

要判断一个热力学系统是否达平衡，我们可以有多种多样的途径判断。例如，我们知道绝热不传热的熵就不减少，从而我们有绝热熵判据。

[E 热判据] 一个孤立系统的熵和体积都不变时（绝热），平衡态是熵达到相对值的状态。 $du = Tds + pdv$, $du = 0$, $dv = 0 \Rightarrow Tds \geq 0$. $\therefore du \leq Tds - pdv$

$$dF = du - Ts \leq Tds - pdv - Tds - sdT = -pdv - sdT \Rightarrow \text{在 } V, T \text{ 不变时有 } dF \leq 0.$$

[C Helmholtz 自由能判据] 一个系统在 V, T 不变时，平衡态是 Helmholtz 自由能最低的态。

$$dG = d(u - Ts + pv) \leq Tds - pdv - Tds - sdT + pdv + vd\mu = -sdT + vd\mu$$

[Gibbs 自由能判据] 一个系统在 T, P 不变时，平衡态是 Gibbs 自由能最低的态。

\Rightarrow 实际研究有向来的极值问题。

设有两个单元并行的热力学过程，对第一个单元有： $du = Tds - pdv$ —— 从初态到末态的过程。

$$du = d(nu) = udn + ndu = udn + n(Tds - pdv)$$

$$= udn - s\tau dn + s\tau dn - pdvn + pdvn + nTds - npdv$$

$$= (u - s\tau + pv)dn + T(dnc) - pd(nu). \quad \text{若 } \mu = u - Ts + pv \text{ 为 mul. Gibbs FE / 极值。}$$

我们就有： $du = Tds - pdV + pdn$. 这是热力学基本 DE.

设单元的 n 相构成一封闭系。记 $U = \sum n_i u_{ni}$, $V = \sum n_i V_{ni}$, $n = \sum n_i$.

\Rightarrow 热判据：构造函数 $L = S[n_i] + \lambda_1 (\sum n_i u_{ni} - U) + \lambda_2 (\sum n_i V_{ni} - V) + \lambda_3 (\sum n_i - N)$.

$$\frac{\partial L}{\partial n_a} = \frac{\partial S[n_i]}{\partial n_a} + \lambda_1 \cdot u_a + \lambda_2 \cdot v_a + \lambda_3. \quad \text{其中 } \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \text{ 是未知数。}$$

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dV - \frac{P}{T} dn.$$

$$\Rightarrow \text{对 } a \text{ 有: } ds_a = \frac{1}{T_a} \left(\frac{\partial u}{\partial n_a} \right) dn_a + \frac{P_a}{T_a} \left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right) dn_a - \frac{P_a}{T_a} \cdot dn_a \text{ 代入上式:}$$

$$\frac{\partial L}{\partial n_a} = \frac{1}{T_a} u_a + \frac{P_a}{T_a} V_a - \frac{P_a}{T_a} + \lambda_1 u_a + \lambda_2 v_a + \lambda_3 = 0. \quad \forall a = 1, \dots, n.$$

$$\Rightarrow \lambda_1 = \frac{1}{T_a}, \quad \lambda_2 = -\frac{P_a}{T_a}, \quad \lambda_3 = +\frac{P_a}{T_a}.$$

$$\text{由于 } \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \text{ 对 } a \text{ 有相均常} \Rightarrow -\frac{1}{T_1} = -\frac{1}{T_2} = \dots = \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n}{T_n} = \frac{P_n}{T_n} = \dots$$

$$\Rightarrow T_a = C \quad P_a = C \quad P_n = C$$

由于热力学的演化方向是熵最大，因此绝对温度会从 T 较高的相移向 T 较低的相，从压强大的相移向压强小的相。

* 被定平均条件 CL 的 Helmholtz 佯美图，要求 $(\frac{\partial \mu}{\partial V})_T < 0$, $C_v^{\text{mol}} > 0$.

在 p, u, T 不仅两相平衡时 T, p 将满足一定关系。这个关系是 (p, T) 图上的一条曲线，将 (p, T) 平面上的两区域（气相、液体相）

设两相平衡为 A 相 B 相，则 $T_A = T_B \Rightarrow -P_A = P_B = P = f(T, p)$ ，唯一地确定这条曲线。

利用热力学理论，可以对此 p, T 曲线的斜率进行预测。设 $(T, p), (T+dT, p+dp)$ 为相变曲线上附近两点，则有 $\ln(T, p) \rightarrow (T+dT, p+dp)$ 过程，两相化学势变化相等 $\Rightarrow d\mu_A = d\mu_B$ 。

$$d\mu_A = -SdT + Vdp = d\mu_B = -S_BdT + V_Bdp \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A}$$

“一级相变”：Gibbs 通数在相变时连续，但一阶导并不连续。

[Example] 饱和蒸气压方程。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T} - \frac{1}{V} = \frac{\lambda}{T} - \frac{P}{RT^2} \Rightarrow P = P_0 \cdot \exp(-\frac{\lambda}{RT})$$

下面研究纯气体的相变 等温线性质：在 $T > T_c$ 时，在整条线上有 $(\frac{\partial \mu}{\partial V})_T < 0$ ，而 $T < T_c$ 时，有一段不满足标准平衡条件，即左侧液，右侧气。

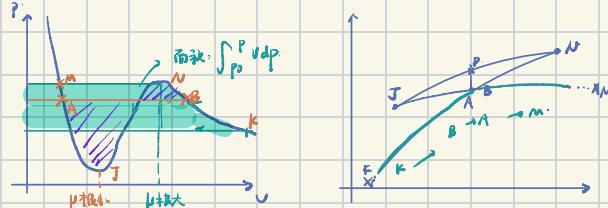
临界点上： $(\frac{\partial \mu}{\partial V})_T = 0, (\frac{\partial^2 \mu}{\partial V^2})_T = 0$ （曲线的“平坦性”）

在 T 固定时，化学势的微分 $d\mu = Vdp \Rightarrow \mu = \mu_0 + \int_{P_0}^P Vdp$

对 “B → A”的过程在 $p-p$ 图上画至一点，所画过程清楚。

$$A-B \text{ 等温线} \Rightarrow \mu_A = \mu_B, \mu_A = \mu_B \Rightarrow S_i = S_o$$

$$N = NVA + (1-x)V_B$$



下面再研究一个例子 → 两相分离面是曲面。A-液 B-气 C-“界面相”。不仅假设气相、固相的接触不变，从而可以用 Helmholtz 自由能计算出平衡条件。

但是要首先推导一个新的 Helmholtz 自由能表达式。

对 1mol 物质有： $dF = -SdT - PV$ 对 n mol 物质：

$$\begin{aligned} dF = d(nF) &= dn \cdot f + n \cdot df = dn(cu - TS) + n(-SdT - PV) = \mu \cdot dn - (nS) \cdot dT - nPVd\mu - VPd\mu + VPd\mu \\ &= \mu \cdot dn - SdT - PV \end{aligned}$$

则在 液相、气相的体积 / 分子数密度随温度变化 SVa, SV_B, SNa, SNg ，且界面的面积变化 SA 时 $\delta F = -SdT - PV$ ，一个二维面积项， $dF = -SdT + \delta dA$ 。
三相的自由能表达式：

$$\delta F_A = -P_A \cdot \delta V_A + P_A \cdot SNa, \quad \delta F_B = -P_B \cdot \delta V_B + P_B \cdot SNg, \quad \delta F_C = -S \cdot \delta A.$$

由于三相层并没有物质，而必须有固定的气相数和液体数的量 $\Rightarrow \delta V_A = -SV_B, \delta Na = -SNg$ 。该圆形水滴半径为 $r \Rightarrow \delta V_A = 4\pi r^2 \cdot \delta r, \delta A = \frac{2\delta V_A}{r}$ 。

从而整体的自由能差 $\delta F = -(P_A - P_B - \frac{2\delta V_A}{r}) \delta V_A + (H_A - H_B) \delta Na$ 平衡条件： $P_A = P_B + \frac{2\delta V_A}{r}, \quad P_A(P_A, T) = P_B(P_B, T) \rightarrow$ 两个不同之处化学势相同。

利用以上，可以讨论液滴可否形成。设恒温条件下，气、液平衡时的饱和蒸气压和总压同时求解出， $P_{\text{a}}(P, T) = P_{\text{a}}(P, T)$ 。

而液体分压与 (P, T) 为线性关系，有 $P_{\text{a}}(P + \frac{\partial f}{\partial P}, T) = P_{\text{a}}(P, T)$ 。

$$\text{Taylor 展开: } P_{\text{a}}(P + \frac{\partial f}{\partial P}, T) = P_{\text{a}}(P, T) + (\frac{\partial f}{\partial P})_T \Delta P.$$

而理想气体的熵：
 $S_{\text{p}}(P, T) = C_p \ln T - R \ln P + S_0 \rightarrow \text{化摩尔数 } u = u_0 + C_v \cdot T - TS + PV = u_0 + C_v T - TS + RT$
 $= u_0 + (C_v + RT) - T(C_v \ln T - R \ln P + S_0).$

于是总压方程整理 $\Rightarrow P_{\text{a}}(P, T) = P_{\text{a}}(P, T) + RT \ln \frac{P}{P}$

从而有 $P - P + \frac{\partial f}{\partial P} = \frac{RT}{u_0} \ln \frac{P}{P}$ 对于大多数分子， $P \gg \frac{RT}{u_0}$ ，即取上所得 $\frac{\partial f}{\partial P} = \frac{RT}{u_0} \ln \frac{P}{P}$ 。本节液滴半径 $R = \frac{26V_0}{RT \ln \frac{P}{P}}$ → 液滴生成， P 越大半径越小。

但总压平衡其实不稳定，若 $P > P_c$ ， $P_{\text{a}}(P + \frac{\partial f}{\partial P}, T) > P_{\text{a}}(P, T)$ → 液滴不断加大，直至崩溃。

下面简单讨论二组相变的唯象理论。→ 在相变上附近，关联长度 → 无穷。

以单组系统为例，若相变温度 T_c ，定义 $\beta = \frac{T - T_c}{T_c}$ ，则关联长度 $\xi \sim 1 + \beta^{-1}$ $\beta = 1$ “临界指数” 热容 $C_v \sim |t|^{1-\alpha}$ ，磁化率 $\chi \sim |t|^{1-\gamma}$

指当系统对参数的某一“局参数”，例如从强磁到弱磁相变中磁化强度 m ，以顺一或相变为例，低于临界温度时发生自相关化，设自相关函数 $m = m(t, h=0)$ ，则有 $\lim_{t \rightarrow \infty} m \sim (-t)^{\beta}$ 。

若两元、二级相变的唯象理论认为：叫两相用“局参数”刻画，叫临界附近用自由能可展开成局参数 m 的幂级数， β 平衡时自由能极值。

[Example] 一级一级的二级相变，限制自由能 $f(m)$ 有对称性 $f(m) = f(-m)$ ，从而我们有： $f(m) = f_0 + \frac{a(T)}{2} m^2 + \frac{b(T)}{4} m^4 + \dots$ 不妨设 $a(T) = a_0(T - T_c)$ ，并令 T_c 附近有 $b(T) \gg 0$

$$\Rightarrow \text{计算某一定温度下质量 } (\frac{\delta f}{\delta m})_T = a_0(T)m + b_0(T)m^3 + \dots = 0 \Rightarrow \text{若 } T > T_c \text{ 时, } m = 0, \text{ 即 } T > T_c, m = \sqrt{-\frac{a_0(T)}{b_0(T)}} \sim \sqrt{T_c - T} \Rightarrow \text{临界指数 } \beta = 1/2$$

[Example] 一级相变的阶道理论，全称的自由能写为： $f(m) = f_0 + \frac{a(T)}{2} m^2 + \frac{b(T)}{4} m^4 + \frac{c(T)}{6} m^6 + \dots$ 但 $b(T) < 0$ ，为使系统稳定 $\Rightarrow c(T) > 0$ ，此时，系统允许存在一个一级相变。

注意，允许 m 发生有限跃变，这是因为 $m = 0$ 只是 $f(m)$ 的驻点，但它并不一定是 $f(m)$ 的最小值，要使得相变点处 $\frac{\delta f}{\delta m}|_{m=0} = 0$ ， $f(m=0) = f_0 \Rightarrow m_0 = -\frac{3b(T_c^{(1)})}{4c(T_c^{(1)})}$

将 m_0 代入，可以以 m_0 表达式得出临界温度： $a(T_c^{(1)}) = \frac{3b(T_c^{(1)})^2}{16c(T_c^{(1)})}$ 从而 $a(T_c^{(1)}) > 0$ ，这说明一级相变的临界温度大于二级的。（注：在一级相变上附近 $b(T) < 0$ ，而二级附近 $b(T) > 0$ ）。

一般来说， a, b, c 不完全依赖于温度，还会依赖于另一个参数 Δ ，如通过调节 Δ ，可使得一级相变发生时， $a(T_c, \Delta) = b(T_c, \Delta) = 0$ ，此时我们称之为临界点。

* 为什么又要 $a(T_c, \Delta) = b(T_c, \Delta) = 0$ 呢？一、二级相变同时发生时发生？首先， $a = 0 \Rightarrow$ 二级条件。 $f = a(T_c, \Delta) \cdot m + \frac{\delta f}{\delta m}|_{m=0} = 0 \Rightarrow m = 0$ ， $f(m=0) - f(0) = 0 \Rightarrow$ 满足一级条件。