

热力学

Shinonome Yuuki 東雲佑樹

2025 年 4 月 10 日

Contents

1	热力学的基本规律	4
1.1	概述	4
1.1.1	热力学的研究问题	4
1.1.2	热力学的演绎思路	4
1.1.3	热力学的优越性 唯象理论	4
1.1.4	热力学的局限性 热力学极限	5
1.2	热力学系统 平衡态 非平衡态	5
1.3	热力学过程 准静态过程 功 约束	5
1.4	热力学第零定律 温度 状态方程 过程方程	6
1.5	热力学第一定律 内能 热量 热容	6
1.6	热力学第二定律 熵 熵增原理	7
1.6.1	可逆过程 可逆性	7
1.6.2	热力学第二定律的不可能表述及其等价性	8
1.6.3	卡诺热机 卡诺定理 热力学温标 克劳修斯不等式	8
1.6.4	热力学第二定律的数学表述	9
1.6.5	熵增加原理 最大功原理	12
1.7	封闭系统的热力学基本微分方程	13
1.8	热力学第三定律 能斯特定理 绝对熵	14
1.8.1	绝对熵	14
1.8.2	能斯特定理的推论 热力学系统的低温极限性质	15
1.8.3	绝热去磁降温不能达到绝对零度 能斯特定理的证明	15
2	均匀系的平衡性质	16
2.1	麦克斯韦关系 勒让德变换 热力学势	16
2.2	基本热力学函数 特性函数 马休定理	19
2.3	化学变量 广延量的数学表述 偏摩尔量	20
2.4	资用能 极小值原理	21

3 复相平衡与化学平衡	23
3.1 平衡判据	23
3.2 单元系的热力学基本微分方程 (开放系统)	24
3.3 多元系的热力学基本微分方程 (开放系统)	24
3.3.1 巨势	24
3.3.2 吉布斯关系	25
3.4 单元单相系的平衡条件	26
3.5 单元复相系的平衡条件	27
3.5.1 粒子数不守恒系统	28
3.6 稳定条件 勒夏特列原理	29
3.7 多元复相系的平衡条件	30
3.8 吉布斯相律	31
3.9 化学反应	32
3.10 多元单相系的化学平衡条件	32
4 相变理论	33
4.1 单元系相图	33
4.2 相变的分类	33
4.2.1 一级相变	34
4.2.2 二级相变	34
4.3 克拉珀龙方程	35
4.4 埃伦费斯特方程	36
4.5 朗道连续相变理论	37
4.5.1 序参量对称性破缺	37
4.5.2 临界现象 临界指数 连续相变标度理论	37
5 热力学理论的应用	38
5.1 理想气体 混合理想气体	38
5.1.1 理想气体的性质	39
5.1.2 理想气体的过程方程 多方过程	39
5.1.3 理想气体的卡诺循环	41
5.1.4 理想气体的热力学函数	42
5.1.5 混合理想气体的热力学函数	43
5.1.6 吉布斯佯谬	44
5.1.7 理想气体的化学平衡	44
5.2 范式气体	46
5.2.1 范式气体的性质	46
5.2.2 气体节流过程的进一步讨论	46
5.2.3 范式气体的热力学函数	47
5.2.4 范式气体气液相变 对应态定律 普适性	47

5.3	低温技术	50
5.3.1	气体节流过程 绝热膨胀	50
5.3.2	均匀磁性介质 绝热去磁降温	52
5.4	平衡热辐射场	53
5.5	一维弹性系统 弹性细丝	55
5.6	二维表面系统 液体膜表面膜	56
5.6.1	曲面分界 液滴形成	57
5.7	蒸气压方程	58
5.8	理想溶液 渗透压方程	59
6	数学附录	60
6.1	全微分 偏微分	60
6.1.1	互易定理 互反定理	60
6.2	恰当微分 积分因子	61
6.3	雅可比行列式	62
6.4	齐次函数的欧拉定理	63
6.5	多元函数幂级数展开	64
6.6	正定、负定二次型	65
6.7	外微分 微分几何视角下的热力学	66

1 热力学的基本规律

1.1 概述

1.1.1 热力学研究问题

在本学期, 我们主要关注传统热力学的研究问题, 其可以归纳为三个方面

1. 热现象过程中能量转化的数量关系, 如计算功、热、热功转化的效率. 将由热力学第一定律回答.
2. 判断不可逆过程进行的方向. 将由热力学第二定律回答.
3. 物质的平衡性质. 这是这学期着重介绍的内容. 将由热力学第二定律回答.

1.1.2 热力学的演绎思路

传统热力学理论中完全不出现时间变量, 所处理的过程主要是理想的准静态过程. 因此传统热力学又称为平衡态热力学. 其未能反映热力学第二定律关于不可逆过程方向的论断.

第一章对热力学的基本规律进行回顾. 热力学第一定律、第二定律构成热力学基本理论框架. 基于热力学的基本概念, 我们引入热力学中几个重要的态函数: 温度、内能、熵. 最后我们给出平衡态下热力学系统的基本热力学微分方程. 其概括了热力学第一定律与热力学第二定律对可逆过程的结果. 热力学第三定律是对热力学基本规律的补充, 其发现与研究依赖于低温技术的发展.

第二章侧重讨论单元单相系的基本热力学关系. 这是最简单的热力学系统. 基于上一章建立的热力学基本理论框架, 我们讨论单元单相系的热力学性质. 这涉及系统的热力学函数以及它们之间的关系, 还包括在相关实验中测定它们的办法. 由于热力学的普遍性, 这些理论可处理的对象非常广泛. 在这一章我们将逐步熟悉热力学分析和处理问题的方法, 为后续章节的学习奠定基础.

第三章讨论单元系的相变热力学, 包括对热力学平衡条件和稳定条件的讨论. 前面建立了热力学的基本理论框架并讨论了单元单相系的热力学平衡性质. 本章中我们将从热力学第二定律判断不可逆过程方向的结论开始, 推导出平衡判据, 进而根据平衡判据, 介绍热力学系统达成复相平衡的条件, 包括平衡条件和稳定条件. 以上这些均是基本定律的推论与发展. 随后我们将介绍相变理论, 讨论相变的分类, 最后简单介绍朗道连续相变理论、临界现象、临界指数与平均场近似理论.

第四章处理一般的多元复相系的热力学, 而且不同的化学组元之间还可能发生化学反应. 本章许多内容是单元均匀系和单元复相系理论的推广与发展. 通过引入描写系统化学成分的化学变量, 我们从单元复相系出发, 讨论开放系统的热力学方程. 最后将讨论多元系的相平衡和化学平衡条件.

1.1.3 热力学的优越性 唯象理论

热力学是热运动的宏观理论. 通过对热现象的观测、实验和分析, 总结出热现象的基本规律, 即热力学第一定律、第二定律和第三定律, 这几个基本规律是无数经验的总结, 适用于一切宏观物质系统. 也就是说, 它们具有高度的可靠性和普遍性.

热力学以这几个基本规律为基础, 应用数学方法, 通过逻辑演绎可以得出物质各种宏观性质之间的关系观过程进行的方向和限度等结论. 只要其中不加上其他假设, 这些结论就具有同样的可靠性和普遍性. 普遍性是热力学的优点, 我们可以应用热力学理论研究一切宏观物质系统.

1.1.4 热力学的局限性 热力学极限

由热力学理论得到的结论与物质的具体结构无关. 因此, 根据热力学理论不可能导出具体物质的特性. 在实际应用上必须结合实验观测的数据, 才能得到具体的结果.

此外, 热力学不考虑物质的微观结构. 把物质看作连续体, 用连续函数表达物质的性质. 因此不能解释涨落现象, 这是热力学的局限性.

热力学极限下, 一个典型热力学系统中的大量分子意味着可用平均值来处理. 在热力学极限下, 我们完全可以忽略热力学系统的涨落. 热力学抹平了系统的涨落, 因此可以使用若干宏观参量来描述系统.

1.2 热力学系统 平衡态 非平衡态

热力学研究的对象是由大量微观粒子组成的宏观物质系统. 热力学系统指的是热力学所研究的对象. 一旦选定某个对象作为系统, 即划分了系统与外界.

根据系统与外界相互作用的情况, 可以作以下区分: 与外界既没有物质交换, 也没有能量交换的系统称为孤立系统; 与外界没有物质交换, 但有能量交换的系统称为封闭系统; 与外界既有物质交换, 又有能量交换的系统称为开放系统.

孤立系统的概念实际上是理想的. 实际情况中, 当系统与外界作用十分微弱, 交换的粒子数远小于系统本身的粒子数, 相互作用的能量远小于系统本身的能量, 在讨论中可以忽略不计时, 我们就把系统视作孤立系统. 这一概念在热力学和统计物理中是十分重要的.

如果物体各部分性质完全相同, 称为均匀系, 也称为单相系. 如果物体各部分性质不同, 称为非均匀系, 也称为复相系. 描述复相系平衡态的状态参量是各相状态参量的总和. 相与相之间必须满足平衡条件, 总的独立状态参量数目少于简单相加的数目, 也就是多元复相系服从相律.

传统热力学以研究平衡态相关性质为主. 因此, 平衡态的概念具有基本的意义. 平衡态的定义为:

定义 1.1 (平衡态). 在没有外界影响的条件下, 物体各部分的性质长时间内不发生改变的状态.

不变的外界条件由热库和粒子库提供. 前者可以用很大的恒温槽实现, 它足够的大以至于与物体发生有限数量的热量交换对热库的影响可以忽略不计.

传统热力学以研究平衡态为主. 然而许多现象涉及非平衡态. 这时热力学系统的性质随时间与空间变化, 这属于动力学问题. 在历史上, 发展了线性非平衡态热力学理论与非线性非平衡态热力学.

对于平衡态, 只需要若干宏观变量就可以完全描写. 这些宏观变量称为状态参量. 温度是热力学特有的状态参量, 同时也是一个由热力学第零定律定义的态函数.

1.3 热力学过程 准静态过程 功 约束

热力学过程是热力学系统的状态随时间的改变. 理论中我们偏爱准静态过程, 其在平衡态热力学的论述中起着非常重要的作用.

进行过程中每一步系统都处于平衡态的过程称为准静态过程. 准静态过程在两种意义下被使用: 一是作为实际过程的近似, 这只在某些情况下被允许; 另一是出于理论的方便作为研究平衡态性质的手段.

由于准静态过程中系统始终处于平衡态, 因此一个准静态过程可以用热力学系统状态空间中的一条曲线来描写. 热力学中需要注意选取恰当的状态参量, 不同的状态空间中曲线对应参量的物理意义不同, 处理问题的方便程度也就不同. 这在理想气体的热力学过程以及范德瓦耳斯气体的气液相变讨论中尤为明显.

实际过程不可能是严格意义下的准静态方程. 约束变化导致系统状态变化, 系统状态变化一定会破坏原有的平衡. 如果外界条件变化得足够缓慢, 这个过程就趋于准静态过程. 准静态过程近似的好坏由弛豫时间和外参量变化快慢的相对大小决定. 系统趋于与外界条件对应的平衡态的时间为弛豫时间.

准静态过程的重要性在于, 在一个无穷小的准静态过程中, 外界对系统所做的功可以用系统本身的状态参量来表达. 这两状态参量互为共轭. 注意到这一点可以使我们更好地记忆热力学的公式.

1.4 热力学第零定律 温度 状态方程 过程方程

热力学系统处于平衡状态需要满足平衡条件. 热平衡条件确定了温度的存在. 这一事实在公理化热力学框架中被神圣化, 称为热平衡定律/热力学第零定律:

定理 1.2 (热力学第零定律). 若系统 A 与系统 B 处于热平衡, 系统 B 与系统 C 处于热平衡, 那么系统 A 必然与系统 C 处于热平衡.

热平衡满足传递性, 这实际上定义了处于热平衡系统的某种等价关系. 事实上, 可以严格证明, 相互处于热平衡的系统具有一个共同的物理量, 称为温度. 每个系统的温度是该系统与其他状态参量的函数, 也就是说温度 θ 与系统其他状态参量满足一个函数关系, 称为物态方程.

热力学第零定律实际上是从宏观上说明了温度这一态函数以及物态方程的存在. 态函数是热力学系统的状态参量的函数, 其只依赖于系统所处的状态而不依赖于系统到达该状态的过程. 其确立了温度以及物态方程的存在性, 为后续热力学理论框架的建立奠定了基础.

态函数与状态参量之间的关系是相对的. 我们选定了描写特定热力学系统平衡态的最大状态参量以后, 其余状态参量即可视为该热力学系统状态参量的函数.

在热力学范畴内物态方程只能靠实验获得. 在统计物理的范畴内, 物态方程可以通过若干假设和具体设定的微观模型, 利用统计物理的方法得到.

热力学过程是热力学系统的状态随时间的改变. 为了得到热现象过程中能量转化的数量关系, 我们需要知道过程方程. 过程方程是准静态过程中独立状态参量之间满足的函数关系, 在状态空间中对应该一条曲线, 过程方程规定了系统演化的路径. 必须强调只有准静态过程才谈得上过程方程.

1.5 热力学第一定律 内能 热量 热容

热力学第一定律是能量守恒定律在热现象中的具体体现. 热力学第一定律的不可能表述形式为第一类永动机是不可能建造成的. 事实上, 热力学定律都有类似的不可能表述.

热力学第一定律实际上确定了热力学系统的一个态函数内能的存在. 内能 U 是温度 θ 以及其他状态参数的函数. 热量是由内能变化及功的差决定的. 在系统经历的任何一个无限小过程中, 我们有热力学第一定律的微分表达式. 这是热力学第一定律的数学表述, 描述了热力学过程中能量转化的数量关系.

热容量的定义是热力学系统在某一特定过程中升高单位温度时所吸收的热量. 热容量的数值与过程有关, 指定具体过程后, 其是态函数, 不再是过程量而只与初末态有关. 热力学理论不能从理论上直接给出热容, 需要从实验测定, 也可以由统计物理理论加以计算.

状态参量以及与物态方程有关的量是实验可以直接测量的量. 各种热容也是一类可直接测量的物理量. 热力学研究物质平衡性质的任务就是建立一些普遍的关系, 把未知的热力学量或者不能直接测量的量用可测量的量表达出来. 我们常常把热容以及与物态方程相联系的量统称为响应函数, 因为它们表征了系统对外界条件变化而引起的某种响应. 因此可测量量包括了状态参量和响应函数.

1.6 热力学第二定律 熵 熵增原理

不违反热力学第一定律的过程不能全部实现. 这说明还存在不同于热力学第一定律的其他规律制约着热力学系统的演化. 这个规律排除了某些不违背热力学第一定律的过程出现的可能性. 热力学第二定律实际上确定了系统的一个新的态函数熵.

热力学第二定律是关于自发过程方向性的定律. 为了明确过程的方向性, 热力学中引进可逆过程的概念. 在自发过程中, 从非平衡态过渡到平衡态和破坏平衡态并回到非平衡态是不等当的. 前者是自发的, 后者必然伴随有外界的变化.

1.6.1 可逆过程 可逆性

无摩擦阻力的准静态过程有一个极重要的性质. 即当过程反向进行时, 系统与外界在过程的每一步的状态都是原来正向进行时状态的重演. 一个过程, 每一步都可在相反的方向进行而不在外界引起其他变化的, 称为可逆过程. 因此没有摩擦阻力的准静态过程是可逆过程.

自然界内任何宏观自发过程都具有方向性. 自发过程是在不受外力来干预的条件下体系自发进行的过程. 对于孤立系, 热力学过程自发方向总是从非平衡态到平衡态, 不能自发地从平衡态过渡到非平衡态. 在热力学中, 热力学过程的方向总是指热力学过程自发进行的方向.

过程自发进行的方向性问题在历史上与热机效率问题紧密联系. 按照热力学第一定律, 可能存在只有一个热源的机器, 使得热机效率等于 1. 这里, 除了从单一热源吸收热量全部用来对外做功外, 不引起其它变化, 体系和外界都会到原来状态. 这种过程是否可以实现和热功转化的方向性问题联系在一起.

过程不可逆, 正确的理解应当是, 当过程逆向进行时, 逆过程在外界留下的痕迹不能将原来正过程的痕迹消去. 可逆过程定义的关键在于不引起外界的任何其它变化. 可逆过程说的是, 如果它逆向进行的话, 正过程与逆过程的一切痕迹消去.

要使得过程可逆, 必须使正过程和逆过程中相应的态具有相同的参量. 也就是说, 必须使过程在反向进行时, 每一步都是正过程相应的一步的重复. 这个过程在时间反演下具有不变性. 在热力学中, 只有在准静态无摩擦的条件下才有可能. 因为对于准静态过程, 过程中的每一步, 体系都处在平衡态, 而与方向性无关, 只要达到了平衡态, 参量都具有确定的数值. 无摩擦确保了正逆过程的总效果抵消.

不可逆过程是相互联系的, 可以从一个过程的不可逆性推断另一个过程的不可逆性. 总可以把不同过程联系起来. 一个不可逆过程, 不仅直接逆向进行时不能消除外界的所有影响, 而且无论用任何曲折复杂的方法, 也都不可能使体系和外界都完全恢复原状, 不引起其它变化, 消除所有影响.

既然一个不可逆过程无论用任何方法都不能使体系和外界都恢复原状而不引起任何变化, 因此一个过程的不可逆性与其说决定于过程本身, 不如说决定于初末态. 在自发条件下, 不可逆过程的初末态是不等当的. 这种不等当性决定了弛豫过程是不可逆过程.

因此必然存在一个仅与初末态有关而与过程无关的态函数, 可以用它来判别自发过程进行的方向. 这个态函数就是熵, 热力学第二定律就是把这种自发过程的方向性抽象出来; 就是要找出这个态函数熵来, 用它明确自发过程的不可逆性.

自然界中一切实际发生的热现象过程都是不可逆的. 但是研究可逆过程具有重要的意义. 首先, 可逆过程可以作为某些实际过程的近似. 其次, 可逆过程是研究平衡态性质的手段. 在这个意义下, 它是完全严格的, 没有任何近似的意义. 这在平衡态热力学中占有极为重要的地位.

1.6.2 热力学第二定律的不可能表述及其等价性

热力学第二定律是关于自发过程方向性的规律, 明确指出了某种过程的不可逆性. 自然界中不可逆过程是多种多样的, 因而热力学第二定律有多种不同的表述形式. 通常都是采用不可能表述.

命题 1.3 (克劳修斯表述). 不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化.

命题 1.4 (开尔文表述). 不可能从单一热源吸热并把它全部变为有用功而不产生其他影响, 即第二类永动机是不可能的.

这里, 所有这些表述中, 不引起其它变化、不产生其它影响等条件是极为重要的. 这些条件, 本质上就是说的不可逆性. 事实上, 克劳修斯表述实质上是说热传导过程的不可逆性. 开尔文表述实质上指的是热功转换的不可逆性. 由于自然界中的不可逆过程是互相联系的, 因此可以证明, 热力学第二定律的上述两种表述在逻辑上是完全等价的.

证明. □

因此, 通过上述论证, 我们证明了热力学第二定律的克劳修斯表述和开尔文表述在逻辑上是完全等价的. 任何一个都可以作为热力学第二定律的表述. 热力学第二定律实际上还有其他表述方式.

利用热力学第二定律, 可以证明在状态空间中有下列推论:

1. $p - V$ 图上等温线和绝热线交点不多于一个. 两绝热线不相交.
2. $p - V$ 图上任一给定平衡态附近, 总有存在某态, 不能从给定平衡态出发通过可逆绝热过程达到.
3. 卡诺循环是能对外做功的最简单的循环.

1.6.3 卡诺热机 卡诺定理 热力学温标 克劳修斯不等式

热力学第一定律告诉我们热机效率不大于 1. 热力学第二定律告诉我们热机效率不等于 1. 下面我们解决制造何种热机才能获得最大的效率, 并导出热力学第二定律的一个重要推论: 卡诺定理.

定义热机的工作物质在其中完成可逆循环的热机为可逆热机. 利用热力学第一定律和热力学第二定律, 可以证明, 所有工作在同温热源和冷源之间热机, 以可逆热机效率最大, 这个定律称为卡诺定理.

证明. 要证明这个定理, 我们可以采用类似于前面的反证法. □

由卡诺定理可以得到下述推论

1. 工作在同温热源和同温冷源之间的一切可逆热机效率相等, 与工作物质无关.
2. 工作在同温热源和同温冷源之间一切可逆热机的效率均为 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.
3. 工作在两热源之间的一切不可逆机的效率恒小于可逆机的效率.

这里需要强调, 卡诺定理并不意味着, 凡不可逆热机的效率一定小于可逆热机的效率. 事实上, 上述结论都是在工作在两热源之间的条件下给出的. 也不意味着, 只有可逆热机才可以逆行变为制冷剂. 事实上, 不可逆热机可以逆行变成制冷机.

利用卡诺定理, 可以得到一种与测温物质无关的温标, 即热力学温标. 如果用理想气体为测温物质, 可以建立一种与测温性质无关的理想气体温标. 但这种温标仍然是经验温标, 因此仍然与测温物质为理想气体有关. 但卡诺定理与工作物质无关, 因而有可能利用卡诺定理提供一种与工作物质, 即测温物质无关的温标.

证明. 假定一个可逆热机工作于两个热源之间, 它们的温度在某一指定温标内分别为 θ_1 和 θ_2 , 按照卡诺定理, 从高温热源吸收的热量及向低温热源放出的热量是两温度的函数. 考虑另一可逆热机, 按照卡诺定理同理可以得到类似的表达式.

$$\begin{cases} \frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) \\ \frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1) \end{cases} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2)$$

现在将两个热机联合工作, 其净效果等效于一个单一热机, 其工作于高温热源和低温热源之间, 根据卡诺定理, 同理可以得到类似的表达式. 综合以上表达式, 由 θ_3 的任意性可知, 上式只有在函数 G 取下列形式时方能成立. 于是卡诺定理指出了可逆热机的效率中

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$$

现在我们可以定义新的温标 T , 称为热力学温标, 它与函数 $f(\theta)$ 成比例. 于是可逆热机的卡诺定理可以用热力学温标改写为如下形式. 其中 T_1 为高温热源的热力学温度, T_2 为低温热源的热力学温度.

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} = 1 - \frac{k f(\theta_2)}{k f(\theta_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

□

对于以理想气体为工作物质的卡诺循环过程, 热机效率只与两热源温度有关, 而与工作物质无关, 因此上式也与工作物质无关. 它不仅适用于理想气体, 也适用于任何其他工作物质.

上面的定义并没有把热力学温标完全确定, 我们只要求 T 与 $f(\theta)$ 成比例, 比例系数还没有确定. 我们选定水的三相点温度为参考点, 并采用摄氏分度法, 那么热力学温标就完全确定了, 原则上就得到了一种与测温物质无关的温标, 这就是热力学温标.

注意到在推导过程中, 温度 T 本来用的就是理想气体温标. 将卡诺定理的结论与理想气体卡诺循环的结论进行比较, 我们发现绝对温标和理想气体温标实际上完全一致, 只不过热力学第二定律将理想气体温标提高到了理论水平上, 使之不依赖于测温物质理想气体.

利用可逆卡诺循环不可能达到绝对零度. 否则违背热力学第二定律. 我们将证明, 不但利用可逆卡诺循环不能达到绝对零度, 而且利用任何有限的手段都不可能达到绝对零度.

1.6.4 热力学第二定律的数学表述

热力学第二定律是描述自发过程发展方向的规律, 而自发过程发展的方向实际上取决于过程的初态和末态. 因而必然可以找到一个态函数来表示自发过程的方向. 下面从卡诺定理出发, 引出这个态函数.

关于卡诺定理的讨论中, 我们得到了重要的关系 $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$, 从高温热源吸收热量并向低温热源放出热量的可逆过程满足

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{(-Q_2)}{T_2} = 0$$

我们约定系统从某个热源 T 吸收的热量记为 Q 且不考虑其正负号, 这样约定的好处时我们可以讨论系统与多个热源接触的情形. 于是我们可以将卡诺定理的结果推广到系统经历的任意一个循环过程.

定理 1.5 (克劳修斯不等式). 热力学系统经历任一循环过程, 与一系列热源 T 接触并获得热量, 那么

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

其中等号当且仅当可逆循环过程成立.

克劳修斯不等式的一个简洁的证明思路是意识到任意一个可逆循环过程都可以用无数微小的可逆卡诺循环来逼近. 在状态空间 $p-V$ 中, 所有不同的等温线不会相交, 所有不同的绝热线也不会相交, 但等温线与绝热线之间会相交. 卡诺循环就是由两条等温线和两条绝热线围合而成.

因此, 在 $p-V$ 中所有不同的绝热线与所有不同的等温线将 $p-V$ 中的二维平面无限稠密地织构起来, 使得该平面上任意一个可逆过程即闭合曲线, 都可以用一系列微小的可逆卡诺循环来进行替代. 对于其中的每一个微小的可逆卡诺循环来说, 克劳修斯不等式的等号是成立的.

如果考虑的循环过程本身是一个不可逆过程, 那么我们只能够用许多不可逆的卡诺热机来近似逼近这个过程. 根据卡诺定理, 这个不可逆热机的效率必定小于相应的可逆热机, 这最终导致整个循环过程的不等号成立. 因此克劳修斯不等式得证.

证明. 假定任何一个热均匀的热力学系统, 在循环过程中和 n 个热源热接触并交换热量, 可以证明

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

上面, Q_i 是从第 i 个热源吸收的热量, T_i 是第 i 个热源的温度.

一般情况下, 任何一个非等温、非绝热的任意循环过程都可视为与无穷多热源相接触并交换热量的过程. 上式中的求和应取极限为积分, 即有克劳修斯不等式.

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

下面是更为严谨的导出过程. 假设系统与 n 个热源接触, 并且分别从这 n 个热源吸收热量. 现在构造另一个热源 T_0 , 并取 n 个可逆卡诺热机工作于这些可逆卡诺热机之间. 于是, 系统和这些可逆卡诺热机经过一个联合循环以后, 净效果是我们从单一热源吸收热量. 其中我们使用了可逆卡诺热机的卡诺定理和热力学第二定律的开尔文表述, 并默认温度恒正.

$$\begin{cases} Q_0 = \sum Q_{0i} = \sum \frac{T_0}{T_i} Q_i \\ Q_0 \leq 0 \quad T_0 > 0 \end{cases} \Rightarrow \sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

上式取等号当且仅当为可逆过程. 当一个循环过程可逆的时候, 克劳修斯不等式告诉我们该过程中

热温比的环路积分为零. 这表明, 积分与路径无关, 可以定义一个态函数, 称作熵.

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \begin{cases} S - S_0 = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dU - dW}{T} \\ dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow TdS = dQ \left[\text{积分因子} \frac{1}{T} \right] \end{cases}$$

□

因为可逆过程是准静态过程, 因此在过程中的每一步, 体系都处在平衡态, 热源的温度和体系的温度有相同的数值, T 可以认为是体系的温度. 虽然这里熵是通过一个可逆过程来定义的, 但它是与过程无关的态函数. 熵是热力学系统的几个最基本的态函数之一.

如果两态之间进行的是不可逆过程, 为计算熵的变化, 设想一个可逆过程使体系由 B 态返回 A 态. 由于 A 态到 B 态过程不可逆, 因此这是一个不可逆循环过程. 对于不可逆循环过程, 由克劳修斯不等式

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_i}{T_i} + \int_B^A \frac{dQ_r}{T} < 0$$

指标 i 表示不可逆过程, r 表示可逆过程, 因此上式可写成

$$\int_A^B \frac{dQ_i}{T_i} < - \int_B^A \frac{dQ_r}{T} = -S_A + S_B$$

因此对不可逆过程有

$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ_i}{T_i}$$

结合可逆过程与不可逆过程的循环过程, 可以写成微分形式

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

下面在热力学的宏观意义下对熵作出讨论

1. 由熵是态函数, 可以证明状态空间中绝热线永不相交.
2. 由熵是态函数, 可以证明 $p - V$ 图熵绝热线和等温线交点不多于 1 个.
3. 由熵是态函数, 可以证明热力学第二定律的开尔文表述成立.
4. 由熵是态函数, 可以证明热力学第二定律的克劳修斯表述成立.
5. $dS = \frac{dQ}{T}$ 说明, dQ 虽然不是全微分, 但存在积分因子仅是温度的函数, 与其它参量无关, 使得其变成态函数熵的全微分 dS . 综合热力学第一定律和热力学第二定律, 对于可逆过程, 可以给出热力学基本微分方程. 对于不可逆过程, 热力学第二定律给出 $TdS > dU + dW$ 或 $TdS > dU + pdV$.
6. 熵是广延量. 体系的熵等于各体系的熵之和. 据此可以将熵的定义推广到非平衡态.
7. 热力学第二定律只定义了两态之间的熵差. 熵的零点将在热力学第三定律中讨论.

1.6.5 熵增加原理 最大功原理

基于前面关于熵的讨论, 我们可以得到熵增加原理.

定理 1.6 (熵增加原理). 当系统由一个平衡态经过绝热过程达到另一平衡态时, 系统的熵永不减少. 如果过程是可逆的, 它的熵不变; 如果过程是不可逆的, 它的熵增加.

证明. 在系统任意一个微小的过程中, 我们将初末态用另一可逆的准静态过程连结起来, 且在可逆的准静态过程中吸收的热量, 按照克劳修斯不等式, 有

$$\frac{dQ}{T} - \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \leq 0$$

按照熵的定义, 在可逆准静态过程中, $dQ_{\text{rev}} = TdS$, 于是

$$\text{在一个无穷小过程中} \begin{cases} dQ \leq TdS \\ dS \geq \frac{dQ}{T} \end{cases} \Rightarrow dS \geq 0 \text{ [绝热过程]}$$

由此得出, 体系经过一个绝热过程后, 无论绝热过程是可逆的还是不可逆的, 熵永不减小. □

对于孤立体系, 由于孤立体系绝热, 因此孤立体系满足熵增加原理. 如果原来处于平衡态, 则一直在平衡态, 熵不变. 如果原来处于非平衡态, 则总要朝着熵增加的方向发展, 因为这是一个不可逆过程且满足绝热条件. 自发过程的方向就是熵增加的方向. 因此用熵这个态函数的变化判别自发过程方向性.

熵增加原理的条件是绝热或者孤立体系. 对于一般的可逆过程或不可逆过程, 熵既可能增加, 也可能减少. 对于非绝热隔离体系, 可以把体系和外界合在一起, 用总体系来考虑. 总体系总是满足绝热条件的, 因此可以用熵增加原理判别总体系的方向, 然后再由总体系中过程的方向推求体系中过程进行的方向.

既然热力学第二定律是关于自发过程进行的方向性的定律, 而熵增加原理又具体给定了自发过程的方向. 因此熵增加原理实际上代表了热力学第二定律. 可以证明, 由熵增加原理可以导出开尔文表述.

需要指出的是, 实际上由许多理由相信熵增加原理的应用范围远远比我们这里讲的宽泛, 其在非平衡态统计中起到了非常重要的作用. 因此, 我们认为熵增原理是自然界中与热力学第二定律等价的一个基本原理. 在非平衡态统计物理和热力学中, 我们还会进一步讨论熵.

对于一个内部无绝热隔板隔开的热均匀体系, 在任一给定的平衡态附近, 总存在某态, 不能从给定的平衡态出发, 通过可逆绝热过程达到. 因为可逆绝热过程是等熵过程, 不可能利用可逆绝热过程达到与原来平衡态的熵不相等的态.

现在根据熵增加原理, 可以把这个结论再进一步. 按照熵增加原理, 通过绝热过程, 只能达到与原来平衡态等熵, 或熵更大的态; 不可能达到比原来平衡态更小的态. 除非某一平衡态的熵最小, 否则附近比存在熵更小的态. 在热力学第三定律中将证明, 体系的熵最小的状态对应的温度是绝对零度. 而绝对零度在实验上是不能达到的.

上述说法被总结为 Caratheodory 熵定理.

定理 1.7 (Caratheodory 熵定理). 在任一给定的平衡态附近总有这样的态存在, 这些态的熵比原来的平衡态的熵小, 不可能从给定的平衡态出发经过绝热过程达到.

1.7 封闭系统的热力学基本微分方程

由热力学第一定律的数学表述, 对于可逆过程, 我们有封闭系统的热力学基本微分方程

$$dU = TdS + \sum Ydy$$

要求在一个无穷小的准静态过程中, 初态和末态都是平衡态, 还可以把条件放宽, 只要求初末态是平衡态, 过程为非平衡态, 实际上是假想了一个准静态过程. 此时热力学基本微分方程中的状态参量是假想的准静态过程中的状态参量. 这是热力学中最核心、最重要的方程, 是平衡态热力学的基础.

热力学基本微分方程概括了热力学第一定律与第二定律对可逆过程的结果. 它是研究可逆过程与平衡态性质的基础. 但这只是粒子数不变的封闭系统, 对于粒子数可变的开放系统, 我们将其推广为开放系统的热力学基本微分方程, 以描述由于物质数量以及化学势改变引起内能的变化. 当粒子数不变时即还原为封闭系统的热力学基本微分方程.

下面基于热力学基本微分方程, 我们进一步对熵进行讨论.

首先, 虽然我们借助可逆过程 (克劳修斯不等式中的等号情形) 定义了态函数熵. 但熵是一个态函数, 银弹系统的初态和末态给定, 那么系统在两个状态之间的熵的差就完全确定了. 这个熵差不依赖于系统如何从初态变化到末态, 而仅仅依赖于初末态.

在初末态给定的情形下, dS 是固定的, 不管这个无穷小过程是可逆的还是不可逆的. 正确的理解应当是, 不可逆过程中热量的变化小于可逆过程热量的变化. 无论是可逆过程还是不可逆过程, dS 是相同的, 不依赖于过程的两, 真正依赖于过程的量是 dQ , 且不可逆过程中的 dQ 要小.

按照热力学第一定律, 无论是可逆过程还是不可逆过程, 都有 $dU = dQ + dW$, 由于 dU 也是完全微分, 也是不依赖于过程的量, 所以真正依赖于过程的量也可以等价地认为是 dW , 因此 $(dQ)_i < (dQ)_r$, 可以等价地表述为 $(dW)_i > (dW)_r$. 这被称为最大功原理, 是熵增原理约束的必然结果, 又称为有用功.

原则上只有无穷小且无耗散的准静态过程, 即可逆过程中的微功可以用系统的状态参量及其微分形式给出. 一个一般的不可逆过程中的微功原则上是无从计算的, 因此在过程中系统可能根本不处于平衡态, 这个微功也无法用系统的状态参量描述.

最后我们指出, 这里对于热力学第二定律和熵的引入采用了符合历史发展的做法, 即借助于卡诺循环和卡诺定理, 但这种方法在逻辑上并不是最为优美的. 事实上也存在其他更为公理化的方法来引入熵. 例如, 通过热力学第二定律的普朗克表述或 Caratheodory 表述也可以证明熵这个态函数的存在.

1.8 热力学第三定律 能斯特定理 绝对熵

热力学第三定律是独立于热力学第一定律和热力学第二定律的另一基本规律。其建立不影响以第一、第二定律为核心的热力学的理论体系。热力学第三定律是量子效应的宏观表现，必须用量子统计理论才能解释。热力学第三定律有三种彼此等价的表述形式，其中能斯特定理最便于应用。

$$\text{热力学第三定律的表述} \left\{ \begin{array}{l} \text{能斯特定理 [凝聚系]} \quad \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \\ \text{绝对零度不能达到} \\ \text{绝对熵} \quad \lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0 \end{array} \right.$$

热力学第三定律的标准表述为：不可能用有限的手段使物体冷却到绝对零度。热力学第三定律的能斯特表述为：系统的熵在任何等温过程中的改变随绝对温度趋于零而趋于零。

1.8.1 绝对熵

现在考虑以等温过程，从初态到终态，根据能斯特定理

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 &\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} (S(T, y_A) - S(T, y_B))_T = 0 \\ &\Rightarrow S(0, y_A) = S(0, y_B) \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_T = 0 \end{aligned}$$

由于能斯特定理对任何等温过程都成立，因此对外参量的数值没有任何限制。因此 $T \rightarrow 0$ 时系统的熵 S 与系统其他参量的数值无关。零度时的熵常数是一个与状态参量无关的绝对常数。

另一方面，根据热力学第二定律，熵常数是可以任意选择的。现在根据热力学第三定律，熵常数既然是一个绝对常数，当我们选定某个数值以后，数值将维持不变。普朗克进一步选为零。因此固体熵

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT \quad S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

上式把熵的数值完全确定了，不含有任意可加常数，因此称为绝对熵。此时显然有

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

即系统的熵随绝对温度趋于零，这是热力学第三定律的另一种表述形式。这里是从能斯特定理出发证明熵常数是绝对常数并选为零得到的。关键用到了热容对热力学温度趋于零的实验结果，可以在量子统计理论中得到证明。反过来，从绝对熵的表达式出发也可以得到能斯特定理。

绝对熵解决了熵的可加常数的不确定性。虽然在绝大多数情况下，熵常数的选择与不确定性不影响测量的性质。但是，化学反应中不可避免地涉及到了绝对熵的问题。此时热力学第三定律是必要的。

能斯特定理是能斯特对大量低温化学反应结果的总结。在此基础上，能斯特提出了绝对零度不可达原理。这样，热力学第三定律就采用了与第一定律和第二定律类似的不可能表述形式。从绝对零度不能达到原理出发，可以导出能斯特定理，在推导中也需要用到热容随绝对温度趋于零的实验结果。

不可达到原理所说的绝对零度不可达到是指通过有限步骤不可能使得物体的温度达到绝对零度，并没有否定可以通过无限步骤趋近于绝对零度。

1.8.2 能斯特定理的推论 热力学系统的低温极限性质

利用麦克斯韦关系

$$\begin{cases} \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_T = 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial Y} \right)_T = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_Y = 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_y = 0 \end{cases}$$

其物理图像是, 控制某一外参量不变, 其共轭参量随温度的变化率趋于零. 对于 pVT 系统

$$(p, V) \Rightarrow \begin{cases} \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \beta \rightarrow 0 \\ \alpha \rightarrow 0 \end{cases}$$

由定压热容与定容热容之差的公式

$$\begin{cases} C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \end{cases} \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} (C_p - C_V) = 0$$

我们可以进一步得到理论预言

$$\begin{cases} C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_V \\ T \rightarrow 0 \Rightarrow \ln T \rightarrow -\infty \end{cases} \Rightarrow C_p = C_V = 0$$

这实际上是一个很重要的实验事实. 在热力学范畴, 这一点仍然只能作为一个实验事实给出. 利用量子统计物理, 我们将可以证明这一点: 凝聚系的热容量在温度趋于绝对零度时趋于零. 量子统计物理对于固体的热容量的低温行为进行预言, 并且这些理论预言都与实验结果很好地符合.

1.8.3 绝热去磁降温不能达到绝对零度 能斯特定理的证明

事实上, 可以从绝对零度不可达到原理出发, 证明能斯特定理. 首先, 在温度很低时, 最有效的降温过程是绝热过程. 如果绝热过程不能达到绝对零度, 则任何过程都不可能达到绝对零度.

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_H \\ C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \\ \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = 0$$

即 $T \rightarrow 0$, T 不再随 H 降低而减小. 作出 $S - T$ 图. 图中两条曲线对应于不同的两组外参量 y . 当温度趋于绝对零度时, 能斯特定理预言, 两条曲线将相交于一点, 即在任何等温过程中熵的改变趋于零. 否则通过反证法可以证明, 可以通过有限步骤使物体冷却到绝对零度, 这与热力学第三定律矛盾.

2 均匀系的平衡性质

在上一节, 我们引入了三个基本的热力学函数, 分别是温度、内能、熵, 它们分别是热力学第一定律、热力学第二定律、热力学第三定律的结果. 其他热力学函数均可由这三个基本的热力学函数导出. 而热力学基本微分方程给出了相邻两个平衡态的参量关系.

2.1 麦克斯韦关系 勒让德变换 热力学势

麦克斯韦关系是热力学基本微分方程的结果. 热力学基本微分方程是热力学第一定律和热力学第二定律相结合的表达式, 集中概括了第一定律和第二定律对可逆过程的全部结果, 是研究平衡性质的基础. 对于可逆过程, 热量与功都可以用系统本身的状态参量与态函数表达.

麦克斯韦关系给出 S, P, T, V 四个变量偏导数之间的关系. 将实验上不可观测的物理量转化为实验熵可观测的物理量. 对于热力学基本微分方程, 由于内能 U 是态函数, 满足完整微分条件, 二阶微商与微商的先后次序无关

$$dU(S, V) = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

这是诸多麦克斯韦关系之一, 其他的麦克斯韦关系可以通过对基本微分方程作勒让德变换而求出, 勒让德变换指的是

$$\begin{cases} df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = u dx + v dy \\ u dx = d(ux) - x du \end{cases} \Rightarrow d(f - ux) = -x du + v dy$$

即将变量变换为其共轭变量, 如果我们对所有变量作勒让德变换

$$\begin{cases} d(f - ux) = -x du + v dy \\ v dy = d(vy) - y dv \end{cases} \Rightarrow d(f - ux - vy) = -x du - y dv$$

热力学函数包含了系统的全部信息, 其他物理量通常是该函数的某个偏微分. 使用共轭变量为自变量时, 我们希望在改变函数形式时使得函数里包含的信息保持不变. 对于同一组共轭变量, 做两次勒让德变换变回原函数. 勒让德变换的本质实在变换表象. 内能函数通过勒让德变换得到的其他热力学函数又称为热力学势, 它们与内能函数是等价的. 通过勒让德变换得到的自变量便是自然变量.

$$\begin{aligned} \text{焓} \begin{cases} H = U + pV \\ dU = TdS - d(pV) + Vdp \\ dH = d(U + pV) = TdS + Vdp \end{cases} & \quad \text{自由能} \begin{cases} F = U - TS \\ dU = d(TS) - SdT - pdV \\ dF = d(U - TS) = -SdT - pdV \end{cases} \\ \text{自由焓} \begin{cases} G = U - TS + pV = H - TS \\ dH = TdS + Vdp = d(TS) - SdT + Vdp \\ dG = d(H - TS) = -SdT + Vdp \end{cases} \end{aligned}$$

其相应的完整微分条件分别给出麦克斯韦关系

$$\begin{cases} dH = d(U + pV) = TdS + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ dF = d(U - TS) = -SdT - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ dG = d(H - TS) = -SdT + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \end{cases}$$

以上我们对于简单系统, 从热力学基本微分方程最基本的形式出发, 通过勒让德变换, 导出了诸麦克斯韦关系. 还需要注意一下几点

1. 麦克斯韦关系是以自然变量为独立变量的热力学基本微分方程的基本结果.
2. 四个麦克斯韦关系彼此之间不是独立的, 彼此之间是等价的, 归根结底来源于最基本的形式. 实际上可以统一表示为雅可比行列式的形式. 不同的麦克斯韦关系就是选取的不同表象.

可以证明热力学系统的定压热容量与定压热容量之差之间的关系

$$\left\{ \begin{aligned} C_p - C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

这表明热容之差可以由物态方程求出. 上式可以用响应函数进一步改写为

$$\left\{ \begin{aligned} C_p - C_V &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p &= -1 \\ \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \beta &= \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}$$

还可以得到定容热容量与定压热容量之间的关系, 这里利用了雅可比行列式的性质

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{C_p} &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial(S, V) / \partial(T, V)}{\partial(S, V) / \partial(T, p)} = \frac{\partial(S, V) / \partial(S, p)}{\partial(T, V) / \partial(T, p)} \\ &= \frac{\kappa_S}{\kappa_T} \end{aligned}$$

以上两个公式非常重要. 将会在平衡的稳定条件中得到应用.

将上述结果用到理想气体上, 假设我们已经知道理想气体物态方程, 则

$$C_p - C_V = \nu R$$

也就是理想气体的迈耶公式. 从这里可以看出来迈耶公式只是热力学普遍关系的直接结果.

下面我们进一步考虑能态方程, 能态方程描述了温度一定时, 内能随体积的变化与物态方程的关系; 焓随压强的变化与物态方程的关系. 这里我们给出内能的等温能态方程, 焓的等温能态方程的导出是类似的, 因此我们在后面直接给出结果.

实际上就是作表象变换 $U(S, V) \rightarrow U(T, V)$.

$$\begin{aligned} & \begin{cases} dU = TdS - pdV \\ dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \end{cases} \\ \Rightarrow dU &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \right] - pdV \\ \Rightarrow dU &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \right] dV \end{aligned}$$

可以分别得到

$$\begin{cases} T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \Rightarrow C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ \begin{cases} T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \end{cases}$$

内能的等温能态方程即

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

同理可以得到焓的等温能态方程

$$\begin{cases} dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \right] dp \\ C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{cases}$$

等温能态方程可以用于证明焦耳定律: 理想气体的内能只是温度的函数. 若已知理想气体物态方程

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T \frac{\nu R}{V} - p = 0$$

假设理想气体温标与热力学温标等同, 定义理想气体只需要理想气体物态方程. 这是一个实验假设, 若承认该假设, 则焦耳定律只是热力学普遍关系的直接结果.

2.2 基本热力学函数 特性函数 马休定理

在所有的热力学函数中, 最基本的热力学函数有三个, 即物态方程、内能和熵. 它们分别是热平衡定律、热力学第一定律和热力学第二定律引入的, 只要知道这三个基本热力学函数, 均匀系的全部平衡性质就完全确定了, 因为一切其他热力学函数都可以由这三个基本热力学函数导出.

从一些基本的热力学性质出发, 可以确定一个热力学系统的重要热力学函数. 由于等温能态方程以可观测量为独立变量, 可以通过积分得到热力学函数. 由于观测性质联系的是热力学势的改变量, 以后因此任意可加的函数不影响观测性质.

事实上, 可以证明, 只要实验上测定了物态方程和系统在某一各固定压强下的定压热容作为温度的函数, 就可以完全确定该热力学系统的所有热力学函数和热力学性质. 类似地, 只要知道物态方程和系统在某一固定体积下的定容热容, 就可以求出内能和熵, 进而确定该热力学系统的所有热力学函数和性质.

在热力学范畴内, 系统的物态方程和热容量需要通过相应的实验测量才能获得, 而在统计物理范畴内可以通过统计物理方法计算得到. 这体现了统计物理的优越性.

可以证明, 在独立变量的适当选择下, 只要知道某一个热力学函数, 就可以把一个均匀系的热力学平衡性质完全确定, 这样的函数以及与之对应的适当选取的独立变量称为特性函数. 特性函数与独立变量的选取有关, 而热力学基本微分方程给出了这样的对应关系.

下面证明自由能 $F(T, V)$ 是特性函数.

$$dF = d(U - TS) = -SdT - pdV \Rightarrow \begin{cases} -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S \\ -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = p \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ H = U + pV = -T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\ G = F + pV = F - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{cases}$$

作为特性函数的独立变量, 正是相应的基本微分方程中的自然变量. 以热力学基本微分方程的自然变量为独立变量时, 相应的函数就是特性函数. 在热力学中, 特性函数自由焓和自由能最为有用, 因为它们相应的独立变量给你都是可测量量.

特性函数的概念具有重要意义. 尽管热力学理论本身不能确定特性函数, 需要依靠实验测量的物态方程和热容的知识来确定, 但应用平衡态统计理论可以直接计算特性函数, 热力学与统计物理相结合就能充分发挥特性函数的作用. 由此可以看出特性函数的重要性.

2.3 化学变量 广延量的数学表述 偏摩尔量

对于多相系, 由于热力学系统有多种组元, 我们需要引入各个组元的摩尔数, 称为化学变量. 如果组元之间没有化学反应, 而且每一组元可以独立地与外界交换分子, 则化学变量是独立变量. 但是, 如果各组元之间存在着化学反应, 在达到平衡时各组元的摩尔数之间必须满足化学平衡条件. 平衡时独立变量的数目将少于组元数. 我们依旧将组元视作独立地, 而将平衡条件视作附加条件.

这里我们考虑的是多元均匀系的热力学性质. 为了简化讨论, 我们暂时假定每个组元之间不会发生化学反应. 一个多元单相系的三个基本热力学函数可以选取为体积、内能和熵, 它们可以表达为温度、压强和各个组元物质的函数. 这三个热力学函数都是广延量, 其对应的数学表述为

$$\begin{cases} V(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) \\ U(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda U(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) \\ S(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda S(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) \end{cases}$$

也就是说, 在强度变量不变的情况下, 每个组元的摩尔数同时增加相同倍数, 则相应的热力学函数也增加相应的倍数. 从数学上讲, 广延量的性质说明三个热力学基本函数是各个组元摩尔数的一次齐次函数. 应用齐次函数的欧拉定理, 我们定义三个热力学基本函数的偏摩尔物理量为

$$\begin{cases} V = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \\ U = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \\ S = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \\ u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \\ s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \end{cases}$$

它们分别称为第 i 个组元的偏摩尔体积、偏摩尔内能和偏摩尔熵. 于是体积、内能、熵、吉布斯自由能可以写成

$$V = \sum_{i=1}^k n_i v_i, \quad U = \sum_{i=1}^k n_i u_i, \quad S = \sum_{i=1}^k n_i s_i, \quad G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

其中第 i 个组元的偏摩尔吉布斯函数即为化学势, 这就是多元系中不同组元的化学势的基本定义. 对于单元均匀系而言, 1mol 物质的吉布斯函数称为化学势. 化学势在研究相变和化学反应中重要.

还可以得到化学势的若干等价表达式

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

需要注意, 一个多元系中第 i 个组元的化学势与化学纯的该物质的化学势之间一般并不相同. 只有在相互作用可以忽略时, 偏摩尔量与纯摩尔量才相等. 如混合理想气体.

2.4 资用能 极小值原理

根据热力学第二定律所推导出的熵增加原理, 为我们提供了判断不可逆过程方向的普遍准则. 它可以直接应用于判断绝热过程的方向, 即使系统所经历的过程不是绝热的, 总可以把与系统发生热量交换的那部分外界和原来系统一起当作一个更大的复合系统. 这个复合系统满足绝热条件, 因而可以用熵增加原理判断其中发生的不可逆过程的方向.

原则上, 判断不可逆过程方向的问题已经完全解决了. 然而许多需要判断不可逆过程方向的实际问题所涉及的是等温过程. 为了直接判断等温过程的方向, 引入新的态函数自由能与吉布斯函数.

对于有限过程, 热力学第二定律表述为

$$S - S_0 = \int \frac{dQ}{T}$$

下面考虑这样的等温过程: 热源维持恒定温度 T , 系统的初态与末态的温度与热源的温度相同. 对于可逆等温过程, 系统的温度自始至终与热源的温度相同. 对于不可逆过程, 上述要求比较宽松, 对过程中间系统的温度并未作出任何限制. 对于等温过程, 根据热力学第一定律和热力学第二定律

$$\begin{cases} T\Delta S \geq Q \\ Q = \Delta U - W \end{cases} \Rightarrow T\Delta S \geq \Delta U - W$$

或者写成如下形式

$$U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1) \leq W$$

由于系统初态与终态温度与热源温度相等, 上式可以进一步改写为

$$U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1) \leq W$$

引入新的态函数, 称为自由能, 其定义为 $F \equiv U - TS$.

因此可以用自由能表达为

$$\Delta F = F_2 - F_1 \leq W \quad W' \leq -\Delta F$$

上式表明, 可逆等温过程对外所作的功最大, 其等于系统自由能的减少. 上述结果是熵的最大功原理对等温过程的推论. 若 $W = 0$, 则有

$$\Delta F \leq 0$$

因此等温等容过程系统的自由能永不增加. 由此直接给出判断不可逆等温等容过程方向的准则: 等温等容过程向着自由能减小的方向进行. 若过程是可逆的, 自由能不变, 若过程是不可逆的, 自由能减少.

由此我们可以给出自由能的解释. 在等温过程中, 系统所能对外做的最大功等于系统自由能的减少. 内能中有一部分不能完全变成功输出, 而自由能的减少可以完全变成功输出.

关于吉布斯函数的讨论, 完全类似于自由能. 考虑等温等压过程, 满足热源维持在恒定温度, 系统初态与末态的温度与热源相同; 外界维持恒定压强, 系统初态与末态的压强与外压强相同. 对于可逆过程, 系统的温度和压强自始至终与外界相同, 但我们对系统在不可逆过程中的温度与压强未作任何限制, 甚

至允许系统内部没有单一的温度和压强.

由等温过程自由能的性质

$$\Delta F \leq W$$

对等压过程, 将膨胀功从总功中分离

$$W = W_1 - p\Delta V$$

于是有

$$F_2 - F_1 + p(V_2 - V_1) \leq W_1$$

利用等压过程条件, 上式可以改写为

$$(F_2 + p_2 V_2) - (F_1 + p_1 V_1) \leq W_1$$

引入新的态函数吉布斯函数, 定义为 $G \equiv U - TS + pV = F + pV$, 上式可以改写为

$$\Delta G \leq W_1 \quad W_1' \leq -\Delta G$$

3 复相平衡与化学平衡

3.1 平衡判据

热动平衡判据是判断热力学系统是否处于平衡态的普遍准则,它是热力学第二定律关于判断不可逆过程方向的普遍准则的推论.熵增原理告诉我们,孤立系统的熵永不减少.可以证明,熵为极大是孤立系统热动平衡的充要条件.对于微小变动,熵的虚变动可以围绕极值点作泰勒展开

$$\begin{cases} \Delta S = \delta S + \frac{1}{2!}\delta^2 S + \frac{1}{3!}\delta^3 S + \frac{1}{4!}\delta^4 S + \cdots \\ \delta S = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right) \Big|_{x=0} \delta x_i \\ \delta^2 S = \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \right) \Big|_{x=0} \delta x_i \delta x_j, \end{cases}$$

以上表述还不完备,必须加入约束条件.孤立系统的约束条件可以用内能、体积和总粒子数不变来表达,于是,熵判据可以表达如下

$$\begin{cases} \delta S = 0 \\ \delta^2 S < 0 \\ \delta U = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 \end{cases}$$

定理 3.1 (熵判据). 孤立系统在内能、体积和总粒子数不变的情形下,对于各种可能的虚变动,平衡态的熵最大.

如果熵作为态函数,在孤立系的约束条件下,对各种可能的变动有若干个极大,那么,其中最大的极大对应稳定平衡,其他较小的极大对应亚稳平衡.熵判据中熵的一阶变分为零决定的是平衡的必要条件.熵的二阶变分排除了不稳定平衡,但不能区分稳定平衡与亚稳平衡.

在数学上,上式就是多元函数的条件极值问题,在数学上可以用拉格朗日乘子法解决.

$$f(x_1, x_2, \cdots, x_n) + \sum_{\nu=1}^m \lambda_{\nu} \phi_{\nu}(x_1, x_2, \cdots, x_n)$$

其中引入 m 个附加条件 $\phi_{\nu}(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ 对应的拉格朗日乘子 λ_{ν} ,从而转化为求上述函数极值.

以上所说的“各种可能的变动”是指围绕孤立系的平衡态的一切变动.这是描述系统的某些状态参量与约束条件的假想变动.对于孤立系,在热力学意义下,离开平衡态的变动是不可能发生的.

原则上,熵判据已经可以解决有关平衡和稳定性的全部问题,因为即使系统不是孤立系,总可以把与系统发生关系的那部分外界划入包括系统在内的新的复合系统,使得这个复合系统满足孤立系的条件,从而可以应用熵判据,但是有时用其他判据更方便,它们是自由能判据、吉布斯函数判据和内能判据.

以上所得到的几种热动平衡判据,都是热力学第二定律关于不可逆过程进行方向的结论的推论.在具体应用时,几种热动平衡判据是等效的,用哪一个都可以.

不同的热动平衡判据中的附加条件,应该理解为用虚变动方法求热力学函数极值的附加条件,它们与系统所处的真实的宏观条件并无必然联系.这是因为,当系统已经达到平衡态时,系统与外界之间没有任何宏观的能量和物质交换;这时,采用哪种平衡判据都是可以的.

3.2 单元系的热力学基本微分方程 (开放系统)

我们首先推导均匀系开放系统的热力学基本微分方程. 此时热力学系统的物质的量可以发生变化. 对于 1mol 该物质, 其热力学基本微分方程为 $du = Tds - pdv$.

对于物质的量为 n 的该物质

$$\begin{aligned} dU &= d(nu) = udn + ndu = udn + n(Tds - pdv) \\ &= (u - Ts + pv)dn + Td(sn) - pd(nv) \\ &= TdS - pdV + \mu dn \end{aligned}$$

其中 $\mu = u - Ts + pv$ 为该物质的摩尔吉布斯自由能. 两相化学势的高低决定了热力学系统中的化学反应和相变进行的方向. 因此一个开放系统的单元均匀系的热力学基本微分方程为

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

3.3 多元系的热力学基本微分方程 (开放系统)

上面我们导出了单元均匀系在粒子数可变时的热力学基本微分方程. 为了便于对比和记忆, 我们进一步来一下多元系的热力学基本微分方程. 对吉布斯自由能和内能取全微分, 得到

$$\begin{cases} dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \\ dU = TdS - pdV + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \end{cases}$$

如果所有的组元均不变, 则上式还原为封闭系统的热力学基本微分方程.

3.3.1 巨势

对于开放系统中的热力学函数, 也可以进行多次勒让德变换得到其他相应的特性函数, 例如, 针对温度 T 、体积 V 可控的开放系统, 可以定义巨势

$$\begin{cases} J = F - \mu n = F - G = -pV \\ dJ = -SdT - pdV - nd\mu \end{cases}$$

在统计物理部分我们会看到, 巨势与巨配分函数有着紧密的联系. 在玻色/费米统计理论和巨正则系综理论中, 就是用统计物理方法求出巨势, 进而求出其他热力学函数.

与单元均匀系类似, 也可以定义巨势

$$\begin{cases} J = F - \sum_i \mu_i n_i = F - G = -pV \\ dJ = -SdT - pdV - \sum_i n_i d\mu_i \end{cases}$$

3.3.2 吉布斯关系

对 $du = Tds - pdv$ 作勒让德变换, 可以得到相应的基本微分方程

$$d\mu = -sdT + vdp$$

上式称为吉布斯关系. 以上是单元系的情况. 对于多元系, 我们可以进一步得到

$$\begin{cases} dG = \sum_i N_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dN_i \\ dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \end{cases} \Rightarrow SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0$$

上式是多元系中的重要关系. 表明强度变量之间存在约束关系.

3.4 单元单相系的平衡条件

作为平衡判据的应用, 我们讨论均匀系统的热动平衡条件和平衡的稳定条件.

设有一个孤立的均匀系统, 考虑系统中任意一个子系统, 把系统的其他部分看作子系统的极值. 设想子系统发生虚变动, 由于整个系统是孤立的, 介质的内能和体积相应发生虚变动, 使得

$$\begin{cases} \delta U + \delta U_0 = 0 \\ \delta V + \delta V_0 = 0 \end{cases}$$

虚变动引起整个系统熵变, 在稳定的平衡状态下, 整个孤立系统的熵取极大值

$$\begin{cases} \Delta S = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S \\ \Delta S_0 = \delta S_0 + \frac{1}{2}\delta^2 S_0 \\ \delta \tilde{S} = \delta S + \delta S_0 = 0 \end{cases}$$

根据热力学基本微分方程

$$\begin{cases} \delta S = \frac{\delta U + p\delta V}{T} \\ \delta S_0 = \frac{\delta U_0 + p_0\delta V_0}{T_0} \end{cases} \Rightarrow \delta \tilde{S} = \delta U \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \delta V \left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0} \right) = 0$$

虚变动可以独立地改变, 平衡条件要求系统的熵一阶变分为零

$$T = T_0, \quad p = p_0$$

因此达到平衡时, 子系统和介质具有相同的温度和压强. 由于子系统是整个系统任意的一部分, 因此达到平衡时整个系统的温度和压强是均匀的.

再看平衡的稳定条件. 由于外界环境较系统大得多, 当系统与外界环境发生相互作用使得平衡遭到破坏时, 可以认为外部环境对平衡的偏离是很小的, 故外部环境的熵的二阶变分很小, 可以忽略不计, 因而系统的平衡稳定性条件为

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

根据稳定条件, 可知上式小于等于零, 即 $\delta^2 S$ 是半负定的二次型. 根据线性代数的相关知识, 此二次型的系数应该满足下列条件

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{vmatrix} \geq 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial n} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial n} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial n} & \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial n} & \frac{\partial^2 S}{\partial n^2} \end{vmatrix} \leq 0$$

经过运算, 由这三个条件得出在给定的外界环境中, 系统平衡的稳定性条件为 $C_V > 0, \kappa_T > 0$.

3.5 单元复相系的平衡条件

根据热力学第二定律所导出的热动平衡判据是判断系统是否达到平衡态的普遍准则, 数学上是以某个热力学函数取条件极值的形式来表达的. 本节将从热动平衡判据出发导出维持平衡的具体条件.

上述各平衡条件是针对不同类型的具体过程达到平衡的条件, 但是平衡判据是普遍的, 对任何过程都适用. 我们先利用平衡的熵判据来推导单元系中各相得到平衡的平衡条件. 对于一个单元系, 没有化学平衡的问题, 因此我们将研究热、力、相平衡, 而不考虑化学平衡.

在符号上, 我们以 α 标记单元系中不同的相, 并假设其构成一个封闭系统, 其 U 、 V 、 n 是固定的.

$$U = \sum_{\alpha} n_{\alpha} u_{\alpha}, \quad V = \sum_{\alpha} n_{\alpha} v_{\alpha}, \quad n = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$$

考虑到熵判据的约束条件, 分别引入对应的拉格朗日乘子, 我们得到熵的一阶变分为零的条件

$$\bar{\delta}S \equiv \delta S - \frac{1}{T}\delta U - \frac{p}{T}\delta V + \frac{\mu}{T}\delta n = 0$$

假设对于每一个相 α 来说, 基本热力学量的变分仍然满足热力学基本微分方程.

$$\delta s_{\alpha} = \frac{\delta u_{\alpha}}{T_{\alpha}} + \frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}}\delta v_{\alpha}$$

代入上式, 就得到了系统总的熵加拉格朗日乘子后的一阶变分

$$\bar{\delta}S = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \left(\frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T} \right) \delta u_{\alpha} + \sum_{\alpha} n_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{p}{T} \right) \delta v_{\alpha} + \sum_{\alpha} \left(s_{\alpha} - \frac{u_{\alpha}}{T} - \frac{pv_{\alpha}}{T} + \frac{\mu}{T} \right) \delta n_{\alpha}$$

由于引入了拉格朗日乘子, 各变分现在可以看成独立变量, 根据平衡时的熵判据, 给出复相平衡条件

$$\begin{cases} \frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T} = 0 \\ \frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{p}{T} = 0 \\ s_{\alpha} - \frac{u_{\alpha}}{T} - \frac{pv_{\alpha}}{T} + \frac{\mu}{T} = 0 \end{cases}$$

第一个条件为热平衡条件, 指出在复相平衡时, 各相的温度相等; 第二个条件为力学平衡条件, 指出在复相平衡时, 各相的压强相等; 第三个条件为相平衡条件和化学平衡条件, 指出在相平衡或化学平衡时, 共存各相的化学势相等. 复相平衡条件可统一写成 $T_{\alpha} = T, p_{\alpha} = p, \mu_{\alpha} = \mu$.

如果上述平衡条件不能满足, 那么系统会发生相应的真实的变动, 而不是虚变动. 这个真实的变动的方向是使得系统的总熵的变化大于零. 简单起见, 我们假定热平衡条件已经满足并且没有表面相. 则

$$\begin{cases} T_{\alpha} > T = T_{\beta} \Rightarrow \sum_{\alpha} n_{\alpha} \left(\frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T} \right) \delta u_{\alpha} > 0 \Rightarrow \Delta u_{\alpha} < 0 \\ p_{\alpha} > p = p_{\beta} \Rightarrow \sum_{\alpha} n_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{p}{T} \right) \delta v_{\alpha} > 0 \Rightarrow \Delta v_{\alpha} > 0 \\ \mu_{\alpha} > \mu = \mu_{\beta} \Rightarrow \sum_{\alpha} \left(s_{\alpha} - \frac{u_{\alpha}}{T} - \frac{pv_{\alpha}}{T} + \frac{\mu}{T} \right) \delta n_{\alpha} \Rightarrow \Delta n_{\alpha} < 0 \end{cases}$$

也就是说, 如果热平衡条件不满足, 则能量会从温度较高的相 α 转向其他相. 如果力学平衡条件没有满足, 某个相的压强较大, 该相的体积会膨胀. 如果化学平衡条件没有满足, 某个相的化学势较高, 该相的物质的量减少. 这些结果与熟知的经验事实相符, 对理论的正确性起到了检验作用.

不同的平衡判据是等价的, 因此也可以由自由能判据、内能判据、吉布斯函数判据推导出平衡条件. 需要指出, 由于自由能判据的约束条件要求温度不变, 因此热平衡条件自动满足. 因此不能用自由能判据推导热平衡条件. 对吉布斯函数推导得到的平衡条件同理.

这里需要注意, 对于整个复相系, 总体积 V 、总内能 U 、总熵 S 、组元 i 的总摩尔数 N 都是各相相应的量之和, 无需任何条件, 但对于复相系的总焓 H 、总自由能 F 、总吉布斯函数 G , 其可加性需要满足一定的条件. 虽然每一相都有相应的热力学函数.

3.5.1 粒子数不守恒系统

在平衡热辐射场的热力学理论中, 我们看到热辐射的化学势为零, 这在微观上代表热辐射的光子数不守恒. 下面给出一般性的证明, 即粒子数不守恒系统的化学势为零.

在平衡条件时, 我们所考虑的系统一般认为总粒子数是守恒的. 因此某一相粒子数的减少必然导致另一相粒子数的再增加. 但是也存在总粒子数不守恒的系统.

如平衡热辐射场, 微观上是光子气体, 空窖内的热辐射所包含的光子数可以由于窖壁物质的分子吸收和发射光子而改变, 平衡态只是光子的平均数不变. 类似的系统还有固体声子气体和自旋波量子气体.

对于粒子数不守恒的系统, 不存在总粒子数不变的约束条件, 换句话说不同的粒子数变量可以独立地变化, 因此容易证明粒子数不守恒的系统化学势等于零.

3.6 稳定条件 勒夏特列原理

上一节我们由平衡判据导出了平衡条件. 只用到了热力学函数的一阶变分条件等于零. 这仅保证了熵在约束条件下取极值, 而不一定是按照熵判据所要求的极大值. 因此平衡条件只是平衡的必要条件.

为了确保这个极值是极大值, 还要进一步考查二阶变分. 平衡的稳定条件保证了平衡的稳定性. 由于平衡判据之间的等价性, 推导稳定条件可以从任何一个热动平衡判据出发, 下面我们用内能判据来求.

我们假定平衡条件已经得到满足. 平衡的稳定性是由系统的熵的二阶变分决定的. 系统的熵为一个稳定的极大的条件是引入了相应于约束条件的拉格朗日乘子后的熵的二阶变分小于或等于零

$$\bar{\delta}^2 S \equiv \delta^2 S - \frac{1}{T} \delta^2 U - \frac{p}{T} \delta^2 V + \frac{\mu}{T} \delta^2 n \leq 0$$

由于 $\delta S = \sum_{\alpha} (n_{\alpha} \delta s_{\alpha} + s_{\alpha} \delta n_{\alpha})$, 因此熵的二阶变分可以写为

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha} (n_{\alpha} \delta^2 s_{\alpha} + 2 \delta n_{\alpha} \delta s_{\alpha} + s_{\alpha} \delta^2 n_{\alpha})$$

对内能和体积我们也有类似的表达式. 代入并利用平衡条件及进行计算, 我们最终可以得到

$$\bar{\delta}^2 S = \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\delta p_{\alpha} \delta v_{\alpha} - \delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha})$$

平衡稳定性要求上式对任意的 n_{α} 都要小于或等于零, 因此我们得到对于每一个均匀相都必须有

$$\delta p \delta v - \delta T \delta s \leq 0$$

利用平衡的稳定条件, 我们可以得到一系列热力学不等式. 这取决于我们所选取的表象. 因此不同的稳定条件之间实际上是等价的. 例如, 如果我们选取 T 和 v 作为独立变量, 可以把 δp 和 δs 表示为 T 和 v 的变分, 再利用麦克斯韦关系, 可以得到

$$\frac{c_v}{T} (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T (\delta v)^2 > 0$$

由于虚位移相互独立, 因此我们看到, 平衡稳定性要求

$$c_v > 0, \quad - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T > 0$$

即定容摩尔热容量和等温压缩系数都是正的. 稳定条件通过表象变换得到一系列热力学不等式. 可以证明: 定压摩尔热容量和绝热压缩系数也是正的, 定压摩尔热容量一定不小于定容摩尔热容量等等.

通过考查平衡的稳定条件的物理意义, 可以看出, 当系统处于稳定平衡态时, 对任何扰动 (无论是外部的还是内部的涨落), 产生的局部不均匀性会引起抵消该不均匀性的变化, 使系统恢复原来的均匀性. 稳定平衡的上述特征是勒夏特列原理的核心内容.

最后需要注意, 稳定条件只能保证涨落不大时平衡的稳定性, 因此稳定条件既适用于稳定条件, 也适用于亚稳条件. 比如在气液相变的例子中, 我们看到满足 $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0$ 却是亚稳平衡的例子.

3.7 多元复相系的平衡条件

简单起见, 我们假设多元系的 k 个组元之间不发生化学反应, 并设热平衡条件和力学平衡条件已经满足, 即两相具有相同的温度和压强, 且温度和压强保持不变. 因此我们使用吉布斯函数判据来讨论多元系的复相平衡. 假设每个组元可以有两个相, 记为 α 相和 β 相, 假设第 i 个组元在 α 相和 β 相中的物质的量发生虚变动, 于是每个组元总的物质的量不变要求

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0 (i = 1, 2, \dots, k)$$

在温度和压强保持固定时, 两相的吉布斯函数虚变动为

$$\delta G^\alpha = \sum_{i=1}^k \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha, \quad \delta G^\beta = \sum_{i=1}^k \mu_i^\beta \delta n_i^\beta$$

因此考虑到约束条件, 总的吉布斯函数虚变动为

$$\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta = \sum_{i=1}^k (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha$$

吉布斯函数判据要求平衡态的吉布斯函数最小, 于是 T, p 一定时平衡条件为

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta (i = 1, 2, \dots, k)$$

也就是说, 两相中每个组元的化学势必须分别相等, 这是单元系相变平衡条件的推广. 若相变平衡条件不满足, 在 T, p 不变的条件下, 过程应该向着 $dG < 0$ 的方向进行

$$dG = \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dN_i^\alpha < 0$$

各实变动相互独立, 故对每一组元 i , 必然满足

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dN_i^\alpha < 0 \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

这表明组元 i 从化学势高的相向化学势低的相转变.

3.8 吉布斯相律

基于多元复相系的平衡条件, 我们可以推导著名的相律. 相律是关于多元系复相平衡的热力学普遍关系, 也是吉布斯关系的进一步推广.

符号约定如下: 多元复相系有 k 个相互无化学反应的组元, 每个组元可以有 ϕ 个共存相. 相律是要计算这样的系统中可以独立改变的强度量的个数, 这个数称为多元复相系的自由度, 记为 f .

对于单元系的情形, 单相平衡态的独立强度变量数目为 2, 若两相平衡, 其独立强度量数目减为 2, 若三相平衡共存, 则所有独立强度量数目完全确定, 可以看出, 随着平衡共存相增加, 独立强度变量的个数将减少, 这是由于平衡条件数目增加的结果.

一个复相系要达到热力学平衡, 不仅每一相本身要达到平衡, 而且共存相之间也要达到平衡. 显然, 多相共存的系统, 其自由度应等于

$$f = \sum_{\alpha} (\alpha \text{ 相的自由度}) - \text{复相平衡条件数}$$

表示化学成分的强度量通常相对浓度表示. 我们引入各个组元的相对浓度 $x_i^{\alpha} = n_i^{\alpha}/n^{\alpha}$. 其中 n^{α} 为 α 相中各个组元的总物质的量. 很显然满足约束条件

$$\sum_{i=1}^k x_i^{\alpha} = 1 (\alpha = 1, 2, \dots, \phi)$$

因此每一个相由 $k+1$ 个强度量描述 $T^{\alpha}, p^{\alpha}, x_i^{\alpha} (i = 1, \dots, k-1)$.

多元复相系有 ϕ 个相, 所以总共有 $\phi(k+1)$ 个强度量变量. 这些变量之间还必须满足热平衡条件、力学平衡条件、相平衡条件, 即

$$\begin{cases} T^1 = T^2 = \dots = T^{\phi} \\ p^1 = p^2 = \dots = p^{\phi} \\ \mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{\phi} \quad (i = 1, 2, \dots, k) \end{cases}$$

热平衡条件、力学平衡条件、相平衡条件共有 $(k+2)(\phi-1)$ 个约束条件. 因此当多元复相系达到平衡时, 独立强度量的个数, 即自由度

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

这就是吉布斯相律. 其中 k 为独立组元数, ϕ 为平衡共存相数.

由相律可以证明, 一个单元系 ($k=1$) 共存相的个数最大是 3. 所以在水的三相点, 系统的自由度为零, 也就是说, 系统所有的强度量具有确定的值. 这就是为什么三相点作为标准点来校准压强、温度.

上面的证明中, 我们假定每一相的独立组元数相同, 均为 k , 这个假定只是为了简单, 并不是比哟啊的. 如果某一相的独立组元数少一个, 那么平衡条件也必定同时减少一个, 结果总的自由度不变. 此时 k 代表的是复相系总的独立组元数.

上述公式只适用于有均匀压强的情形. 对于固体, 还需要考虑各向异性的应力. 还存在其他一些复杂情形, 如存在化学反应、电磁场、半透膜, 这里不再讨论.

3.9 化学反应

在热力学理论中, 化学反应涵盖非常广, 除了通常意义下的化学反应, 还有许多物理过程都可以看成是化学反应, 如原子的逐级电离过程、正负电子对的产生湮灭过程、生物高分子的生长过程、相变过程、核聚变反应过程等等. 简单起见, 我们将限于通常意义下的化学反应, 而且只讨论均匀系的化学反应.

在热力学中, 通常把表达化学反应的式子写成一个方程的形式, 称为化学反应方程. 并约定, 方程中系数为正的组元是生成物, 系数为负的组元是反应物. 一般的化学反应方程可以写成 $\sum_i \nu_i A_i = 0$.

其中 ν_i 为化学反应方程式的系数, 各个 A_i 是代表不同物质的化学符号. 当化学反应进行时, 各个组元的物质的量的变化按照特定的比例进行.(道尔顿定律 $\Delta n_i = \nu_i \Delta n$)

当多元共同的摩尔比例系数 $\Delta n > 0$ 时, 化学反应正向进行. 当 $\Delta n < 0$ 时, 化学反应反向进行.

化学反应的进行往往伴随着热量的吸收或放出. 我们将主要讨论在等温等压条件下进行的化学反应. 我们知道, 在等温等压条件下 $\Delta G = 0$. 因此一个过程中所吸收的热量等于过程前后焓的改变 $\Delta H = T\Delta S$. 在化学上, 把 $\nu_i \text{mol}$ 生成物产生后所吸收的热量 $\Delta H = T\Delta S$ 称为反应热. 按照定义, 定压反应热

$$Q_p = \Delta H = \sum_i \nu_i h_i$$

由于焓是态函数, 因此 ΔH 只与反应的初态和末态有关而与中间的过程无关. 在热化学上有赫斯定律. 反应热一般是温度的函数, 如果保持压强不变, 将反应热对温度求偏微商, 可以得到基尔霍夫方程

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \sum_i \nu_i c_{pi}$$

这说明, 知道了组元的摩尔定压热容量和某个温度的反应热, 就可以根据其求出其他温度的反应热.

3.10 多元单相系的化学平衡条件

一个多元单相系达到平衡需要满足的平衡条件包括化学平衡条件. 简单起见, 假定系统的温度与压强保持均匀恒定, 即热平衡条件与力学平衡条件已满足. 由于与外界没有物质交换, 当化学反应在等温等压条件下进行时, 利用吉布斯函数判据, 我们可以得出化学反应达到平衡的条件. 为此, 我们假设有一个虚变动, 那么在这个虚变动下, 运用道尔顿定律, 吉布斯函数的变化为 $\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i$.

平衡时要求吉布斯函数的变分为零, 于是我们看到化学平衡的条件是 $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$.

如果化学平衡条件没有满足, 化学反应就会使吉布斯函数减小的方向进行. 按照我们的符号约定

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \begin{cases} \sum_i \nu_i \mu_i < 0 \Rightarrow \Delta n > 0 \Rightarrow \text{化学反应正向进行} \\ \sum_i \nu_i \mu_i > 0 \Rightarrow \Delta n < 0 \Rightarrow \text{化学反应反向进行} \end{cases}$$

下面我们讨论其物理意义. 在相变平衡条件不满足时, 物质从高化学势的相转变为低化学势的相. 对化学反应而言, 可以理解成生成物与反应物的化学势的整体按系数 ν_i 比例组合, 决定了反应从有效化学势高的转化为有效化学势低的. 这其实是勒夏特列原理的体现.

4 相变理论

相变系统的平衡服从单元复相系的平衡规律. 设单元系有两个相 α 和 β 同时存在并达到平衡, 根据平衡条件, 这两个相温度、压强和化学势都应该相等. 即满足热平衡条件、力学平衡条件、相变平衡条件

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta \\ p^\alpha = p^\beta \\ \mu^\alpha = \mu^\beta \end{cases}$$

令 T 代表两相共同的温度, p 为两相共同的压强, 并选取 T 和 p 为独立变量, 则相变平衡条件为

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

这决定了两相平衡共存时 T 和 p 之间的函数关系, 在 $T-p$ 平面是一条曲线, 表明在两相达到平衡时, 温度和压强不是彼此独立的, 只有一个独立的强度量. 在两相平衡时, 两相的物质的量仍然可以改变. 由于在平衡曲线上两相的化学势相等, 两相以任意比例共存, 整个系统的吉布斯函数都是相等的.

如果三相共存并达到平衡, 三相温度、压强、化学势都必须相等, 则有

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

有两个方程, 完全确定三相共存时的温度与压强, 它对应 $T-p$ 状态空间中的一个点, 称为三相点.

4.1 单元系相图

单元系的平衡性质可以用相图表示. 相图常用 $T-p$ 平面表示. 在单元系相图上, 可以看到若干区, 每一个区代表一个单相. 另外有一些线, 代表相邻的两相平衡共存. 还会看到三相点, 代表相邻的三个相平衡共存以及临界点, 代表气相与液相平衡曲线的终点.

相图中的曲线由上述方程 $\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$ 确定, 如果知道了两相的化学势, 那么曲线就完全确定了, 但热力学理论不能提供化学势的具体形式. 相图中的曲线都是直接由实验测定出来的.

现在根据热力学理论对单元系的相图加以解释. 在一定的温度和压强下, 系统的平衡状态是其化学势最小的状态, 各相的化学势是其温度和压强确定的函数. 如果在某一温度和压强范围内, α 相的化学势较其他相的化学势低, 系统将以 α 相单独存在. 这个温度和压强范围就是 α 的单相趋于, 在这个区域内温度和压强是独立的状态方程.

4.2 相变的分类

日常见到的物质可以分为气相和凝聚相, 凝聚相又包括液相和固相, 其中液相也可以称为凝聚相. 一种物质的气相只能有一个相, 固相一般可以有多个相存在, 它们对应于不同的晶格结构或对称型. 液相通常情况下也只有一个相, 但有些特殊物质可以有多个液相.

在克拉珀龙方程中, 我们引入了相变潜热. 对于熔解等相变, 两相的化学势 μ 相等, 而熵通常并不相等. 所以一般情况下相变潜热不等于零, 同时两相的摩尔体积一般也不同. 也就是说, 系统在发生相变时,

熵和体积会有一个跃变, 这样的相变称为一级相变. 注意到化学势在相变时连续, 熵和体积时吉布斯函数的一阶导数, 因此一级相变时吉布斯函数连续而一阶导数不连续的相变.

在一级相变的相变曲线上, 可能存在临界点, 当相变曲线上的点趋于这个点时, 一级相变的熵和体积跃变会逐渐趋于零, 相应的相变潜热和摩尔体积跃变也趋于零. 它是一级相变的终点, 系统将经历一个高级相变. 此时既无相变潜热, 又无体积变化.

按照艾伦菲斯特的相变分类方案, 吉布斯函数及其一阶导数都连续, 但吉布斯函数的二阶导数不连续的相变称为二级相变. 实验上发现许多二级相变与埃伦费斯特的定义并不符合. 还存在吉布斯函数的二阶导数在相变点附近发散的情况.

4.2.1 一级相变

定义 4.1 (一级相变). 在相变点, 两相的化学势相等, 但化学势的一级偏微商不相等.

考虑到 $s = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p$, $v = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T$, 一级相变可以表示为

$$\begin{cases} \Delta\mu = \mu^\alpha - \mu^\beta = 0 \\ \Delta s = s^\alpha - s^\beta \neq 0 \\ \Delta v = v^\alpha - v^\beta \neq 0 \end{cases}$$

我们可以用一级相变的化学势及其偏微商在相变点进行定性分析. 其中稳定平衡要求化学势最小. 一级相变在相变点允许两相共存, 而且可以有亚稳态. 因此上面关于一级相变的说法可以简化为在相变点, 化学势连续, 化学势的一级偏微商不连续.

4.2.2 二级相变

定义 4.2 (二级相变). 在相变点, 两相化学势和其一阶偏微商相等, 但化学势的二级偏微商不相等.

同样考虑到 $s = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p$, $v = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T$, 虽然有

$$\Delta\mu = 0, \quad \Delta s = 0, \quad \Delta v = 0$$

但是

$$\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}, \quad \frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial p}, \quad \frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}$$

这三个偏微商不连续, 可以进一步表示为

$$\Delta c_p \neq 0, \quad \Delta\alpha \neq 0, \quad \Delta\kappa_T \neq 0$$

其中 $\alpha \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ 为膨胀系数, $\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ 为等温压缩系数.

因此二级相变的说法可以简化为在相变点, μ 和 μ 的一级偏微商连续, 但 μ 的二级偏微商不连续. 更一般地可以推广到 n 级相变的定义. 然而实验发现, 大部分没有相变潜热和体积变化的相变并不符合埃伦费斯特的方案. 在相变点, 化学势的二级偏微商不是不连续而是发散于无穷大.

现在对二级相变采用更为普遍的方案, 即 μ 和 μ 的一级偏微商连续, 二级偏微商或者不连续, 或者发散, 统称为二级相变. 二级相变的相变点也称为临界点, 与一级相变相比, 二级相变没有两相共存, 也没有亚稳态, 在临界点, 两相合二为一.

在一级相变的相变点, 系统的宏观状态发生突变, 比如体积变化、晶格结构改变等. 但二级相变系统的宏观状态不发生突变, 而是连续变化的, 因此二级相变又被称为连续相变. 二级相变虽然系统的宏观状态没有突变, 但是对称性发生突变, 称为对称性破缺.

4.3 克拉珀龙方程

两相平衡曲线虽然从理论上由 $\mu^a(T, p) = \mu^b(T, p)$ 完全确定, 但由于我们没有关于化学势的全部知识, 因此实际上平衡曲线是直接由实验测定的. 热力学理论的应用主要是求两相平衡曲线的微分方程——克拉珀龙方程给出平衡曲线的斜率与相变潜热的关系.

下面用两相平衡条件以及均匀系的热力学基本微分方程来推导. 假定 (T, p) 和 $(T + dT, p + dp)$ 为相变曲线上临近的两点, 有

$$\begin{cases} \mu^a(T, p) = \mu^b(T, p) \\ \mu^a(T + dT, p + dp) = \mu^b(T + dT, p + dp) \end{cases} \Rightarrow d\mu^a = d\mu^b$$

其中每一相都是均匀系, 利用 μ 的基本微分方程

$$\begin{cases} d\mu^a = -s^a dT + v^a dp \\ d\mu^b = -s^b dT + v^b dp \end{cases} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s^a - s^b}{v^a - v^b}$$

其中 s 和 v 分别为摩尔熵和摩尔体积. 沿着平衡曲线, 只有一个独立变量, 即 $p = p(T)$, 故左为 $\frac{dp}{dT}$.

定义从 β 相到 α 相的相变潜热为 $\lambda_{\beta\alpha}$, 代表 1mol 物质在保持两相平衡的温度和压强不变的条件, 从 β 相到 α 相所吸收的热量. 它应该等于

$$\lambda_{\alpha\beta} = T(s^a - s^b) = h^a - h^b$$

于是平衡曲线的微分方程可以改写为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{\alpha\beta}}{T(v^a - v^b)}$$

这就是克拉珀龙方程, 它给出平衡曲线的斜率与潜热的关系, 适用于有潜热和体积变化的相变. 这种相变称为一级相变. 它是克拉珀龙首先得到的, 只是他当时是从错误的热质说出发得到的. 克劳修斯首先运用正确的热力学理论导出了这个方程. 因此其又被称为克拉珀龙-克劳修斯方程.

克拉珀龙方程可以导出潜热随温度的变化与蒸气压方程.

4.4 埃伦费斯特方程

4.5 朗道连续相变理论

4.5.1 序参量对称性破缺

4.5.2 临界现象 临界指数 连续相变标度理论

5 热力学理论的应用

5.1 理想气体 混合理想气体

先讨论理想气体的物态方程. 理想气体反映各种气体在压强趋于零时的共同的极限性质. 在一般条件下, 实际气体与理想气体特性的差异也不很显著, 因此在精确度容许的情形下, 可以作为实际气体在温度不太低且足够稀薄时的近似. 理想气体是一个重要的理论模型.

精确实验表明, 玻意耳定律和阿伏伽德罗定律并不完全正确, 不过偏差随着气体压强的减小而减小, 在压强趋于零的极限条件下, 气体完全遵从这两个定律的.

根据玻意耳定律、阿伏伽德罗定律和理想气体温标的定义, 可以导出理想气体物态方程. 在引入热力学温标后, T 理解为由热力学温标给出的气体温度. (由焦耳定律, 可以证明理想气体温标与热力学温标一致) 物质的量为 ν 的理想气体物态方程为 $pV = \nu RT$.

在热力学温标与理想气体温标一致的实验假设下, 实际上, 在建立了热力学第二定律后, 只需要物态方程就可以在热力学的意义上定义理想气体. 焦耳定律可以由热力学普遍关系导出.

命题 5.1 (焦耳定律). 理想气体的内能只是温度的函数而与体积无关.

从热力学角度, 通常认为玻意耳定律、焦耳定律、阿伏伽德罗定律是三个独立的实验定律. 它们反映各种气体在压强趋于零时共同的极限性质. 把严格遵从这三个规律的气体称为理想气体. 从微观角度来看, 理想气体是忽略了气体中分子之间相互作用的理论模型, 气体压强足够低, 气体足够稀薄时, 分子之间的平均距离足够大, 其平均相互作用能将远小于分子的平均动能, 可以忽略.

在历史上, 理想气体的物态方程是建立在三个独立的实验定律上的. 在这三个实验定律的基础上, 法国科学家克拉珀龙建立了理想气体的物态方程. 这里我们并没有采用历史的方案.

历史上有两个著名的关于理想气体的实验. 焦耳曾经研究过气体内能对体积的依赖关系. 他做了气体自由膨胀过程中温度改变的实验, 自由膨胀过程中, 气体不对外做功, 同时, 这个过程一般进行得足够快, 可以认为是绝热的. 因此这是一个等内能过程. 我们定义温度随体积的偏微商为焦耳系数. 焦耳系数是实验上可观测的量, 直接与内能对体积的偏微商联系在一起

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_U \left(\frac{\partial \theta}{\partial U} \right)_V = -1 \\ \lambda = \left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_U \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta = -\lambda \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V = -\lambda C_V$$

焦耳实验的结果是, 气体自由膨胀前后的温度没有改变, 焦耳系数为零, 理想气体的内能只能是温度的函数而与体积无关. 实际上, 这个实验结果并不是对实际气体成立的. 只有理想气体才有这样的性质, 当实际气体无限稀薄时, 焦耳系数趋于零.

焦耳与汤姆孙合作又做了气体的节流实验, 这是一个等焓过程. 我们定义温度随压强的偏微商为焦汤系数. 焦汤系数是实验上可观测的量, 直接与焓对压强的偏微商联系在一起. 同理可以得到焦汤系数

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_\theta = -\mu C_p$$

理想气体的焦汤系数为零, 一般气体的实际气体焦汤系数不为零. 在工业上, 焦汤效应被广泛用来进行气体的液化. 在后面的低温技术, 我们将会进一步讨论利用气体的节流过程获取低温.

5.1.1 理想气体的性质

容易证明, 理想气体的热容量只是温度的函数, 比如理想气体的定容热容量和定压热容量为

$$\begin{cases} C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} \\ C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial (U + \nu RT)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \nu R = \frac{dU}{dT} + \nu R \end{cases}$$

注意到 $U(T, V) = U[T, V(T, p)]$, 即变换表象 $(T, V) \Rightarrow (T, p)$, 根据偏微分链式法则

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

对于理想气体

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

因此我们得到理想气体的热容量关系, 并定义绝热系数 γ

$$\begin{cases} C_p - C_V = \nu R \\ \gamma = \frac{C_p}{C_V} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_p = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \\ C_V = \gamma \frac{\nu R}{\gamma - 1} \end{cases}$$

这说明理想气体的定压热容量和定容热容量的差是一个常数. 需要指出, 理想气体的热容量本身在很宽的温度范围内并不是常数, 只有在较小的温度范围内才近似看成常数.

5.1.2 理想气体的过程方程 多方过程

过程中系统的状态沿一定路径发生变化, 状态参量间的关系由过程方程表示. 可以说, 过程方程给出了热力学过程演化的约束. 过程方程和能量转移是理想气体重要的性质.

$$\begin{cases} dQ = C_V dT + p dV \\ dQ = C dT \end{cases} \quad \text{其中常数 } C \text{ 为多方过程的热容}$$

进一步结合如下约束

$$\begin{cases} \text{理想气体状态方程 } p dV + V dp = \nu R dT \\ C_p - C_V = \nu R \\ C dT = C_V dT + p dV \end{cases}$$

整理得到

$$\frac{C_p - C}{C_V - C} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

积分得到

$$pV^n = \text{const}$$

这是理想气体热力学过程的统一表示性质. 其中 $n = \frac{C_p - C}{C_V - C}$ 为多方指数. 由于函数可以展开为幂级数形式, 所以任意过程可以表示为多方过程的叠加.

下面我们分别考虑不同约束对应下的热力学过程. 对于绝热过程, 常见情形有良好绝热包围的系统内发生的准静态过程、进行得较快而来不及与外界交换热量的准静态过程. 显然有

$$dQ = 0 \Rightarrow C = 0 \Rightarrow n = \frac{C_p}{C_V} = \gamma$$

可以导出理想气体的准静态绝热过程方程, 其中 γ 为泊松比

$$pV^\gamma = \text{const} \Rightarrow \begin{cases} TV^{\gamma-1} = \text{const} \\ p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{const} \end{cases}$$

根据过程方程, 给出绝热过程中理想气体的做功

$$pV^\gamma = \text{const} \Rightarrow W = \frac{1}{\gamma-1} (p_2V_2 - p_1V_1)$$

考虑到理想气体状态方程和热容关系, 可以进一步化简为

$$\begin{cases} \text{理想气体状态方程 } pV = \nu RT \\ \text{热容关系 } C_p - C_V = \nu R \end{cases} \Rightarrow W = C_V \Delta T$$

可以证明理想气体在绝热过程中的热量

$$Q = C_p \Delta T$$

对于等温过程

$$dT = 0 \Rightarrow dU = 0 \text{ 但 } dQ \neq 0 \Rightarrow C \rightarrow \infty \Rightarrow n \rightarrow 1$$

过程方程在 $p-V$ 图上表示为双曲线

$$T = \text{const} \Rightarrow pV = \text{const}$$

等温过程中, 热量全部转化为功

$$W = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow Q = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

下面我们证明, 绝热过程在 $p-V$ 图上表示为比等温线更陡的曲线. 由绝热过程方程

$$pV^\gamma = \text{const} \Rightarrow p\gamma V^{\gamma-1}dV + V^\gamma dp = 0$$

整理得到

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -\gamma \frac{p}{V}$$

由等温过程方程

$$pV = \text{const} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{V}$$

联立得到

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = \gamma > 1$$

5.1.3 理想气体的卡诺循环

卡诺循环由一个热机工作于两个恒温热源之间的两个等温和两个绝热过程组成. 经过简单计算可以证明, 以理想气体为工作物质的可逆卡诺热机的效率只依赖于高温热源和低温热源的温度.(取理想气体温标)

定义卡诺循环的效率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

对于卡诺循环过程 ABCDA, 在等温过程 AB 和 CD

$$\begin{cases} Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \\ Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} \end{cases} \Rightarrow \eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

绝热过程 BC 和 DA 满足泊松方程

$$\begin{cases} T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \\ T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

对于卡诺循环热机, 即令循环反向进行, 定义致冷系数

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W}$$

同理可得

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

5.1.4 理想气体的热力学函数

根据焦耳定律, 可以写出理想气体的内能表达式

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow U = \int C_V dT + U_0$$

容易证明, 理想气体的焓只是温度的函数而与压强无关.

$$H = U + pV = U + \nu RT \Rightarrow H(T)$$

同理可以写出理想气体的焓表达式

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} \Rightarrow H = \int C_p dT + H_0$$

同理可以写出理想气体的熵表达式, 若选取 (V, T) 为参数空间

$$\begin{cases} dU = C_V dT \\ pV = \nu RT \\ dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} \end{cases} \Rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\nu R}{V} dV$$

两边积分, 存在积分常数 S_0 , 在热力学范畴内无法完全确定, 需要使用统计物理确定绝对熵. 若理想气体的热容量可以看成常数, 理想气体的熵的表达式为

$$S(V, T) = C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0$$

积分常数 S_0 不影响任何热力学过程中的可观测物理量, 后者通常只依赖于熵的改变量.

同理, 若选取 (p, T) 为参数空间

$$S(p, T) = \int \frac{C_p}{T} dT - \nu R \ln p + S_0$$

若理想气体的热容量可以看成常数, 理想气体的熵的表达式为

$$S(p, T) = C_p \ln T - \nu R \ln p + S_0$$

简单起见, 下面我们考虑 1mol 理想气体, 有了焓和熵, 其他热力学函数都可以由此导出. 这里重点给出 1mol 物质的吉布斯函数 (或化学势)

$$\mu(T, p) = h - Ts = RT(\phi(T) + \ln p)$$

对于理想气体而言, 函数 $\phi(T)$ 只是温度的函数. 其中 h_0 和 s_0 为理想气体的焓常数及熵常数. 吉布斯函数中可以含有夜歌不确定的温度的线性函数, 这起源于熵中不确定的熵常数.

5.1.5 混合理想气体的热力学函数

混合理想气体是包含多种组元的理想气体, 是实际混合气体在极低压强时的极限, 可以作为在通常温度和压强下实际混合气体的近似.

和任何均匀系一样, 要确定混合理想气体的性质, 必须知道三个基本热力学函数, 即物态方程、内能和熵. 物态方程由实验确定. 内能和熵由物态方程和热容的实验知识确定. 我们将采用另一种方法, 先确定混合理想气体的化学势, 进而确定特性函数吉布斯函数, 再由该特性函数确定内能和熵.

假设混合理想气体由 k 个组元构成, 每一个组元的物质的量为 n_k . 实验指出, 混合理想气体的压强等于各个组元的分压之和, 这个实验定律称为道尔顿分压定律. 结合理想气体物态方程

$$\begin{cases} p = \sum_i p_i \\ p_i = n_i \frac{RT}{V} \end{cases} \Rightarrow pV = RT \sum_i n_i$$

要求出混合理想气体的内能和熵, 我们还需要如下实验事实: 一个能透过选择透过性膜的组元, 在膜两边的分压在平衡时相等. 在热力学范畴内, 这一点只能作为实验事实. 在统计物理范畴, 可以直接从混合理想气体的微观模型出发, 来验证这个实验事实.

根据理想气体的化学势, 我们可以求出混合理想气体的化学势

$$\mu_i = RT(\phi_i + \ln p_i) = RT(\phi_i + \ln(x_i p))$$

对于混合理想气体, μ_i 的确定利用了两条: 第一条是关于选择透过性膜的实验结果. 第二条是相变平衡条件的理论结果. 给出了混合理想气体的吉布斯函数的表达式, 由于其是特性函数, 其他一切热力学函数均可由它确定. 可以证明, 混合理想气体的内能只是温度的函数. 这是由于混合理想气体忽略了气体分子之间的相互作用.

由此我们得到了混合理想气体的吉布斯函数

$$G = \sum_i \mu_i n_i = \sum_i n_i RT(\phi_i + \ln(x_i p))$$

我们可以重新给出道尔顿分压定律, 混合理想气体的熵也可以方便地求出

$$\begin{cases} V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = \frac{RT \sum_i n_i}{p} \\ S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \sum_i n_i \left[\int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i p) + s_0 \right] \end{cases}$$

5.1.6 吉布斯佯谬

上式又可以写成

$$\begin{cases} S = \sum_i n_i \left[\int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(p) + s_0 \right] - \sum_i n_i \ln(x_i) \\ S = \sum_i n_i s_i - \sum_i n_i \ln(x_i) \end{cases}$$

上式右边第一项是各个组元在化学纯状态下具有混合理想气体温度和压强的熵 $n_i s_i$ 之和, 右边第二项是各个组元的理想气体在混合后产生的熵变. 我们看到, 这个混合熵永远是正的. 这与气体混合是个不可逆过程和熵增加原理一致.

如果气体是相同的, 那么根据熵是广延量的性质, 混合以后的熵就是混合以前的熵的和, 也就是说相同气体混合是没有混合熵的. 这与上式矛盾的结果称为吉布斯佯谬. 仅仅利用热力学理论不可能对吉布斯佯谬给出解释. 这个问题的本质在于粒子的全同性, 这从本质上来说是个量子现象.

5.1.7 理想气体的化学平衡

对于化学反应, 需要解决的基本问题有: 化学反应释放的能量、化学反应在什么条件下平衡、化学反应达到平衡时各组元的数量关系、若反应未达到平衡, 反应进行的方向、化学反应速率...下面我们讨论理想气体的化学反应, 其可以作为对实际气体化学反应的近似. 这里只对第三、四个问题进行解答.

下面来看混合理想气体的化学反应. 其由下列方程表示

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

当反应达到平衡时, 必须满足如下化学平衡条件

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

我们把混合理想气体的化学势代入一般的化学平衡条件, 得到

$$\sum_i \nu_i (\phi_i + \ln(x_i p)) = 0$$

我们定义定压平衡恒量 $K_p(T)$

$$\ln K_p(T) = - \sum_i \nu_i \phi_i(T)$$

于是化学平衡条件可以写成质量作用定律的形式, 考虑到 $p_i = x_i p$

$$\begin{cases} \prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) \\ \prod_i x_i^{\nu_i} = K(p, T) \end{cases}$$

其中 $K(p, T)$ 称为平衡恒量, 一般与压强有关. 这是质量作用定律的另外一种表达形式. 需要注意的是, 定压平衡恒量 $K_p(T)$ 虽然带一个压强的下标, 但是只与温度有关, 而平衡恒量 $K(p, T)$ 除了依赖于温度之外, 还可能与压强有关. 因此还可以写成如下形式

$$K(p, T) = p^{-\sum_i \nu_i} K_p(T)$$

注意, 定压平衡恒量 $K_p(T)$ 是针对一定的化学反应 $\sum_i \nu_i A_i = 0$ 而言的, 不同的反应 $\sum_i \nu_i A_i = 0$ 有不同的值. $\sum_i \nu_i A_i = 0$ 在不同温度下的值可以从化学手册中查到.. 根据质量作用定律, 可以求出化学反应达到平衡时各组元的数量关系.

下面考虑如何判断反应进行的方向. 考虑化学反应 $\sum_i \nu_i A_i = 0$, 根据化学反应的一般理论

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{当 } \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \text{ 时, 反应达到平衡} \\ \text{当 } \sum_i \nu_i \mu_i > 0 \text{ 时, 反应反向进行} \\ \text{当 } \sum_i \nu_i \mu_i < 0 \text{ 时, 反应正向进行} \end{array} \right.$$

结合理想气体化学势的公式

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{当 } \prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) \text{ 时, 反应达到平衡} \\ \text{当 } \prod_i p_i^{\nu_i} < K_p(T) \text{ 时, 反应正向进行} \\ \text{当 } \prod_i p_i^{\nu_i} > K_p(T) \text{ 时, 反应反向进行} \end{array} \right.$$

将定压平衡恒量对温度求导数, 可以得到定压平衡恒量与反应热之间的关系

$$\frac{d}{dT} \ln K_p(T) = - \sum_i \nu_i \frac{d\phi_i}{dT} = \frac{\sum_i \nu_i \left(h_{0i} + \int c_p dT' \right)}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

其中 $\Delta H = \sum_i \nu_i h_i$ 为反应热, 这个方程称为范托夫方程. 它把平衡恒量随温度的变化与反应热联系了起来. 因此, 如果是一个吸热反应, 即 $\Delta H > 0$, 则随着温度的增加, 平衡恒量 $K_p(T)$ 也增加. 所以在原来的化学反应达到平衡后, 随着温度的增加, 平衡将被破坏, 导致 $\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T)$, 也就是 $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$, 化学反应将正向进行, 即会吸收热量以对抗温度的增加. 反之, 对于放热反应, 则温度的增加会使反应逆向进行, 即会吸收热量以抵消温度的增加.

这正是勒夏特列原理的一个例子. 勒夏特列原理是说把平衡的某一个因素加以改变以后, 将使平衡态抵消原来因素改变的效果的方向移动. 勒夏特列原理是熵增加原理在化学反应中的体现.

5.2 范式气体

5.2.1 范式气体的性质

为了更精确地描述气体的行为, 人们提出许多描述实际气体的物态方程. 范式方程是对实际气体的近似. 对于物质的量为 ν 的气体, 范式方程为

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V}\right)(V - \nu b) = \nu RT$$

其中 a 和 b 是常量, 其值视不同的气体而异, 可以由实验测定, 也可以由统计物理理论计算. 范式方程可以在理想气体物态方程的基础上考虑气体间相互作用进行修正得到. 式中

$$\text{考虑分子间作用力} \begin{cases} \text{分子间斥力} \Rightarrow \nu b \\ \text{分子间吸力} \Rightarrow \frac{a\nu^2}{V} \end{cases} \quad [\text{平均场近似}]$$

当气体足够稀薄, 可以忽略两个修正项时, 范式方程过渡到理想气体物态方程, 在统计物理范畴, 我们可以在考虑分子相互作用的一级近似下导出范式方程. 也可以从另一角度, 将分子所受其他分子的作用近似地用某种平均作用代替得到范式方程, 这种近似方法称为平均场近似.

范式气体可以用于统一描述气态和液态, 并研究其相变, 得到一些有意义的定性半定量结果.

5.2.2 气体节流过程的进一步讨论

在气体节流过程一节中, 我们已经将焦汤系数用响应系数表示, 为了得到进一步的结果, 我们需要输入气体的物态方程, 下面以范式气体方程为例求反转曲线

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]$$

选取 T 与 V 为独立变量, 将范式方程改写为

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}$$

为了变换到焓表象, 即参数空间 (T, p) , 利用互易定理

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

代入焦汤系数的表达式, 得到

$$\mu = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \right]$$

现在我们输入范氏气体的物态方程

$$\mu = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left[\frac{2\nu^2 a}{V^2} - \frac{\nu^2 RTb}{(V - \nu b)^2} \right]$$

令 $\mu = 0$ 得到反转温度与体积的关系

$$\frac{RTb}{2a} = \left(1 - \frac{\nu}{V} b \right)^2$$

解出 V , 得到 T 与 p 的关系

$$p = \frac{a}{b^2} \left(1 - \sqrt{\frac{RTb}{2a}} \right) \left(3\sqrt{\frac{RTb}{2a}} - 1 \right)$$

化简得到

$$\left(\frac{b^2 p}{a} + \frac{3RTb}{2a} + 1 \right)^2 - \frac{8RTb}{a} = 0$$

方程代表在焓表象的参数空间中的一条抛物线. 将具体物质的参数 a 与 b 代入. 可以看到理论结果与实验结果定性符合, 定量上有偏差. 如果用改进的物态方程可以使理论与实验符合得更好.

5.2.3 范氏气体的热力学函数

5.2.4 范氏气体气液相变 对应态定律 普适性

为方便起见, 下面我们取 1mol 范氏气体, 则范氏气体的物态方程为

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

其中参数 a 和 b 分别反映了气体分子的相互吸引和固有体积的排斥效应. 范氏气体的物态方程可以同时描写液体和气体及其相互间的相变.

Andrews 曾经测量二氧化碳在高压下的等温线.

当温度高于临界温度时, 对应于气相的等温线其形状类似于玻意耳定律的双曲线. 在整条等温线上都满足平衡稳定条件, 即压强是体积的单调递减函数.

当温度低于临界温度时, 等温线由三段组成, 分别代表液相、两相共存及气相. 液相是左边那一段, 几乎与 p 轴平行, 当 v 减小时 p 陡增, 表示液相很难压缩. 气相是最右边那段, 也是压强最低的那段. 中间对应于两相共存, 这是一条水平直线, 因为在一定温度下从液相完全转变为气相的过程中, 压强一致保持不变. 在这两点之间, 气液两相的比例是任意的, 经历了由纯液相经过气液共存阶段而变到纯气相.

温度低于临界温度的等温线, 水平段随温度升高减小, 两个端点越来越接近, 表明气相与液相比容之差越来越小, 当温度趋于临界温度时, 两个端点合二为一, 密度差趋于零, 在临界点, 气液两相差别消失.

下面分析范氏气体的等温线, 按照 1mol 的范氏方程画出等温线, 以此为基础讨论气液相互的相变

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

比较理论结果与实验结果, 尽管定量上与实验存在差别, 但定性与实验相符. 当温度高于临界温度时, 范式气体只能以气态存在. 注意到当温度低于临界温度时, 等温线上有极小值和极大值, 这与实验结果明显不符, 实验是水平线, 在两点微商不连续, 水平线段代表气液两相共存, 而范式气体的等温线是连续变化的曲线.

下面根据热力学理论对温度低于临界温度的情形进行修正.

根据平衡的稳定条件, 等温线上有一段不稳定区域, 根本不可能观测到, 这对应于相变时气液两相共存的情况. 有两段虽然满足, 但是对应的是亚稳平衡态, 而不是稳定平衡态. 其中一段代表过热液态, 另一段代表过冷蒸气或过饱和蒸气. 在临界点, 气相和液相的区别消失, 系统经历一个二级相变.

亚稳平衡态对于微小的扰动是稳定的, 但对较大的扰动不稳定. 由于系统自身的涨落或外部条件的涨落或者其他扰动的影响, 系统会离开亚稳态而过渡到稳定平衡态, 而稳定平衡态对应的是水平直线, 其位置可以根据热力学理论确定.

对于纯液相和纯气相, 两点具有相同的温度与压强, 并处于气液两相平衡曲线上同一点, 故两点的化学势应相等, 并由 $\mu = f + pv$

$$f_P + p^* v_P = f_Q + p^* v_Q$$

或

$$p^*(v_Q - v_P) = f_P - f_Q$$

其中 p^* 代表两点共同的压强. 现在用范式等温线段来计算 $f_P - f_Q$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p \Rightarrow f_P - f_Q = - \int_{v_Q}^{v_P} p dv = \int_{v_P}^{v_Q} p dv$$

代入 $p^*(v_Q - v_P) = f_P - f_Q$ 得到

$$p^*(v_Q - v_P) = \int_{v_P}^{v_Q} p dv$$

左边为矩形面积, 右边等于曲线面积, 右边的面积和左边相比, 可以得到麦克斯韦等面积法则. 这样我们就找到了正确确定与稳定平衡态对应的气液两相共存线的压强差的方法.

不稳定态、亚稳态、稳定态可以通过自由能判据看出. 先求沿曲线的自由能, 由 $\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p$, 并利用范式方程, 即得

$$\begin{aligned} f_{\text{曲线}}(T, v) &\equiv - \int p dv \\ &= -RT \ln(v - b) - \frac{a}{v} + f_0(T) \end{aligned}$$

其中 $f_0(T)$ 为待定的温度函数. 由于在应用自由能判据时温度保持不变, 故无需知道. 画出临界温度以下范式气体等温线对应的 $f(T, v) - v$ 关系. 由于 $\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p$ 恒负, 故 $f(T, V)$ 是单调递减函数.

两相共存时, 具有共同的压强, 沿两相共存的水平直线的自由能由下式确定

$$\left(\frac{\partial f_{\text{直线}}}{\partial v}\right)_T = -p^* = \left(\frac{f_W(T, v_Q) - f_W(T, v_P)}{v_Q - v_P}\right)$$

注意到这是两点的公切线, $f(T, V)$ 在两点的切线具有相同的斜率即直线斜率, 于是得到

$$f_{\text{直线}}(T, v) = f_W(T, v_P) - p^*(v - v_P)$$

结合图像可知, 直线段上的自由能比等体积时曲线上的自由能小, 因此, 根据自由能判据, 直线段代表的气液混合态是稳定的平衡态.

当气液相变发生时, 系统的温度和压强将保持恒定, 因此我们将利用平衡态吉布斯函数最小原理来探讨相变时的稳定平衡态问题.

下面我们用化学势分析等温线中各态的稳定性. 用化学势相当于用吉布斯函数判据. 分别给出临界温度以下范德瓦耳斯等温线在 $v - p$ 平面的曲线与所对应的 $\mu - p$ 平面的曲线. 其中 $\mu - p$ 曲线通过定性分析得出. 由 μ 满足的微分方程

$$d\mu = -sdT + vdp$$

对微分方程积分得到

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v \Rightarrow \mu = \int_{(T)} v dp + g(T)$$

第一项是在 T 不变时沿等温线计算的积分, 第二项是关于 T 的待定函数. 我们关心的是等温线 μ 与 p 之间的依赖关系, 因此没有必要知道第二项.

实际上化学势的改变量在 $p - V$ 图上有着非常清晰的几何意义, 他就是压强介于两点之间的等温线与压强轴之间区域的面积. 明确起见, 选定积分的起始点, 并沿着等温线从 K 点出发逐渐移动, 观察随着压强变化化学势响应的变化. 于是我们就得到化学势随压强变化的过程.

利用相变的热力学理论, 我们知道, 当一个无限稀薄的范德瓦耳斯气体被逐渐等温地压缩并发生相变时, 它实际上是沿着化学势最小状态的曲线行进的, 一般不会经历不稳定或亚稳定的状态.

两点之间的水平直线代表气液共存的稳定平衡态, 在这一段上 μ 的数值应维持在两点的数值不变, 而这是在两点的物质在固定温度和压强下以任意比例共存的必然结果.

最后我们定量给出临界点, 并提出对应态定律. 温度低于临界温度时, 范德瓦耳斯气体的等温线有两个极值点, 当温度逐渐升高时, 两点相互靠近, 当温度达到临界温度时, 两点重合为临界点, 在数学上是一个拐点, 满足如下两个方程

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0 \end{cases}$$

结合范德瓦耳斯气体物态方程作为输入, 我们就可以完全确定临界点的摩尔体积、温度、压强.

$$\begin{cases} v_c = 3b \\ p_c = \frac{a}{27b^2} \\ RT_c = \frac{8a}{27b} \end{cases}$$

因此范德瓦耳斯方程的两个参数 a 和 b 可以通过测量临界点的参数确定. 注意到上面有三个约束关系, 而只有两个参数, 故必可联立两个参数 a 和 b , 得到临界点参数之间的一个普适关系, 这里的普适关系指的

是与两个参数 a 和 b 无关.

$$\frac{RT_c}{p_c v_c} = \left(\frac{8a}{27b} \right) / \left[\frac{a}{27b^2} \cdot 3b \right] = \frac{8}{3} = 2.667$$

将观测值与理论值相比较, 数量级相同, 而且大多数气体的数值都比较接近, 说明范式理论与实验大致相符, 但不完全符合. 作为比较, 对不考虑分子相互作用的理想气体, 对于一切参数其值不变, 而且不存在临界点, 完全不能描述气液相变. 从这个意义上讲, 范式理论对理想气体有了实质性的改进.

引入无量纲参数, 它们定义为

$$\tilde{T} \equiv \frac{T}{T_c}, \quad \tilde{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \tilde{v} \equiv \frac{v}{v_c}$$

可以把范式方程表达为

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2} \right) (3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{T}$$

无量纲参数又被称为对比参数. 而对应的范式方程称为范式对比物态方程. 注意到方程中没有任何与物质性质有关的参数. 如果应用到实际气体, 那么各种气体的对比物态方程都应该相同, 也就是说, 当两种气体的对比温度 and 对比压强相等时, 它们的对比体积也必相等. 这一结果称为对比态定律.

实验表明, 当用对比参数描述时, 三者之间存在普适关系, 也就是说, 对应态定律有更为普遍的意义.

5.3 低温技术

5.3.1 气体节流过程 绝热膨胀

我们先来讨论气体的绝热膨胀. 把过程近似看作准静态, 在准静态绝热过程中, 气体的熵保持不变, 这是一个等熵过程.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = 0$$

利用互易定理和麦克斯韦关系, 我们得到在准静态绝热过程中气体的温度随压强的变化率

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \\ C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \end{array} \right. \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad \left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{TV\alpha}{C_p} > 0 \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \end{array} \right.$$

上式右方是恒正的, 所以随着体积膨胀, 压强减低, 气体的温度必然下降. 从能量转化的角度看, 气体在绝热膨胀过程中减少其内能而对外做功. 因此气体的绝热膨胀过程也被用来使气体降温并液化.

下面我们讨论气体的节流过程. 在此实验中, 气体从高压通过多孔塞流到低压. 实验装置装有绝热壁, 因此这是一个绝热等焓过程.

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp = 0$$

将某一时间间隔内通过多孔塞的一定量的气体看成所研究的系统, 初态完全在一边, 末态完全在另

一边. 由于两边维持恒定的压强, 故两边外界对气体的功可求, 净功为

$$W = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

忽略气体流动的动能, 由热力学第一定律, 内能变化等于净功

$$\begin{cases} dU = dQ + dW \\ dQ = 0 \end{cases} \Rightarrow dU = dW$$

按照焓的定义, 气体初态与终态的焓相等, 现在求气体在节流过程前后温度的变化. 为了描述节流过程气体温度的变化, 引入温度对压强的偏微商, 即焦汤系数

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \\ &= \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) \end{aligned}$$

为了表示某一效应的变化率, 我们一般将描述该效应的偏导数用响应系数表示, 或者求出描述该效应的偏导数与其他的关系. 这是热力学理论的核心任务.

因为 $C_p > 0$, 这是由平衡的稳定条件保证的. 因此焦汤系数的正负完全由 $\left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$ 决定. 在焓表象中, 焦汤系数大于零的区域称为致冷区, 焦汤系数小于零的区域称为致温区, 焦汤系数等于零决定了两区分界, 称为反转曲线, 相应的温度称为反转温度.

$$\begin{cases} \text{理想气体} \alpha = \frac{1}{T} \Rightarrow \mu = 0 \\ \text{实际气体} \begin{cases} \alpha T > 1 \Rightarrow \mu > 0 \Rightarrow \text{致冷} \\ \alpha T < 1 \Rightarrow \mu < 0 \Rightarrow \text{致温} \end{cases} \end{cases}$$

α 是 T 、 p 的函数, $\alpha = \frac{1}{T}$ 在熵表象的参数空间中对应于反转曲线, 反转温度对应于焦汤系数等于零, 反转温度的存在是分子吸力和斥力相互竞争的表现. 可以用范式气体或昂内斯气体定性说明.

上述公式由热力学普遍关系推导出来的, 适用于一切气体, 进一步的结果需要用到输入特定物质的物态方程, 或由实验测量才能确定. 比如, 我们可以以范式气体方程为输入求出反转曲线表达式.

这里还需要补充说明一点, 这个过程是一个绝热不可逆过程, 虽然初态、末态是平衡态, 但过程中间的状态比较复杂, 系统一部分在一边, 另一部分在另一边, 整个系统没有单一的压强, 因而焓是没有意义的. 焓的可加性需要由单一的均匀压强. 但是, 根据焓是态函数的性质, 只要初态和终态确定了, 其性质就完全确定了, 与中间经历过程的细节无关.

我们可以假想一个连结初态和终态的可逆过程来计算, 原则上这个可逆过程可以任选. 只要初态、终态与原来一致. 注意到原来过程初态、终态的焓相等, 可以选一个可逆等焓过程来作计算. 这里, 所引入的可逆等焓过程是一种研究手段, 并不是作为原来过程的近似.

5.3.2 均匀磁性介质 绝热去磁降温

对于一般系统, 我们只需要对 pVT 系统进行变量代换

$$dU = TdS + \sum Ydy \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} Y \rightarrow \mu_0 H \\ y \rightarrow m \end{array} \right. \oplus \left\{ \begin{array}{l} Y \rightarrow p \\ y \rightarrow V \end{array} \right.$$

对于磁性介质, 等温加上外磁场时, 体积实际上会发生变化, 这个现象称为磁致伸缩效应. 简单起见, 我们假设磁场和磁化强度时均匀的, 与磁致伸缩效应相应的热力学势为吉布斯函数, 其微分为

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_0 m dH$$

利用麦克斯韦关系, 我们可以得到磁致伸缩与压磁效应之间的关系

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

绝热去磁降温是获取低温颇为有效的方法之一, 下面对顺磁固体绝热去磁获得低温的原理作一简单介绍. 设有一均匀、各向同性的顺磁固体, 在外磁场作用下, 磁介质的体积发生变化, 因此简单起见, 我们假设磁介质的体积变化可以忽略, 这是很好的近似.

为了描述绝热条件下磁场变化引起的系统温度的变化, 很自然可以用 $\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S$ 这个量, 这里注意等熵过程为可逆绝热过程, 这是在磁场变化缓慢、耗散效应很小下的近似.

明确了需要计算的热力学量后, 剩下的计算就不困难了. 我们需要将不可观测的物理量转化为可观测的物理量, 因此我们需要用到互易定理, 进而需要用到以 (T, H) 为独立变量的形式. 利用勒让德变换, 我们从磁介质的内能表象变换到吉布斯自由能表象, 可以利用相应的麦克斯韦关系

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_H \\ C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \\ \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H \end{array} \right. \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{\mu_0 T}{C_H} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \frac{CV}{C_H T} \mu_0 H \\ m = CV \frac{H}{T} \end{array} \right.$$

我们将 $\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S$ 转化为状态变量、热容以及与磁介质物态方程相联系量. 它们都是实验上可观测的量, 这个结果是普遍的. 进一步的计算必须知道物态方程与磁场 H 不变时单位体积的热容的知识. 最后需要输入磁性介质的物态方程的信息. 简单起见, 我们假设所研究的磁性介质满足顺磁的居里定理.

因为 $\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \frac{CV}{C_H T} \mu_0 H$ 一定是非负的, 因此绝热过程中温度随磁场减小而下降. 利用这种方法, 一般可以得到数量级为 10^{-3}K 的低温. 可以证明, 绝热去磁降温过程是最有效的降温过程.

应该指出, 上式是在物态方程遵从居里定律的前提下得出的, 它们要求磁场不太强, 温度不太低, 否则没有意义. 适用于更宽范围的顺磁固体的熵可以从统计物理的计算求出.

在实际的降温过程中, 利用不同磁场下熵与温度的关系曲线, 一般先等温磁化, 这是一个熵减少的过

程, 即放热过程, 在绝热去磁降低温度, 如此往复还可以再进行等温磁化及绝热去磁, 但从曲线上可以看出, 继续重复时降温的效果越来越小, 这实际上时热力学第三定律的反映.

5.4 平衡热辐射场

热力学可以应用于热辐射场. 在空窖中与窖壁物质处于热平衡的辐射场, 称为热辐射或者黑体辐射.

热辐射是电磁波, 它包含各种频率, 每一种频率的电磁波的振幅与相位都是无规则的, 在空间各个方向上传播, 在空间的分布是均匀且各向同性的. 以上已经得到实验证实. 黑体辐射系统实际上就是光子气系统. 从热力学观点看, 热辐射是特殊的 pVT 系统.

考虑一个封闭的空窖, 它的壁的温度为 T , 空窖内有辐射电磁场与窖壁物质达成平衡. 利用热力学第二定律, 可以证明平衡辐射场内能密度只依赖于温度, 而与空窖的体积、形状等因素无关. 即热辐射的内能密度是温度的普适函数. 因此空窖中的电磁辐射的内能可以表达为 $U(T, V) = u(T) V$.

利用经典电磁场的性质, 我们得到辐射场的压强 p 与其内能密度 u 满足关系

$$p = \frac{1}{3}u$$

这正是极端相对论性的理想气体物态方程. 空窖中的平衡热辐射场实际上可以看成理想光子气体系统. 这使得我们可以将空窖中的电磁辐射场看成一个热力学系统.

现在可以求出热辐射的全部热力学性质. 利用等温能态方程, 可以得到平衡辐射场内能密度表达式

$$\begin{cases} p = \frac{1}{3}u \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \end{cases} \Rightarrow 4u = T \frac{du}{dT} \Rightarrow u = aT^4$$

空窖内的平衡辐射场的压强 p 与温度 T 不独立. 即 $p = p(T)$, 这是热辐射与 pVT 系统的不同之处.

$$p = \frac{1}{3}aT^4$$

因此空窖内的平衡辐射场的内能密度与温度的四次方成正比. 这样空窖内的平衡辐射场的上也可以求出, 为此我们利用热力学的基本微分方程

$$\begin{cases} dS = \frac{dU + pdV}{T} \\ u = aT^4 \end{cases} \Rightarrow \begin{aligned} &= \frac{d(aT^4V) + \frac{1}{3}aT^4dV}{T} \Rightarrow S = \frac{4}{3}aT^3V \\ &= \frac{4}{3}ad(T^3V) \end{aligned}$$

利用热辐射的熵的表达式, 立即得到平衡热辐射场的热容

$$\begin{cases} C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = 4aT^3V = 3S \\ C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \infty \end{cases}$$

熵的表达式中积分常数取为零是因为当体积为零时, 辐射场就不存在了, 相应的熵也应当为零.

以上求得了三个最基本的热力学函数, 即物态方程、内能、熵. 其他的热力学函数也可以导出. 特别指出, 电磁辐射的吉布斯自由能 (化学势) 为零. 化学势为零微观上实际上对应于光子数不守恒. 这里是由唯像热力学理论导出的. 可以证明, 粒子数不守恒的系统的化学势为零.

$$\begin{cases} G = U - TS + pV \\ U = aT^4V & S = \frac{4}{3}aT^3V \\ p = \frac{1}{3}aT^4 \end{cases} \Rightarrow G = 0 \Leftrightarrow \text{化学势为零} \Rightarrow \text{平衡辐射光子数不守恒}$$

热辐射场也有可逆绝热过程方程, 令熵 S 为常数即可. 实际上就是理想光子气体的绝热过程方程.

$$\begin{cases} S = \frac{4}{3}aT^3V \\ S = \text{const} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T^3V = \text{const} \\ pV^{4/3} = \text{const} \end{cases}$$

最后我们导出辐射通量密度 J_u 与辐射内能密度 u 之间的关系, 这被称为斯特藩-玻尔兹曼定律. 热辐射场中可以定义辐射通量密度 J , 它是辐射场中在单位时间内、通过单位面积所辐射出的能量.

$$\begin{aligned} J_u dA &= \int cu \frac{d\Omega}{4\pi} \cos \theta dA = \frac{cu}{4\pi} dA \int \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi \\ \Rightarrow J_u &= \frac{1}{4}cu = \frac{1}{4}caT^4 = \sigma T^4 \left(\text{斯特藩系数} \sigma = \frac{1}{4}ca \right) \end{aligned}$$

由此我们得到平衡热辐射的辐射通量密度与温度的四次方成正比. 斯特藩-玻尔兹曼定律被应用于确定一些不便直接测量的辐射体的表面温度, 例如遥远的恒星, 还被应用于非接触型红外测温设备.

作为宏观唯像理论, 热力学可以方便地推导出平衡热辐射场的内能密度与温度的关系. 但是对于更为细致的问题, 比如能量按辐射频率的分布, 热力学理论就不那么容易讨论了. 这需要统计物理的方法.

5.5 一维弹性系统 弹性细丝

5.6 二维表面系统 液体膜表面膜

对于一个二维表面系统, 当面积 A 发生微小变化 dA 时, 外界对表面所做的微功为

$$dW = \sigma dA$$

其中 σ 为该表面的表面张力系数. 表面张力时倾向使膜收缩的, 与压强不同, 因此公式中无符号. 对于一般系统, 我们只需要对 pVT 系统进行变量代换

$$dU = TdS + \sum Y dy \Rightarrow \begin{cases} Y \rightarrow \sigma(T) \\ y \rightarrow A \end{cases} \Rightarrow \text{选择特性函数 } F(T, A)$$

因此一个二维表面系统的自由能的微分表达式是

$$dF = d(U - TS) = dU - (TdS + SdT) = \sigma(T) dA - SdT$$

其中 A 是表面系统的面积, σ 为表面系统的表面张力系数, 实验表明 σ 只是温度的函数, 因此得到

$$\begin{cases} \sigma(T) = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_T \\ S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_A \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} F = \sigma A \\ S = - \left(\frac{\partial (\sigma(T) A)}{\partial T} \right)_A = -A \frac{d\sigma}{dT} \end{cases}$$

积分过程中没有额外的积分常数, 因为当积分趋于零时, 表面系统的自由能趋于零. 这同时说明, 表面张力 σ 实际上就是单位面积自由能.

同理可以得到表面系统的内能

$$U = F + TS = \sigma A - AT \frac{d\sigma}{dT} = A \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right)$$

因此, 只要在实验上测定函数 $\sigma(T)$, 就可以完全确定表面系统的热力学函数.

5.6.1 曲面分界 液滴形成

前面讨论两相平衡时没有考虑表面能的影响, 适用于分界面为平面的情形. 当液相和气相达到平衡而两相的分界面是曲面时, 由于表面张力和表面能的存在, 前面讨论的力学平衡需要进行修正. 热平衡条件 (包括表面能) 不变.

下面以液滴在蒸气中的形成为例, 讨论表面相对相变过程的影响. 用 α 表示液相, β 表示气相, γ 表示没有体积的表面相. 同时假设液相和气相的总体积保持不变. 于是整个系统具有固定的温度和体积. 可以利用自由能判据来推导平衡条件. 三相的自由能变化为

$$\begin{cases} \delta F_\alpha = -p_\alpha \delta V_\alpha + \mu_\alpha \delta n_\alpha \\ \delta F_\beta = -p_\beta \delta V_\beta + \mu_\beta \delta n_\beta \\ \delta F_\gamma = \sigma \delta A \end{cases}$$

其中我们假设表面相是纯粹的几何面, 这是很好的近似, 因此物质的量为零. 系统有固定的总体积和总物质的量. 为了简单起见, 我们假设液滴的形状是球形的. 所以, 我们得到系统总自由能的变分为

$$\delta F = -\left(p_\alpha - p_\beta - \frac{2\sigma}{r}\right) \delta V_\alpha + (\mu_\alpha - \mu_\beta) \delta n_\alpha$$

根据自由能判据, 在温度和总体积不变的条件下, 平衡态的自由能最小. 虚变动是任意且相互独立的, 于是我们立即得到如下平衡条件

$$\begin{cases} p_\alpha = p_\beta + \frac{2\sigma}{r} \\ \mu_\alpha(p_\alpha, T) = \mu_\beta(p_\beta, T) \end{cases}$$

我们看到, 由于表面能的存在, 力学平衡条件发生了变化. 它指出, 由于表面张力有时液滴收缩的趋势, 液滴的压强必须大于蒸气的压强才能维持力学平衡. 当 $r \rightarrow \infty$, 即分界面为平面时, 上式给出分界面为平面时的平衡条件, 两相压强相等.

相平衡条件还是两相化学势相等, 但要注意的是, 两相化学势是在不同压强处的化学势.

下面利用平衡条件讨论液滴能否形成的问题. 我们先讨论气液两相平衡时分界面为曲面的蒸气压强与分界面为平面的饱和蒸汽压的关系. 当球形液滴与蒸气压达到平衡时, 有

$$\mu_\alpha\left(p' + \frac{2\sigma}{r}, T\right) = \mu_\beta(p', T)$$

上式决定平面分界面的饱和蒸气压 $p(T)$. 假设液体性质随压强变化不大, 可以围绕 p 做泰勒展开.

$$\mu_\alpha\left(p' + \frac{2\sigma}{r}, T\right) = \mu_\alpha(p, T) + \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right) v_\alpha$$

其中 v_α 为液体的摩尔体积. 假定蒸气可以用理想气体来近似, 其化学势

$$\mu_\beta(p', T) = \mu_\beta(p, T) + RT \ln \frac{p'}{p}$$

联立两式得到

$$p' - p + \frac{2\sigma}{r} = \frac{RT}{v_\alpha} \ln \frac{p'}{p}$$

上式确定了与半径为 r 的液滴在温度为 T 时平衡的蒸气的压强 p' 与平面饱和蒸气压之间的关系. 对于多数情况, 两相压强差远小于表面附加压强, 因此可以进一步简化

$$\frac{2\sigma v_\alpha}{r} = RT \ln \frac{p'}{p}$$

反过来说, 如果给定蒸气压强 p' , 则可以由此定义一个临界半径

$$r_c = \frac{2\sigma v_\alpha}{RT \ln \frac{p'}{p}}$$

如果 r 大于 r_c , 液相的化学势小于气相的化学势, 则该液滴会增大, 即蒸气会相变为液滴. 如果 r 小于 r_c , 液相的化学势大于气相的化学势, 则该液滴会减小直至消失, 即液滴会气化为蒸气.

由此可见, 如果蒸气十分纯净而没有足够大的凝结核, 液滴半径 r 小于临界半径, 则即使蒸气压大小超过平面时的饱和蒸气压, 液滴就算生成也会气化. 这种情况就是所谓过饱和蒸气, 对应于亚稳态.

通过以上讨论可以知道, 在新相生成时, 表面相起着重要的作用.

5.7 蒸气压方程

由克拉珀龙方程可以推导蒸气压方程, 与凝聚相达到平衡的蒸气称为饱和蒸气. 由于两相平衡时压强和温度间存在一定的关系, 饱和蒸气的压强是温度的函数. 描述饱和蒸气压与温度的关系的方程称为蒸气压方程. 以 α 相表示凝聚相, β 相表示气相. 凝聚相的摩尔体积远远小于气相的摩尔体积, 故略去, 并把气相看成理想气体, 克拉珀龙方程可以化简为

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

考虑一个十分粗糙的近似, 认为相变潜热与温度无关, 则将上式积分

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + A$$

由此可见饱和蒸气压随温度的增加是指数型的, 相图上的平衡曲线是示意性的.

这是蒸气压方程的近似表达式. 更好一些的近似需要研究相变潜热随温度的变化. 这样会得到基尔霍夫的蒸气压方程. 将克拉珀龙方程两边对温度求导数, 就得到相变潜热随温度的变化关系

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta + \left[\left(\frac{\partial h_\alpha}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial h_\beta}{\partial p} \right)_T \right] \left(\frac{dp}{dT} \right)$$

利用热力学普遍关系 $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, 即焓的等温能态方程和克拉珀龙方程, 我们得到

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta + \frac{\lambda}{T} - \left[\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_\beta}{\partial T}\right)_p \right] \frac{\lambda}{v_\alpha - v_\beta}$$

同样, 近似地把蒸气看成理想气体, 并且忽略凝聚系的摩尔体积 (远小于蒸气的摩尔体积), 我们得到

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta$$

因此当热容量近似为常量时, 相变潜热大约线性地依赖于温度.

下面我们来求饱和蒸气压方程, 这个方程在化学、气象学等多个领域都十分有用. 上面作了两个近似: 由于凝聚相的摩尔体积远小于蒸气的摩尔体积, 可以将凝聚相的摩尔体积略去; 将蒸气视作理想气体, 于是克拉珀龙方程与潜热随温度的变化简化为

$$\begin{cases} \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} p \\ \frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta \end{cases}$$

对上式积分, 并代入简化的克拉珀龙方程.

$$\begin{cases} \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} p \\ \lambda = \int_{T_0}^T (c_p^\alpha - c_p^\beta) dT + \lambda_0 \end{cases} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{p}{RT^2} \left[\int_{T_0}^T (c_p^\alpha - c_p^\beta) dT + \lambda_0 \right]$$

如果所考虑的蒸气压变化范围不太大, 凝聚相的定压比热容与压强的依赖可以忽略, 可以近似化为

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \int_{T_0}^T \frac{dT}{RT^2} \int_{T_0}^T (c_p^\alpha - c_p^\beta) dT + A_0$$

从实用上考虑, 如果温度的变化范围不太大, 比热可以近似当作是常数, 则上式进一步简化为

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C \ln T$$

A、B、C 三个常数可以由实验测出三个不同温度下的蒸气压来测定.

5.8 理想溶液 渗透压方程

6 数学附录

6.1 全微分 偏微分

6.1.1 互易定理 互反定理

6.2 恰当微分 积分因子

6.3 雅可比行列式

6.4 齐次函数的欧拉定理

6.5 多元函数幂级数展开

6.6 正定、負定二次型

6.7 外微分 微分几何视角下的热力学

参考文献

- [1] 刘川. 热力学与统计物理 [M]. 北京大学出版社,2024.
- [2] 林宗涵. 热力学与统计物理学 [M]. 北京大学出版社,2024.
- [3] 汪志诚. 热力学与统计物理学 [M]. 高等教育出版社,2019.
- [4] 苏汝铿. 统计物理学 [M]. 高等教育出版社,2004.
- [5] 王竹溪. 热力学 (第二版)[M]. 北京大学出版社,2014.