

第三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) 热力学基本方程: $dU \leq TdS - pdV$, 这里 T 是热源温度

(2) 热力学平衡及常见判据 (可由热力学基本方程推导出)

- 熵判据: 孤立系统的熵永不减少
- 自由能判据: 在等温等容条件下, 系统的自由能永不增加
- 吉布斯函数判据: 在等温等压条件下, 系统的吉布斯函数永不增加

特性函数	独立变量	平衡判据	稳定判据	约束条件
S (最大值)	U, V	$\delta S = 0$	$\delta^2 S < 0$	$dU=0, dV=0$
F (最小值)	T, V	$\delta F = 0$	$\delta^2 F > 0$	$dT=0, dV=0$
G (最小值)	T, p	$\delta G = 0$	$\delta^2 G > 0$	$dT=0, dp=0$
U (最小值)	S, V	$\delta U = 0$	$\delta^2 U > 0$	$dS=0, dV=0$
H (最小值)	S, p	$\delta H = 0$	$\delta^2 H > 0$	$dS=0, dp=0$

(3) 均匀系统的热动平衡条件和平衡稳定性条件

- 平衡条件: $T = T_0, p = p_0$ (达到平衡时整个系统的温度和压强是均匀的)
- 稳定性条件: $C_V > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$

(4) 开系的热力学基本方程

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

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

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

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

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu, \text{ 巨热力学势 } J \equiv F - \mu n$$

由以上方程可得

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

➤ 麦氏关系（由二阶混合偏导数交换求导顺序）

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

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

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

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

化学势 μ 的物理含义: 对于单元系, 化学势 μ 是摩尔吉布斯函数,

即 $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m$, $G = n\mu$, 满足基本方程

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

化学势 μ 是强度量, 只与 T, p 有关

➤ 化学势 μ 的一般公式:

$$\begin{aligned}\mu(T, p) &= \int_{p_0}^p V_m(T, p) dp + \mu(T, p_0) \\ &= \int_{p_0}^p V_m(T, p) dp - \int dT \int C_{p,m}(T, p_0) \frac{dT}{T} + C_1 T + C_0\end{aligned}$$

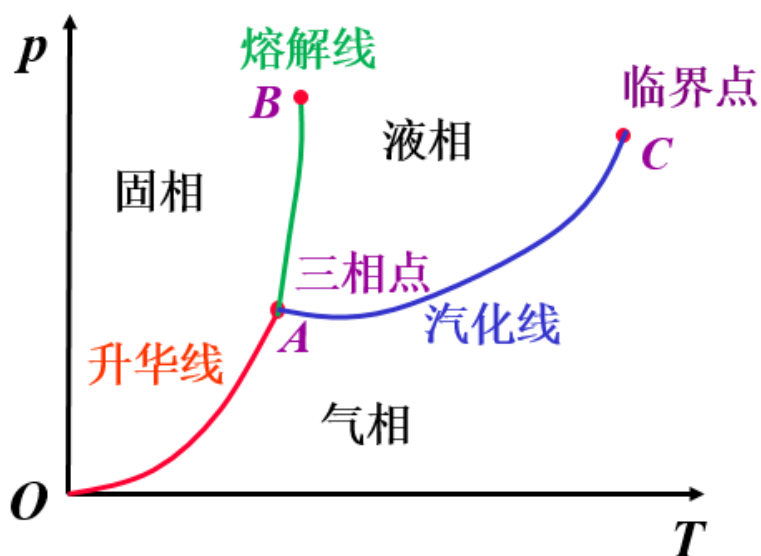
(5) 单元系的复相平衡条件 (以 2 相系为例)

$$T^\alpha = T^\beta, \quad p^\alpha = p^\beta, \quad \mu^\alpha = \mu^\beta$$

整个系统达到平衡时, 两相的温度、压力和化学势必须相等。

(建议掌握平衡条件的推导过程)

(6) 相图: 用温度和压强作为直角坐标可以画出单元系的各相单独存在的温度和压强的变化范围及相与相共存时温度和压强的变化所在的曲线。称为相图。



➤ 基本概念: 单相区域 (固相、液相和气相), 相变曲线 (汽化线, 溶解线, 升华线), 三相点, 临界点。

(7) 从热力学出发理解相图

➤ 单相区域

决定 α 相单相区域的判据: $\mu^\alpha(T, p) < \mu^i(T, p)$, i 为其他相

➤ 相平衡曲线 (两个参量 T, p 中只有一个可以独立改变)

曲线方程: $\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$

曲线斜率: 满足克拉珀龙方程

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$$

➤ 三相点

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) = \mu^\gamma(T, p)$$

克拉珀龙方程应用习题: 教材 3. 10, 3. 12, 3. 13, 3, 15

(8) 液滴的形成

➤ 研究对象: 单元 3 相系, 令液滴为 α 相, 蒸汽为 β 相, 表面为 γ 相

➤ 液滴形成满足的平衡条件

热学平衡条件: $T^\alpha = T^\beta = T^\gamma \equiv T$

力学平衡条件: $p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r}$, $\frac{2\sigma}{r}$ 项来自表面张力

化学平衡条件: $\mu^\alpha(T, p^\alpha) = \mu^\beta(T, p^\beta)$

临界半径 (也称中肯半径) $r_c = \frac{2\sigma V_m^\alpha}{RT \ln \frac{p'}{p}}$

(9) 相变的分类

n 级相变: 相变时两相的化学势和化学势的一阶, 二阶, 直到 $n-1$ 级偏导数都连续, 但化学势的 n 阶偏导数存在突变, 则称为 n 级相变。
人们习惯上把二级以上(包括二级)的相变称为**连续相变**。

➤ 一级、二级相变分别满足克拉珀龙方程和爱伦费斯特方程

$$\text{一级相变: } \frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

$$\text{二级相变: } \frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^\beta - \alpha^\alpha}{\kappa_T^\beta - \kappa_T^\alpha} = \frac{c_{p,m}^\beta - c_{p,m}^\alpha}{TV_m(\alpha^\beta - \alpha^\alpha)}$$

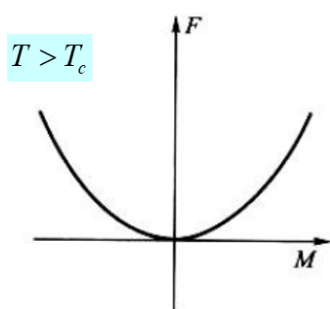
(10) 朗道连续相变理论: 朗道认为连续相变的特征是物质有序程度的改变及与之相伴的物质对称性质的变化。

序参量: 临界温度以上的相, 有序度低, 对称性高, 序参量为 0;

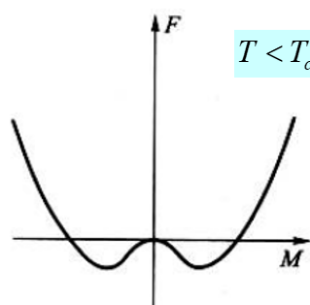
临界温度以下的相, 有序度高, 对称性低, 序参量非 0。

➤ 顺磁、铁磁相变的朗道理论

$$F(T, M) = F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots$$



(a)



(b)

极小值: $M = 0, F_{\min} = F_0$

极小值: $M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}, F_{\min} = F_0 - \frac{a^2}{4b}$

二、典型例题

例题 1: 某超导材料处于正常态时磁矩 M 很小, 可以当成零。在低温、小磁场时, 体系处于超导态, 由于 Meissner 效应, 磁感应强度 $B = \mu_0(H + M)$ 为零, 其中 H 是外加磁场。当磁场变大超过临界磁场 H_c 后, 超导态被破坏, 系统回到正常态。【提示: 磁系统对外做功的元功表达式为 $-\mu_0 H dM$ 】

(1) 外磁场从零变成 H ，求正常态和超导态的吉布斯自由能 $G_N(T, H)$ 和 $G_S(T, H)$ 的变化量；

(2) 利用热力学第三定律，求 $T=0$ 附近的临界磁场随温度的变化关系；

(3) 外磁场为零时，超导相变为二阶相变。利用朗道理论，在超导转变温度附近两态的吉布斯自由能差为 $G_N(T, 0) - G_S(T, 0) = a(T_c - T)^2$ ，其中 $a > 0$ 为常数， T_c 是 $H=0$ 时的相变温度。求 T_c 附近临界磁场强度 H_c 随温度的关系。

解： (1)

$$dG = -SdT - \mu_0 M dH$$

$$G_N(T, H) = G_N(T, 0) - \int_0^H \mu_0 M dH = G_N(T, 0)$$

$$\Delta G_N = 0$$

$$G_S(T, H) = G_S(T, 0) - \int_0^H \mu_0 M dH = G_S(T, 0) - \int_0^H \mu_0 (-H) dH$$

$$= G_S(T, 0) + \mu_0 H^2 / 2$$

$$\Delta G_S = \mu_0 H^2 / 2$$

(2)

$$G_N(T, H_C) = G_S(T, H_C)$$

$$G_N(T, 0) = G_S(T, 0) + \mu_0 H_C^2 / 2$$

$$H_C^2(T) = [G_N(T, 0) - G_S(T, 0)] / (2\mu_0)$$

$$\frac{dH_C^2}{dT} = \frac{S_N(T, 0) - S_S(T, 0)}{2\mu_0} = 0$$

由热力学第三定律, $\Delta S = S_N(T=0, 0) - S_S(T=0, 0) = 0$, $dH_C^2(T=0)/dT = 0$ 。

(3)

在 T_c 附近,

$$H_C^2 = \frac{G_N(T, 0) - G_S(T, 0)}{2\mu_0} = \frac{a(T - T_c)^2}{2\mu_0}$$
$$H_C(T) = \sqrt{a/(2\mu_0)}|T - T_c| = \sqrt{a/(2\mu_0)}(T_c - T)$$

例题 2: 在 10 到 500 mK 区间, ^3He 有液态和固态两个相。由于自旋的贡献, 一摩尔固态 ^3He 在这个温度区间的熵近似为 $R \ln 2 \approx 0.69R$ 。液态 ^3He 的摩尔等容热容和温度的关系为 $C_V = RT/T_0$, 其中 $T_0 \approx 300\text{mK}$ 与体积几乎无关。液态和固态 ^3He 的摩尔体积分别是 v_l 和 v_s ; 二者可近似为常数, 且 $v_l > v_s$ 。

- (1) 0 K 时, 液态 ^3He 的熵为零; 求温度为 T 时液态 ^3He 的摩尔熵;
- (2) 请判断相同温度, 压强大时哪个相更稳定, 并说明理由;
- (3) 请定性画出这个区间的相图, 并说明理由。

解: (1)

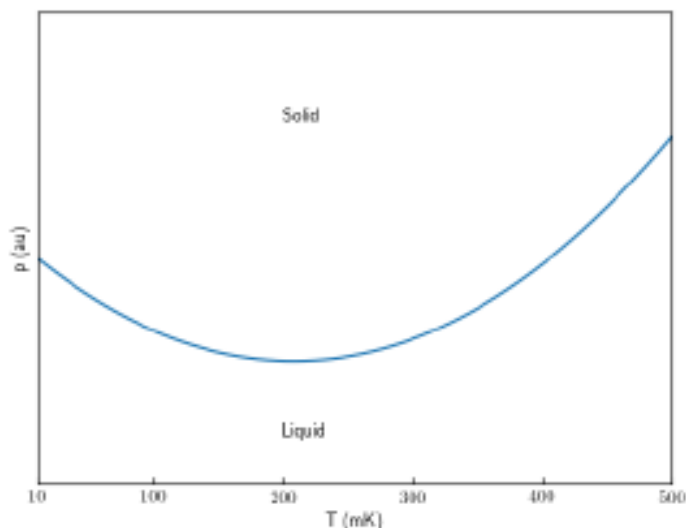
$$s_l = s_l(0, v_l) + \int_0^T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V dT = 0 + \int_0^T \frac{c_V}{T} dT$$
$$= RT/T_0$$

(2) 从稳定性条件, 压强增大时体积减小。所以固体相更加稳定。

(3) 根据克拉珀龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_s - s_l}{v_s - v_l}$$

由于 $v_l > v_s$, 低温下 $T < T_0 \ln 2 \approx 200\text{mK}$ 时, 固态摩尔熵大于液态摩尔熵, 因此两相共存线的斜率小于零; 高温下 $T > T_0 \ln 2 \approx 200\text{mK}$ 时。液态摩尔熵大于固态摩尔熵, 两相共存线的斜率大于零。又因为, 高压下固态更稳定, 因此相图如下图所示。



例题 3: 假设某物质在临界点附近有 $-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = A(T - T_c) + B(V - V_c)^2$,

其中 T_c 和 V_c 分别是该物质的临界点的温度和摩尔体积, A, B 是常数。

(1) 请问 A 和 B 应该是大于零还是小于零? 并给出理由;

(2) 当温度 T 低于 T_c 时, 物质可以处于气相或者液相。求温度非常接近于 T_c 时这两相的摩尔体积 V_g 和 V_l 和温度的关系;

(3) 由于重力作用, 气体内部的压强不再是一个常数, 而是高度的函数。因此相应物理量也是高度函数。求温度为 T 时, 摩尔体积随高度的变化率;

(4) 在一般情况下, 重力对热力学性质几乎没有作用。但是在非常靠近临界点时, 重力会有重要影响。请解释这个现象。

解: (1) 体系处于单相平衡态时, 稳定时应该有

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > 0$$

而在 $T > T_c$ 时, 体系只有一个稳定相, 因此可得

$$A > 0, B > 0$$

(2)

$$\begin{aligned} d\mu &= -s dT + v dp \\ \Delta\mu_l &= \int_{T, V_c}^{T, V_l} V dp = \int_{T, V_c}^{T, V_l} V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV = - \int_{T, V_c}^{T, V_l} V [A(T - T_c) + B(V - V_c)^2] dV \\ &= - \left[\frac{A(T - T_c)}{2} (V_l^2 - V_c^2) + \frac{BV_c}{3} (V_l - V_c)^3 + \frac{B}{4} (V_l - V_c)^4 \right] \\ &\simeq - \frac{(V_l - V_c)V_c}{3} [3A(T - T_c) + B(V_l - V_c)^2 + \dots] \\ \Delta\mu_g &= - \left[\frac{A(T - T_c)}{2} (V_g^2 - V_c^2) + \frac{BV_c}{3} (V_g - V_c)^3 + \frac{B}{4} (V_g - V_c)^4 \right] \\ &\simeq - \frac{(V_g - V_c)V_c}{3} [3A(T - T_c) + B(V_g - V_c)^2 + \dots] \end{aligned}$$

平衡时两项化学势相等，因此有 $\Delta\mu_l = \Delta\mu_g$ 。并且在稳定时要求 $\kappa_T > 0$ ，因此要求 $(V_{l/g} - V_c)^2 > A(T - T_c)/B$ 。在 T 非常接近于 T_c 时，有解 $(V_l - V_c)^2 = (V_g - V_c)^2 = 3A(T_c - T)/B$ 。

(3) 在重力场中，达到平衡时，不同位置的

$$\begin{aligned} \frac{dp(z)}{dz} &= \rho(z)g = \frac{mg}{v} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dz} &= \frac{mg}{v} \\ \frac{dv}{dz} &= \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T mg = -mg\kappa_T \end{aligned}$$

(4) 一般情况下， $mg\kappa_T$ 很小， dv/dz 很小，因此重力对物理量影响不大。但是在临界点附近， κ_T 发散，导致 dv/dz 发散。所以在临界点附近重力场作用很大。

例题 4: 设有 1mol 液体在气液两相平衡状态 (T_1, p_1) ，令其经历如下循环：

- A. 液体在 (T_1, p_1) 下完全蒸发为气体；
- B. 蒸汽等温膨胀为 (T_1, p_2) ， $p_2 < p_1$ ；
- C. 蒸汽等压冷却到饱和状态 (T_2, p_2) ， $T_2 < T_1$ ；
- D. 蒸汽在 (T_2, p_2) 下完全凝结为液体；
- E. 液体从 (T_2, p_2) 加热回到 (T_1, p_1) 。

其中要求 T_1 与 T_2 均十分接近于平均温度 T 。

(1) 计算每一步焓变与熵变；

(2) 利用整个循环过程焓变与熵变为 0，推导克拉珀龙方程和潜热方程；

(3) 如果气相摩尔体积远远大于液相，并且蒸汽为理想气体，推导蒸汽压方程。

解：

(1) 设液相为 a，气相为 b，1mol 气化潜热为 L。

步骤	焓变	熵变
A	$L(T_1)$	$L(T_1)/T_1$
B	$(\frac{\partial \hat{h}^b}{\partial p})_T(p_2 - p_1) = [V^b - T_1(\frac{\partial V^b}{\partial T})_p](p_2 - p_1)$	$(\frac{\partial S^b}{\partial p})_T(p_2 - p_1) = -(\frac{\partial V^b}{\partial T})_p(p_2 - p_1)$
C	$(\frac{\partial \hat{h}^b}{\partial T})_p(T_2 - T_1) = c_p^b(T_2 - T_1)$	$(\frac{\partial S^b}{\partial T})_p(T_2 - T_1) = c_p^b(T_2 - T_1)/T$
D	$-L(T_2)$	$-L(T_2)/T_2$
E	$(\frac{\partial \hat{h}^a}{\partial p})_T(p_1 - p_2) + (\frac{\partial \hat{h}^a}{\partial T})_p(T_1 - T_2)$ $= [V^a - T(\frac{\partial V^a}{\partial T})_p](p_1 - p_2) + c_p^a(T_1 - T_2)$	$(\frac{\partial S^a}{\partial p})_T(p_1 - p_2) + (\frac{\partial S^a}{\partial T})_p(T_1 - T_2)$ $= -(\frac{\partial V^a}{\partial T})_p(p_1 - p_2) + c_p^a(T_1 - T_2)/T$

(2) $T_1 - T_2 = dT$ ， $p_1 - p_2 = dp$ ， $L(T_1) - L(T_2) = dL$ 。利用焓变为 0：

$$0 = \sum \Delta \hat{h} = L(T_1) - [V^b - T(\frac{\partial V^b}{\partial T})_p]dp - c_p^b dT - L(T_2) + [V^a - T(\frac{\partial V^a}{\partial T})_p]dp + c_p^a dT$$

$$= dL + [-(V^b - V^a) + T(\frac{\partial}{\partial T})_p(V^b - V^a)]dp - (c_p^b - c_p^a)dT \quad (1)$$

式中已略去二阶小量 $dTd p$ 。利用熵变为 0 同理可得：

$$d(\frac{L}{T}) + [(\frac{\partial V^b}{\partial T})_p - (\frac{\partial V^a}{\partial T})_p]dp - (c_p^b - c_p^a)\frac{dT}{T} = 0 \quad (2)$$

结合 (1) (2) 式消去 dL 得克拉珀龙方程：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V^b - V^a)} = \frac{S^b - S^a}{V^b - V^a} \quad (3)$$

将 (3) 代入 (2) 得潜热方程：

$$\frac{dL}{dT} = \frac{L}{T} + (c_p^b - c_p^a) - [(\frac{\partial V^b}{\partial T})_p - (\frac{\partial V^a}{\partial T})_p] \frac{L}{V^b - V^a} \quad (4)$$

(3) 1mol 理想气体即 $pV=RT$ 。代入 (4) 化简：

$$\frac{dL}{dT} = c_p^b - c_p^a \quad (5-1)$$

积分 (5-1)：

$$L = L_0 + \int_0^T [c_p^b(\tau) - c_p^a(\tau)]d\tau \quad (5-2)$$

然后把理想气体条件代入 (3) 化简：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{TV^b} = \frac{L}{RT^2}p \quad (6-1)$$

将 (5-2) 代入 (6-1) 积分得：

$$\ln p = \int_0^T \{L_0 + \int_0^{\tau_1} [c_p^b(\tau_2) - c_p^a(\tau_2)]d\tau_2\} \frac{d\tau_1}{R\tau_1^2} + C \quad (6-2)$$