第三章　单元系的相变

3－1　(原 3.1 题)

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) 在 H,p 不变的情形下,稳定平衡态的 S 最大.

(d) 在 F,V 不变的情形下,稳定平衡态的 T 最小.

(e) 在 G,p 不变的情形下,稳定平衡态的 T 最小.

(f) 在 U,S 不变的情形下,稳定平衡态的 V 最小.

(g) 在 F,T 不变的情形下,稳定平衡态的 V 最小.

解　根据热力学第二定律的数学表述式(1.16.4),在给定外加约束条件下,系统围绕某一状态自发发生无穷小的变动时必有

$$\delta U < T\delta S + đW \tag{1}$$

式中 δU 和 δS 是变动前后内能和熵的改变,$đW$ 是变动中外界所做的功,T 是变动中与系统交换热量的热源温度.由于是讨论围绕某一状态的无穷小变动,可以考虑热源和系统具有相同的温度 T.下面根据式(1)就各种外加约束条件导出相应的平衡判据.

(a) 在 S,V 不变的情形下,有

$$\delta S = 0,$$
$$đW = 0.$$

根据式(1),在变动中必有

$$\delta U < 0. \tag{2}$$

如果系统达到了 U 为极小的状态,它的内能不可能再减少,系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态,因此,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,有

$$\delta S = 0,$$
$$đW = -p\mathrm{d}V,$$

根据式(1),在变动中必有

$$\delta U + p\delta V < 0,$$

或

$$\delta H < 0. \tag{3}$$

如果系统达到了 H 为极小的状态，它的焓不可能再减少，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 S,p 不变的情形下，稳定平衡态的 H 最小.

（c）根据焓的定义 $H=U+pV$ 和式(1)知在虚变动中必有

$$\delta H < T\delta S + V\delta p + p\delta V + đW.$$

在 H 和 p 不变的情形下，有

$$\delta H = 0,$$
$$\delta p = 0,$$
$$đW = -p\delta V,$$

在变动中必有

$$T\delta S > 0. \tag{4}$$

如果系统达到了 S 为极大的状态，它的熵不可能再增加，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 H,p 不变的情形下，稳定平衡态的 S 最大.

（d）由自由能的定义 $F=U-TS$ 和式(1)知在虚变动中必有

$$\delta F < -S\delta T + đW.$$

在 F 和 V 不变的情形下，有

$$\delta F = 0,$$
$$đW = 0,$$

故在变动中必有

$$S\delta T < 0. \tag{5}$$

由于 $S>0$，如果系统达到了 T 为极小的状态，它的温度不可能再降低，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 F,V 不变的情形下，稳定平衡态的 T 最小.

（e）根据吉布斯函数的定义 $G=U-TS+pV$ 和式(1)知在虚变动中必有

$$\delta G < -S\delta T + p\delta V + V\delta p - đW.$$

在 G,p 不变的情形下，有

$$\delta G = 0,$$
$$\delta p = 0,$$
$$đW = -p\delta V,$$

故在变动中必有

$$S\delta T < 0. \tag{6}$$

由于 $S>0$，如果系统达到了 T 为极小的状态，它的温度不可能再降低，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 G,p 不变的情

形下，稳定平衡态的 T 最小.

（f）在 U,S 不变的情形下，根据式（1）知在变动中必有

$$đW > 0. \tag{7}$$

上式表明，在 U,S 不变的情形下系统发生任何的宏观变化时，外界必做功，即系统的体积必缩小. 如果系统已经达到了 V 为最小的状态，体积不可能再缩小，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 U,S 不变的情形下，稳定平衡态的 V 最小.

（g）根据自由能的定义 $F=U-TS$ 和式（1）知在变动中必有

$$\delta F < -S\delta T + đW.$$

在 F,T 不变的情形下，有

$$\delta F = 0,$$

$$\delta T = 0,$$

必有

$$đW > 0. \tag{8}$$

上式表明，在 F,T 不变的情形下，系统发生任何宏观的变化时，外界必做功，即系统的体积必缩小. 如果系统已经达到了 V 为最小的状态，体积不可能再缩小，系统就不可能自发发生任何宏观的变化而处在稳定的平衡状态，因此，在 F,T 不变的情形下，稳定平衡态的 V 最小.

3-2　（原 3.2 题）

试证明，以内能 U 和体积 V 为自变量、熵的二级微分为

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

其中 $\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 是压强系数.

解　以内能 U 和体积 V 为自变量，熵的二级微分为

$$\delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}(\delta U)^2 + 2\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\delta U \delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}(\delta V)^2 \tag{1}$$

但

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial U}\frac{1}{T}\right)_V = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{C_V T^2} \tag{2}$$

$$2\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} = 2\left(\frac{\partial}{\partial V}\frac{1}{T}\right)_U = -\frac{2}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{2}{T^2}\frac{1}{C_V}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] = \frac{2p}{C_V T}\beta - \frac{2p}{C_V T^2} \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U = \left(\frac{\partial}{\partial V}\frac{p}{T}\right)_U = \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U - p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U}{T^2} \tag{4}$$

式(4)的第二项可表示为

$$-\frac{p}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{p}{T^2}\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p}{C_V}=\frac{p^2}{T}\frac{\beta}{C_V}-\frac{p^2}{T^2}\frac{1}{C_V} \tag{5}$$

式(4)的第一项可表示为

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U=-\frac{1}{T}\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V} \tag{6}$$

但由函数关系

$$U=U[V,T(V,p)]$$

知

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]+C_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

因此式(6)可表示为

$$\begin{aligned}\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U&=-\frac{1}{T}\frac{\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]+C_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}\\&=-\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2+\frac{p}{C_VT}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\\&=-\frac{p^2}{C_V}\beta^2+\frac{p^2}{C_VT}\beta-\frac{1}{TV\kappa_T}\end{aligned} \tag{7}$$

将式(2)、式(3)、式(4)和式(7)代入式(1),即得

$$\begin{aligned}\delta^2S=&-\frac{1}{C_VT^2}(\delta U)^2+\frac{2p}{C_VT}\left(\beta-\frac{1}{T}\right)\delta U\delta V+\\&\left(\frac{2p^2\beta}{C_VT}-\frac{p^2}{C_VT^2}-\frac{p^2\beta^2}{C_V}-\frac{1}{TV\kappa_T}\right)(\delta V)^2\end{aligned} \tag{8}$$

可以看出,式中各项分别与广延量 C_V 或 V 成反比. 请读者验证各项的量纲.

3-3 (原 3.3 题)

孤立系统含两个子系统. 子系统间可以通过做功和传热的方式交换能量. 试根据熵判据导出系统达到平衡的平衡条件和平衡稳定条件.

解 平衡状态下,孤立系统的熵应取极大值. 仿照 §3.1,由熵的一级微分等于零 $\delta S=0$ 易知平衡时两个子系统的温度和压强相等:

$$T^1 = T^2 = T, p^1 = p^2 = p \tag{1}$$

与§3.1类似,由熵的二级微分小于零 $\delta^2 S<0$ 知

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha=1,2}\left[-\frac{C_V^\alpha}{T^2}(\delta T)^2 + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V^\alpha}\right)_T(\delta V^\alpha)^2\right] < 0 \tag{2}$$

在§3.1中我们考虑的是子系和介质的平衡,二者物质的量相差很大,可以忽略介质的 $\delta^2 S_0$. 本题中两个子系统物质的量不存在这差异,所以式(2)包括 $\alpha=1,2$ 两项. 热容 C_V 和体积都是广延量,有 $C_V^\alpha = n^\alpha C_{V,\mathrm{m}}^\alpha$, $V^\alpha = n^\alpha V_\mathrm{m}^\alpha$,所以式(2)可以改写为

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha=1,2} n^\alpha\left[\frac{-C_{V,\mathrm{m}}^\alpha}{T^2}(\delta T)^2 + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V_\mathrm{m}^\alpha}\right)_T(\delta V_\mathrm{m}^\alpha)^2\right] < 0 \tag{3}$$

式中 n^α 是广延量,方括号中的量是强度量. 我们知道,平衡是由强度量决定的. 不论 n^α 取什么数值,式(3)都成立才能保证系统的平衡稳定性. 这意味着平衡稳定性要求

$$\frac{-C_{V,\mathrm{m}}^\alpha}{T^2}(\delta T)^2 + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V_\mathrm{m}^\alpha}\right)_T(\delta V_\mathrm{m}^\alpha)_T^2 < 0$$

$$\alpha = 1,2 \tag{4}$$

由于 δT 和 $\delta V_\mathrm{m}^\alpha$ 的变化是独立的,故有

$$C_{V,\mathrm{m}}^\alpha > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V_\mathrm{m}^\alpha}\right)_T < 0 \quad \alpha = 1,2. \tag{5}$$

或

$$C_V^\alpha > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V^\alpha}\right)_T < 0 \quad \alpha = 1,2 \tag{6}$$

3 -4 (原3.4题)

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

解 式(2.2.12)给出

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}. \tag{1}$$

稳定性条件(3.1.14)给出

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

其中第二个不等式也可表示为

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0, \tag{3}$$

故式(1)右方不可能取负值. 由此可知

$$C_p \geqslant C_V > 0, \tag{4}$$

第二步用了式(2)的第一式.

根据式(2.2.14),有

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{C_V}{C_p}. \tag{5}$$

因为$\frac{C_V}{C_p}$恒正,且$\frac{C_V}{C_p} \leqslant 1$,故

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \leqslant \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0, \tag{6}$$

第二步用了式(2)的第二式.

3－5 (原3.5题)

孤立系统含两个子系统.子系统间可以通过做功和传热的方式交换能量.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:

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

取 S,p 为自变量,可得平衡稳定条件:

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

解 考虑系统发生一个变动,在变动中子系统 α 的内能、体积和熵有 δU^α、δV^α 和 δS^α 的变化.根据热力学基本方程,有

$$\delta S^\alpha = \frac{\delta U^\alpha + p^\alpha \delta V^\alpha}{T^\alpha}, \alpha = 1,2 \tag{1}$$

将式(1)改写为

$$T^\alpha \delta S^\alpha = \delta U^\alpha + p^\alpha \delta V^\alpha \tag{2}$$

对上式求微分,有

$$\delta T^\alpha \delta S^\alpha + T^\alpha \delta^2 S^\alpha = \delta^2 U^\alpha + \delta p^\alpha \delta V^\alpha + p^\alpha \delta^2 V^\alpha$$

由此可得子系统 α 的熵的二级微分为

$$\delta^2 S^\alpha = \frac{\delta^2 U^\alpha + p^\alpha \delta^2 V^\alpha + \delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha}{T^\alpha} \tag{3}$$

熵是广延量,系统的熵的二级微分 $\delta^2 S$ 等于两个子系统的熵的二级微分之和.平衡稳定性要求

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha=1,2} \frac{\delta^2 U^\alpha + p^\alpha \delta^2 V^\alpha + \delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha}{T^\alpha} < 0 \tag{4}$$

但根据熵判据,由达到平衡时熵的一级微分为零知

$$T^1 = T^2 = T, p^1 = p^2 = p \tag{5}$$

系统是孤立的,系统的内能和体积在变动中应保持不变,故有

$$\delta^2 U^1 + \delta^2 U^2 = 0, \delta^2 V^1 + \delta^2 V^2 = 0 \tag{6}$$

因此式(4)可约化为

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha=1,2} \frac{\delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha}{T^\alpha} < 0 \tag{7}$$

体积 V 和熵是广延量,有 $\delta V^\alpha = n^\alpha \delta V_m^\alpha$,$\delta S^\alpha = n^\alpha \delta S_m^\alpha$,故式(7)可改写为

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha=1,2} n^\alpha \left(\frac{\delta p^\alpha \delta V_m^\alpha - \delta T^\alpha \delta S_m^\alpha}{T^\alpha} \right) < 0 \tag{8}$$

系统的平衡稳定性与 n^α 的取值无关,式(8)要求

$$\delta p^\alpha \delta V_m^\alpha - \delta T^\alpha \delta S_m^\alpha < 0, \alpha = 1,2 \tag{9}$$

或

$$\delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha < 0, \alpha = 1,2. \tag{10}$$

上式对两个子系统都成立,略去指标 α 不写,将上式改写为

$$\delta p \delta V - \delta T \delta S < 0 \tag{11}$$

如果取 T、V 为自变量.

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

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V$$

代入式(11),可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 + \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right] (\delta T \delta V) - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\delta T)^2 < 0$$

考虑到麦氏关系(2.2.2)和式(2.2.5),即有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 - \frac{C_V}{T} (\delta T)^2 < 0 \tag{12}$$

由此可得平衡稳定条件

$$C_V > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \tag{13}$$

如果取 S、p 为自变量

$$\delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \delta p$$

$$\delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \delta p$$

由式(11)可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S(\delta p)^2+\left[\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p-\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\right](\delta S\delta p)-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p(\delta S)^2<0$$

考虑到麦氏关系(2.2.2)和式(2.2.8),即有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S(\delta p)^2-\frac{T}{C_p}(\delta S)^2<0 \tag{14}$$

由此可得平衡稳定性条件

$$C_p>0,\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S<0 \tag{15}$$

3-6 (原3.6题)

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 (a) 由自由能的全微分[式(3.2.9)]

$$\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V+\mu\mathrm{d}n \tag{1}$$

及偏导数求导次序的可交换性,易得

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}=-\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}. \tag{2}$$

这是开系的一个麦克斯韦关系.

(b) 类似地,由吉布斯函数的全微分[式(3.2.2)]

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p+\mu\mathrm{d}n \tag{3}$$

可得

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n}=\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p}. \tag{4}$$

这也是开系的一个麦克斯韦关系.

3-7 (原3.7题)

求证:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V}-\mu=-T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}.$$

解 自由能 $F=U-TS$ 是以 T,V,n 为自变量的特性函数,求 F 对 n 的偏导数(T,V 不变),有

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V}-T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}. \tag{1}$$

但由自由能的全微分

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn$$

可得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \mu,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}, \tag{2}$$

代入式(1),即有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - \mu = -T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}. \tag{3}$$

3-8 (原 3.8 题)

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

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

取 T、V 为自变量,可得平衡稳定条件

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

取 S,P 为自变量,可得平衡稳定条件

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

解 考虑系统发生一个变动,在变动中 α 相的内能、体积和物质的量有 δU^{α}、δV^{α} 和 δn^{α} 的变化. α 相的熵变 δS^{α} 为

$$\delta S^{\alpha} = \frac{\delta U^{\alpha} + p^{\alpha}\delta V^{\alpha} - \mu^{\alpha}\delta n^{\alpha}}{T^{\alpha}} \tag{1}$$

熵的二级微分为

$$\delta^2 S^{\alpha} = \frac{\delta^2 U^{\alpha} + p^{\alpha}\delta^2 V^{\alpha} - \mu^{\alpha}\delta^2 n^{\alpha} + \delta p^{\alpha}\delta V^{\alpha} - \delta\mu^{\alpha}\delta n^{\alpha} - \delta T^{\alpha}\delta S^{\alpha}}{T^{\alpha}} \tag{2}$$

熵是广延量,系统熵的二级微分等于两相熵的二级微分之和. 平衡稳定性要求

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha=1,2}\frac{\delta^2 U^{\alpha} + p^{\alpha}\delta V^{\alpha} - \mu^{\alpha}\delta^2 n^{\alpha} + \delta p^{\alpha}\delta V^{\alpha} - \delta\mu^{\alpha}\delta n^{\alpha} - \delta T^{\alpha}\delta S^{\alpha}}{T^{\alpha}} < 0 \tag{3}$$

但根据熵判据,由达到平衡时熵的一级微分为零知

$$T^1 = T^2 = T, p^1 = p^2 = p, \mu^1 = \mu^2 \tag{4}$$

系统是孤立系,其内能、体积和物质的量在变动中应保持不变,故有

$$\delta^2 U^1 + \delta^2 U^2 = 0, \delta^2 V^1 + \delta^2 V^2 = 0, \delta^2 n^1 + \delta^2 n^2 = 0 \tag{5}$$

因此式(3)可简化为

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha=1,2} \frac{\delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta\mu^\alpha \delta n^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha}{T^\alpha} < 0 \tag{6}$$

因为体积和熵是广延量,有 $V^\alpha = n^\alpha V_m^\alpha, S^\alpha = n^\alpha S_m^\alpha$

故　$\delta V^\alpha = V_m^\alpha \delta n^\alpha + n^\alpha \delta V_m^\alpha, \delta S^\alpha = S_m^\alpha \delta n^\alpha + n^\alpha \delta S_m^\alpha$ 代入式(6). 有

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha=1,2} n_\alpha (\delta p^\alpha \delta V_m^\alpha - \delta T^\alpha \delta S_m^\alpha) + \sum_{\alpha=1,2} \delta n_\alpha (V_m^\alpha \delta p^\alpha - S_m^\alpha \delta T^\alpha - \delta\mu^\alpha) < 0. \tag{7}$$

化学势的全微分等于

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

所以式(7)的最后一项为零。系统的平衡稳定性与 n^α 的数值无关,式(7)要求

$$\delta p^\alpha \delta V_m{}^\alpha - \delta T^\alpha \delta S_m{}^\alpha < 0, \alpha = 1, 2. \tag{8}$$

或

$$\delta p^\alpha \delta V^\alpha - \delta T^\alpha \delta S^\alpha < 0, \alpha = 1, 2. \tag{9}$$

由不等式(9)导出平衡稳定条件与 3-5 题相同,此处不再重复.

3-9　(原 3.9 题)

等温等压下两相共存时,两相系统的定压热容 $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$,体胀系数 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 和等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 均趋于无穷,试加以说明.

解　我们知道,两相平衡共存时,两相的温度、压强和化学势必须相等. 如果在平衡压强下,令两相系统准静态地从外界吸取热量,物质将从比熵较低的相准静态地转移到比熵较高的相,过程中温度保持为平衡温度不变. 两相系统吸取热量而温度不变表明它的(定压)热容 C_p 趋于无穷. 在上述过程中两相系统的体积也将发生变化而温度保持不变,说明两相系统的体胀系数 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 也趋于无穷. 如果在平衡温度下,以略高(相差无穷小)于平衡压强的压强准静态地施加于两相系统,物质将准静态地从比体积较高的相转移到比体积较低的相,使两相系统的体积发生改变. 无穷小的压强导致有限的体积变化说明,两相系统的等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 也趋于无穷.

3-10　(原 3.10 题)

试证明在相变中物质摩尔内能的变化为

$$\Delta U_{\mathrm{m}}=L\left(1-\frac{p}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right).$$

如果一相是气相,可看作理想气体,另一相是凝聚相,试将公式化简.

解 发生相变物质由一相转变到另一相时,其摩尔内能 U_{m},摩尔焓 H_{m}和摩尔体积 V_{m}的改变满足

$$\Delta U_{\mathrm{m}}=\Delta H_{\mathrm{m}}-p\Delta V_{\mathrm{m}}. \tag{1}$$

平衡相变是在确定的温度和压强下发生的,相变中摩尔焓的变化等于物质在相变过程中吸收的热量,即相变潜热 L:

$$\Delta H_{\mathrm{m}}=L. \tag{2}$$

克拉珀龙方程[式(3.4.6)]给出

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{T\Delta V_{\mathrm{m}}}, \tag{3}$$

即

$$\Delta V_{\mathrm{m}}=\frac{L}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}. \tag{4}$$

将式(2)和式(4)代入式(1),即有

$$\Delta U_{\mathrm{m}}=L\left(1-\frac{p}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right). \tag{5}$$

如果一相是气体,可以看作理想气体,另一相是凝聚相,其摩尔体积远小于气相的摩尔体积,则克拉珀龙方程简化为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{Lp}{RT^2}. \tag{6}$$

式(5)简化为

$$\Delta U_{\mathrm{m}}=L\left(1-\frac{RT}{L}\right). \tag{7}$$

3-11 (原 3.11 题)

在三相点附近,固态氨的蒸气压方程为

$$\ln p=27.92-\frac{3\ 754}{T}.\ (\text{SI 单位})$$

液态氨的蒸气压方程为

$$\ln p=24.38-\frac{3\ 063}{T}.\ (\text{SI 单位})$$

试求氨三相点的温度和压强,氨的汽化热、升华热及在三相点的熔解热.

解 固态氨的蒸气压方程是固相与气相的两相平衡曲线,液态氨的蒸气压方程是液相与气相的两相平衡曲线. 三相点的温度 T_{t}可由两条相平衡曲线的交

点确定：

$$27.92-\frac{3\ 754}{T_t}=24.38-\frac{3\ 063}{T_t},\text{（SI 单位）}\tag{1}$$

由此解出

$$T_t=195.2\ \text{K}.$$

将 T_t 代入所给蒸气压方程，可得

$$p_t=5\ 934\ \text{Pa}.$$

将所给蒸气压方程与式(3.4.8)

$$\ln p=-\frac{L}{RT}+A\tag{2}$$

比较，可以求得

$$L_{升}=3.120\times10^4\ \text{J},$$

$$L_{汽}=2.547\times10^4\ \text{J}.$$

氨在三相点的熔解热 $L_{熔}$ 等于

$$L_{熔}=L_{升}-L_{汽}=0.573\times10^4\ \text{J}.$$

3－12　（原 3.12 题）

以 C_α^β 表示在维持 β 相与 α 相两相平衡的条件下 1 mol β 相物质升高 1 K 所吸收的热量，称为 β 相的两相平衡摩尔热容，试证明：

$$C_\alpha^\beta=C_p^\beta-\frac{L}{V_m^\beta-V_m^\alpha}\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p.$$

如果 β 相是气相，可看作理想气体，α 相是凝聚相，上式可简化为

$$C_\alpha^\beta=C_p^\beta-\frac{L}{T},$$

并说明为什么饱和蒸汽的热容有可能是负的.

解　根据式(1.14.4)，在维持 β 相与 α 相两相平衡的条件下，使 1 mol β 相物质升高 1 K 所吸收的热量 C_α^β 为

$$C_\alpha^\beta=T\left(\frac{\mathrm{d}S_m^\beta}{\mathrm{d}T}\right)=T\left(\frac{\partial S_m^\beta}{\partial T}\right)_p+T\left(\frac{\partial S_m^\beta}{\partial p}\right)_T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}.\tag{1}$$

式(2.2.8)和式(2.2.4)给出

$$T\left(\frac{\partial S_m^\beta}{\partial T}\right)_p=C_p^\beta,$$

$$\left(\frac{\partial S_m^\beta}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p.\tag{2}$$

代入式(1)可得

$$C_\alpha^\beta = C_p^\beta - T\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{dT}. \tag{3}$$

将克拉珀龙方程代入，可将式（3）表示为

$$C_\alpha^\beta = C_p^\beta - \frac{L}{V_m^\beta - V_m^\alpha}\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p. \tag{4}$$

如果 β 相是气相，可看作理想气体，α 相是凝聚相，$V_m^\alpha << V_m^\beta$，在式（4）中略去 V_m^α，且令 $pV_m^\beta = RT$，式（4）可简化为

$$C_\alpha^\beta = C_p^\beta - \frac{L}{T}. \tag{5}$$

C_α^β是饱和蒸汽的热容. 由式（5）可知，当 $C_p^\beta < \frac{L}{T}$时，C_α^β是负的.

3－13 （原 3.13 题）

试证明，相变潜热随温度的变化率为

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha + \frac{L}{T} - \left[\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\frac{L}{V_m^\beta - V_m^\alpha}.$$

如果 β 相是气相，α 相是凝聚相，试证明上式可简化为

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha.$$

解 物质在平衡相变中由 α 相转变为 β 相时，相变潜热 L 等于两相摩尔焓之差：

$$L = H_m^\beta - H_m^\alpha. \tag{1}$$

相变潜热随温度的变化率为

$$\frac{dL}{dT} = \left(\frac{\partial H_m^\beta}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H_m^\beta}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial H_m^\alpha}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_m^\alpha}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}. \tag{2}$$

式（2.2.8）和式（2.2.10）给出

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{3}$$

所以

$$\frac{dL}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha + (V_m^\beta - V_m^\alpha)\frac{dp}{dT} -$$
$$T\left[\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\frac{dp}{dT}.$$

将式中的$\frac{dp}{dT}$用克拉珀龙方程（3.4.6）代入，可得

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}=C_p^{\beta}-C_p^{\alpha}+\frac{L}{T}-\left[\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}^{\beta}}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}^{\alpha}}{\partial T}\right)_p\right]\frac{L}{V_{\mathrm{m}}^{\beta}-V_{\mathrm{m}}^{\alpha}},\tag{4}$$

这是相变潜热随温度变化的公式.

如果 β 相是气相,α 相是凝聚相,略去 V_{m}^{α} 和$\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}^{\alpha}}{\partial T}\right)_p$,并利用 $pV_{\mathrm{m}}^{\beta}=RT$,可将式(4)简化为

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}=C_p^{\beta}-C_p^{\alpha}.\tag{5}$$

3-14 (原 3.14 题)

根据式(3.4.7),利用上题的结果计及潜热 L 是温度的函数,但假设温度的变化范围不大,定压热容可以看作常量,试证明蒸气压方程可以表示为

$$\ln p=A-\frac{B}{T}+C\ln T.$$

解 式(3.4.7)给出了蒸气与凝聚相两相平衡曲线斜率的近似表达式

$$\frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{RT^2}.\tag{1}$$

一般来说,式中的相变潜热 L 是温度的函数. 习题 3-13 式(5)给出

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}=C_p^{\beta}-C_p^{\alpha}.\tag{2}$$

在定压热容看作常量的近似下,将式(2)积分可得

$$L=L_0+(C_p^{\beta}-C_p^{\alpha})T,\tag{3}$$

代入式(1),得

$$\frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L_0}{RT^2}+\frac{C_p^{\beta}-C_p^{\alpha}}{RT},\tag{4}$$

积分,即有

$$\ln p=A-\frac{B}{T}+C\ln T,\tag{5}$$

其中 $B=\frac{L_0}{R}$,$C=\frac{C_p^{\beta}-C_p^{\alpha}}{R}$,$A$ 是积分常数.

3-15 (原 3.15 题)

蒸气与液相达到平衡. 以$\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{m}}}{\mathrm{d}T}$表示在维持两相平衡的条件下,蒸气体积随温度的变化率. 试证明蒸气的两相平衡膨胀系数为

$$\frac{1}{V_{\mathrm{m}}}\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{m}}}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{T}\left(1-\frac{L}{RT}\right).$$

解　蒸气的两相平衡膨胀系数为

$$\frac{1}{V_m}\frac{dV_m}{dT}=\frac{1}{V_m}\left[\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T\frac{dp}{dT}\right]. \tag{1}$$

将蒸气看作理想气体，$pV_m=RT$，则有

$$\begin{aligned}\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p&=\frac{1}{T},\\ \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T&=-\frac{1}{p}.\end{aligned} \tag{2}$$

在克拉珀龙方程中略去液相的摩尔体积，因而有

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L}{TV_m}=\frac{Lp}{RT^2}. \tag{3}$$

将式(2)和式(3)代入式(1)，即有

$$\frac{1}{V_m}\frac{dV_m}{dT}=\frac{1}{T}\left(1-\frac{L}{RT}\right). \tag{4}$$

3-16　(原 3.16 题)

将范氏气体在不同温度下的等温线的极大点 N 与极小点 J 连起来，可以得到一条曲线 NCJ，如图 3-1 所示. 试证明这条曲线的方程为

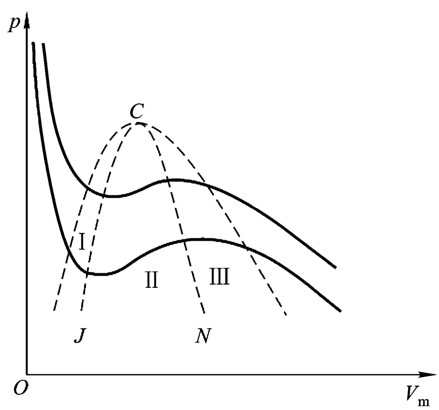

图 3-1

$$pV_m^3=a(V_m-2b),$$

并说明这条曲线划分出来的三个区域 Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ 的含义.

解　范德瓦耳斯用他的方程统一地描述气液两相及其相互转变. 将范德瓦耳斯方程

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2} \tag{1}$$

求对 V_m 的偏导数得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T=-\frac{RT}{(V_m-b)^2}+\frac{2a}{V_m^3}. \tag{2}$$

等温线的极大点 N 与极小点 J 满足

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T=0,$$

即

$$\frac{RT}{(V_m-b)^2}=\frac{2a}{V_m^3},$$

或

$$\frac{RT}{(V_m-b)}=\frac{2a}{V_m^3}(V_m-b). \tag{3}$$

将式(3)与式(1)联立,即有

$$p=\frac{2a}{V_m^3}(V_m-b)-\frac{a}{V_m^2},$$

或

$$\begin{aligned}pV_m^3&=2a(V_m-b)-aV_m\\&=a(V_m-2b).\end{aligned} \tag{4}$$

式(4)就是曲线 NCJ 的方程.

图中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ三个区域中的各点,两相共存的状态化学势最低、是稳定的平衡状态.不过在区域Ⅰ、Ⅲ的各点,范德瓦耳斯方程仍满足平衡稳定性$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T<0$的要求,虽然化学势较高,仍可作为亚稳态(过热液体、过饱和蒸气)单相存在.点 C 相应于气液不分的临界态.区域Ⅱ中的各点(除 C 点外),范德瓦耳斯方程不满足平衡稳定性的要求,流体不可能单相存在而必将发生相变、平衡时只能处在两相共存的状态.

3-17 (原3.17题)

证明半径为 r 的肥皂泡的内压与外压之差为$\frac{4\sigma}{r}$.

解 以 p^{β} 表示肥皂泡外气体的压强,p^{γ} 表示泡内气体的压强,p^{α} 表示肥皂液的压强,根据曲面分界的力学平衡条件[式(3.6.6)],有

$$p^{\alpha}=p^{\beta}+\frac{2\sigma}{r}, \tag{1}$$

$$p^{\gamma}=p^{\alpha}+\frac{2\sigma}{r}, \tag{2}$$

式中 σ 是肥皂液的表面张力系数，r 是肥皂泡的半径. 肥皂液很薄，可以认为泡内外表面的半径都是 r. 从两式中消去 p^{α}，即有

$$p^{\gamma}-p^{\beta}=\frac{4\sigma}{r}. \tag{3}$$

3－18 （原 3.18 题）

证明在曲面分界面的情形下，相变潜热为

$$L=T(S_{\mathrm{m}}^{\beta}-S_{\mathrm{m}}^{\alpha})=H_{\mathrm{m}}^{\beta}-H_{\mathrm{m}}^{\alpha}.$$

解 以指标 α 和 β 表示两相. 在曲面分界的情形下，热平衡条件仍为两相的温度相等，即

$$T^{\alpha}=T^{\beta}=T. \tag{1}$$

当物质在平衡温度下从 α 相转变到 β 相时，根据式（1.14.4），相变潜热为

$$L=T(S_{\mathrm{m}}^{\beta}-S_{\mathrm{m}}^{\alpha}). \tag{2}$$

相平衡条件是两相的化学势相等，即

$$\mu^{\alpha}(T,p^{\alpha})=\mu^{\beta}(T,p^{\beta}). \tag{3}$$

根据化学势的定义

$$\mu=U_{\mathrm{m}}-TS_{\mathrm{m}}+pV_{\mathrm{m}},$$

式（3）可表示为

$$U_{\mathrm{m}}^{\alpha}-TS_{\mathrm{m}}^{\alpha}+p^{\alpha}V_{\mathrm{m}}^{\alpha}=U_{\mathrm{m}}^{\beta}-TS_{\mathrm{m}}^{\beta}+p^{\beta}V_{\mathrm{m}}^{\beta},$$

因此

$$\begin{aligned} L&=T(S_{\mathrm{m}}^{\beta}-S_{\mathrm{m}}^{\alpha})\\ &=U_{\mathrm{m}}^{\beta}+p^{\beta}V_{\mathrm{m}}^{\beta}-(U_{\mathrm{m}}^{\alpha}+p^{\alpha}V_{\mathrm{m}}^{\alpha})\\ &=H_{\mathrm{m}}^{\beta}-H_{\mathrm{m}}^{\alpha}. \end{aligned} \tag{4}$$

3－19 （原 3.19 题）

证明爱伦费斯特公式：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)}-\kappa_T^{(1)}},$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{C_p^{(2)}-C_p^{(1)}}{TV(\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)})}.$$

解 根据爱伦费斯特对相变的分类，二级相变在相变点的化学势和化学势的一级偏导数连续，但化学势的二级偏导数存在突变. 因此，二级相变没有相变潜热和体积突变，在相变点两相的比熵和比体积相等. 在邻近的两个相变点（T,

p)和($T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p$),两相的比熵和比体积的变化也相等,即

$$\mathrm{d}v^{(1)}=\mathrm{d}v^{(2)}, \tag{1}$$

$$\mathrm{d}s^{(1)}=\mathrm{d}s^{(2)}. \tag{2}$$

但

$$\begin{aligned}\mathrm{d}v&=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p\\&=\alpha v\mathrm{d}T-\kappa v\mathrm{d}p.\end{aligned}$$

由于在相变点 $v^{(1)}=v^{(2)}$,所以式(1)给出

$$\alpha^{(1)}\mathrm{d}T-\kappa_T^{(1)}\mathrm{d}p=\alpha^{(2)}\mathrm{d}T-\kappa_T^{(2)}\mathrm{d}p,$$

即

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)}-\kappa_T^{(1)}}. \tag{3}$$

同理,有

$$\begin{aligned}\mathrm{d}s&=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p\\&=\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}p\\&=\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T-\alpha v\mathrm{d}p.\end{aligned}$$

所以式(2)给出

$$\frac{C_p^{(1)}}{T}\mathrm{d}T-v^{(1)}\alpha^{(1)}\mathrm{d}p=\frac{C_p^{(2)}}{T}\mathrm{d}T-v^{(2)}\alpha^{(2)}\mathrm{d}p,$$

即

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{C_p^{(2)}-C_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)})}, \tag{4}$$

式中 $v=v^{(2)}=v^{(1)}$. 式(3)和式(4)给出二级相变点压强随温度变化的斜率,称为爱伦费斯特方程.

3-20 (原 3.20 题)

试根据朗道理论导出单轴铁磁体的熵函数在无序相和有序相的表达式并证明熵函数在临界点是连续的.

解 根据朗道理论,稳定平衡态相应于朗道自由能的极小值. 式(3.9.8a)和式(3.9.8b)已给出无序相($T>T_C$)和有序相($T<T_C$)的自由能为

$$\begin{aligned}&F=F_0, \quad T>T_C,\\&F=F_0-\frac{a^2}{4b}, \quad T<T_C,\end{aligned} \tag{1}$$

根据式(2.1.8),$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$. 所以对于 $T>T_C$ 的无序相

$$S=-\left(\frac{\partial F_0}{\partial T}\right)_V=S_0. \tag{2}$$

对于 $T<T_C$ 的有序相,

$$\begin{aligned}S&=S_0+\frac{\partial}{\partial T}\frac{a^2}{4b}=S_0+\frac{\partial}{\partial T}\frac{a_0^2(T-T_C)^2}{4bT_C^2}\\&=S_0+\frac{1}{2}\frac{a_0^2(T-T_C)}{bT_C^2}.\end{aligned} \tag{3}$$

在 $T=T_C$ 处,两相的熵函数是连续的.

3-21 (原3.21题)

承前2-20题. 假设外磁场十分弱,朗道自由能(3.9.1)仍近似适用. 试导出无序相和有序相的 $C_{\mathscr{H}}-C_{\mathscr{M}}$.

解 习题2-20已求得

$$C_{\mathscr{H}}-C_{\mathscr{M}}=\mu_0T\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}}^2\chi. \tag{1}$$

在外磁场足够弱,朗道自由能的表达式仍近似适用的情形下,式(3.9.11)已求得

$$\mu_0\mathscr{H}=a\mathscr{M}+b\mathscr{M}^3. \tag{2}$$

将上式求对 T 的偏导数($\mathscr{M}$ 不变),可得

$$\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial T}\right)_{\mathscr{M}}=\frac{a_0}{\mu_0T_C}\mathscr{M}.$$

所以

$$C_{\mathscr{H}}-C_{\mathscr{M}}=T\frac{a_0^2\mathscr{M}^2}{\mu_0T_C^2}\chi. \tag{3}$$

在外磁场很弱的情形下,无序相的 $\mathscr{M}\approx0$. 所以

$$C_{\mathscr{H}}-C_{\mathscr{M}}=0,\quad T>T_C. \tag{4}$$

对于有序相,根据式(3.9.4)—式(3.9.6)和式(3.9.12),$\mathscr{M}^2=\frac{a_0(T_C-T)}{bT_C}$,

$\chi=\frac{\mu_0}{2a_0}\frac{T_C}{T_C-T}$,故

$$C_{\mathscr{H}}-C_{\mathscr{M}}=\frac{a_0^2T}{2bT_C^2},\quad T<T_C. \tag{5}$$