

要判断一个热力学系统是否达到平衡, 我们可以有各种各样的判据。例如, 我们知道绝热系统的熵永不减少, 从而我们有所谓熵判据。

[熵判据] 一个孤立系统的熵在条件不变时 (绝热), 平衡态是熵达到极大值的状态。  $du = Tds + pdv$ ,  $du=0, dv=0 \Rightarrow Tds=0 \Rightarrow du \leq Tds - pdv$

$$dF = d(u - Ts) \leq Tds - pdv - Tds - sdT = -pdv - sdT \Rightarrow \text{在 } U, T \text{ 不变时有 } dF \leq 0.$$

[Helmholtz自由能判据] 一个系统在  $U, T$  不变时, 平衡态是 Helmholtz 自由能最小的态。

$$dG = d(u - Ts + pv) \leq Tds - pdv - Tds - sdT + pdv + vdp = -sdT + vdp.$$

[Gibbs自由能判据] 一个系统在  $T, p$  不变时, 平衡态是 Gibbs 自由能最小的态。

$\Rightarrow$  实际研究有约束的极值问题。

设有  $r$  个单元的热力学系统 对于  $1 \text{ mol}$  物质有:  $du = Tds - pdv$  则  $\text{mol}$  数可变的时候:

$$du = d(nu) = udn + ndu = udn + n(Tds - pdv).$$

$$= udn - s \frac{dn}{n} + T \frac{dn}{n} - p \frac{dv}{n} + \frac{p dv}{n} + nTds - npdv$$

$$= (u - Ts + pv) dn + T d(nv) - p d(nv). \quad \text{记 } \mu = u - Ts + pv \text{ 为 mol Gibbs FE / 化学势.}$$

$$\text{我们就有: } du = Tds - pdv + \mu dn. \quad \text{这是热力学基本 DE.}$$

设单元个的  $n$  个相构成一封闭系。记  $U = \sum n_a u_a$ ,  $V = \sum n_a v_a$ ,  $n = \sum n_a$ .

$\Rightarrow$  又判据: 构造  $L$  函数。  $L = S(n_a) + \lambda_1 \left( \sum n_a u_a - U \right) + \lambda_2 \left( \sum n_a v_a - V \right) + \lambda_3 \left( \sum n_a - N \right)$ .

$$\frac{\partial L}{\partial n_a} = \frac{\partial S(n_a)}{\partial n_a} + \lambda_1 \cdot u_a + \lambda_2 \cdot v_a + \lambda_3. \quad \text{其中 } \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \text{ 是拉格朗日乘子.}$$

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv - \frac{\mu}{T} dn.$$

对于  $a$  相有:  $ds_a = \frac{1}{T_a} \left( \frac{\partial u_a}{\partial n_a} \right) dn_a + \frac{p_a}{T_a} \left( \frac{\partial v_a}{\partial n_a} \right) dn_a - \frac{\mu_a}{T_a} dn_a$  代入有:

$$\frac{\partial L}{\partial n_a} = \frac{1}{T_a} \cdot u_a + \frac{p_a}{T_a} \cdot v_a - \frac{\mu_a}{T_a} + \lambda_1 \cdot u_a + \lambda_2 \cdot v_a + \lambda_3 = 0 \quad \forall a=1, \dots, n.$$

$$\Rightarrow \lambda_1 = \frac{1}{T_a}, \quad \lambda_2 = -\frac{p_a}{T_a}, \quad \lambda_3 = +\frac{\mu_a}{T_a}.$$

$$\text{由于 } \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \text{ 对所有相均与常} \Rightarrow -\frac{1}{T_1} = -\frac{1}{T_2} = \dots \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \dots \quad \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} = \dots$$

$$\Rightarrow T_a = C \quad p_a = C \quad \mu_a = C$$

由于热力学的发展趋势是熵向大, 因此系统将会从  $T$  较高的相向  $T$  较低的相, 从  $p$  较高的相向  $p$  较低的相, 从  $\mu$  较高的相向  $\mu$  较低的相。

\* 被取作条件 CL 的 Hessian 阵规则。要求  $\left( \frac{\partial^2 L}{\partial n_a^2} \right)_{T, p} < 0$   $C_{v, \text{mol}} > 0$ .

在P-T下设两相平衡时 T, P 将满足一定条件. 这个条件是 (P, T) 图上的一条曲线. 将 (P, T) 平面分为两区域 (气相, 凝聚相).

设两相分别为  $\alpha$  相,  $\beta$  相. 则  $T_\alpha = T_\beta \Rightarrow T = P_\alpha = P_\beta = P = P_\alpha(T, P) = P_\beta(T, P)$ . 唯一地确定这条曲线.

利用热力学理论, 可以对此 P, T 曲线的方程进行探讨. 设  $(T, P)$ ,  $(T+dT, P+dp)$  为相变曲线上邻近两点. 则沿曲线  $(T, P) \rightarrow (T+dT, P+dp)$  过程, 两相化学势变化相等  $\Rightarrow d\mu_\alpha = d\mu_\beta$ .

$$d\mu_\alpha = -S_\alpha dT + v_\alpha dp = d\mu_\beta = -S_\beta dT + v_\beta dp \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} \quad \text{称 } T(S_\beta - S_\alpha) = \lambda \text{ 为摩尔相变潜热. } \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_\beta - v_\alpha)}$$

"三相相变" = Gibbs 函数在相变时连续, 但一阶导并不连续

[Example] 饱和蒸汽压方程.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{A}{T} \cdot \frac{1}{v} = \frac{A}{T} \cdot \frac{P}{RT} \Rightarrow P = P_0 \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)$$

下面研究范德瓦耳斯气体的相变. 等温线性质: 在  $T > T_c$  时, 在整条线上有  $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$ . 而  $T < T_c$  时, 有一段不满足热力学平衡条件,  $\Rightarrow$  左侧曲线, 右侧曲线.

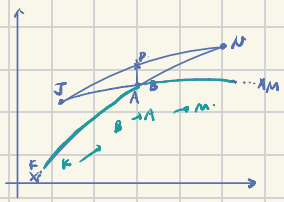
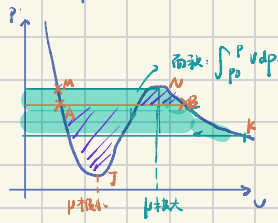
临界点:  $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$ ,  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$  (曲线的"平坦性").

在 T 固定时, 化学势的微分  $d\mu = v dp \Rightarrow \mu = \mu_0 + \int_{P_0}^P v dp$ .

由 "B  $\rightarrow$  A" 的过程在 P-T 图上画点, 所以曲线不连续.

A-B 是等温线:  $\mu_A = \mu_B$ ,  $P_A = P_B \Rightarrow S_A = S_B$ .

$$v = x v_A + (1-x) v_B$$



下面再研究一个例子.  $\rightarrow$  两相分界面是曲面.  $\alpha$ -液  $\beta$ -汽  $\gamma$ -"表面相". 不过假设两相, 两相的总熵不变. 从而可以使用 Helmholtz 自由能导出平衡条件.

但是要首先推导一个开系的 Helmholtz 自由能表达式.

对 1 mol 物质有:  $df = -s dT - p dv$ . 对 n mol 物质:

$$dF = d(nf) = dn \cdot f + n \cdot df = dn(u - Ts) + n \cdot (-s dT - p dv) = p \cdot dn - (ns) \cdot dT - np dv - v p dn + v p da$$

$$= p \cdot dn - S dT - p dV$$

则在液相, 气相的体积 / 分子数密度随变化  $\delta v_\alpha, \delta v_\beta, \delta n_\alpha, \delta n_\beta$ . 且界面的面积变化  $\delta A$  时 (注意: 若  $df = -s dT - p dv$ , 则二维面积元  $dF = -s dT + \sigma da$ ).

三相的自由能表达式为:

$$\delta F_\alpha = -p_\alpha \cdot \delta v_\alpha + \mu_\alpha \cdot \delta n_\alpha, \quad \delta F_\beta = -p_\beta \cdot \delta v_\beta + \mu_\beta \cdot \delta n_\beta, \quad \delta F_\gamma = \sigma \cdot \delta A$$

由于界面层没有物质, 所以没有界面的平衡化学势.  $\Rightarrow \delta v_\alpha = -\delta v_\beta, \delta n_\alpha = -\delta n_\beta$ . 设球形水滴半径为  $r$ ,  $\delta v_\alpha = 4\pi r^2 \cdot \delta r, \delta A = 2\pi r \cdot \delta r$ .

从而平衡时的自由能变:  $\delta F = -(p_\alpha - p_\beta - \frac{2\sigma}{r}) \cdot \delta v_\alpha + (p_\alpha - p_\beta) \delta n_\alpha$ . 平衡条件:  $p_\alpha = p_\beta + \frac{2\sigma}{r}$ .  $\mu_\alpha(p_\alpha, T) = \mu_\beta(p_\beta, T) \rightarrow$  两相不同 P 处化学势相同.

利用以上, 可以讨论液滴可形成. 设在温度  $T$  下, 气、液达平衡时的饱和蒸汽压可写成:  $P_a(P, T) = P_b(P, T)$ .

而液体液滴与  $(P, T)$  达平衡有:  $P_a(P + \frac{2\sigma}{r}, T) = P_b(P, T)$ .

Taylor 展开:  $P_a(P + \frac{2\sigma}{r}, T) = P_a(P, T) + (P + \frac{2\sigma}{r}) \cdot V_a$

而理想气体的熵:  $S(P, T) = C_p \ln T - R \ln P + S_0 \Rightarrow$  化学势:  $\mu = G = u + C_v \cdot T - T S + P V = u_0 + C_v T - T S + \frac{R \cdot T}{P}$   
 $= u_0 + (C_v + R) T - T (C_p \ln T - R \ln P + S_0) = u_0 + C_p T - T S_0 + R T \ln P$

于是热力学方程  $\Rightarrow P_a(P, T) = P_b(P, T) + R T \ln \frac{P}{P_0}$

从而有  $P + \frac{2\sigma}{r} = \frac{R T}{V_a} \ln \frac{P}{P_0}$  对于大液滴,  $P - P_0 \ll \frac{2\sigma}{r}$ , 即取所得  $\frac{2\sigma}{r} = \frac{R T}{V_a} \ln \frac{P}{P_0}$  求液体滴半径  $r = \frac{2\sigma V_a}{R T \ln \frac{P}{P_0}} \rightarrow$  液滴生成,  $P$  大于饱和蒸汽压.

但上述平衡其实不稳定, 需要验证. 若  $r > r_c$  则  $P_a(P + \frac{2\sigma}{r}, T) < P_b(P, T) \rightarrow$  液滴不断加大. 反之则液滴消失.

下面介绍朗道二级相变的唯象理论.  $\rightarrow$  在相变点附近, 忽略高阶  $\rightarrow$  二元.

以铁磁系统为例. 若相变温度  $T_c$ , 定义  $x = \frac{T - T_c}{T_c}$ , 则序参量  $\phi \sim |x|^{-\beta}$   $\beta$  — "临界指数" 热容  $C_v \sim |x|^{-\alpha}$  磁化率  $\chi \sim |x|^{-\gamma}$

指数  $\beta$  对物质的量是 — "序参量". 例如铁磁 — 铁磁相变中磁化强度  $m$ . 以顺 — 铁相变为例. 低于临界点发生自发磁化. 还有自发磁化强度  $m = m(x, h=0)$ . 则有  $\lim_{x \rightarrow 0} m(x) \sim |x|^\beta$ .

那么二级相变的唯象理论认为: a) 两相可用 "序参量" 刻画. b) 临界点附近, 自由能可展开成序参量的幂级数. c) 平衡时自由能极小.

[Example] 顺 — 铁的二级相变. 设磁自由能  $f(m)$  有对称性  $f(m) = f(-m)$ . 从而我们有:  $f(m) = f_0 + \frac{a(T)}{2} m^2 + \frac{b(T)}{4} m^4 + \dots$  假设  $a(T) = a_0(T - T_c)$ , 并在  $T_c$  附近有  $b(T) > 0$

$\Rightarrow$  计算某固定温度下熵量.  $(\frac{\partial f}{\partial m})_T = a(T)m + b(T)m^3 + \dots = 0 \Rightarrow$  在  $T > T_c$  时,  $m = 0$ . 而在  $T < T_c$  时,  $m = \sqrt{\frac{-a(T)}{b(T)}} \sim \sqrt{T_c - T}$ .  $\Rightarrow$  临界指数  $\beta = 1/2$ .

[Example] 一级相变的朗道理论. 含磁的自由能写为:  $f(m) = f_0 + \frac{a(T)}{2} m^2 + \frac{b(T)}{4} m^4 + \frac{c(T)}{6} m^6 + \dots$  但  $b(T) < 0$ . 为要系统稳定  $\Rightarrow c(T) > 0$ . 此时, 系统平衡态存在一个一级相变.

假设  $m$  发生有限跃变. 这是由于  $m = 0$  处为  $f(m)$  的驻点, 但它并不一定是  $f(m)$  的最小值. 要一级相变点处  $\frac{\partial f}{\partial m}|_{m=0} = 0$ ,  $f(m_0) = f(0) \Rightarrow m_0^2 = -\frac{2b(T_c)}{4c(T_c)}$ .

将  $m$  代入, 可以从  $f$  表达式中得出临界温度:  $a(T_c) = \frac{3b(T_c)}{4c(T_c)}$ . 从而  $a(T_c) > 0$ . 这说明一级相变的临界温度是二级的. (注: 在一级相变点附近有  $b(T) < 0$ , 而二级附近  $b(T) > 0$ ).

一般来讲,  $a, b, c$  不全依赖于温度, 还会依赖于另一个参量  $\phi$ . 通过调节  $\phi$ , 可得一级相变发生时,  $a(T_c, \phi) = b(T_c, \phi) = 0$ . 此时我们称  $\phi$  不在临界点.

$\phi$  为什么定义  $a(T, \phi) = b(T, \phi) = 0$  可以含 — 二级相变同时存在? 首先,  $a = 0 \Rightarrow$  二级条件.  $f = c(T, \phi) m^6$   $\frac{\partial f}{\partial m}|_{m=0} = 0 \Rightarrow m = 0$ .  $f(m) = f(0) = 0 \Rightarrow$  满足一级条件.