

第三章 单元系的相变

热动平衡判据

数学基础

平衡判据

熵判据(孤立系统)

开系的稳定性条件

熵连续

熵的一阶导数连续

自由能判据 (等温等容)

吉布斯判据 (等温等压)

内能判据 (等熵等容)

开系的热力学方程

开系方程

巨热力势

单元系的复相平衡条件

单元复相系的平衡性质

临界点和气液转变

液气转变的实验

液气转变理论和临界点

范德瓦耳斯方程

相变的分类

一级相变

二级相变

热力学第三定律

能斯特定律

低温物性

推导过程

开系的热力学基本方程

熵的稳定性条件推导

dp/dT 型推导

第三章 单元系的相变

热动平衡判据

数学基础

- 变分

设 $f(x)$ 在 $x=x_0$ 处及其附近光滑连续、可导，将 $f(x)$ 在 $x=x_0$ 处作泰勒展开：

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

$$f(x) = f(x_0) + \frac{1}{1!} \cdot \delta f + \frac{1}{2!} \delta^2 f + \frac{1}{3!} \delta^3 f + \dots$$

其中给出引入变分的定义

$$\delta^n f = f^n(x_0)(x - x_0)^n$$

- 变分 & 微分

变分：未加上理论条件的微分

变分：理论上假想的任何可能的变动

平衡判据

熵判据(孤立系统)

对于一个孤立系统，若 $S = S_{max}$ ，系统则达到平衡状态，由熵变化： $\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots$ ，由此孤立系统处于平衡状态的充要条件：

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S < 0 \quad \Rightarrow \quad \delta S = 0 \quad \delta^2 S < 0$$

开系的稳定性条件

熵连续

设有一个大系统(P,T)中有一个小系统(P0,T0),由此我们不难得到：

$$\delta S = \frac{\delta U - P \delta V}{T} \quad \Rightarrow \quad \delta \bar{S} = \delta U \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \delta V \left(\frac{P}{T} - \frac{P_0}{T_0} \right)$$

$$\delta S_0 = \frac{\delta U_0 - P_0 \delta V_0}{T_0}$$

由此我们可以得到平衡的均匀条件

$$T = T_0 \quad P = P_0$$

达到平衡时温度和压强是均匀的

熵的一阶导数连续

根据 (T_0, P_0) 系统远大于 (T, P) 系统， $\delta^2 \bar{S} < 0$ ，由此可以得到近似值 $\delta^2 S < 0$ ，根据泰勒展开可以得到：

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

通过推导可以得到开系的稳定性条件：

$$C_v > 0 \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{P,T} > 0$$

- 子系统温度由于涨落或外界影响，略高于煤质，由于 $C_v > 0$ ，子系统温度降低，恢复平衡
- 子系统的体积由于发生收缩由于压强随体积的变化率小于0，子系统压强增大膨胀，恢复平衡

自由能判据（等温等容）

$$\Delta F = \delta F + \frac{1}{2} \delta^2 F > 0 \quad \Rightarrow \quad \delta F = 0 \quad \delta^2 F > 0$$

吉布斯判据（等温等压）

$$\Delta G = \delta G + \frac{1}{2} \delta^2 G > 0 \quad \Rightarrow \quad \delta U = 0 \quad \delta^2 U > 0$$

内能判据（等熵等容）

$$\Delta U = \delta U + \frac{1}{2} \delta^2 U > 0 \quad \Rightarrow \quad \delta U = 0 \quad \delta^2 U > 0$$

开系的热力学方程

开系方程

- 条件扩展：系统的摩尔数发生变化， $dn \neq 0$

$$\begin{array}{llll} U = nu & dU = ndu + udn & dU = TdS - PdV & du = Tds - Pdv \\ S = ns & \Rightarrow dS = nds + sdn & dH = TdS + VdP & dh = Tds + vdP \\ V = nv & dV = ndv + vdn & dF = -SdT - PdV & df = -sdT - Pdv \\ & & dG = -SdT + VdP & dg = -sdT + vdP \end{array}$$

- 开系热力学基本方程

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \mu dn \\ dH &= TdS + VdP + \mu dn \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dn \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dn \end{aligned}$$

μ 为化学势，它等于温度和压强保持不变的情况下，增加1mol的物质时吉布斯函数的改变，其中 μ 的表达式为：

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} \\ &= u + Pv - Ts = g = G_m \end{aligned}$$

- 化学势的微分形式

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

巨热力势

- 定义

$$J = F - \mu n$$

可以得到其微分形式

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

根据 $G = ng = n\mu$ 可以得到

$$J = F - G = -PV$$

单元系的复相平衡条件

- 满足条件
- 内能、体积、物质质量守恒

$$\begin{array}{ll} U^\alpha + U^\beta = \text{Const.} & \delta U^\alpha + \delta U^\beta = 0 \\ V^\alpha + V^\beta = \text{Const.} & \delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0 \\ n^\alpha + n^\beta = \text{Const.} & \delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0 \end{array} \quad \Rightarrow$$

- 根据内能的热力学基本方程

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S^\alpha + \delta S^\beta \\ &= \delta U^\alpha \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) + \delta V^\alpha \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) - \delta n^\alpha \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) \end{aligned}$$

- 由此可以得到三个热力学平衡条件

$$\begin{array}{ll} T^\alpha = T^\beta & (\text{热平衡条件}) \\ P^\alpha = P^\beta & (\text{力学平衡条件}) \\ \mu^\alpha = \mu^\beta & (\text{相变平衡条件}) \end{array}$$

单元复相系的平衡性质

- 如果在某一温度和压强范围内， α 相的化学势 μ 比其他相的化学势低，系统将以 α 相单独存在，这个温度和压强范围就是 α 的单相区域。
- 图上一共有汽化线、升华线、溶解线。
- 发生相变前后分别记为 α 和 β ，由 μ 的微分形式我们可以得到下面的表达式：

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dP \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

由此我们引入**相变潜热**的定义：

$$L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$$

代入可以得到**克拉伯龙方程**：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$$

- 蒸气压方程

若将 β 看成气相， α 看做液相，并且将气体看做理想气体，我们可以有 β 相的气体远大于 α 相的气体，得到：

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

条件：L与T无关下的近似方程

临界点和气液转变

液气转变的实验

- 1869年下测量得到的CO₂在高温下的等温线

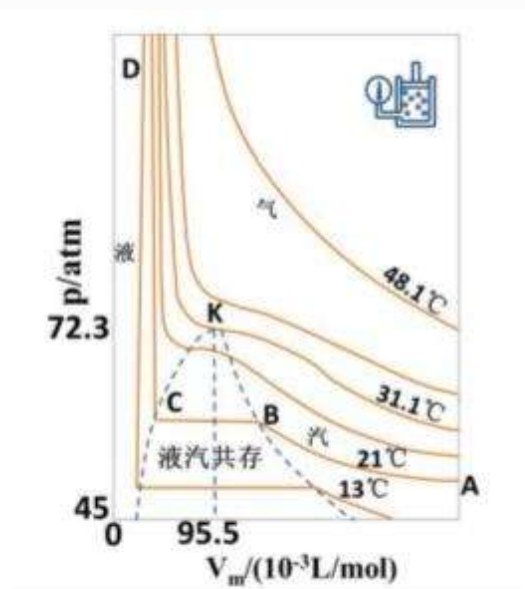


图 1 CO_2 实验实测的等温线

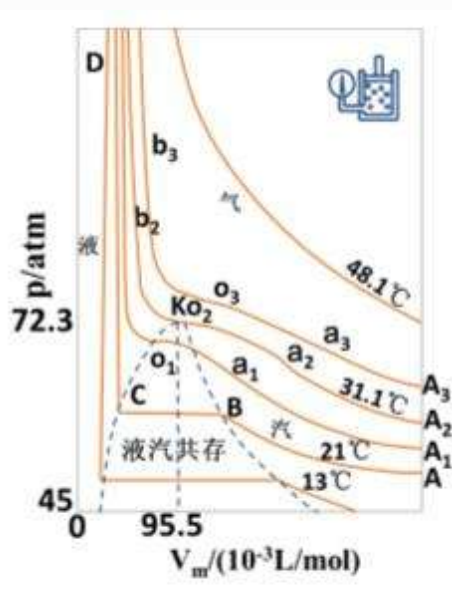


图 2 CO_2 的玻尔兹曼因子等温线

- 其中图1垂直段对应的液体，平行段对应的液气共存的情况，数学表达如下：

$$\text{液体段} : \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$\text{液气段} : \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$$

- 为了描述气液共存态，我们引入比体积：

$$v = xv_l + (1 - x)v_g$$

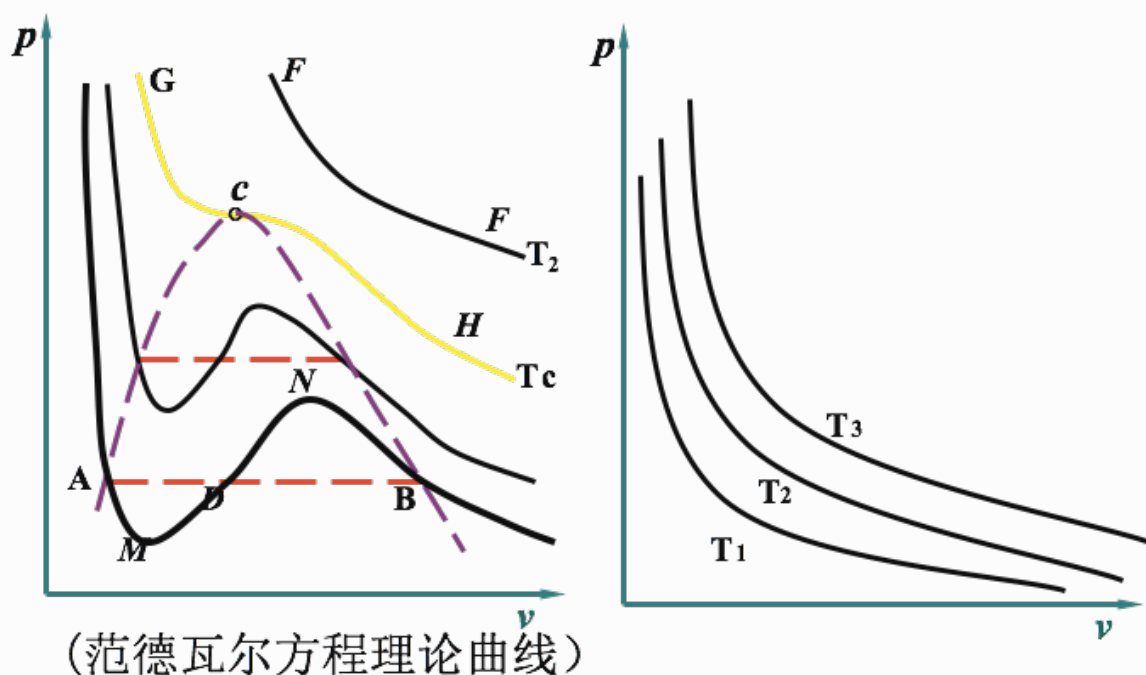
其中的体积参量分别是液体体积和气体体积，当系统处于如图1：C点时 $x=1$ ；B点时 $x=0$ ，当温度达到某一个极限温度时，水平段的左右端重合，这时两相的比体积是相等的，物质处于液相不分的状态。这一极限温度就是临界温度 T_c 。

液气转变理论和临界点

为了描述实际气体，范德瓦尔斯根据提出的范式方程：

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

- 我们将结果与理想气体进行对比可以得到如下的曲线图：



给定一个T值，可得出三个相等或不等的实根，或三个相等的实根或一个实根两个虚根。范德瓦尔方程的3个根，对应图中的3个点（如A，D，B）。中间的根是违反稳定平衡态判据的，不可能，无意义。所以我们需要进一步对实际气体的曲线进行修正。

根据平衡条件，我们可以得到A、B处化学势应该相同

$$\mu_A = \mu_B$$

不难推导出此时化学势表达式：

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad \Rightarrow \quad \mu - \mu_0 = \int_{p_0}^p V_m dp \quad \Rightarrow \quad \int_{BNDJA} V_m dp = 0$$

根据平衡的稳定性判据，我们可以知道M-N段是不稳定状态，而BN以及AM段满足稳定要求，分别对应过饱和蒸汽和过热液体，达到临界点时M、N重合，我们不难求出此时的条件：

$$\begin{aligned} \text{Condition: } \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T &= 0 & \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_T &< 0 \\ \text{Result: } T_c &= \frac{8a}{27Rb} & p_c &= \frac{a}{b^2} & V_{mc} &= 3b \end{aligned}$$

由此我们可以得到临界系数：

$$\frac{RT_c}{p_c V_{mc}} = \frac{8}{3}$$

实际上我们测量得到的结果通常在3.3以上，所以将范式方程用于临界值附近是缺乏说服力的，当实际气体的温度远高于临界温度，范德瓦尔方程与试验结果相符较好，但在较低压力和较低温度时，方程计算结果与实际气体的实验结果偏离较大。不够准确，但后人在此基础上提出了许多派生方程，有很大的实用价值。

范式对比方程

其中比较常用的为范式对比方程，我们需要引入新的变量

$$t^* = \frac{T}{T_c} \quad p^* = \frac{p}{p_c} \quad v^* = \frac{V_m}{V_{mc}}$$

分别为对比温度、对比压强、对比体积，由此我们可以范氏方程化为：

$$(p^* + \frac{3}{v^{*2}})(v^* - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3}t^*$$

该方程被称为范氏对比方程，这个结果被称为对应态定律

- 实际上，根据热力学的一般论据可以证明，液气流体系统临界态的平衡条件：（证明略）

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

相变的分类

相变分类的引入：首先根据之前的相变的过程，我们发现该相变过程化学势连续，但是在两处的化学势的一阶导数发生了突变所以我们由此考虑会不会出现其他相似情况

一级相变

- 化学势连续

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

- 一级偏导突变

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_1}{\partial T} &\neq \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \frac{L}{T} \neq 0 \\ \frac{\partial \mu_1}{\partial P} &\neq \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \quad \Rightarrow \quad v_1 \neq v_2 \end{aligned}$$

- 现象
 - 亚稳态的出现
 - 相变潜热
 - 体积突变

二级相变

- 化学势一级&一阶导数连续

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial T} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial p} = \frac{\partial \mu_2}{\partial p}$$

- 二阶偏导突变

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)$$

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

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

- 现象
 - 液气相变
 - 铁磁物质的顺磁、抗磁逆转
 - 液氮的I、II相转换
 - 超导突变
 - $C_p \backslash \kappa \backslash \alpha$ 在突变点趋于无穷
 - 无亚稳态两相共存
- 艾伦费斯特方程

根据二级相变的相变点(T,P)、(T+dT,P+dP)，可以进行如下推导，得到艾伦斯菲特方程

$$Condition : \quad ds^{(1)} = ds^{(2)} \quad dv^{(1)} = dv^{(2)}$$

$$Result : \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)} - \kappa_T^{(1)}} = \frac{C_p^{(2)} - C_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})}$$

(推导练习)

- N级相变的引入
- 定义：若相变点两相的化学势和化学势的1、.....N-1级偏导数连续，但N级偏导不连续，发生突变，则称为N级相变

热力学第三定律

能斯特定律

凝聚系的熵在等温过程中的改变，随着绝对温度趋于零，而与其他系统参量无关

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

由此我们给出了普朗克绝对熵：

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

低温物性

$$\begin{aligned}\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= - \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0 & \rightarrow & \lim_{T \rightarrow 0K} \alpha = 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V &= - \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 & \rightarrow & \lim_{T \rightarrow 0K} \beta = 0 \\ C_p - C_v &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V & \rightarrow & \lim_{T \rightarrow 0K} (C_p - C_v) = 0\end{aligned}$$

- 等容条件下

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT$$

- 等压条件下

$$S(T, P) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

- 绝对零度绝对不能达到，且 $C_p = C_v = 0$

推导过程

开系的热力学基本方程

$$\begin{aligned}ndu &= Tds - nPdv \\ &= T(dS - sdn) - P(dV - vdn)\end{aligned}$$

根据 $dU = udn + ndu$ ，通过移项可以得到

$$dU = TdS - PdV + (u + Pv - Ts) \cdot dn$$

通过给出定义化学势：

$$\begin{aligned}dU &= TdS - PdV + \mu dn \\ \text{其中, } \mu &= u + Pv - Ts\end{aligned}$$

同理不难推导得到所有热力学基本方程

$$\begin{aligned}H_m = \mu &= \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{s,p} = h - Ts = u + pv - Ts \\ F_m = \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{s,p} = f + Pv = u + pv - Ts \\ G_m = \mu &= \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = g = u + pv - Ts \\ U_m = \mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{s,v} = g = u + pv - Ts\end{aligned}$$

由此得到：

$$\begin{array}{ll}dU = TdS - PdV & dU = TdS - PdV + \mu dn \\ dH = TdS + VdP & dH = TdS + VdP + \mu dn \\ dF = -SdT - PdV & dF = -SdT - PdV + \mu dn \\ dG = -SdT + VdP & dG = -SdT + VdP + \mu dn\end{array} \Rightarrow$$

熵的稳定性条件推导

$$\begin{aligned}\delta^2 S &= [(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2})(\delta U)^2 + 2(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}) \cdot \delta U \delta V + (\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})(\delta V)^2] < 0 \\ &= [\frac{\partial}{\partial U}(\frac{\partial S}{\partial U})_V \delta U + \frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial S}{\partial U})_V \delta V] \delta U + [\frac{\partial}{\partial U}(\frac{\partial S}{\partial V})_U \delta U + \frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial S}{\partial V})_U \delta V] \delta V\end{aligned}$$

根据dS的偏导，我们可以得到如下条件：

$$TdS = dU + PdV \quad \Rightarrow \quad (\frac{\partial S}{\partial U})_V = \frac{1}{T} \quad (\frac{\partial S}{\partial V})_U = \frac{P}{T}$$

代入公式得到：

$$\begin{aligned}\delta^2 S &= \delta \frac{1}{T} \cdot \delta U + \delta \frac{P}{T} \cdot \delta V \\ \begin{cases} \delta \frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial T}(\frac{1}{T}) \cdot \delta T + (\frac{\partial}{\partial V})(\frac{1}{T})_T \delta V = -\frac{1}{T^2} \delta T \\ \delta \frac{P}{T} = \frac{1}{T^2} [T \cdot (\frac{\partial P}{\partial T})_V - P] \delta T + \frac{1}{T} (\frac{\partial P}{\partial V})_T \cdot \delta V \\ \delta U = C_v \delta T + [T \cdot (\frac{\partial P}{\partial T})_V - P] \delta V \end{cases}\end{aligned}$$

将上式代入上面的公式，可以得到：

$$\delta^2 S = -\frac{C_v}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} (\frac{\partial P}{\partial V})_T (\delta V)^2 < 0$$

根据 δT 和 δV 的独立变化关系，所以我们可以得到：

$$C_v < 0 \quad (\frac{\partial P}{\partial V})_T < 0$$

dp/dT 型推导

- 情况1：1级相变

条件

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta \quad d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

根据上面的两条式子，我们可以得到

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp$$

移项我们可以得到

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

- 情况2：2级相变

条件1：

$$v^\alpha = v^\beta \quad dv^\alpha = dv^\beta \quad dv = (\frac{\partial v}{\partial T})_p dT + (\frac{\partial v}{\partial P})_T dP$$

并根据定义 α 和 κ 的定义

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

我们可以得到

$$dv = \alpha v dT - v \kappa_T dP$$

根据条件1, 我们可以得到两相之间满足

$$\alpha^\alpha v^\alpha dT - v^\alpha \kappa_T^\alpha dP = \alpha^\beta v^\beta dT - v^\beta \kappa_T^\beta dP$$

由此我们根据体积连续不难推导得到

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\alpha^\beta - \alpha^\alpha}{\kappa_T^\beta - \kappa_T^\alpha}$$

○ 条件2:

$$s^\alpha = s^\beta \quad ds^\alpha = ds^\beta \quad ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP$$

根据麦氏关系和 C_p 的表达式

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

我们可以得到

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

根据一阶熵连续以及 α 的定义可以得到:

$$\frac{C_p^\alpha}{T} dT - \alpha^\alpha V dP = \frac{C_p^\beta}{T} dT - \alpha^\beta V dP$$

通过移项可以得到:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{C_p^\beta - C_p^\alpha}{VT(\alpha^\beta - \alpha^\alpha)}$$