \quad \prod_i x_i^{v_i} = K(T, p), \quad K_p(T, p) \equiv p^{-v} K_p(T)$$

其中  $K_p(T)$  为定压平衡常量，只是温度的函数。

(12) 热力学第三定律：凝聚系统的熵在等温过程中的改变随着温度趋于零而趋于零，即  $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ 。

➤ 热力学第三定律的另外两种表达方式

① **绝对零度不可达到原理**：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；

② 以  $T, y$  表示状态参量，则  $S(T=0K, y_B) = S(T=0K, y_A)$

➤ 零温时的性质

① 物质系数：  $\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \beta = 0$

② 热容量：  $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$

③ 一级相变平衡曲线：  $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dp}{dT} = 0$

④ 化学反应前后的反应物和生成物的熵相等

(13) **绝对熵**：以绝对零度为参考状态，选取  $S(T=0K, y)=0$ ，则熵的表达式不含任意常数

$$S(T, y) = \int_0^T \frac{C_y}{T} dT$$

## 二、典型例题

**例题 1:**  $N_1$  物质 1 和  $N_2$  摩尔物质 2 混合后系统的吉布斯自由能变为

$$G(T, p, N_1, N_2) = N[x_1 g_1 + x_2 g_2 + x_1 x_2 (a + b/T)]$$

其中  $g_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i$ ,  $\mu_i^0(T, p)$  是纯净的第  $i$  种物质的化学势,  $x_i = N_i / N$  是混合物中第  $i$  种物质的摩尔含量。  $N = N_1 + N_2$  是总摩尔数,  $a$  和  $b$  是常数。试求

(1) 保持温度  $T$  和压强  $p$  不变, 把一摩尔物质 1 和一摩尔物质 2 相混合, 求混合前后熵的改变。

(2) 同上题, 求混合前后体积的改变量。

(3) 纯净的第  $i$  物质的摩尔等压比热  $c_i$  为常数, 保持压强  $p$  不变, 求把上述混合物的温度从  $T_1$  提高到  $T_2$  需要吸收的热量。

**解:** (1) 混合前后熵变化为

$$\begin{aligned} S_i &= -\left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_2^0}{\partial T}\right)_p \\ S_f &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial T}\right)_p + R \ln 2 - \left(\frac{\partial \mu_2^0}{\partial T}\right)_p + R \ln 2 + \frac{b}{2T^2} \\ \Delta S &= 2R \ln 2 + \frac{b}{2T^2} \end{aligned}$$

(2) 混合前后体积变化为

$$\begin{aligned} V_i &= \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \mu_2^0}{\partial p}\right)_T \\ V_f &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \mu_2^0}{\partial p}\right)_T \\ \Delta V &= 0 \end{aligned}$$

(3) 该系统的等压比热为

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S_f}{\partial T} \right)_p = c_1 + c_2 - \frac{b}{T^2}$$

在压强  $p$  保持不变的条件下, 温度从  $T_1$  提高到  $T_2$  需要吸收的热量为

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} \left[ c_1 + c_2 - \frac{b}{T^2} \right] dT \\ &= (c_1 + c_2)(T_2 - T_1) + b \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &= \left( c_1 + c_2 - \frac{b}{T_1 T_2} \right) (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

**例题 2:** 证明对于多元均匀系,  $\Xi = G - F$  所对应的热力学基本方程为

$$d\Xi = SdT + pdV + \sum_i n_i d\mu_i$$

并证明  $\Xi$  是以  $T, V, \mu_1, L, \mu_k$  为独立变量的特性函数。

证明: 自由能  $F$  满足的热力学基本方程为

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

系统的吉布斯函数为  $G = \sum_i \mu_i n_i$ , 它的微分是  $dG = \sum_i n_i d\mu_i + \mu_i dn_i$ 。所以

可得  $\Xi = G - F$  所对应的热力学基本方程为:

$$\begin{aligned} d\Xi &= dG - dF \\ &= \sum_i n_i d\mu_i + \mu_i dn_i - (-SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i) \\ &= SdT + pdV + \sum_i n_i d\mu_i \end{aligned}$$

下面来证明  $\Xi$  是以  $T, V, \mu_1, L, \mu_k$  为独立变量的特性函数。由以上基本方程可得,

$$\begin{aligned}
S &= \left( \frac{\partial \Xi}{\partial T} \right)_{V, \{\mu_i\}} = S(T, V, \mu_1, L, \mu_k) \\
p &= \left( \frac{\partial \Xi}{\partial V} \right)_{T, \{\mu_i\}} = p(T, V, \mu_1, L, \mu_k) \\
n_1 &= \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \mu_1} \right)_{T, V, \{\mu_{i \neq 1}\}} = n_1(T, V, \mu_1, L, \mu_k) \\
&\quad \text{M} \\
n_k &= \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \mu_k} \right)_{T, V, \{\mu_{i \neq k}\}} = n_k(T, V, \mu_1, L, \mu_k)
\end{aligned}$$

此外还可得到吉布斯函数，焓，自由能以及内能的表达式

$$\begin{aligned}
G &= \sum_i \mu_i n_i = \sum_i \mu_i \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \{\mu_{j \neq i}\}} \\
H &= G + TS = \sum_i \mu_i \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \{\mu_{j \neq i}\}} + T \left( \frac{\partial \Xi}{\partial T} \right)_{V, \{\mu_i\}} \\
U &= G + TS - pV = \sum_i \mu_i \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \{\mu_{j \neq i}\}} + T \left( \frac{\partial \Xi}{\partial T} \right)_{V, \{\mu_i\}} - V \left( \frac{\partial \Xi}{\partial V} \right)_{T, \{\mu_i\}}
\end{aligned}$$

从而  $\Xi = \Xi(T, V, \mu_1, L, \mu_k)$  是特性函数得证。另外补充一点，由  $n_1(T, V, \mu_1, L, \mu_k), L, n_k(T, V, \mu_1, L, \mu_k)$  的表达式可以反解出  $\mu_1, L, \mu_k$  作为  $T, V, n_1, L, n_k$  的函数，即可表达出

$$\begin{aligned}
\mu_1 &= \mu_1(T, V, n_1, L, n_k) \\
&\quad \text{M} \\
\mu_k &= \mu_k(T, V, n_1, L, n_k)
\end{aligned}$$

因此  $\Xi$  和其他热力学函数也均可表达成  $T, V, n_1, L, n_k$  的函数。

**例题 3:** 理想溶液中各组元的化学势为  $\mu_i = g_i(T, p) + RT \ln x_i$ ，这里  $g_i(T, p)$  是纯  $i$  组元的化学势，

(1) 假设溶质是非挥发性的，试证明，当溶液与溶剂的蒸气达到平衡时，相平衡条件为  $g'_1 = g_1 + RT \ln(1-x)$ ，其中  $g'_1$  是蒸汽的摩尔吉布斯函数， $g_1$  是纯溶剂的摩尔吉布斯函数， $x$  是溶质在溶液中的摩尔分

数。

(2) 证明在一定温度下，溶剂的饱和蒸气压随溶质浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = \frac{p}{x-1}$$

并证明溶质摩尔分数为  $x$  时的饱和蒸气压是  $p_x = p_0(1-x)$ ，其中  $p_0$  是该温度下纯溶剂的饱和蒸气压。

(3) 证明在一定压强下溶剂沸点随着溶质浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT^2}{L(1-x)}$$

解：(1) 溶液中只含有一种溶质，以  $x$  表示溶质在液相中的摩尔分数，则溶剂在液相中的摩尔分数为  $1-x$ ，由题设可知溶剂在液相中的化学势为

$$\mu_1(T, p, x) = g_1(T, p) + RT \ln(1-x)$$

在溶剂是非挥发的情形下，气相中只含有溶剂，其化学势为

$$\mu'_1(T, p) = g'_1(T, p)$$

平衡时溶剂在气液两相的化学势应相等，即

$$\mu_1(T, p, x) = \mu'_1(T, p)$$

可得

$$g'_1(T, p) = g_1(T, p) + RT \ln(1-x) \quad (\#)$$

这里已经根据热学平衡条件和力学平衡条件令两相具有相同的温度  $T$  和压强  $p$ 。相平衡条件 (＃) 式表明三个变量  $T, p, x$  中只有两个是独立的，这是符合吉布斯相律的。

(2) 令  $T$  保持不变，对 (＃) 式求微分可得，



$$\left(\frac{\partial g_1'}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T dp - \frac{RTdx}{1-x}$$

因为 $\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = V_m$ ，所以由上式可得

$$(V_m' - V_m)dp = -\frac{RTdx}{1-x}$$

这里 $V_m'$ 和 $V_m$ 分别是溶剂气相和液相的摩尔体积，由于 $V_m' \gg V_m$ ，略去 $V_m$ ，并假设溶剂蒸气是理想气体，

$$pV_m' = RT$$

可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{RT}{(1-x)(V_m' - V_m)} \approx -\frac{RT}{(1-x)V_m'} = -\frac{p}{1-x}$$

将上式改写成

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dx}{1-x}$$

在固定温度下对上式积分，可得

$$p_x = p_0(1-x)$$

所以溶剂饱和蒸气压的降低与溶质浓度成正比。

(3) 令压强 $p$ 保持不变，对(3)式求微分可得，

$$\left(\frac{\partial g_1'}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p dT + R \ln(1-x)dT - \frac{RTdx}{1-x}$$

因为 $\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -S_m$ ，所以由上式可得

$$\frac{RTdx}{1-x} = [S'_m - S_m + R \ln(1-x)] dT$$

由相平衡条件（#）式可知  $R \ln(1-x) = (g'_1 - g_1)/T$ ，代入上式得

$$\frac{RTdx}{1-x} = \frac{g'_1 + TS'_m - (g_1 + TS_m)}{T} dT = \frac{H'_m - H_m}{T} dT$$

这里是  $H_m$  摩尔焓， $L \equiv H'_m - H_m$  是纯溶剂的汽化热，所以有

$$\frac{RTdx}{1-x} = \frac{g'_1 + TS'_m - (g_1 + TS_m)}{T} dT = \frac{L}{T} dT \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_p = \frac{RT^2}{L(1-x)}$$

**例题 4：**大多数宏观系统的熵在  $T \rightarrow 0$  时以幂律形式趋于零，即熵在  $T \rightarrow 0$  时可以表达为  $S = aT^n (n > 0)$ ，其中  $a$  是体积  $V$  或压强  $p$  的函数。试根据能斯特定理，证明：

（1）当  $T \rightarrow 0$  时， $C_v, C_p, \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$  均以与  $S$  相同的幂次  $n$  趋于零；

（2）当  $T \rightarrow 0$  时， $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  趋于有限值；

（3） $C_p - C_v$  以比  $n$  更高的幂次趋于零；

（4） $\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s$  随  $T \rightarrow 0$  而趋于零，由此可知，当  $T \rightarrow 0$  时，要使温度发生

有限改变所需的压强变化为无穷大。

解：（1）大多数宏观系统，在  $T \rightarrow 0$  时，其熵具有

$$S = aT^n (n > 0)$$

的幂律行为，其中  $a$  是体积  $V$  或压强  $p$  的函数。于是有

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = aT^n, \quad C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = aT^n$$

利用麦氏关系，可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial a}{\partial p} T^n, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial a}{\partial V} T^n$$

(2) 利用偏导数的循环关系,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = -\frac{-\frac{\partial a}{\partial p} T^n}{-\frac{\partial a}{\partial V} T^n} = -\frac{\frac{\partial a}{\partial p}}{\frac{\partial a}{\partial V}}: O(1)$$

所以  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  在  $T \rightarrow 0$  时趋于有限值。

(3) 选  $T, p$  作为独立参量, 熵  $S = S(T, p) = S(T, V(T, p))$ , 则

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

可得

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial a}{\partial p} \frac{\partial a}{\partial V} T^{2n+1}: T^{2n+1}$$

所以当  $T \rightarrow 0$  时,  $C_p - C_v$  以是比  $n$  更高的幂次  $(2n+1)$  趋于零.

(4) 利用循环关系和倒逆关系

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

当  $T \rightarrow 0$  时

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{T}{a T^n} \left(-\frac{\partial a}{\partial p} T^n\right) = -\frac{\partial a}{\partial p} T: T \rightarrow 0$$

由此可知, 当  $T \rightarrow 0$  时, 在绝热条件下要使温度发生有限的变化, 需要无穷大的压强变化, 这实际上是不肯能的。