第三章：单元系的相变

——　开系的热力学理论

§3-1 热动平衡判据

一、几个物理概念

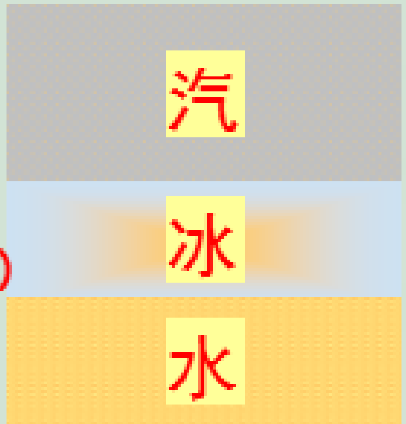
单元系：只含一种化学组分（一个组元）的系统。

相：被一定边界包围，物质性质均匀的状态

复相系：系统不均匀(有多个相)，但可以分为若干个均匀的部分(每个相为一个独立部分，一个开系)。

复相平衡

(分界面为平面)



每一个相为一个“开系”

二、几个数学概念 “变分”

（1）、 一元函数的泰勒展开

设 $f(x)$ 在 $x=x_0$ 及其附近光滑、连续、可导，

将 $f(x)$ 在 $x=x_0$ 处作泰勒展开：

$$f(x)=f(x_0)+\frac{1}{1!}f'(x_0)(x-x_0)$$

Δf 的“一阶小量”记为“δf”（一次变分）

称“x 的变分”，

$$+\frac{1}{2!}f''(x_0)(x-x_0)^2$$

$\Delta f=f(x)-f(x_0)$

称“因变量 f 的变化量”

Δf 的“二阶小量”记为“$\delta^2 f$”（二次变分）

$$+\frac{1}{3!}f'''(x_0)(x-x_0)^3$$

Δf 的“三阶小量”

x 变分的立方，

$$+\;\cdots\cdots\cdots\cdots$$

泰勒级数：

设 $f(x)$ 在 $x=0$ 及其附近光滑、连续、可导，

将 $f(x)$ 在 $x=0$ 处作泰勒展开(泰勒级数)：

$$f(x)=f(0)+\frac{1}{1!}f'(0)x+\frac{1}{2!}f''(0)x^2+\frac{1}{3!}f'''(0)x^3+\cdots\cdots$$

$$=k_0+k_1x+k_2x^2+k_3x^3+\cdots\cdots$$

（2）、“变分”与“微分”的关系

对“变分”作“极限运算”，“变分”即成为“微分”，

即：“变分”是“未加上极限条件的微分”。

$$\lim_{x\to x_0}\delta x=\lim_{x\to x_0}(x-x_0)=\lim_{\Delta x\to 0}\Delta x=dx$$

$$\Delta f=f(x)-f(x_0)=\frac{1}{1!}f'(x_0)(x-x_0)$$
$$+\frac{1}{2!}f''(x_0)(x-x_0)^2$$
$$+\frac{1}{3!}f'''(x_0)(x-x_0)^3$$
$$+\ \cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\lim_{x\to x_0}\frac{\Delta f}{x-x_0}=\lim_{x\to x_0}\frac{f(x)-f(x_0)}{x-x_0}=\frac{1}{1!}\lim_{x\to x_0}f'(x_0)$$

$$=f'(x)$$

$$=\lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta f}{\Delta x}=\frac{df}{dx}$$

$$+\frac{1}{2!}f''(x_0)\lim_{x\to x_0}(x-x_0)^1$$

0

$$+\frac{1}{3!}f'''(x_0)\lim_{x\to x_0}(x-x_0)^2$$

0

$$+\ \cdots\cdots\cdots$$

即：

$$\frac{df(x)}{dx}=f'(x)$$

（3）、 虚变动

理论上假想的任何可能的变动，
用“变分 δx，δf”表示该假想变动。

三、熵判据

孤立系统处于平衡态的熵判据

由熵增加原理可知，对于一个孤立系统，如果其 $S = S_{max}$，则系统不可能再发生任何宏观变化，这时系统就达到了平衡态。

孤立系 $dS \geq 0$ U，V不变，平衡态S 极大。

对于孤立系统，如果从某一状态出发，任何可能的虚变动引起的熵变化

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

孤立系统处于平衡态的**充分必要条件**：

对于任意的虚变动，有 $\Delta S < 0$

熵变化 ΔS 保留至二阶小量：$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S < 0$

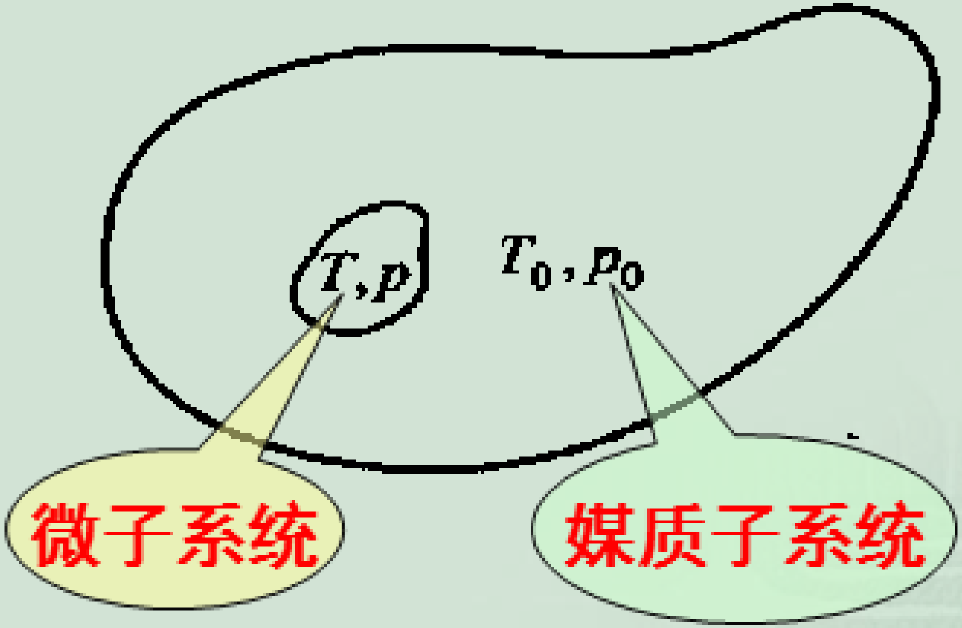
平衡态的必要条件 $\delta S = 0$

$\delta^2 S < 0$ $\Delta S<0$ 最大极值 稳定平衡

较小极值 亚稳平衡

平衡的稳定性条件： $\delta^2 S < 0$

例： 孤立均匀系统的平衡条件与稳定性条件



虚变动引起的内能、体积变化的一阶小量：

$$
\text{微系统}\begin{cases}\delta U \\ \delta V\end{cases}\quad \text{媒质}\begin{cases}\delta U_0 \\ \delta V_0\end{cases} \Rightarrow \begin{cases}\delta U + \delta U_0 = 0 \\ \delta V + \delta V_0 = 0\end{cases}
$$

虚变动引起的熵变化：

微系统 ΔS ，媒质 ΔS_0

总的熵变化 $\Delta \tilde{S} = \Delta S + \Delta S_0$

$$-\delta U = \delta U_0$$

$$-\delta V = \delta V_0$$

熵变化的一级小量：

$$\delta S = \frac{\delta U + p\delta V}{T} \qquad \delta S_0 = \frac{\delta U_0 + p_0\delta V_0}{T_0}$$

$$\delta \tilde{S} = \delta S + \delta S_0 = \delta U\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \delta V\left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0}\right)$$

由孤立系统的熵判据，平衡条件： $\delta \tilde{S} = 0$

对简单系统，U，V互相独立

∴ 均匀孤立系统的平衡条件：

$$T = T_0 \qquad p = p_0$$

熵变化的二级小量：

$$\delta^2 \tilde{S} = \delta^2 S + \delta^2 S_0$$

由于媒质比子系统大得多： $\left|\delta^2 S_0\right| \ll \left|\delta^2 S\right|$

所以： $\delta^2 \tilde{S} \approx \delta^2 S$

由孤立系统的熵判据稳定性条件： $\delta^2 \tilde{S} < 0$

取 $S = S(U, V)$ $\quad \delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \delta U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \delta V$

则有： $\delta^2\tilde{S}\approx\delta^2 S$ 二阶小量的泰勒展开

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

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

$$=\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)\left[(\delta U)^2+\frac{\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V}}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)}\delta V\right]^2+\left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)-\frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)}\right](\delta V)^2<0$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0 & ① \\ \left(\dfrac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right) - \dfrac{\left(\dfrac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2}{\left(\dfrac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)} < 0 & ② \end{cases}$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{1}{T}\right)_V = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} \boxed{< 0}$$

∴ 平衡的稳定性条件之一： $C_V > 0$

雨课堂 Rain Classroom

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)-\frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)}<0 \qquad dS=\frac{dU}{T}+\frac{p}{T}dV$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)-\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V}\right)^2=\begin{vmatrix}\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V}\\ \frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\end{vmatrix}>0$$

…… ……

∴ **平衡的稳定性条件之二：** $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$

$$D_2=\begin{vmatrix}\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V}\\ \frac{\partial^2 S}{\partial V\partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\end{vmatrix}=\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}-\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V}\right)^2$$

$$=\frac{\partial\left[\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V,\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U\right]}{\partial(U,V)}=\frac{\partial\left[\frac{1}{T},\frac{P}{T}\right]}{\partial(U,V)}=\frac{\partial\left[\frac{1}{T},\frac{P}{T}\right]\Big/\partial\left(\frac{1}{T},V\right)}{\partial(U,V)/\partial\left(\frac{1}{T},V\right)}$$

$$=\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{P}{T}\right)\right)_T\Bigg/\left(\frac{\partial U}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_V=-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T TC_V$$

$$D_2=-\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{P}{T}\right)_T T^2C_V>0 \qquad \boxed{\Rightarrow\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T<0}$$

平衡的稳定性条件. $C_V > 0, \quad (\frac{\partial p}{\partial V})_T < 0$

讨论：

1、子系统的**温度**由于涨落或某种外界的影响，略高于媒质，热量将从子系统传递到媒质。

根据 $C_V > 0$，子系统的温度降低，而恢复平衡。

2、假如子系统的**体积**由于某种原因发生收缩，

根据 $(\frac{\partial p}{\partial V})_T < 0$ 子系统的压强将增高而略高于媒质的压强，于是子系统膨胀而恢复平衡。

3、稳定平衡条件，既适用于均匀系统的任何部分，也适用于整个均匀系统。

四、其它热动平衡判据

（1）等温等容系统处于平衡态的**充分必要条件**：

对任意虚变动，有 $\Delta F = \delta F + \frac{1}{2}\delta^2 F > 0$（自由能判据）

（2）等温等压系统处于平衡态的**充分必要条件**：

对任意虚变动，有 $\Delta G = \delta G + \frac{1}{2}\delta^2 G > 0$（吉布斯判据）

（3）等熵等容系统处于平衡态的**充分必要条件**：

对任意虚变动，有$\Delta U = \delta U + \frac{1}{2}\delta^2 U > 0$（内能判据）

自由能判据

$$dF = -SdT + pdV \geq 0$$

定温定容系发生的一切过程朝着自由能减小的方向进行。

虚过程： $$\Delta F = \delta F + \frac{1}{2}\delta^2 F > 0$$

平衡态的必要条件 $$\delta F = 0$$

稳定平衡条件 $$\delta^2 F > 0$$