

# 第一章 热力学的基本规律

物质	能量	
孤立系	×	×
闭系	×	√
开系	√	√

其中发生的必是绝热过程

热力学第零定律 互为热平衡的系统A和B有在数值相等的一个状态函数——温度

理想气体温标(在可使用的温度范围内)与热力学温标一致

物态方程 温度与状态参量之间的函数关系的方程

简单系统  $f(p, v, T) = 0$

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

推导:  $f(p, v, T) = 0$

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

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

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

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

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

$$\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \left[ -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] \cdot P$$

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

理想气体  $PV = nRT$  各种气体在压强趋于0时共同的极限性质

一般把气体当作理想气体处理

由玻意耳定律、阿伏伽德罗定律和理想气体温标导出

$T$ 为理想气体温标(热力学温标)给出的气体温度

范德瓦尔斯方程  $(P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$  考虑分子间的相互作用  
吸引斥力

昂内斯位力展开  $P = \frac{nRT}{V} [1 + \frac{1}{V} B(T) + \frac{1}{V^2} C(T) + \dots]$

第二位系数

(低温为负, 高温为正)

1) 反磁性固体  $f(M, H, T) = 0$   $M$  磁化强度,  $H$  磁场强度

居里定律  $M = \frac{C}{T} H$

居里-外斯定律  $M = \frac{C}{T + \Theta} H$

广延量  $m, n, V, m$  (质量矩)

强度量  $P, T, H$

广延量除以质量、物质的量或体积便成为强度量

$$\text{摩尔体积 } V_m = \frac{V}{n}, \text{ 密度 } \rho = \frac{m}{V}, \text{ 磁化强度 } M = \frac{m}{V}.$$

热力学极限:  $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$  而  $\frac{m}{V}$  有限.

功 外界对系统做的功与过程有关

简单系统  $-PdV$

液体表面薄膜  $\sigma dA$

电介质  $VEdD = Vd\left(\frac{\epsilon_0 E^2}{2}\right) + VEdP$   
激发电场 使介质极化

磁介质  $VHdB = Vd\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 VHdM$   
激发磁场 使介质磁化

$$dW = \sum_i F_i dy_i$$

热力学第一定律  $U_B - U_A = W + Q$

$$dU = dW + dQ \quad \text{功和热量都与过程有关}$$

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

温度升高1K所吸收的热量

是广延量，可定义摩尔热容  $C_m = \frac{C}{n}$

$$\text{等容热容 } C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{是 } T, V \text{ 的函数}$$

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

定义焓  $H = U + PV$

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{是 } T, P \text{ 的函数}$$

理想气体的内能和焓都仅是温度的函数 (焦耳定律)

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \quad C_P = \frac{dH}{dT}$$

等温过程中内能不变

$$C_P - C_V = nR$$

$$\text{设 } \gamma = \frac{C_P}{C_V}. \quad \text{则 } C_V = \frac{nR}{\gamma-1}, \quad C_P = \gamma \frac{nR}{\gamma-1}$$

$$U = \int C_V dT + U_0$$

温度变化不大时将热容视为常量

$$U = C_V T + U_0$$

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

$$H = C_P T + H_0$$

理想气体的绝热过程

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$PV^\gamma = \text{const}$$

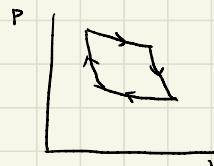
$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{const}$$

理想气体的卡诺循环

$$\text{热功转化效率 } \eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{逆卡诺热机(制冷机)工作系数 } \eta' = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



## 热力学第二定律

克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化

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它变化。

两个表述等效

(证明)

无摩擦的准静态过程是可逆过程

与热现象有关的实际过程都是不可逆过程

卡诺定理：所有工作于两个确定温度之间的热机中，可逆热机效率最高

可逆卡诺热机的效率只与两个热源温度有关

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{热力学温标}$$

普遍地， $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$  (不可逆取<号)

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

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

“克劳修斯等式和不等式”

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

↓

对可逆过程， $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ .  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$  与路径无关

定义  $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$  熵      态函数、T延量

↓ 取微分

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$= \frac{dU + PdV}{T}$$

↓

$$dU = TdS - PdV$$

推广： $dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i$

$$\text{理想气体的熵} \quad S_m = \int \frac{C_{v,m}}{T} dT + R \ln V_m + S_{m,0}$$

$\downarrow C_{v,m}$  看作常量

$$S_m = C_{v,m} \ln T + R \ln V_m + S_{m,0}$$

$\downarrow$

$$S = n C_{v,m} \ln T + n R \ln V + S_0 = C_v \ln T + n R \ln V + S_0$$

其中  $S_0 = n(S_{m,0} - R \ln n)$

$$S_m = \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln P + S_{m,0}$$

$\downarrow C_{p,m}$  看作常量

$$S_m = C_{p,m} \ln T - R \ln P + S_{m,0}$$

$\downarrow$

$$S = n C_{p,m} \ln T - n R \ln P + S_0 = C_p \ln T - n R \ln P + S_0$$

其中  $S_0 = n S_{m,0}$

热力学第二定律的数学表述  $S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dT}{T}$

$$dS \geq \frac{dT}{T}$$

$$dU = T dS + dW$$

熵增加原理 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

自由能  $F = U - TS$

等温等容条件下系统的自由能永不增加，不可逆过程朝  $F$  减小的方向进行

吉布斯自由能  $G = F + PV = U - TS + PV$

等温等压条件下系统的吉布斯自由能永不增加，不可逆过程朝  $G$  减小的方向进行

## 第二章 均匀物质的热力学性质

$$dU = Tds - pdv$$

$$dH = Tds + pdv$$

$$dF = -sdT - pdv$$

$$dG = -sdT + pdv$$

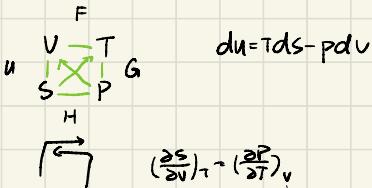
麦克斯韦关系

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

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

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

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



$$dU = Tds - pdv$$

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

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

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

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

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

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

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

$$= \frac{VT\alpha^2}{k_T}$$

恒有  $C_P - C_V \geq 0$

① 绝热压缩系数  $k_s$  与等温压缩系数  $k_T$  之比等于定容热容与定压热容之比.

$$k_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\frac{k_s}{k_T} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)}}{\frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)}} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)}}{\frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{C_V}{C_P}$$

$$② C_P - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

## 气体的节流过程

节流过程前后气体的焓相等

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad \text{焦汤系数} \quad \text{焓不变时气体温度随压强的变化率}$$

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

理想气体节流前后温度不变

气体绝热膨胀  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{V\alpha}{C_p}$

基本热力学函数的确定：其它热力学函数均可由物态方程、内能和熵导出。

选  $T, V$  为状态参量， $P = P(T, V)$

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

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

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

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

选  $T, P$  为状态参量， $V = V(T, P)$

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

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

$$U = H - PV$$

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

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

eg: 求理想气体的  $H, S, G$  (以  $T, P$  为状态参量)

特性函数  $U(S, V)$ ,  $H(S, P)$ ,  $F(T, V)$ ,  $G(T, P)$

知道一个就可以由偏导数求出其它的

已知  $F(T, V)$ , 由  $dF = -SdT - PDV$

↓

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad \text{求出 } S \text{ 和物态方程}$$

↓

$$U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \quad \text{吉布斯-亥姆霍兹方程}$$

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$$

热辐射的热力学理论

$$J = \frac{1}{4} C A T^4 = \sigma T^4 \quad \text{斯特藩-玻尔兹曼定律}$$

## 第三章 单元系的相变

### 热动平衡判据

孤立系 ( $V$  和  $U$  不变)       $\Delta S < 0$  稳定平衡

$\Delta S = 0$  中性平衡

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

$\delta S = 0$  平衡条件,  $\delta^2 S < 0$  平衡的稳定性条件

等温等体

$$\Delta F > 0$$

$$\delta F = 0, \delta^2 F > 0$$

等温等压

$$\Delta G > 0$$

$$\delta G = 0, \delta^2 G > 0$$

均匀系统热动平衡  $T = T_0, P = P_0$  系统的温度和压强均匀

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

$$\Rightarrow C_V > 0, \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

同样地,  $C_P > 0, \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0$

开系的热力学基本方程

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T, P} \quad "物质的量改变了  $dn$  所引起的  $G$  的改变"$$

$$\text{同样地 } \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T, V}$$

对单元系,  $G(T, P, n) = n G_m(T, P)$ .

$\mu = G_m$  摩尔吉布斯函数

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

$$dU = Tds - pdv + \mu dn$$

$$dH = Tds + pdv + \mu dn$$

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

$$\text{定义巨热力势 } J = F - \mu n = F - G = -PV$$

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu$$

单组分的复相平衡条件

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta & \text{热平衡} \\ p^\alpha = p^\beta & \text{力学平衡} \\ \mu^\alpha = \mu^\beta & \text{化学平衡} \end{cases}$$

单组分复相系的平衡性质

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

$$\text{两相平衡曲线的斜率 } \frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

$$L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha) \quad \text{1mol 物质由 \alpha 相转变到 \beta 相的相变潜热}$$

$$\text{由 } S_\beta - S_\alpha = \int_A^\beta \frac{\partial \alpha}{T} \text{ 推得 (相变时 T 不变),}$$

$\Rightarrow$

$$\text{克拉珀龙方程 } \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$$

$\Downarrow$

$$\text{蒸气压方程 } \frac{1}{P} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad \text{刻画饱和蒸气压 P 与温度 T 的关系}$$

$$\text{认为 } V_m^\beta \gg V_m^\alpha, \quad PV_m^\beta = RT.$$

临界点和气液两相的转变

临界等温线在临界点的切线是水平的  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$ .

又因为拐点,  $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T = 0$ .

等温线上压强为 P 与压强为  $P_0$  的两个状态的化学势之差为  $\mu - \mu_0 = \int_{P_0}^P V_m dP$

液气流体系统临界态的平衡稳定条件

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

## 相变分类

$$S = -\frac{\partial U}{\partial T} \quad V = \frac{\partial U}{\partial P}$$

一级相变  $\mu$  连续,  $\mu$  的一级偏导存在突变

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P) \\ \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial P} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial P} \end{array} \right.$$

相变点是两相化等势函数的交点。两相转变时有潜热和比体积突变

二级相变  $\mu$  和  $\mu$  的一级偏导数连续, 但二级偏导数存在突变

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

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

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

没有相变潜热和比体积突变, 但  $C_p, \alpha, k_T$  存在突变。

埃伦菲尔斯特方程

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dP}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{k_T^{(2)} - k_T^{(1)}} \\ \frac{dP}{dT} = \frac{C_p^{(2)} - C_p^{(1)}}{T V (\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})} \end{array} \right.$$

二级相变点压强随温度变化的斜率公式

由  $dS^{(1)} = dS^{(2)}$ ,  $dV^{(1)} = dV^{(2)}$  推出

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

$\downarrow \alpha$        $\frac{dP}{dT}$

$$\frac{V_{2x} - T}{P}$$

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

$\downarrow -V k_T$        $\downarrow \alpha$

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

## 朗道连续相变理论

“序参量” 连续相变的特征是物质有序程度的改变及伴随的对称性质的变化

临界温度以下的相 对称性低，有序度高，序参量非零。

临界温度以上的相 对称性高，有序度低，序参量为零。

朗道理论将序参量看作在整个系统中均匀无涨落的，普遍性过高。

朗道理论的临界指数与空间维数d无关，与实验不符。

$F(T, M)$  在临界点  $T_c$  附近展开

$$F(T, M) = f_0(T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots$$

## 第四章 多元系的复相平衡和化学平衡 热力学第三定律

### 多元系的热力学函数和热力学方程

基本热力学函数  $V, U, S$  是一次齐函数

齐函数的欧拉定理

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

则  $f$  为  $x_1, \dots, x_k$  的  $m$  次齐函数。

两边对  $\lambda$  求导

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k)}{\partial \lambda} = \frac{\partial \lambda^m f(x_1, \dots, x_k)}{\partial \lambda}$$

$$\sum_i \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k)}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} = m \lambda^{m-1} f(x_1, \dots, x_k)$$

$$\sum_i x_i \frac{\partial f(x_1, \dots, x_k)}{\partial x_i} = m \lambda^{m-1} f(x_1, \dots, x_k)$$

$$\text{令 } \lambda = 1 \text{ 得 } \sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f$$

$$\text{偏摩尔体积 } V_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$V = \sum_i n_i V_i$$

$$\text{偏摩尔内能 } U_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$U = \sum_i n_i U_i$$

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

$$S = \sum_i n_i S_i$$

$$\text{偏摩尔吉布斯函数 } G_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$G = \sum_i n_i G_i$$

"任何广延量都是各组元物质的量的一次齐函数"

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

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

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\Rightarrow SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{吉布斯关系。在 } k+2 \text{ 个强度量变量 } T, P, \mu_i \text{ 中只有 } k+1 \text{ 个是独立的。}$$

复相系  $V = \sum_{\alpha} V^{\alpha}$

$$U = \sum_{\alpha} U^{\alpha}$$

$$S = \sum_{\alpha} S^{\alpha}$$

$$N_i = \sum_{\alpha} N_i^{\alpha}$$

仅各相 P 相同时,  $H = \sum_{\alpha} H^{\alpha}$

T 相同时,  $F = \sum_{\alpha} F^{\alpha}$

P,T 相同时,  $G = \sum_{\alpha} G^{\alpha}$

$$H = U + PV$$

$$F = U - TS$$

$$G = U + PV - TS$$

(仅广延量可以相加)

## 多元系的复相平衡条件

两相具有相同的温度和压强

相变平衡条件:  $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ )

$$\delta G = \sum_i (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) \delta n_i^{\alpha}$$

两相中各组元化学势必须相等

半透膜 仅让 i 组元通过,  $T^{\alpha} = T^{\beta}$ ,  $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$ , 总压强不必相等, 但 i 组元的分压在平衡时相等.

## 吉布斯自由能

系统是否达到热动平衡是由强度量决定的

定义强度量  $x_i^{\alpha} = \frac{n_i^{\alpha}}{n^{\alpha}}$   $\alpha$  相中: 组元的摩尔分数

$$\text{有 } \sum_{\alpha} x_i^{\alpha} = 1$$

$k+1$  个强度量变量  $\varphi$  个相

$$T^1 = T^2 = \dots = T^{\varphi}$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^{\varphi}$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{\varphi} \quad i = 1, 2, \dots, k$$

$\left. \right\} (k+2)(\varphi-1) \text{ 个等式}$

$$f = (\varphi+1)\varphi - (k+2)(\varphi-1)$$

$$= k+2-\varphi$$

## 混合理想气体的性质

道尔顿分压定律 (只适用于混合理想气体)

$$P = \sum_i P_i$$

混合气体的压强等于各组元的分压之和

$$\Rightarrow PV = (n_1 + n_2 + \dots + n_k)RT$$

$$U_i = RT(\varphi_i + \ln p_i) = RT[\varphi_i + \ln(x_i p)]$$

$$\text{其中 } \varphi_i = \frac{h_{i,0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT} \int C_{pi} dT - \frac{s_{i,0}}{R} = \frac{h_{i,0}}{RT} - \frac{C_{pi}}{R} \ln T + \frac{C_{pi} \cdot s_{i,0}}{R}$$

### 混合理想气体的熵

$$S = \sum_i n_i \left[ \int C_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i p) + s_{i,0} \right]$$

$$\Downarrow H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$$

### 混合理想气体的焓

$$H = \sum_i n_i \left( \int C_{pi} dT + h_{i,0} \right) \quad \text{只与 } T \text{ 有关}$$

理想气体在等温等压混合过程中与外界没有热量交换，是一个绝热过程。

也是一个不可逆过程

$$\Downarrow U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - P \frac{\partial G}{\partial P}$$

### 混合理想气体的内能

$$U = \sum_i n_i \left( \int C_{vi} dT + U_{i,0} \right)$$

$$S = \sum_i n_i \left[ \int C_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i p) + s_{i,0} \right]$$

$$= \sum_i n_i \left[ \int C_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln p + s_{i,0} \right] + C \quad (\text{适用于不同气体})$$

$$\text{其中 } C = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

两种气体，物质的量都为  $n$ ，等温等压混合  $C = 2nR/n^2$

同种气体，混合后的熵等于混合前熵的和，熵增加。

由  $2nR/n^2 \rightarrow 0$  的突变  $\Rightarrow$  吉布斯佯谬。

解释：粒子由不同向相同的突变

### 热力学第三定律

能斯特定理 游离系的熵在等温过程中的改变随热力学温度趋于零。

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

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。

以  $T, y$  表示状态参数， $S(0, y_B) = S(0, y_A)$

即  $T \rightarrow 0$  时，熵的数值与状态参数  $y$  的数值无关。

推论： $T \rightarrow 0$  时 物质系统热容趋于 0。

$$C_y = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_y = \left( \frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_y \quad T \rightarrow 0, \text{ 且 } T \rightarrow -\infty, S \text{ 有极限}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0$$

$T \rightarrow 0$  时  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  和  $\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  趋于 0。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

对于一级相变，存在体积突变， $V_2 \neq V_1$ 。

$T \rightarrow 0$  时 一级相变的相平衡曲线斜率为 0。

$T \rightarrow 0$  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（可取为 0）

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0.$$

可以将熵函数积分表达式的下限取为绝对零度

$$S(T, y) = \underline{S(0, y)} + \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT$$

$y$  元素 可取为 0

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

$$S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad \text{一般适用于固相}$$

求液相绝对熵 可分段积分再加上相变潜热。