

对于此次测验，你

- ☒ A 认真复习了
- ☐ B 复习了，但花的时间不多，考试时都忘了
- ☐ C 复习了，但许多知识不会
- ☐ D 基本没有复习



对于老师讲课内容

- ☒ A 基本能听懂
- ☐ B 基本能听不懂
- ☐ C 基本不听课
- ☐ D 部分听懂，部分不懂



对于不懂内容，你处理方法

- ☒ A 请教老师或同学
- ☐ B 自学，基本能会
- ☐ C 自学，不懂就算了
- ☐ D 不管，反正不会



对于老师布置作业

- ☒ A 独立完成
- ☐ B 大部分独立完成，不会的请教同学或参考答案完成
- ☐ C 基本不好做，大部分参考答案完成，但看懂了
- ☐ D 基本抄作业完成任务



此题未设答案

此处添加题目描述

- ☐ A 此处添加选项内容
- ☐ B 此处添加选项内容
- ☐ C 此处添加选项内容
- ☐ D 此处添加选项内容

提交

此处添加题目描述

A

此处添加选项内容

B

此处添加选项内容

C

此处添加选项内容

D

此处添加选项内容



§ 3.2 开系的热力学方程

闭系: 摩尔数不发生改变: $dU = TdS - pdV$

考虑单元单相开系的摩尔数变化:

U 、 S 、 V 为广延量, $U=nu$ 、 $S=ns$ 、 $V=nv$

$$dU = d(nu) = ndu + udn$$

1摩尔物质的热力学方程: $du = Tds - pdv$

n 摩尔物质的热力学方程: $ndu = nTds - npdv$

$$dU - udn = ndu = T(dS - sdn) - p(dV - vdn)$$

$$nds = dS - sdn \quad ndv = dV - vdn$$

$$dU - udn = Td(S - sdn) - pd(V - vdn)$$

$$= TdS - pdV + (pv - Ts)dn$$

$$dU = TdS - pdV + (u + pv - Ts)dn$$

令 $\mu = u - Ts + pv$ 称为**化学势**

又称**摩尔吉布斯函数**

由 $G = U - TS + pV$ 得到1摩尔物质 $g = u - Ts + pv$

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



开系热力学基本方程：

$$\left\{ \begin{array}{ll} dU = TdS - pdV + \mu dn & \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} = U_m \\ dH = TdS + Vdp + \mu dn & \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S, p} = H_m \\ dF = -SdT - pdV + \mu dn & \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, V} = F_m \\ dG = -SdT + Vdp + \mu dn & \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} = G_m \end{array} \right.$$

实际情况是：

U_m 、 F_m 、 H_m 、 G_m 都可以做“化学势”，
进行有关分析，得到有意义的结果。

本章取“ G_m ”作化学势，进行有关分析！

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m(T, p) = g(T, p)$$

即：化学势 μ 为“摩尔吉布斯函数”。

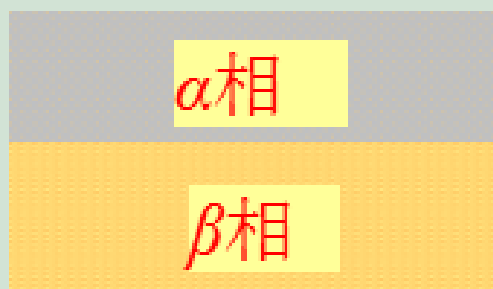
定义 $J = F - \mu n = F - G = -pV$ “巨热力势”

自然有： $dJ = -SdT - pdV - nd\mu$

§ 3.3 单元复相系平衡条件

一、平衡条件

二相平衡



分界面为平面,
不考虑表面相

二相系:

$$U^{\alpha} + U^{\beta} = \text{常量}$$

$$V^{\alpha} + V^{\beta} = \text{常量}$$

$$n^{\alpha} + n^{\beta} = \text{常量}$$

虚变动:

$$\delta U^{\alpha} + \delta U^{\beta} = 0$$

$$\delta V^{\alpha} + \delta V^{\beta} = 0$$

$$\delta n^{\alpha} + \delta n^{\beta} = 0$$



$$\delta S^{\alpha} = \frac{\delta U^{\alpha} + p^{\alpha} \delta V^{\alpha} - \mu^{\alpha} \delta n^{\alpha}}{T^{\alpha}}$$

$$\delta S^{\beta} = \frac{\delta U^{\beta} + p^{\beta} \delta V^{\beta} - \mu^{\beta} \delta n^{\beta}}{T^{\beta}}$$

根据熵的广延性质，整个系统的熵变是

$$\delta S = \delta S^{\alpha} + \delta S^{\beta}$$

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

当整个系统达到平衡时，总熵有极大值

由孤立系统的熵判据： $\delta S = 0$



得二相平衡条件：

$$\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} = 0 \quad T^{\alpha} = T^{\beta} \quad \text{热平衡条件}$$

$$\frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{p^{\beta}}{T^{\beta}} = 0 \quad p^{\alpha} = p^{\beta} \quad \text{力学平衡条件}$$

$$\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} = 0 \quad \mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \quad \text{相变平衡条件}$$

两相的温度、压强和化学势分别相等，这是单元复相系达到平衡所要满足的条件。

平衡条件未满足，复相系将向熵增加方向进行

$$\begin{aligned} dS &= dS^\alpha + dS^\beta \\ &= dU^\alpha \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) + dV^\alpha \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) - dn^\alpha \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) > 0 \end{aligned}$$

情况一：两子系统之间是导热的，体积、粒子数不变

$$\delta U^\alpha \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) > 0$$

当 $T^\alpha > T^\beta$ 时，将朝着 $\delta U^\alpha < 0$ 的方向进行，即能量将从高温相传递到低温相。

情况二：两子系统已热平衡，导热壁可移动

$$\delta V^{\alpha} \left(\frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{p^{\beta}}{T^{\beta}} \right) > 0$$

当 $p^{\alpha} > p^{\beta}$ 时，将朝着 $\delta V^{\alpha} > 0$ 的方向进行。

即压强大的相将膨胀，**压强小的相将被压缩。**

情况三：两子系统热、力平衡已满足

$$-\delta n^{\alpha} \left(\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} \right) > 0$$

当 $\mu^{\alpha} > \mu^{\beta}$ 时，将朝着 $\delta n^{\alpha} < 0$ 的方向进行

即物质将由化学势高的相转移到化学势低的相。

这是 μ 被称为化学势的原因。

二、粒子数不守恒系统的平衡条件：

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

平衡条件： $\delta S = 0$

$$T^\alpha = T^\beta \quad p^\alpha = p^\beta \quad \mu^\alpha = \mu^\beta = 0$$

三、开系的稳定性条件为：

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

§ 3.4 单元复相系的平衡性质

一、两相平衡的基本性质 相图

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T \quad p^{\alpha} = p^{\beta} = p$$

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

1、平衡时T, p 不独立，有一个可以独立改变，故有 **“相变曲线”**。

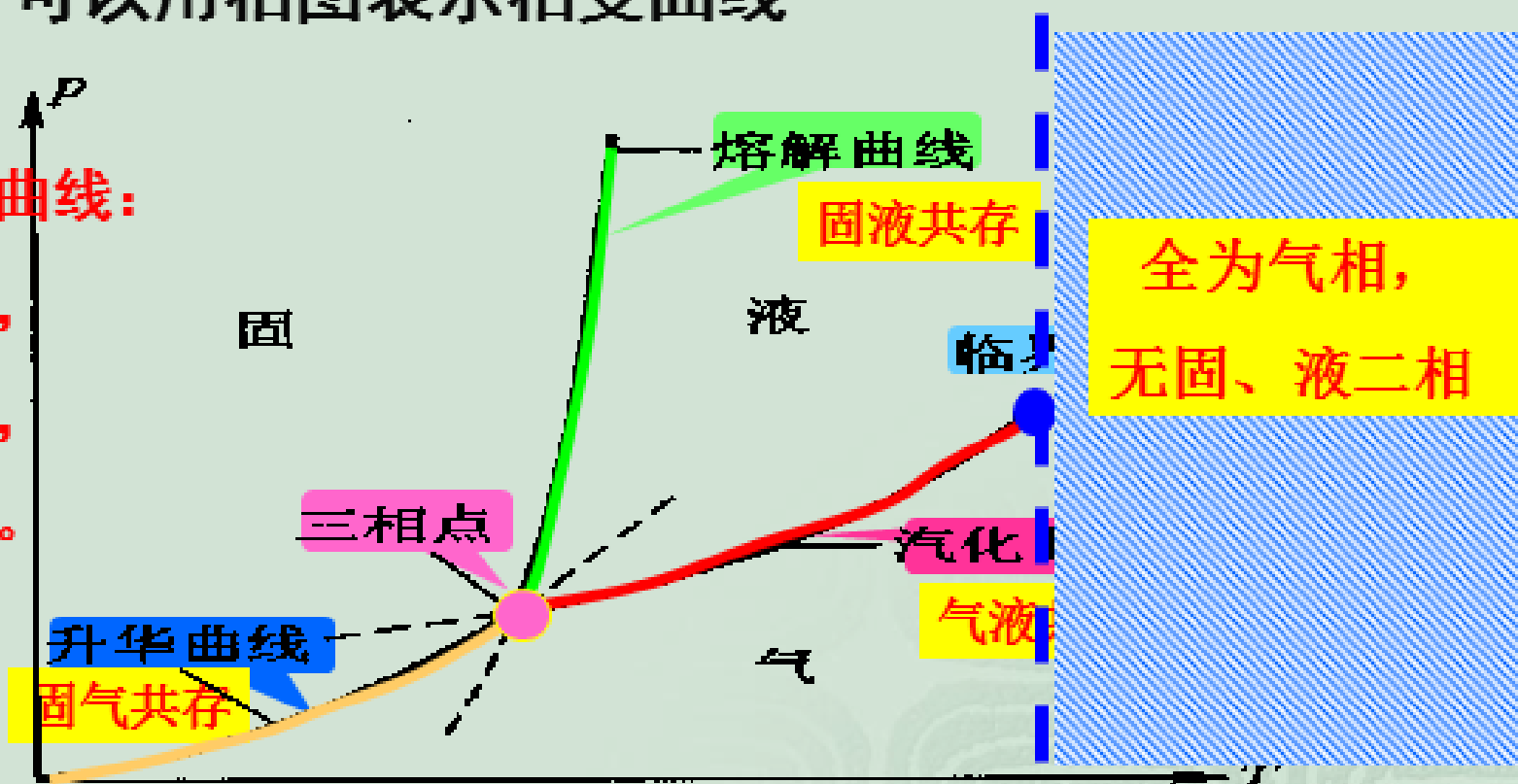
2、平衡时仍可发生相变，但须保持相变平衡。

在相变曲线上，二相可以任意比例共存，故又称 **“平衡曲线”**。

3、 可以用相图表示相变曲线

三种相变曲线：

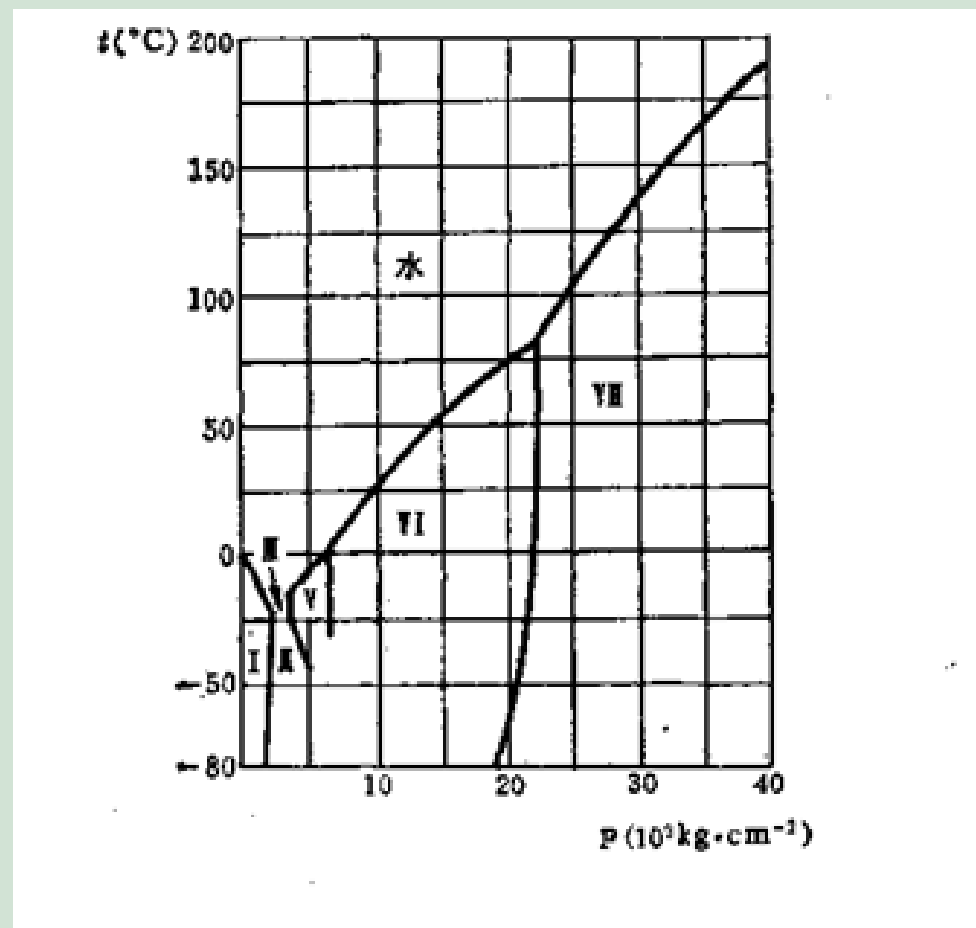
熔解曲线，
汽化曲线，
升华曲线。



总结：

- (1) 相变曲线上的点，为“二相点”；
- (2) 相变曲线所围区域内的点，为“单相点”；
- (3) 相变曲线的交点，为“多相点”。

在高压下冰有六种不同的比叫做冰I，冰II，冰III，冰V，冰VI和冰VII（冰IV不稳定）



单元系三相平衡共存时三相的温度、压力和化学势都必须相等，即

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = T$$

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = p^{\gamma} = p$$

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

临界点 C:

CO₂: 31.05°C, 7.38MPa

由于缺少化学势的信息，故相变曲线一般由实验测定。

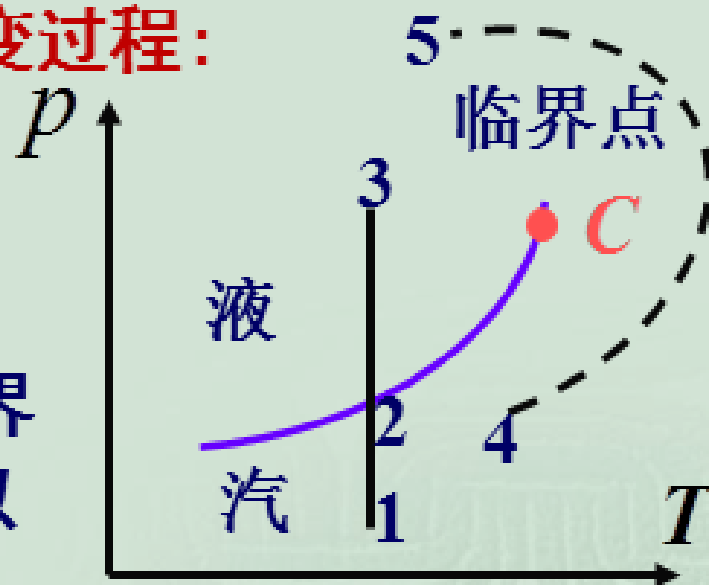
以液—气两相的转变为例，
说明由一相到另一相的转变过程：

如图：设系统开始处在由
点1所代表的气相 (p 、 T)

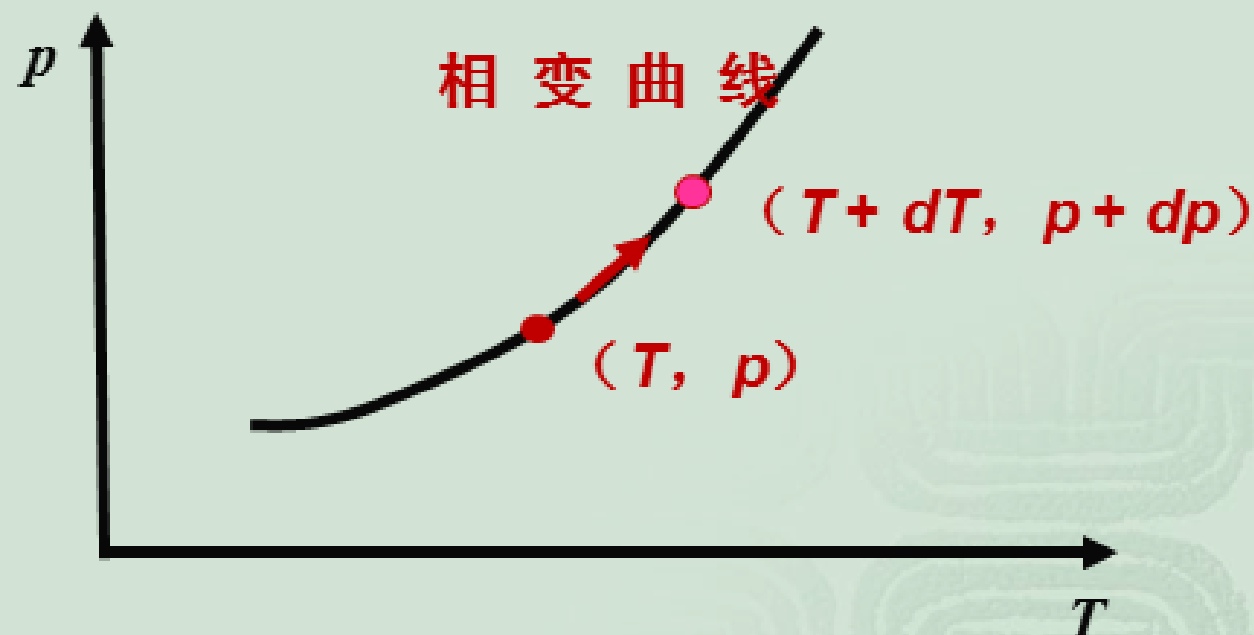
维持温度不变，缓慢增加外界
压强，系统的压强响应地增加以
保持平衡态。由1变到2。

2点在汽化线上，开始有液体凝结，并放出热量（相
变潜热），在2点气、液两相共存。放出的热量不断被
外界吸收，气相将不断地变为液相，如果保持温度压
强不变，系统将全部变为液相。

外界压强再增大，系统的压强也增大，由2变到3。



二、克拉珀龙方程 相变潜热



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

$$\mu^{\alpha}(T + dT, p + dp) = \mu^{\beta}(T + dT, p + dp)$$

$$\therefore d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta}$$

由: $d\mu = -s dT + v dp$

得: $-s^\alpha dT + v^\alpha dp = -s^\beta dT + v^\beta dp$

整理: $\frac{dp}{dT} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} = \frac{L/T}{v^\beta - v^\alpha}$

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

L: 相变潜热

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

—— **克拉珀龙方程**

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

注意：

a、给出曲线的斜率，它与实验符合得非常好。
如：冰的熔点随压强的变化，水的沸点随压强的变化。

b、通常这三条曲线的斜率是**正**的 ($v^{\beta} > v^{\alpha}$)

利用这一特性，使液态氦低压下沸腾降温。

c、也有例外，冰、氦3溶解时 ($v^{\beta} < v^{\alpha}$)，
斜率为**负**。利用这一特性，使氦3在0.3K
以下，绝热压缩，压强增加，温度降低。
获得mK低温。

例如冰，在溶解时体积缩小，溶解线**斜率是负的**

三、蒸气压方程

饱和蒸气：与凝聚相(液相或固相)达到平衡的蒸气，为“饱和蒸气”

α : 凝聚相

β : 气相

$$v^{\beta} \gg v^{\alpha}$$

将 β 相看做理想气体: $p v^{\beta} = R T$

克拉珀龙方程变为:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^{\beta} - s^{\alpha}}{V^{\beta} - v^{\alpha}} = \frac{L / T}{v^{\beta} - v^{\alpha}}$$

整理:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{R T^2}$$

上式积分, 得:

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

—— 蒸气压方程

例:首先计算冰的熔点随压力的改变。在1atm下, 冰的熔点为273.15K。此时冰的溶解热为 $L=3.35 \times 10^5 J \cdot kg^{-1}$

冰的比容为, $v^\alpha = 1.09070 \times 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$

水的比容为 $v^\beta = 1.00013 \times 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$

代入

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

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dp} &= - \frac{273.2K \times 0.0906 \times 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}}{3.35 \times 10^5 J \cdot kg^{-1}} \\ &= -0.742 \times 10^{-7} K \cdot Pa^{-1} = -0.00752 K \cdot atm^{-1} \end{aligned}$$

$$\frac{dT}{dp} = -0.0075 K \cdot atm^{-1}$$

这个结果与实验观测值符合。



例2.计算水的沸点随压力的改变。在1atm下，水的沸点为373.15K。
此时水的汽化热为 $L = 2.257 \times 10^6 J \cdot kg^{-1}$

水的比容 $v^\alpha = 1.043 \times 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$

水蒸气的比容为 $v^\beta = 1673 \times 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$

$$\frac{dT}{dp} = - \frac{2.257 \times 10^6 J \cdot kg^{-1}}{373.2 K \times 1672 \times 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}}$$

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= 0.0356 atm \cdot K^{-1} \\ &= 3.62 \times 10^3 Pa \cdot K^{-1} = 0.0357 atm \cdot K^{-1} \end{aligned}$$

这个结果与实验观测值吻合。

