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

解：

由 $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+\mu\mathrm{d}n$ 和 $\mathrm{d}S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n}\mathrm{d}V+\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}\mathrm{d}n$

得

$$\mathrm{d}U=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n}\mathrm{d}T+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n}-p\right]\mathrm{d}V+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}+\mu\right]\mathrm{d}n\ . \tag{3.1}$$

由 $\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V+\mu\mathrm{d}n$ 及 $\frac{\partial^2 F}{\partial n\partial T}=\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial n}$ 得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}=-\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}\ . \tag{3.2}$$

根据式(3.1)与(3.2)可得 $\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V}=\mu-T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}$. 命题得证.

3.7　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：

由两相平衡条件知，两相之间 $\Delta T=0$，$\Delta p=0$，$\Delta\mu=0$，因而

$$L=T\Delta S_{\mathrm{m}}=\Delta(\mu+TS_{\mathrm{m}})=\Delta H_{\mathrm{m}}=\Delta U_{\mathrm{m}}+p\Delta V_{\mathrm{m}}\ . \tag{3.3}$$

根据克拉珀龙方程，$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{T\Delta V_{\mathrm{m}}}$，即

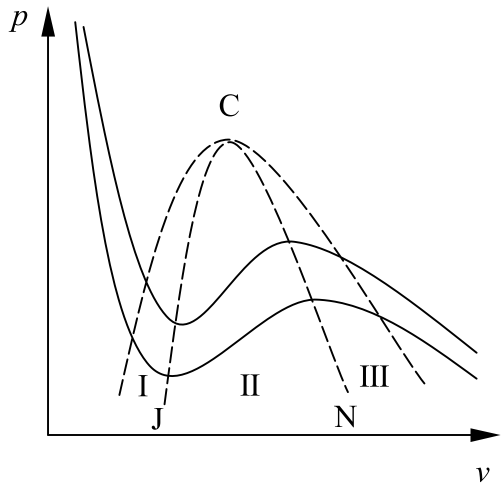
$$\Delta V_{\mathrm{m}}=\frac{L}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\ . \tag{3.4}$$

联立式(3.3)和(3.4)，即得

$$\Delta U_{\mathrm{m}}=L\left(1-\frac{p}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right). \tag{3.5}$$

若一相可看作理想气体，则 $\Delta V_{\mathrm{m}}\approx V_{\mathrm{m}}$，$pV_{\mathrm{m}}=RT$，克拉珀龙方程近似为 $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{Lp}{RT^2}$. 代入(3.5)式，得 $\Delta U_{\mathrm{m}}=L-RT$. 此结论亦可由(3.3)直接得到. 其物理意义为：一摩尔物质由凝聚相转变至气相时，吸收的相变潜热一部分用于对外做体积膨胀功，功的大小为 $p\Delta V_{\mathrm{m}}\approx pV_{\mathrm{m}}=RT$，其余部分用于增加内能.

3.13 将范氏气体在不同温度下的等温线的极大点 N 和极小点 J 联起来，可以得到一条曲线 NCJ，如图所示（v 为气体摩尔体积）. 试证明这条曲线的方程为 $pv^3 = a(v-2b)$，并说明这条曲线划分出来的三个区域 I、II 和 III 的含义.



解：

对单位摩尔范氏气体，物态方程为

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT . \tag{3.6}$$

等温线上的极值点满足

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2}+\frac{2a}{v^3}=0 , \tag{3.7}$$

由(3.7)式得 $RT=\dfrac{2a(v-b)^2}{v^3}$. 代入(3.6)式，即可得到 $pv^3 = a(v-2b)$.

区域 I 和 III 中等温线上的状态满足平衡稳定性要求，但自由焓在给定温度和压强下不是最小，属亚稳态，分别对应过热液体和过饱和蒸气，在一定条件下可观测到. 区域 II 中等温线上的状态 $\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$，不满足平衡稳定性要求，实际上不可能出现，必定会发生气液两相分离而平衡共存.