

# 热力学要点

squid

2021 年 5 月 29 日

## 1 热学概念的建立

本小节并不打算成为某种“物理学史”，只希望对概念建立提供一种(可能)的依据。不过之所以特地将热学概念建立过程单列，一方面是因为对现存许多教材阐述方式的不满，另一方面是觉得热学这门学科是展现宏观物理概念的建立过程的一个很好的平台。

个人认为，对“同一”的判断与辨认是一切认识与理论体系的开始。而“同一”的作用在下面很多的概念建立过程中都有体现。

### 1.1 平衡态与相

平衡态指的是这样一种状态，在没有外界影响时，物体各部分不发生变化。当物体各部分成分是完全一律的时候，称为均匀系或单相系，一个均匀的部分称为一个相。联系上文，可以将这两者看作是时间上和空间上对“同一”进行判定而挑选出来的东西。实际上对是否变化及成分是否相同的判断一定离不开测量手段，而不同的测量手段可能会给出不同的结果，故对“同一”进行判断就是在进行一种分类，不同的分类方式构成不同的理论。

### 1.2 平衡态的描述与平衡条件

平衡态可以用若干个参数描述，在一定条件下，平衡态是唯一的，否则与平衡态的定义相悖。当体系达到平衡态时，各参数满足一定的关系，这种关系将参数确定下来对应到唯一的平衡态上。这种关系称为平衡条件，有力学平衡条件，相变平衡条件，化学平衡条件，热平衡条件。前三个平衡条件容易理解，热平衡条件指的是当前三个平衡条件不起作用时两个均匀系达到平衡时满足的条件。

### 1.3 热力学第零定律与温度

温度的概念离不开热平衡。温度是这样定义的：两个处于热平衡的物体，它们的温度相同。热力学第零定律内容是热平衡的传递性。从这两者可以看出，一切互为热平衡的体系都具有相同的温度。这允许了温度计和温标的存在。但在定义温标之前，温度仅仅用来标定热平衡。温标并不是对温度的测量，事实上有了温标后，温度才有了比较完整的可以量化的定义。

### 1.4 温标与物态方程

早期通过热膨胀现象确定了温标。这样一定的平衡态对应了一定的定量温度。由于一切互为热平衡的体系都具有相同的温度，故具有不同温度的平衡态有不同的平衡态参数。倒过来想，温度应当是平衡

态参数的函数。这样的关系称为物体的物态方程。玻意尔发现气体的压强和体积乘积是一个与温度有关的常数，这是一个物态方程，同时也可以确定为一个温标，也就是理想气体温标。

### 1.5 内能与热量

首先要引入绝热过程。绝热过程指的是物体状态的改变完全是由于机械的或电的直接作用的结果对应的过程。焦耳定律表明：物体由某一初态经各种不同的绝热过程到达某一末态时，外界对物体做的功相等。由此可以定义一个态函数，内能。在绝热过程中外界对体系做功带来内能的变化。对于非绝热过程，热量便有了定义，它定义为内能改变中除了外界做功之外的部分。

### 1.6 热容

当热量和温度被定义后，热容便有了定义。但在早期，热容，和热量一样，是通过热质说定义的。热量被认为是没有重量，存在于一切物体中，从高温流向低温的物质。然后，也许是发现等量液体混合前后的温度变化大致为混合前温度的平均定义了热容量，即物体在温度升高一度时所吸收的热量。

### 1.7 其他概念

在以上这些概念的基础上，其他概念都可以比较数学化地引入。

## 2 热力学关系

下面仅仅是关系的罗列，不怎么体现推导顺序。

### 2.1 物态方程

$$f(p, V, T) = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1$$

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

$p, V$  可以是其他参量。

气体状态方程：

$$PV = \nu RT, \quad \left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT$$

顺磁固体状态方程：

$$f(M, H, T) = 0, \quad \text{Curie's law : } M = \frac{C}{T} H$$

其他简单的状态方程及后续结论均可由物理量与  $p, V$  的对应关系得到。

## 2.2 不同形式的功

气体:  $dW = -pdV$

液膜:  $dW = \sigma dA$

电介质:  $dW = VE dP = E dp$

在外场中移动电介质:  $dW = -VP dE = -p dE$

静止的磁介质:  $dW = \mu_0 VH dM = \mu_0 H dm$

在外场中移动磁介质:  $dW = -\mu_0 VM dH = -\mu_0 m dH$

## 2.3 热力学第一定律

$$dU = dQ + dW$$

## 2.4 热容

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

定容热容:

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

定压热容:

$$C_p = \frac{dU + pdV}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

## 2.5 焓与内能的微分关系

$$dH = T dS + V dp$$

$$dH = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp$$

$$dU = T dS - p dV$$

$$dU = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV$$

## 2.6 熵等式

对于可逆过程:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

态函数熵:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

熵作为温度的对偶量:

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

热容的表示:

$$C_V = \left( \frac{\partial U(S(V, T), V)}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H(S(p, T), p)}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

熵作为态函数:

$$S = S(V, T) = S(V(p, T), T) = S(p, T)$$

$$C_p - C_V = T \left( \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)$$

$$= T \left( \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)$$

$$= T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$= T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Maxwell relation})$$

## 2.7 熵不等式

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

$$dS \geq \frac{dQ}{T} = dU - dW$$

## 2.8 绝热压缩系数和等温压缩系数

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S}{-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)}}{\frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)}} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)}} = \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \frac{C_V}{C_p}$$

## 2.9 理想气体热容及准静态过程

$$U = \int C_V dT + U_0, \quad H = \int C_p dT + H_0, \quad H = U + \nu RT$$

$$C_p - C_V = \nu R, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

$$C_V = \frac{\nu R}{\gamma - 1}, \quad C_p = \gamma \frac{\nu R}{\gamma - 1}$$

等温过程、等容过程、等压过程:

$$pV = \nu RT$$

绝热过程:

$$C_V dT + p dV = 0, \quad p dV + V dp = \nu R dT = C_V (\gamma - 1) dT = -(\gamma - 1) p dV$$

$$pV^\gamma = \text{Const}$$

$$dS = 0$$

节流过程:

$$\begin{aligned} \mu &= \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{1}{\left( \frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \\ &= \frac{1}{C_p} \left[ -T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T - V \right] = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \\ \mu &= \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) \end{aligned}$$

对于理想气体,  $\alpha = \frac{1}{T}$ , 焦汤系数  $\mu = 0$ 。

## 2.10 能量量纲的热力学函数

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = d(U + pV) = T dS + V dp$$

$$dF = d(U - TS) = -S dT - p dV$$

$$dG = d(U - TS + pV) = -S dT + V dp$$

## 2.11 基本热力学函数

只要确定  $p(V, T), U(V, T), S(V, T)$ , 其他热力学函数均可导出。而由物态方程和  $C_V$  可以导出  $U(T, V), S(T, V)$ :

$$\begin{aligned} dU &= C_V dT + \left( \frac{\partial U(S(T, V), V)}{\partial V} \right)_T dV \\ &= C_V dT + \left( \frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right)_S dV + \left( \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial S(V, T)}{\partial V} \right)_T dV \\ &= C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \\ dS &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ &= \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \end{aligned}$$

## 2.12 理想气体的摩尔热力学量

理想气体内能与体积无关,  $u = u(T)$ :

$$u(T, V) = u(T) = \int c_v dT + u_0 \implies c_v = c_v(T), c_p = c_p(T)$$

$$\implies h(T, p) = h(T) = \int c_p dT + h_0$$

$$s(T, p) = \int c_p \frac{dT}{T} - R \ln p + s_0 \quad \mu(T, p) = h(T) - Ts(T, p)$$

### 2.13 特性函数

对特性函数求偏导数，可以得到均匀系统的全部热力学函数。

从自由能得到基本热力学函数：

$$dF = -SdT - pdV, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

$$U = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$$

从吉布斯函数得到基本热力学函数：

$$dG = -SdT + Vdp, \quad S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial p}$$

$$U = G - T\frac{\partial G}{\partial T} - p\frac{\partial G}{\partial p}$$

### 2.14 互补量与对偶量的麦克斯韦关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

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

具有能量量纲的特性函数可以被两个互补量描述，偏导数为互补量的对偶量。所需要的微分关系往往通过选定所需的互补量后，由麦克斯韦关系导出。

### 2.15 熵的二阶变分

$$\begin{aligned} \delta^2 S &= \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}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) \delta V \right] \delta U + \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta V \right] \delta V \\ &\quad \left( TdS = dU + pdV, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} \right) \\ &= \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) \delta V \right] \delta U + \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{p}{T} \right) \delta V \right] \delta V \\ &= \left[ \delta \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \delta \left( \frac{p}{T} \right) \delta V \right] \\ &\quad \delta U = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \delta V = C_V \delta T + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta V \\ &\quad \delta \left( \frac{1}{T} \right) = \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \right)_T \delta V = -\frac{1}{T^2} \delta T \\ &\quad \delta \left( \frac{p}{T} \right) = \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T} \right)_T \delta V = \frac{1}{T^2} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta T + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V \\ &\Rightarrow \delta^2 S = -\frac{C_V}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 \end{aligned}$$

## 2.16 热动平衡

任意虚变动均满足 (假设  $S \geq 0$ )

$$\delta U \leq T\delta S + dW$$

各种条件下的热动平衡条件:

$$S, V = \text{Const} : \delta S = 0, dW = 0 \implies \delta U \leq 0, \quad U_{final} = U_{min}$$

$$S, p = \text{Const} : \delta S = 0, dW = -pdV \implies \delta U + pdV \leq 0, \quad H_{final} = H_{min}$$

$$T, V = \text{Const} : dW = 0, \delta T = 0 \implies \delta F = \delta U - T\delta S \leq 0, \quad F_{final} = F_{min}$$

$$T, p = \text{Const} : dW = -pdV, \delta T = 0 \implies \delta G = \delta U - T\delta S + pdV \leq 0, \quad G_{final} = G_{min}$$

$$H, p = \text{Const} : \delta H = 0, dW = -pdV \implies 0 = \delta U + pdV \leq T\delta S, \quad S_{final} = S_{max}$$

$$F, V = \text{Const} : \delta F = 0, dW = 0 \implies 0 = \delta U - T\delta S - S\delta T \leq -S\delta T, \quad T_{final} = T_{min}$$

$$G, p = \text{Const} : \delta G = 0, dW = -pdV \implies 0 = \delta U + pdV - T\delta S - S\delta T \leq -S\delta T, \quad T_{final} = T_{min}$$

$$U, S = \text{Const} : \delta U = 0, dS = 0 \implies dW \geq 0, \quad V_{final} = V_{min}$$

$$F, T = \text{Const} : \delta F = 0, \delta T = 0 \implies 0 = \delta U - T\delta S \leq dW, \quad V_{final} = V_{min}$$

## 2.17 化学势

对于单元系开系,

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn, \quad \mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

$$G(T, p, n) = nG_m(T, p), \quad \mu = G_m$$

即化学势是摩尔吉布斯函数。

对于多元系, 化学势就定义为

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$$

$i$  组元化学势是在保持温度压强和其他组元物质的量不变的情况下增加一摩尔  $i$  组元时系统吉布斯函数的增量。由勒让德变换可得:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

## 2.18 单元复相平衡条件

两相平衡:

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

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

$$\Rightarrow \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0, \quad \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} = 0, \quad \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} = 0$$

热平衡:  $T^\alpha = T^\beta$ ; 力学平衡:  $p^\alpha = p^\beta$ ; 相变平衡:  $\mu^\alpha = \mu^\beta$ 。

对于单元系, 化学势是摩尔吉布斯函数, 一定的  $T, p$  下平衡态吉布斯自由能最小, 故确定唯一的  $\mu = \mu(T, p)$ 。对于单元复相平衡有

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

上式确定  $T(p)$ 。

克拉珀龙方程:

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}, \quad L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha) \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$$

## 2.19 相变分类

一级相变:

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p)$$

$$S_m^{(1)} = \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T} = S_m^{(2)}, \quad V_m^{(1)} = \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} = V_m^{(2)}$$

$$L \neq 0, \quad \Delta V_m \neq 0$$

二级相变:

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p)$$

$$S_m^{(1)} = \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} = \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T} = S_m^{(2)}, \quad V_m^{(1)} = \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} = \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} = V_m^{(2)}$$

$$L = 0, \quad \Delta V_m = 0$$

$$C_{mp}^{(1)} = T \left( \frac{\partial S_m^{(1)}}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\partial^2 \mu^{(1)}}{\partial T^2} \neq -T \frac{\partial^2 \mu^{(2)}}{\partial T^2} = T \left( \frac{\partial S_m^{(2)}}{\partial T} \right)_p = C_{mp}^{(2)}$$

$$\alpha^{(1)} = \frac{1}{V_m^{(1)}} \left( \frac{\partial V_m^{(1)}}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V_m^{(1)}} \frac{\partial^2 \mu^{(1)}}{\partial T \partial p} \neq \frac{1}{V_m^{(2)}} \frac{\partial^2 \mu^{(2)}}{\partial T \partial p} = \frac{1}{V_m^{(2)}} \left( \frac{\partial V_m^{(2)}}{\partial T} \right)_p = \alpha^{(2)}$$

$$\kappa_T^{(1)} = -\frac{1}{V_m^{(1)}} \left( \frac{\partial V_m^{(1)}}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V_m^{(1)}} \frac{\partial^2 \mu^{(1)}}{\partial p^2} \neq -\frac{1}{V_m^{(2)}} \frac{\partial^2 \mu^{(2)}}{\partial p^2} = -\frac{1}{V_m^{(2)}} \left( \frac{\partial V_m^{(2)}}{\partial p} \right)_T = \kappa_T^{(2)}$$



## 2.20 等温等压下的广延量

等温意味着每一份的某种“动能”相等，等压意味着每一份的某种“势能”相等，故内能和份数成正比，其他热力学量可由此导出或单独导出。

$$V(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda V(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

$$U(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda U(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

$$S(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda S(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

偏摩尔体积、偏摩尔内能、偏摩尔熵：

$$v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad u_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad s_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

$$V = \sum_i n_i \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum_i n_i v_i$$

$$U = \sum_i n_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum_i n_i u_i$$

$$S = \sum_i n_i \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum_i n_i s_i$$

偏摩尔热力学量并不一定等于相应组元的摩尔热力学量，这是由于不同的组分之间可能有相互的“势能”。

## 2.21 吉布斯-杜衡方程

由化学势的意义

$$\begin{aligned} dG &= d\left(\sum_i n_i \mu_i\right) = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \\ \Rightarrow 0 &= d(G - \sum_i n_i \mu_i) = -SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i \end{aligned}$$

## 2.22 不存在化学反应时的多元复相平衡

$$\delta S^{tot} = 0 \Rightarrow T^\alpha = T^\beta, \quad p^\alpha = p^\beta, \quad \mu_i^\alpha(T^\alpha, p^\alpha) = \mu_i^\beta(T^\beta, p^\beta)$$

吉布斯相律：

系统是否达到热动平衡是由强度量  $(T, p, x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha})$  决定的（让两个同温同压同组分比例的系统接触不会发生变化），若一个相有  $k$  个组元，则独立强度量同有  $2 + k - 1 = k + 1$  个。

假设共  $\phi$  个相，则有  $(k + 2)(\phi - 1)$  个平衡条件：

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\phi$$

$$p^1 = p^2 = \dots = p^\phi$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\phi \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

故对于给定  $n^\alpha$  的体系，系统共有  $f = (k + 1)\phi - (k + 2)(\phi - 1) = k + 2 - \phi$  个自由度。

### 2.23 单相化学反应平衡条件

反应方程式:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

其中  $\nu_i$  为第  $i$  组元反应系数,  $A_i$  为化学势。

提取公共比例因子  $dn_i = \nu_i dn$ 。自由能改变为

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i n_i \nu_i$$

反应平衡条件为

$$\sum_i n_i \nu_i = 0$$

### 2.24 无相互作用混合理想气体

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$pV = (n_1 + n_2 + \cdots + n_k)RT$$

$p_i = x_i p$  是分压, 即等量某组分气体在同样温度体积的情况下的压强。

无相互作用时, 偏摩尔热力学量等于相应组元摩尔热力学量, 故

$$\begin{aligned} G(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k) &= \sum_i n_i [u_i(T) - Ts_i(T, p_i) + RT] \\ &= \sum_i n_i [h_i(T) - Ts_i(T, x_i p)] \\ &= \sum_i n_i [\mu_i^{(0)}(T, x_i p)] \end{aligned}$$

$\mu_i^{(0)}(T, x_i p)$  表示  $i$  组元气体单独存在时的化学势。

$$\mu_i^{(0)}(T, x_i p) = \cdots + RT \ln(x_i p) = \cdots + RT \ln(p) + RT \ln(x_i) = \mu_i^{(0)}(T, p) + RT \ln x_i$$

而  $\mu_i(T, p)$  等于

$$\begin{aligned} \mu_j(T, p) &= \frac{\partial}{\partial n_j} G(T, p, \{n_i\}) \\ &= \frac{\partial}{\partial n_j} \sum_i n_i [\mu_i^{(0)}(T, p) + RT \ln(x_i)] \\ &= \mu_j^{(0)}(T, p) + RT \sum_i \frac{n_i}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial n_j} \\ &= \mu_j^{(0)}(T, p) + nRT \sum_i \frac{\partial x_i}{\partial n_j} \\ &= \mu_j^{(0)}(T, p) + RT \ln(x_j) = \mu_j^{(0)}(T, x_j p) \end{aligned}$$

故混合气体中每种气体的化学势与其在相同  $T, V$  情况下存在的化学势相等。

混合前后的变化:

$$\begin{aligned} s_i(T, p) \rightarrow s_i(T, x_i p) &\Rightarrow \Delta S = -R \sum_i n_i \ln x_i = -nR \sum_i x_i \ln x_i > 0 \\ \mu_i(T, p) \rightarrow \mu_i(T, x_i p) &\Rightarrow \Delta G = RT \sum_i n_i \ln x_i = nRT \sum_i x_i \ln x_i < 0 \end{aligned}$$

## 2.25 热力学第三定律与绝对熵

低温实验表明  $\Delta G < 0$  和  $\Delta H < 0$  通常给出相似结论, 假设

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

则

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta H - \Delta G) = \lim_{T \rightarrow 0} T \Delta S = 0$$

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S$$

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

又由于  $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ , 故

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \Delta G \right)_0 = -\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \Delta H \right)_0 = \left( \frac{\partial}{\partial T} \Delta G \right)_0 = 0$$

由  $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$  可以定义绝对熵

$$S(T, y) = S_0(0, y) + \int_0^T C_y \frac{dT}{T}$$

由于  $S(0, y)$  与  $y$  无关, 故取此常数为 0,  $S(0, y) = S(0) = 0$

$$S(T, y) = \int_0^T C_y \frac{dT}{T}$$

## 3 若干热力学系统

### 3.1 电磁场的热力学

$$p = \frac{1}{3}u = p(T) \implies U = 3pV$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p(T) \implies F = -p(T)V + F_0(T) \stackrel{V=0, F=0}{=} -p(T)V$$

$$F = U - TS \implies S = \frac{4pV}{T}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{4p}{T} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{dp}{dT} \implies p = \frac{\alpha}{3}T^4, u = \alpha T^4$$

$$S = \frac{4\alpha VT^4}{3T}, J = \frac{1}{4}cu = \frac{c\alpha}{4}T^4 = \sigma T^4$$

由  $G$  的定义可知, 对于电磁场  $G = 0$ 。也可以这样考虑, 当  $p = p(T)$  时,  $G(T, p) = G(T)$  不依赖于  $V$ , 而  $g(T, p) = \frac{G}{V}$  也不依赖于  $V$ , 从而  $G = 0$ 。 $G = 0$  是光子数不守恒的体现。

### 3.2 气液零界点

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \mu - \mu_0 = \int_{p_0}^p V_m dp$$

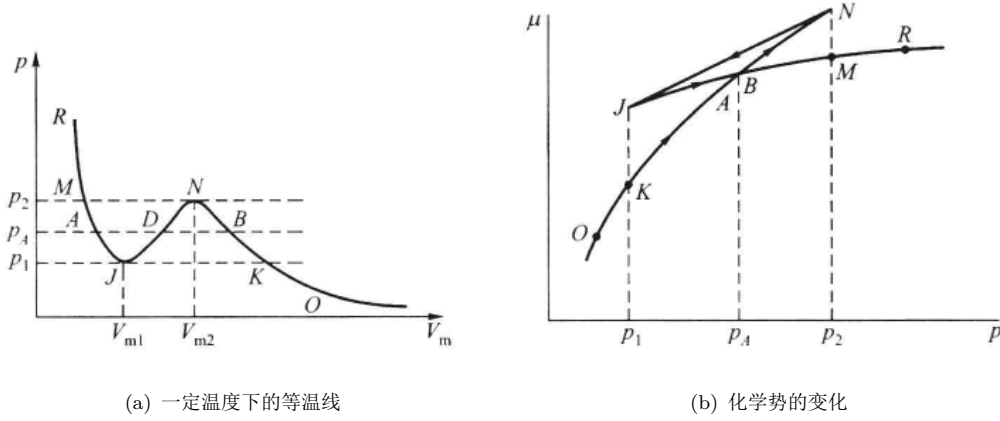


图 1: 气液临界现象

平衡态方程得到的结论必须不违背平衡条件, 如化学势取极小, 故只有  $O \rightarrow K \rightarrow B$  和  $A \rightarrow M \rightarrow R$  是可以存在的真实情形。这两段分别是气体和液体的单相系, 而中间段是气液的复相系。由  $\int_{p_0}^p V_m dp = 0$  可以确定  $A, B$  的位置。

### 3.3 超导相变

超导体内  $B = 0, \vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ ,  $H$  是外场参数。当外场  $H$  达到一定值时, 超导态将被破坏。临界磁场的实验规律为

$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (T \leq T_c)$$

忽略体积变化, 将磁场的能量一并计入, 则热力学描述为

$$dU = TdS + HdB, \quad dG = -SdT - BdH$$

从而对于超导体而言  $G_S(T, H) = G_S(T, 0)$ , 对于一般导体,  $B = \mu_0 H$ ,  $G_N(T, H) - G_N(T, 0) = -\frac{\mu_0}{2} H^2$ 。由于相变临界时应有  $G_S(T, H_c) = G_N(T, H_c) = G_N(T, 0) - \frac{\mu_0}{2} H_c^2$ , 从而

$$G_S(T, H) - G_N(T, H) = \frac{\mu_0}{2} (H^2 - H_c^2)$$

计算熵差

$$S_S - S_N = - \left( \frac{\partial G_S}{\partial T} \right)_H + \left( \frac{\partial G_N}{\partial T} \right)_H = \mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} \quad (H_c = H_c(T))$$

继而计算热容差

$$C_S - C_N = T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \right] = \mu_0 T \left[ \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2 + H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right]$$

当  $T = T_c$  时,  $H_c = 0$ , 故  $\Delta C = \mu_0 T_c \left[ \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right]_{T=T_c} > 0$ 。

### 3.4 顺磁铁磁相变

单轴铁磁体自由能在临界温度附近展开

$$F(T, M(T, V)) = F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots$$

只包含偶数次项是因为系统关于  $M \leftrightarrow -M$  对称。

稳定平衡态下  $F$  具有极小值, 应有

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial M} &= M(a + bM^2) = 0 \\ \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} &= a + 3bM^2 > 0\end{aligned}$$

极值有三个解

$$M = 0, M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}$$

$T > T_c$  时,  $M = 0$  有序态应为稳定态,  $a > 0$ ;  $T < T_c$  时,  $M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}$  无序态应为稳定态,  $a < 0, b > 0$ 。可设

$$\begin{aligned}a &= a_0 \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right) = a_0 t, a_0 > 0 \\ b(T) &= b\end{aligned}$$

从而

$$\begin{aligned}M &= 0, \quad t > 0 \\ M &= \pm \left( \frac{a_0}{b} \right)^{1/2} (-t)^{1/2}, \quad t < 0\end{aligned}$$

可以得到临界指数为  $\beta = \frac{1}{2}$ 。由自由能得到比热容之差

$$\begin{aligned}F &= F_0, \quad T > T_c \\ F &= F_0 - \frac{a^2}{4b}, \quad T < T_c \\ C &= -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}, \quad C(t \rightarrow -0) - C(t \rightarrow +0) = \frac{a_0^2}{2bT_c}\end{aligned}$$

为有限大小, 故临界指数  $\alpha = \alpha' = 0$ 。

在弱外磁场的情形下, 假设自由能展开式仍成立, 则

$$\mu_0 H = \left( \frac{\partial F}{\partial M} \right)_r = aM + bM^3$$

$$\chi = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_r = \frac{\mu_0}{(a + 3bM^2)} = \begin{cases} \frac{\mu_0}{a_0} t^{-1}, & t > 0 \\ \frac{\mu_0}{2a_0} (-t)^{-1}, & t < 0 \end{cases}$$

临界指数为  $\gamma = \gamma' = 1$ 。最后,  $T = T_c$  时,  $a = 0$ , 故  $H \propto M^3$ , 临界指数  $\delta = 3$ 。