

热力学与统计物理

章节提要

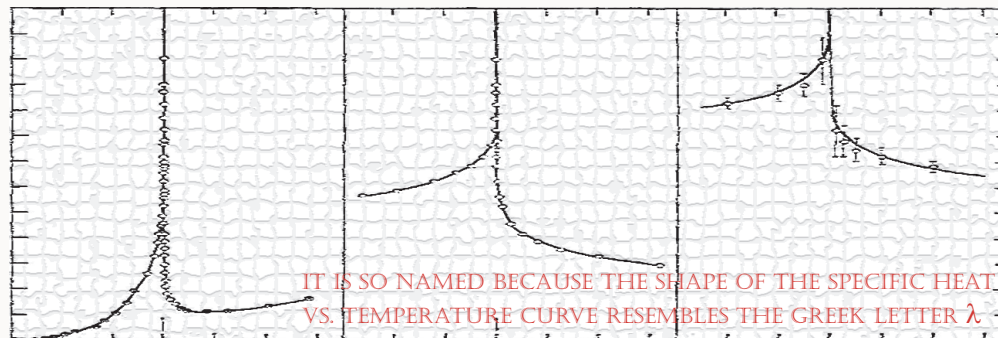
作业解析

刘世东

QFNU

版本：1V69L

更新：2022 年 11 月 14 日



目录

1	热力学的基本规律	5
1.1	章节提要	5
1.2	作业解析	10
2	均匀物质的热力学性质	21
2.1	章节提要	21
2.2	作业解析	25
3	单元系的相变	29
3.1	章节提要	29
3.2	作业解析	31

不负责任声明

本资料是个人学习整理, 本意供学生学习交流使用.


本资料中的题目属于原权益人/团体/机构.

本人有权利不负责答案的准确性解释, 亲朋除外, 但乐意接受批评并欢迎讨论; 使用, 请谨慎. 若因此造成不良后果, 与本人无关.

本人不介意使用者对本资料进行不注明出处地传阅以及任何形式的修改甚至行利己行为! 但使用者进行商用造成侵犯他人利益的, 使用者全责.

其他.

使用, 则表示认同以上.

刘世东 

2022 年 9 月 21 日

说明

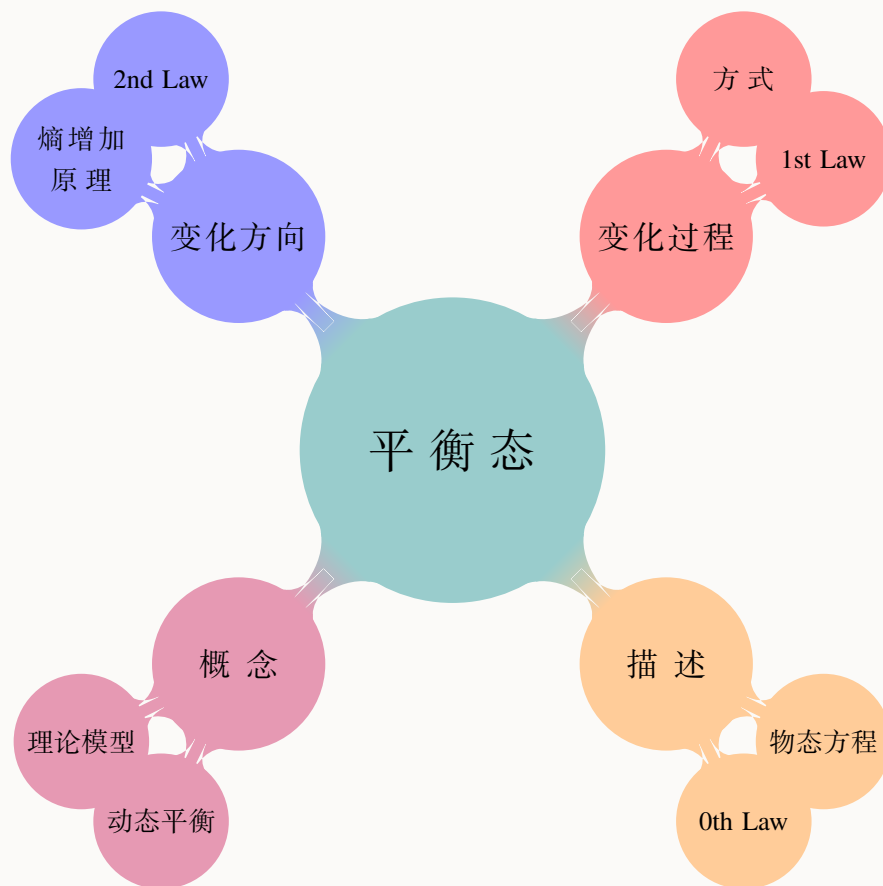
使用的模板是 ElegantLaTeX 的 ElegantNote [🔗](#), 特此声明!

封面图片来自 Progress in Low Temperature Physics [3 \(1961\) 80](#), 加了‘栅格’和红字. 图很美; 但我改得很丑!

版本号 of 开始编写日期的 32 位进制; 中二装 行为并不犯法, 能改得了?

1 热力学的基本规律

1.1 章节提要



本章从基本概念平衡态出发,铺展开整章的内容.

要对平衡态进行描述,平衡态只有变化才有‘活力’,变化应该朝那个方向变化.

↪ **平衡态:** 不受外界影响的情况下,系统的宏观性质不再发生变化的状态;或孤立系统的宏观性质不再发生变化的状态. 是一种理想模型,是动态平衡.

判断一个系统是否处于平衡态的方法: 是否存在热流或粒子流;或无外场的情况下,力学,化学,和热学参量等达到平衡.

↪ 描述

↪ **状态参量:** 为了描述平衡态而引入的变数¹. 主要有 4(5) 中参量: 力学参量 (p, γ 等), 几何参量 (V, S 等), 化学参量 (n, m 等), 热学参量 (T), 电磁参量 (B, E 等).

↪ **物态方程:** 状态参量之间满足的关系, 必须含有温度 T . 多数物态方程都是实验测量的, 测量的是膨胀系数 α 与等温压缩系数 κ_T .

↪ **温度:** 表征分子热运动 (无规则运动) 的剧烈程度. 温度是热力学中特有的特征量, 也是热物理学中的核心概念.

↪ **热力学第零定律:** 又称热平衡定律, 指当系统 A, B 分别与系统 C 处于热平衡时, 系统 A, B 也处于热平衡. 此定律最大的意义是定义了温度 — 一切互为热平衡的物体具有一个相同的宏观性质, 这个性质我们命名为温度; 此外该定律还给出了判断温度是否相同的方法.

¹对应数学中, 函数的自变量

↗ 变化过程

改变系统平衡态或状态的方式有两种：**做功**和**热传递**，为了定量描述变化过程，引入**内能**，他们之间满足热力学第一定律，系统状态变化的过程中有一个非常特殊的变化过程即**循环**，理论上的著名循环——卡诺循环。

↗ **准静态过程**：进行的无限缓慢，以致系统变化的过程中的每个状态都可以看做平衡态。准静态过程的功可以写成系统状态参量的函数。

↗ **热量**：与功一样，是过程量。若系统与外界之间没有热量交换，这样的过程称为**绝热过程**。

↗ **热容**：为描述系统的吸放热特点，定义热容，数学定义 $C = dQ/dT$ 。因过程不同，热容不同，常用的是定容热容 $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ 和定压热容 $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ ， $H = U + PV$ 称为**焓**。两个热容之间可以用迈耶公式联系也可以用绝热指数联系。

↗ **内能**：系统内部的所有能量。是一个 (状) 态函数。

↗ **热力学第一定律**：任何物质都具有能量，能量只能从一个物体转移到另一个物体或从一种形式转化为另一种形式，在转移或转化过程能量的总量保持不变；或第一类永动机不可能制成。

↗ **热机效率**： $\eta = W/Q_{\text{吸}}$ 。

↗ **卡诺循环**：由两个等温过程和两个绝热过程组成。可逆卡诺循环的热机效率只与温度有关，可表示为 $\eta = 1 - T_2/T_1$ 。

↗ 变化方向

热力学第一定律从数量观点对热现象进行描述, 热力学第二定律从方向性去描述, 大量的生活经验或实验告诉我们, 宏观的热现象的自发过程具有方向性. 为此总结出热力学第二定律, 因第二定律本质上式描述热现象的不可逆性, 因此有**多种表述**形式; 热现象的变化过程既要受到热力学第一定律的约束, 也要受到第二定律的约束, 卡诺循环也不例外; 据此可总结得到**卡诺定理**, 进一步得到**克劳修斯不等式**, 进一步得到**熵与熵增加原理**.

↗ **克氏表述**: 不可能把热量从低温物体传到高温物体而不产生其他影响. 本质是描述热传递的不可逆性 — 热量可以自发地从高温物体传到低温物体.

↗ **开氏表述**: 不可能从单一热源吸热使之完全变成有用功而不产生其他影响. 本质是描述做功的不可逆性 — 功可以自发地完全转化为热量, 但是热量不能自发地全部转为功.

↗ **卡诺定理**: 一切工作在两个确定热源之间的热机, 以可逆热机的效率最高.

↗ **克劳修斯不等式**: $\oint \frac{dQ}{dT} \leq 0$ — 等号适用于可逆过程, 小于号适用于不可逆过程.

↗ **熵**: $dS = (dQ/dT)_{\text{可逆}}$. 熵是态函数. 熵变/熵增的计算本质上是求解某个连接初末状态的可逆过程中的热量.

↗ **热力学基本方程**²: 热力学第一定律和热力学第二定律 (熵的定义) 结合而成: $T dS = dU + p dV$.

↗ **熵增加原理**: 系统经历绝热过程从某个平衡态到达另一个平衡态, 当过程绝热时, 系统前后的熵不变; 当过程不绝热时, 系统的熵增加; 或孤立系统的熵用不减少.

²本人并没有深刻体会此方程的基本属性 (好像不单独定义这个方程也可以, 单独定义出来能加快计算或推导, 这个意义上可以说是‘基本’), 这里的基本应该是说其背后的物理基础是基本的, 即 1st and 2nd Laws

熵增加原理只适用于绝热过程³, 有时候据此判断自发过程方向不方便. 于是可以根据热力学第二定律发展出其他形式的判断方法: 等温等容变化过程中, 系统的自由能 $F = U - TS$ 永不增加; 等温等压过程中, 系统的吉布斯函数 $G = H - TS$ 永不增加.

^^

^^

我们最常处理的是理想气体: 理想气体的内能只是温度的函数 $U = U(T)$, $C_V dU / dT$, 理想气体的物态方程 $pV = nRT$, 理想气体的绝热过程 $pV^\gamma = \text{Const}$, 理想气体的迈耶公式 $C_p - C_V = nR$; 理想气体的熵 $\Delta S = C_V \ln(T/T_0) + nR \ln(V/V_0); \dots$

³当然可以将外界和系统一同考虑, 这样就变成了孤立系统

1.2 作业解析

1.1 试求理想气体的体胀系数 α , 压强系数 β 和等温压缩系数 κ_T .

解: 根据定义, 三个系数的表达式分别为

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.1)$$

利用理想气体物态方程 $pV = nRT$ 可知

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} \rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T} \quad (1.2)$$

同理有

$$\kappa_T = \frac{1}{p}, \quad \beta = \frac{1}{T} \quad (1.3)$$

1.3 简单固体和液体的体胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 数值都很小, 在一定的温度范围内可以看做常数. 试证明简单固体和液体的物态方程可以近似的表示成

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]$$

解: 设简单固体和液体的物态方程为 $V = V(T, p)$, 则根据体胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 的定义有

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp \quad (1.4)$$

对上式两端从状态 (T_0, p_0) 到状态 (T, p) 积分; 因函数 V 是状态量, 且 α 和 κ_T 可看做常数, 故有

$$\ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = \alpha (T - T_0) - \kappa_T (p - p_0) \quad (1.5)$$

α 和 κ_T 数值很小, (根据泰勒公式) 对上式左端取一级近似有 $\ln(V/V_0) = (V - V_0)/V_0$, 代入上式并整理得

$$V(T, p) = V_0(T_0, p_0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)] \quad (1.6)$$

取 $p_0 = 0$, 本题得证!

1.4 在 0°C 和 $1p_n$ 下, 测得一铜块的体胀系数和等温压缩系数分别为 $\alpha = 4.85 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 和 $\kappa_T = 7.8 \times 10^{-7} p_n^{-1}$. α 和 κ_T 可以近似看做常量. 今使铜块加热至 10°C . 问: (a) 压强要增加多少 p_n 才能使铜块的体积维持不变? (b) 若压强增加 $100 p_n$, 铜块的体积改变多少?

解: 根据表达式(1.4)知

(a) 使铜块体积维持不变, 则要求 $dV/V = 0$, 即

$$\alpha \Delta T = \kappa_T \Delta p \quad \rightarrow \quad \Delta p = \frac{\alpha}{\kappa_T} \Delta T \quad (1.7)$$

根据题设, 将 $\alpha = 4.85 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\kappa_T = 7.8 \times 10^{-7} p_n^{-1}$, $\Delta T = 10 \text{ K}$ 代入得压强需要增加⁴

$$\Delta p = 6.2 \times 10^2 p_n \quad (1.8)$$

⁴在平时的作业练习中, 有意识地注意数值计算中的有效数字问题.

(b) 压强增加 $100 p_n$, 铜块体积的改变为

$$\frac{\Delta V}{V} = \alpha \Delta T - \kappa_T \Delta p \quad \rightarrow \quad \frac{\Delta V}{V} = 4.1 \times 10^{-4} \quad (1.9)$$

即体积增加原来的 4.1×10^{-4} .

1.7 抽成真空的小匣带有活门, 打开活门让气体冲入. 当压强达到外界压强 p_0 时将活门关上. 试证明: 小匣内的空气在没有与外界交换热量之前, 它的内能 U 与原来在大气中的内能 U_0 之差为 $U - U_0 = p_0 V_0$, 其中 V_0 是它原来在大气中的体积. 若气体是理想气体, 求它的温度与体积.

解: 空气在进入小匣的过程, 外界大气压强不发生变化; 因小匣是真空, 进入小匣内的空气不受阻力的影响, 但是要受到外界大气压的推力, 且迅速, 是一个绝热过程. 根据热力学第一定律 $dU = dQ + dW$ 知, 进入小匣内的空气的内能增加等于外界大气做的功, 即

$$\Delta U = p_0 V_0 \quad (1.10)$$

评论 思考一下: 先进入的空气要对后进入的空气产生阻力, 如果考虑这种情况, 结果是否会发生改变? 为什么?

我们假设理想气体的绝热指数为 γ , 因为小匣很小, 因此气体温度变化很小, 故很大程度上可认为 γ 是常数. 根据迈耶公式和绝热指数的定义有

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (1.11)$$

理想气体的内能只是温度的函数, 故

$$p_0 V_0 = n \frac{R}{\gamma - 1} (T - T_0) = \frac{nRT - nRT_0}{\gamma - 1} \rightarrow T = \gamma T_0 \quad (1.12)$$

T_0 表示大气温度; 利用理想气体物态方程 $pV = nRT$ 可得体积

$$V = \gamma V_0 \quad (1.13)$$

V_0 表示小匣内的空气在大气中的体积.

1.8 满足 $pV^n = C$ (常量) 的过程称为多方过程, 其中常数 n 称为多方指数. 试证明: 理想气体在多方过程中的热容 C_n 为

$$C_n = \frac{n - \gamma}{n - 1} C_V$$

解: 分析: 根据热容的定义 $C = dQ/dT$ 可知, 欲求某个过程中的热容, 必须将 Q 表示成 T 的函数, 或者将 dQ 表达成 dT 的微分. 求热量只有两种方法: 热容的定义和热力学第一定律. 本题是求解热容, 故只可能通过热力学第一定律求热量.

根据热力学第一定律有

$$dQ = dU + p dV \quad (1.14)$$

又理想气体的内能只是温度的函数, 有 $dU = C_V dT$, 代入上式有

$$dQ = C_V dT + p dV \quad (1.15)$$

(想办法将 dV 表示成 dT 的微分或将 V 表示成 T 的函数.) 联合理想气体的物态方程 $pV = \nu RT$ 以及过程方程 $pV^n = C$ 可得

$$TV^{n-1} = C_0 (\text{常量}) \quad \rightarrow \quad V dT + (n-1) T dV = 0 \quad (1.16)$$

联立(1.15)和(1.16)两式可得

$$\delta Q = C_V dT - \frac{pV}{(n-1)T} dT = C_V dT - \frac{\nu R}{(n-1)} dT \quad (1.17)$$

根据迈耶公式 $C_p - C_V = \nu R$ 和绝热指数的定义 $\gamma = C_p/C_V$ 知 $C_V = \nu R/(\gamma - 1)$.

联立上式得证!

评论 酌情整理步骤, 但是关键物理逻辑应该体现出来; 平时做题需要清楚地明白每一步/结论的物理依据; ‘似是而非’ 并不代表无法解出题目的正确答案. T1.9 是本题求解过程的逆过程.

1.10 声波在气体中的传播速度为

$$a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S}$$

假设气体是理想气体, 其定压和定容热容是常量. 试证明气体单位质量的内能 u 和焓 h 可以由熵及 γ 给出:

$$u = \frac{a^2}{\gamma(\gamma - 1)} + \text{常量}, \quad h = \frac{a^2}{\gamma - 1} + \text{常量}$$

解: 分析: 本题是求内能, 因此应该首先写出内能的表达式, 然后分析一下公式与所证表达式的区别, 最后综合题设条件, 徐徐图之. 证明题的思路均是如此.

对于理想气体, 且在热容为常量的情况下, 有

$$du = c_V dT \quad \rightarrow \quad u = c_V T + C \quad (1.18)$$

所证表达式中没有 c_V 和 T , 先将 $c_V = (R/M)/(\gamma - 1)$ 代入看看情况, 有

$$u = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{RT}{M} + C \quad (1.19)$$

其中 M 表示分子摩尔质量. 上式中的 $RT/M = pv$. 题设中还有一个重要的条件: 声速可以表达为等熵情况下的压强 p 与比体积 v 倒数的微分. 等熵过程即绝热过程, 于是可以将声速表达式与绝热过程方程 $pv^\gamma = C$ 联立, 得到声速的表达式

$$a^2 = \gamma pv \quad (1.20)$$

联立得证!

焓的证明利用焓的定义 $u = u + pv$ 即可!

评论 同上, 可以酌情整理步骤!

1.12 假设理想气体的 C_p 和 C_V 之比 γ 是温度的函数, 试求在准静态绝热过程中 T 和 V 的关系. 该关系式中要用到一个函数 $F(T)$, 其表达式为

$$\ln F(T) = \int \frac{dT}{(\gamma - 1) T} \quad (1.21)$$

解: 理想气体的内能只是温度函数, 在绝热情况下, 根据热力学第一定律有

$$C_V dT = -p dV = -pV \frac{dV}{V} = -nRT \frac{dV}{V} \quad (1.22)$$

又 $C_V = nR/(\gamma - 1)$, 故

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \quad (1.23)$$

上式两边积分

$$\int_0^x \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = -\int_0^x \frac{dV}{V} = -\ln(V/V_0) \quad (1.24)$$

根据题设条件有

$$\ln F(T) + \ln V = C_0 \quad \rightarrow \quad FV = C \quad (1.25)$$

1.16 理想气体分别经等压过程和等容过程, 温度由 T_1 升至 T_2 . 假设 γ 是常数, 试证明前者的熵增为后者的 γ 倍.

解: 根据熵的定义 $dS = dQ/T$, 等压过程中的熵变

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\gamma C_V dT}{T} = \gamma \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = \gamma \Delta S_V \quad (1.26)$$

证毕!

1.17 温度为 0°C 的 1 kg 水与温度为 100°C 的恒温热源接触后, 水温达到 100°C . 试分别求水和热源的熵变以及整个系统的总熵变. 欲使整个系统的熵变保持不变, 应如何使水温 0°C 升至 100°C ? 已知水的比热容为 $4.18\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

解: 恒温热源放出的热量为

$$Q_{\text{heat}} = mc\Delta T = 1000 \times 4.18 \times 100 = \text{J} = 4.18 \times 10^5 \text{ J} \quad (1.27)$$

于是热源的熵变为

$$\Delta S_{\text{heat}} = -\frac{Q_{\text{heat}}}{T_1} = -\frac{4.18 \times 10^5}{100 + 273.15} \text{ J/K} = -1.12 \times 10^3 \text{ J/K} \quad (1.28)$$

水在被加热的过程中, 温度时刻改变, 且是不可逆过程, 于是寻找一个使热容不改变的可逆连接水的初末状态, 于是水的熵变为

$$\Delta S_{\text{water}} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{mc dT}{T} = mc \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) = 1.30 \times 10^3 \text{ J/K} \quad (1.29)$$

熵是广延量, 可加减, 于是系统的总熵变为

$$\Delta_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{heat}} + \Delta S_{\text{water}} = 184 \text{ J/K} \quad (1.30)$$

评论 因为整个系统是孤立系, 故根据熵增加原理, 当内部进行的是不可逆过程时, 熵增加, 与数值计算结果符合.

另, 在计算总的熵变时, 如果直接利用 -1.12×10^3 与 1.30×10^3 会出现有效数字损失, 值得注意. 这告诉我们, 在进行数值计算时, 尽量减少中间物理量的数值代入, 或者中间物理量多保留一两位有效数字, 以避免有效数字的丢失.

若要使整个系统的熵保持不变, 根据熵增加原理, 应保证系统内部的过程是可逆过程. 即要求加热过程是准静态过程 (内部没有耗散过程), 也就是要求加热过程进行的无限缓慢, 无限缓慢的加热过程必然要求热源与被加热物体之间的温度差无限小. 因此让水依次与温度为 $i\Delta T$ 热源 i 进行热平衡, 直至温度达到 100°C , 其中 ΔT 非常小 (具体数值, 与我们要求的精度有关, 理论上无限小最好, 但是无限小是一个不可能实现的一个操作).

1.19 均匀杆的一端温度为 T_1 , 另一端为 T_2 . 试计算达到均匀温度 $(T_1 + T_2)/2$ 后的熵增.

解: 既然是杆是均匀的, 则我们可认为初始时刻温度是线性分布的. 设 T_1 端的位置为 $x = 0$, 设杆长为 L , 于是杆上的温度分布为

$$T_x = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{L}x \quad (1.31)$$

再假设单位长度杆热容是 c , 且为常数⁵

根据熵的定义可得 $x \sim x + dx$ 这段杆的熵增为

$$dS_x = \int_{T_x}^{T_f} \frac{c dx dT}{T} \quad (1.32)$$

⁵ 只是为了说明如何处理这种问题, 不是常数, 无法解析计算, 至于是等压还是等容热源, 不影响问题的讨论, 大可不必纠结

其中 $T_f = (T_1 + T_2) / 2$. 据此可得杆的总熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_0^L dS_x = c \int_0^L \int_{T_x}^{T_f} \frac{dT}{T} dx \\ &= cL \left[1 + \frac{T_2 \ln(T_f/T_2) - T_1 \ln(T_f/T_1)}{T_2 - T_1} \right]\end{aligned}\quad (1.33)$$

评论 不要写书中那种格式, $\ln(T)$ 这种写法显得很外行!

1.20 一物质固态的摩尔热容为 C_S , 液态的摩尔热容为 C_L . 假设 C_S 和 C_L 都可看作常量. 在某一压强下, 该物质的熔点为 T_0 , 相变潜热为 Q_0 . 求在温度为 T_1 ($T_1 < T_0$) 时, 过冷液体与同温度下固体的熵差. 假设过冷液体的摩尔热容亦为 C_L .

解: 回查热学中过冷蒸气 (饱和蒸气), 过热液体等亚稳态概念, 以理解过冷液体的概念.

过冷液体: 本来在温度低于熔点时, 液体应该凝固, 但是因为某些原因没有凝固, 仍然处于液体状态, 这样的液体称为过冷液体.

我们的先搞清楚他们之间的变化关系. 我们以固体为出发点: 先让固体从温度 T_1 加热至熔点 T_0 , 然后熔化成温度为 T_0 的液体, 最后将温度为 T_0 的液体降温至过冷温度 T_1 . 因此, 题设中所求: 处于 T_1 的过冷液体与处于同温度的固体之间的熵差, 相当于求固体经历这样的变化之后的熵变或熵增. 于是有

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{T_1 \rightarrow T_0}^{\text{solid}} + \Delta S_{T_0}^{\text{Phase}} + \Delta S_{T_0 \rightarrow T_1}^{\text{liquid}} \\ &= C_S \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right) + \frac{Q_0}{T_0} + C_L \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)\end{aligned}\quad (1.34)$$

评论 不用在意所求结果的整体符号问题, 因为他们之差一个正负号.

1.21 物体的初温 T_1 高于热源的溫度 T_2 . 有一热机在此物体与热源之间工作, 知道将物体的溫度降低到 T_2 为止. 若热机从物体吸收的热量为 Q , 试根据熵增加原理证明, 此热机所能输出的最大功为

$$W_{\max} = Q - T_2 (S_1 - S_2)$$

其中 $S_1 - S_2$ 是物体的熵减少量.

解: 优化问题用的都是不等式. 热力学第二定律是不等式.

设热机对外做功为 W , 根据热力学第一定律知, 热源吸收的热量为 $Q - W$. 热机经过一个循环后, 工质的熵变为 0, 热源的熵变为 $(Q - W) / T_2$;

根据题设, 物体的熵变⁶为 $S_2 - S_1$. 将物体, 热机和热源看做一个整体, 构成孤立系. 根据熵增加原理, 有

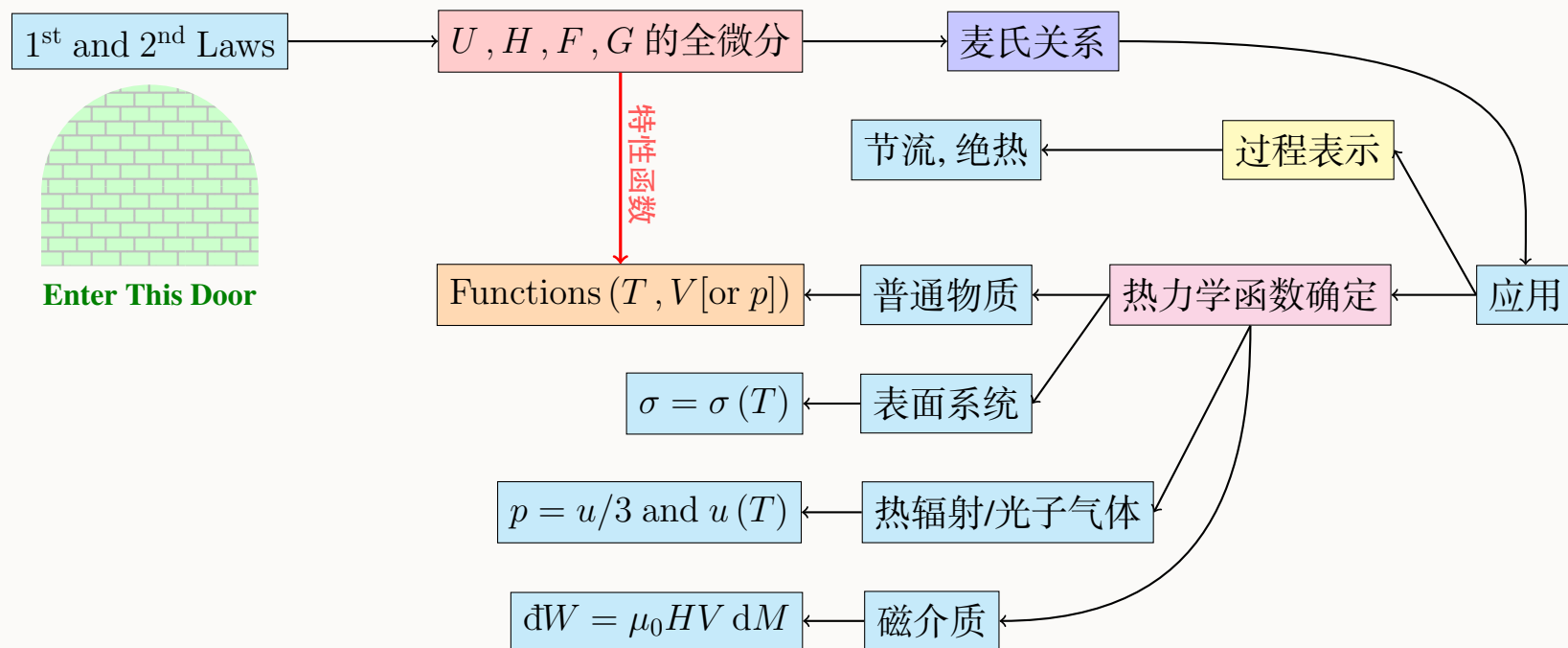
$$\frac{Q - W}{T_2} + (S_2 - S_1) \geq 0 \quad \rightarrow \quad W \leq Q - T_2 (S_1 - S_2) \quad \rightarrow \quad W_{\max} = Q - T_2 (S_1 - S_2) \quad (1.35)$$

证毕!

⁶是熵变或熵增

2 均匀物质的热力学性质

2.1 章节提要



本章主要讨论均匀物质⁷(闭合系统), 目的是以热容和物态方程表示系统的热力学性质 (内能 + 熵)⁸和某些热力学过程, 以热力学第一定律和热力学第二定律为出发点进行**数学推导** (← 难点).

⁷主要还是以普通物质, 即气体为主, 也介绍辐射和磁介质两种物质

⁸内能, 熵和物态方程作为最基本的热力学函数, 知道了它们就知道了系统的所有性质.

▸ 特性函数的全微分以及对应的麦氏关系

$$\text{全微分} \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{d}U = T \mathrm{d}S - p \mathrm{d}V \\ \mathrm{d}H = T \mathrm{d}S + V \mathrm{d}p \\ \mathrm{d}F = -S \mathrm{d}T - p \mathrm{d}V \\ \mathrm{d}G = -S \mathrm{d}T + V \mathrm{d}p \end{array} \right.$$

$$\text{麦氏关系} \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \end{array} \right.$$

▸ 热力学函数的表达式

思路: 选定自变量, 然后写出概念式全微分, 根据相关的热力学函数关系得到给定自变量的全微分表达式, 通过积分获得表达式. 通常 U 取 T, V 为自变量; H 取 T, p 为自变量; S 取 T, p 还是 T, V 根据所研究问题确定. G, F 的表达式通过定义, 即与 U, H, S 之间的关系而来.

所有的函数表达式最终要以热容和物态方程表示出来. U 和 S 的表达式是最基本的.

$$U_m - U_{m0} = \int \left\{ C_{V,m} dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} - p \right] dV_m \right\}$$
$$S_m - S_{m0} = \int \left[\frac{C_{V,m}}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} dV_m \right]$$

▮ 热力学过程的函数表达

一个特定的热力学过程往往可以通过一个偏微分表达式确定. 分析热力学过程中的不变量, 确定偏微分形式.

节流前后焓不变, 根据节流过程的特定, 若研究节流前后温度的变化, 该过程可以写为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

气体自由膨胀前后, 内能不变, 但是体积改变, 研究膨胀前后温度的变化, 该过程可写为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$$

若气体的绝热膨胀是可逆的, 则熵不变, 于是该过程可表示

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \quad \text{or} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$$

▸ 特性函数可以完全确定热力学系统的平衡态性质

有两个吉布斯-亥姆霍兹方程, 一个是用 F 及其偏导数表示 U , 一个是用 G 及其偏导数表示 H , 分别为

$$\text{吉布斯-亥姆霍兹方程} \quad \begin{cases} U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \end{cases}$$

▸ 了解其他均匀物质系统的热力学函数

表面系统的自由能 $F = \sigma A$, 其中 σ 表示表面张力系数, 只与温度有关; A 表示表面积.

黑体辐射的能量密度 u 只与温度有关, 空间分布均匀. 有辐射压与内能密度的关系: $p = u/3$. 据此, 利用均匀物质的热力学函数的表达式可以求得黑体辐射 U 和 S 的表达式.

磁介质: 磁化介质做的功 $\mu_0 H V dM$, M 表示磁化强度, H 表示磁场强度. 如果考虑磁场 (也是物质), 还应该考虑激发磁场做的功⁹. 了解去磁制冷的物理依据: $\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \text{Const}(>0) \frac{V}{C_H T} \mu_0 H$.

注 理想气体, 表面系统和辐射系统有一个共同的特殊性, 即它们的某个热力学函数 (内能 (密度), 表面张力系数和内能密度) 都只是单变量的函数, 从而导致这类热力学系统的热力学函数的确定更容易.

⁹磁场不会无缘无故产生, 总得 ‘付出’

2.2 作业解析

2.3 求证: (a) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0$; (b) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0$;

解: (a) 分析可知, 考察的是变量 S, p, H 之间的关系. 可立即联想到焓 H 的全微分 $dH = T dS + V dp$. 令 H 不变, 即 $dH = 0$, 有 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0$, 证毕!

评论 证明方式有很多, 例如用雅克比行列式, 但无论如何都逃不开 H 作为特性函数时的全微分.

$$(b) \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{\partial(S, U)}{\partial(V, U)} = \frac{\partial(S, U)/\partial(S, V)}{\partial(V, U)/\partial(S, V)} = \frac{\partial(U/V)_S}{-\partial(U/S)_V} = \frac{-p}{-T} = \frac{p}{T} > 0$$

2.5 试证明一个均匀物体在准静态等压过程中熵随体积的增减取决于等压下温度随体积的增减.

解: 本题实际上让我们证明 $(\partial S/\partial V)_p = K(\partial T/\partial V)_p$, 其中 $K > 0$. 故证明的关键是‘找到’两边的偏导数, 也就是说让证明过程中能出现它们的地方就提早出现它们. 什么时候出现? Thinking is nothing, show!

纯数学证明: 写出 $(\partial S/\partial V)_p$ 的雅克比行列式, 即

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} \quad (2.1)$$

现在想的是让其出现 $(\partial T/\partial V)_p$, 观察后即有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)/\partial(T, p)}{\partial(V, p)/\partial(T, p)} = \frac{(\partial S/\partial T)_p}{(\partial V/\partial T)_p} = \frac{C_p/T}{(\partial V/\partial T)_p} = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (2.2)$$

C_p/T 恒大于 0. 问题得证!

浅浅地分析: 问题左侧 S, V, p 的关系, 问题右侧 T, V, p 的关系. 证明的是关于 p 不变时 S, T 的偏导数. 因此利用函数关系替换掉任一侧的 V 应该就是‘钥匙’. 有 $S(V, p) = S(T(V, p), p)$. 利用复合函数求导即可!

评论 做题时哪有这么多思维活动. 但是, 这就是做完题之后的所得! 也许并不需要总结出来, 但若有这样的思维活动, 它可能会在我们的大脑皮层留下划痕, 从而增加了我们的大脑皮层的表面积, 变得(显得)更聪明?

2.9 证明

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

并由此导出

$$C_V = C_V^0 + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) dV$$

$$C_p = C_p^0 - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right) dp$$

根据以上两式证明, 理想气体的定容热容和定压热容只是温度 T 的函数.

解: 这里证明 $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$, 关于 C_V 的证明参看教学 PPT. 此外, 我们换一种证明方式, 殊途同归, 麦氏关系是绕不开的一环.

根据热容的定义 $C_p = (\partial H / \partial T)_p$, 于是可得

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T \quad (2.3)$$

H 态函数, 从而有

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]_p \quad \leftarrow \quad \text{交换偏导次序} \quad (2.4)$$

已知 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$, 即

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right)\right]_p = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (2.5)$$

于是有

$$C_p = C_p^0 - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp \quad (2.6)$$

对于理想气体, $pV = nRT$, p, V 都是 T 的一元一次函数, 它们对 T 二阶导数必然为 0, 即 C_p, C_V 只是温度的函数.

2.10 证明范氏气体的定容热容只是温度 T 的函数, 与比体积无关.

解: 对于范氏气体, 其物态方程为 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$, 即有

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{V_m} = 0 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial C_{V,m}}{\partial V_m}\right)_T = \left[\frac{\partial (C_{V,m}/M)}{\partial (V_m/M)}\right]_T = \left(\frac{\partial c_V}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (2.7)$$

证毕!

2.11 证明理想气体的摩尔自由能可以表示为

$$F_m = -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_{V,m} dT + U_{m0} - TS_{m0} - RT \ln V_m \quad (2.8)$$

解: 以 T, V 为自变量, U 和 S 的表达式为

$$\begin{aligned} U_m - U_{m0} &= \int \left\{ C_{V,m} dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} - p \right] dV_m \right\} \\ S_m - S_{m0} &= \int \left[\frac{C_{V,m}}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} dV_m \right] \end{aligned} \quad (2.9)$$

自由能 F_m 的定义为 $F_m = U_m - TS_m$, 将 U 和 S 的表达式代入有

$$\begin{aligned} F_m &= \int \left\{ C_{V,m} dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} - p \right] dV_m \right\} + U_{m0} - T \int \left[\frac{C_{V,m}}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} dV_m \right] - TS_{m0} \\ &= \int C_{V,m} dT - T \int \frac{C_{V,m}}{T} dT - p dV_m + U_{m0} - TS_{m0} \end{aligned} \quad (2.10)$$

对于理想气体 $pV_m = RT$

$$\begin{aligned} F_m &= \int C_{V,m} dT - T \int \frac{C_{V,m}}{T} dT - \int RT \frac{dV_m}{V_m} + U_{m0} - TS_{m0} \\ &= \int C_{V,m} dT - T \int \frac{C_{V,m}}{T} dT - RT \ln \left(\frac{V_m}{V_{m0}} \right) + U_{m0} - TS_{m0} \\ &= -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_{V,m} dT + U_{m0} - TS_{m0} - RT \ln \left(\frac{V_m}{V_{m0}} \right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

评论 关于将 $R \ln(V_{m0})$ 归并到 S_{m0} 里的做法, 在有些时候会给计算 (如理想气体熵计算) 带来方便, 但是在物理上有问题 (如熵的广延性方面, 在统计部分会讨论).

上课时, 我不记得我是否强调过; 大概率没有, 应该是一个教学‘事故’(失误). 回看 PPT, 我确实未‘显式’注明这一点. 我会更新 PPT, 并在将来注意.

咱们使用的教材都是采用 $R \ln(V_{m0})$ 的写法, 请辩证看待, 有度讨论, 满则溢, 少即多.

3 单元系的相变

3.1 章节提要

本章主要讨论单元相变系统的相平衡问题, 涉及到相变的都是开系. 故相平衡的判断条件是基础.

:-) 目前, 本人倦了, 略去一些鸡肋, 暂时用‘文字语言’提供逻辑供各位参考; 美的东西都是表象 :-(

根据热力学第一定律和热力学第二定律¹⁰可以得到最基本的热力学过程方程, 即 $T dS \geq dU + p dV$, 从而得到熵判据 — 最基本的判据. 根据自由能, 吉布斯函数与内能的关系, 可以分别得到自由能判据和吉布斯函数判据.

熵判据适用于孤立系统, 吉布斯函数判据适用于等温等压过程, 自由能判据适用于等温等容过程. 因为平衡相变是等温等压过程, 故在处理相变平衡问题时, 多用熵判据或吉布斯函数判据.

涉及相变的几个问题

1. 相变系统必是一个开放系统, 单元开放系的基本热力学方程 $dU = T dS - p dV + \mu dn$
2. 相平衡条件: 本质就是系统平衡条件, 平衡条件只与强度量有关: $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$, $\mu_1 = \mu_2$
3. 相图 — 相平衡曲线
 - (a). 曲线的斜率 — 克拉伯龙方程 $\frac{dp}{dT} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T(V_2 - V_1)}$
 - (b). 临界点问题 — 比较特殊的存在, 如果能够理解平衡判据的数学处理, 可以借助数学了解临界点问题; 然后洞察其背后的物理¹¹.
4. 相变分类 — 一级, 二级, ... 依据是吉布斯函数及其偏导数的连续性

¹⁰这是热力学部分, 一切问题的推导基础

¹¹自内而外, 自外而内, 自上而下, 自下而上的学习方法, 总有一款适合你.

3.2 作业解析

3.1 证明下列平衡判据 (假设 $S > 0$) (a) 在 S, V 不变的情形下, 稳定平衡态的 U 最小. (b) 在 S, p 不变的情形下, 稳定平衡态的 H 最小. (c)

解: 证明思路: 利用热力学第二定律与热力学第一定律以及相关热力学函数的定义即可求解. 关键表达式为

$$dS \geq \frac{dQ}{T} = \frac{dU + p dV}{T} \quad (3.1)$$

证明过程略, 后补.

3.2 试证明: 以内能和体积为自变量, 熵的二级微分为

$$\delta^2 S = -\frac{1}{C_V T^2} (\delta U)^2 + \frac{2p}{C_V T} \left(\beta - \frac{1}{T} \right) \delta U \delta V + \left(\frac{2p^2 \beta}{C_V T} - \frac{p^2}{C_V T^2} - \frac{p^2}{C_V} \beta^2 - \frac{1}{TV \kappa_T} \right) (\delta V)^2$$

解: 设 $S = S(U, V)$, 故

$$\delta^2 S = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V (\delta U)^2 + 2 \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \right]_U + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 \quad (3.2)$$

根据热力学基本方程有 $(\partial S/\partial U)_V = 1/T$, $(\partial S/\partial V)_U = p/T$, 故有

$$\begin{aligned}\delta^2 S &= \left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T}\right)_V (\delta U)^2 + 2 \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_U \delta U \delta V + \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T}\right)_U (\delta V)^2 \\ &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V (\delta U)^2 - \frac{2}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \delta U \delta V + \frac{1}{T^2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U - p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \right] (\delta V)^2\end{aligned}\quad (3.3)$$

易知 $(\partial T/\partial U)_V = 1/C_V$. 根据雅克比行列式

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U &= \frac{\partial(T, U)/\partial(T, V)}{\partial(V, U)/\partial(T, V)} = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] = -\frac{p}{C_V} (T\beta - 1) \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U &= \frac{\partial(p, U)/\partial(T, V)}{\partial(V, U)/\partial(T, V)} = -\frac{1}{C_V} \left[p^2 \beta (\beta T - 1) + \frac{C_V}{V \kappa_T} \right]\end{aligned}\quad (3.4)$$

其中 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$.

将(3.4)式代入(3.3)式可证!

3.4 试由 $C_V > 0$, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ 证明 $C_p > 0$, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0$.

解: 已知迈耶公式

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} = \frac{TV\alpha^2}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (3.5)$$

因为 $C_V > 0$ 且 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$, 所以 $C_p \geq C_V > 0$.

根据雅克比行列式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(p, S)/\partial(T, V)}{\partial(V, S)/\partial(T, V)} = \frac{[(\partial p/\partial T)_V]^2 - (\partial p/\partial V)_T C_V/T}{-C_V/T} \quad (3.6)$$

因为 $C_V > 0$ 且 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$, 故上式分母恒大于 0, 分母恒小于 0, 进而 $(\partial p/\partial V)_S < 0$, 证毕!

评论 如果能够联系到 $\kappa_S/\kappa_T = C_V/C_p$, 此证明题易证!

私以为, 记忆没有物理联系的公式, 不如记忆通用的物理规律或者数学方法.

3.6 求证: (a) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}$; (b) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p}$

解: 考察三变量麦氏关系. 麦氏关系的物理依据和数学依据: 热力学函数是态函数, 故其偏微分与求导次序无关. 根据分母以及脚标确定所使用的热力学函数.

过程暂略!

3.8 单元两相系与外界隔绝形成孤立系统. 试根据熵判据从 $\delta^2 S < 0$ 导出不等式

$$\delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha < 0, \quad \alpha = 1, 2$$

取 T, V 为自变量, 可得平衡稳定条件

$$C_V^\alpha > 0, \quad \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial p}\right)_T < 0, \quad \alpha = 1, 2$$

取 T, p 为自变量, 可得平衡稳定条件

$$C_p^\alpha > 0, \quad \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial p} \right)_S < 0, \quad \alpha = 1, 2$$

解: 因为考察的是复相系, 故根据开系热力学基本方程有

$$T dS = dU + p dV - \mu dn \quad (3.7)$$

故有 $T\delta S = \delta U + p\delta V + \mu\delta n$, 两边同时变分有

$$\delta T \delta S + T \delta^2 S = \delta^2 U + \delta p \delta V + p \delta^2 V - \delta \mu \delta n - \mu \delta^2 n \quad (3.8)$$

由此得

$$\delta^2 S = \frac{1}{T} (\delta^2 U + \delta p \delta V + p \delta^2 V - \delta \mu \delta n - \mu \delta^2 n - \delta T \delta S) \quad (3.9)$$

将 α, β 两个相看做一个整体, 构成孤立系, 从而孤系的熵的二阶变分为

$$\delta^2 S_{\text{tot}} = \delta^2 S^\alpha + \delta^2 S^\beta \quad (3.10)$$

进而有

$$\begin{aligned} \delta^2 S_{\text{tot}} = & \frac{1}{T^\alpha} (\delta^2 U^\alpha + \delta p^\alpha \delta V^\alpha + p^\alpha \delta^2 V^\alpha - \delta \mu^\alpha \delta n^\alpha - \mu^\alpha \delta^2 n^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha) \\ & + \frac{1}{T^\beta} (\delta^2 U^\beta + \delta p^\beta \delta V^\beta + p^\beta \delta^2 V^\beta - \delta \mu^\beta \delta n^\beta - \mu^\beta \delta^2 n^\beta - \delta T^\beta \delta S^\beta) \end{aligned} \quad (3.11)$$

已知, 两相平衡时有 $T^\alpha = T^\beta$, $p^\alpha = p^\beta$, $\mu^\alpha = \mu^\beta$, 所以上式变为

$$\begin{aligned}\delta^2 S_{\text{tot}} = & \frac{1}{T} (\delta^2 U^\alpha + \delta p^\alpha \delta V^\alpha + p \delta^2 V^\alpha - \delta \mu^\alpha \delta n^\alpha - \mu \delta^2 n^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha) \\ & + \frac{1}{T} (\delta^2 U^\beta + \delta p^\beta \delta V^\beta + p \delta^2 V^\beta - \delta \mu^\beta \delta n^\beta - \mu \delta^2 n^\beta - \delta T^\beta \delta S^\beta)\end{aligned}\quad (3.12)$$

对于孤立系而言 $U^\alpha + U^\beta = \text{Const}$, $V^\alpha + V^\beta = \text{Const}$, $n^\alpha + n^\beta = \text{Const}$, 故有 $\delta^2 U^\alpha + \delta^2 U^\beta = 0$, $\delta^2 V^\alpha + \delta^2 V^\beta = 0$, $\delta^2 n^\alpha + \delta^2 n^\beta = 0$, 从而有

$$\begin{aligned}\delta^2 S_{\text{tot}} = & \frac{1}{T} (\delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta \mu^\alpha \delta n^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha) \\ & + \frac{1}{T} (\delta p^\beta \delta V^\beta - \delta \mu^\beta \delta n^\beta - \delta T^\beta \delta S^\beta)\end{aligned}\quad (3.13)$$

又 $V = nV_m$, 故 $\delta V = n\delta V_m + V_m \delta n$, 然后联立 $d\mu = -S_m dT + V_m dp$, 代入上式有

$$\delta^2 S_{\text{tot}} = \frac{1}{T} [n^\alpha (\delta p^\alpha \delta V_m^\alpha - \delta T^\alpha \delta S_m^\alpha) + n^\beta (\delta p^\beta \delta V_m^\beta - \delta T^\beta \delta S_m^\beta)] \quad (3.14)$$

欲使上式对任意虚变动都满足 $\delta^2 S_{\text{tot}} < 0$, 则要求 $\delta p^\alpha \delta V_m^\alpha - \delta T^\alpha \delta S_m^\alpha < 0$, $\alpha = 1, 2$.

若以 T, V_m 为自变量, 则设 $p = p(T, V_m)$, $S_m = S_m(T, V_m)$, 写出相应的变分, 即可求得稳定条件.

易知

$$\begin{aligned}\delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T \delta V_m + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} \delta T \\ \delta S_m &= \left(\frac{\partial S_m}{\partial V_m} \right)_T \delta V_m + \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_{V_m} \delta T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} \delta V_m + \frac{C_{V,m}}{T} \delta T\end{aligned}\quad (3.15)$$

利用上式, $\delta p^\alpha \delta V_m^\alpha - \delta T^\alpha \delta S_m^\alpha < 0$, $\alpha = 1, 2$ (为简便, 省略 α) 变为

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T \delta V_m + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} \delta T \right] \delta V_m - \delta T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} \delta V_m + \frac{C_{V,m}}{T} \delta T \right] < 0 \quad (3.16)$$

整理得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T (\delta V_m)^2 - \frac{C_{V,m}}{T} (\delta T)^2 < 0 \quad (3.17)$$

要求对所有的虚变动成立, 于是有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T < 0, \quad C_{V,m} > 0 \quad (3.18)$$

评论 以上步骤足够详细, 可视情况精简! 以 (T, p) 为自变量的情况, 略!

3.10 试证明在相变中物质摩尔内能的变化为

$$\Delta U_m = L_m \left(1 - \frac{p}{T} \frac{dT}{dp} \right)$$

如果一相是气相, 可看做理想气体, 另一相为凝聚相, 试将公式化简.

解: 相变时, 压强保持不变, 物质吸收或者放出的热量, 即相变潜热等于焓差. 根据焓与内能的关系有

$$\Delta U_m = \Delta H_m - \Delta(pV_m) = \Delta H_m - p\Delta V_m = L_m - p\Delta V_m \quad (3.19)$$

根据克拉伯龙方程 $\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T\Delta V_m}$ 得

$$p\Delta V_m = \frac{pL_m}{T} \frac{dT}{dp} \quad (3.20)$$

式(3.20)代入式(3.19), 问题得证!

现考虑从凝聚相到气相变化, 则固相的体积相对于气相的体积可以忽略不计. 设气相的体积为 V_m^g , L_m 表示从凝聚相到气相的相变潜热, 正值, 则 $\Delta V_m = -V_m^g$. 根据(3.19)式得

$$\Delta U_m = L_m + pV_m^g = L_m + RT \quad (3.21)$$

上式最后一步利用了气相是理想气体假设.

评论 建议变量标记明确, 用 L_m 表示摩尔相变潜热, 不要用 L , 除非特别明确的情况下.

本题也可以利用开系的基本热力学方程 $dU = T dS - p dV + \mu dn$ 求解. 相变 (平衡) 时, 温度, 压强和化学势均相等. 现考虑 1 mol 的物质. 不考虑化学变化的情况下, $dn = dl = n^\alpha + n^\beta = 0$, 故而有

$$\Delta U_m = T \Delta S_m - p \Delta_m = L_m - p \Delta V_m$$

上式利用了平衡相变过程中的相变潜热与熵变的关系 $L_m = T \Delta S_m$.