

第六章 物态与相变

6.1 物质的五种物态

1°物态：物质的聚集态

2°分类：

{	气态	}	凝聚态	等离子态
	液态			超密态
	固态			

6.2 固 态

固体物质特征是：具有保持自己一定的体积（与气态不同）和一定形状（与液态不同）的能力

固体分为晶体、非晶体两大类

研究手段

- X射线衍射
- 中子衍射
- 扫描电子显微镜 (SEM)
- 透射电子显微镜 (TEM)
- 原子力显微镜
- 电磁性质的测定等



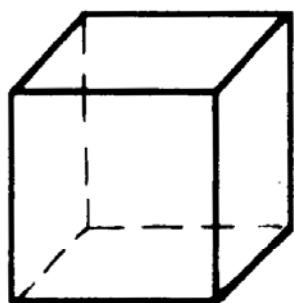
新材料

1° 晶体的宏观性质

(1) 晶体具有规则的几何外形

晶面交线称为**晶棱**, 晶棱汇集点称为**顶点**。

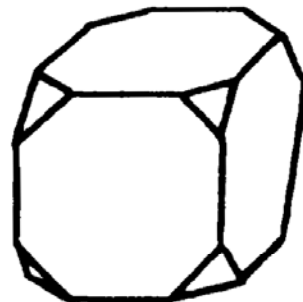
晶面角守恒定律: 晶体规则外形体现在属于同一晶种的两个对应晶面间或两晶棱间夹角均恒定不变。



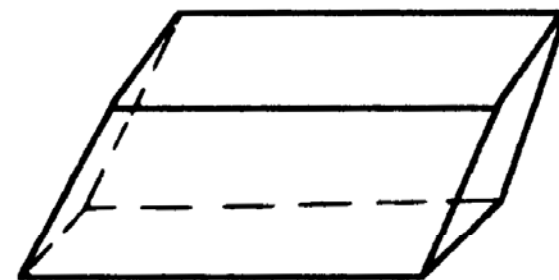
立方体



八面体



立方八面混合体



方解石晶体

(a) NaCl晶体的各种外形

(b)

(2) 晶体具有各向异性 — 单晶

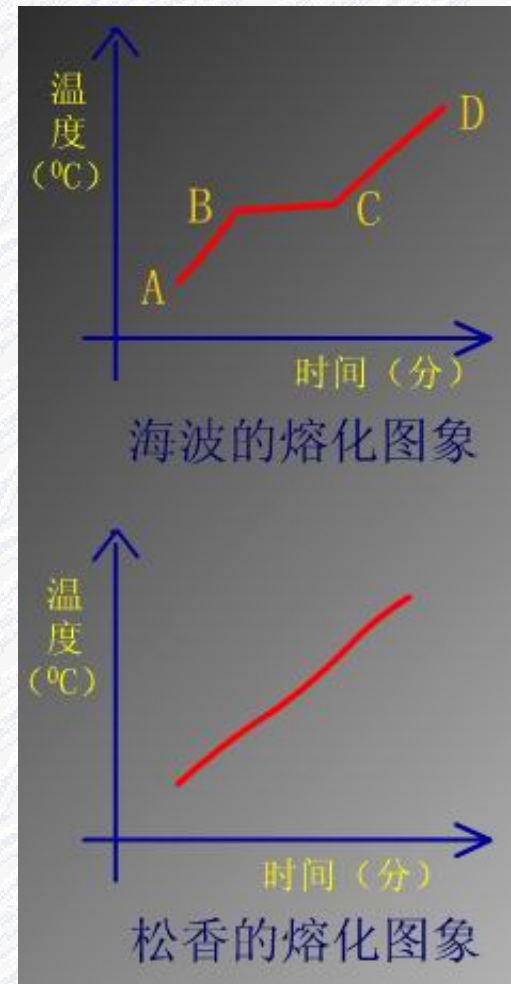
各向异性:在各方向上的物理性质有所不同

物理性质 { 力学性质(硬度、弹性模量)
热学性质(热膨胀系数、热导率)
电学性质(介电常数、电阻率)
光学性质(吸收系数、折射率)



(3) 晶体有固定的熔点和溶解热

P一定, 对纯净晶体加热, 在还没有熔解时, 温度逐渐升高, 到达温度 T_0 (熔点) 时, 晶体开始熔解, 从这时开始, 直到全部熔解这段时间, 固态与液态共存, 虽继续加热, 温度保持不变, 晶体全部熔解成液体后再继续加热温度就升高。非晶体没有固定熔点, 在熔解过程中, 随着温度升高, 它首先变软, 然后逐渐由稠变稀。

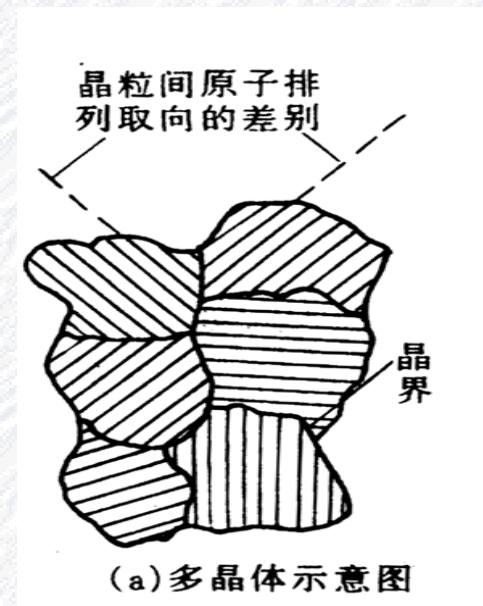


2° 单晶体和多晶体

(1) 单晶体：在整块晶体中沿各个方向晶体结构周期性地、完整地重复。

(2) 多晶体：微晶粒之间结晶排列方向杂乱无章
多晶体在宏观上无规则形状/各向同性

(3) 晶体与非晶体辨析：
只要由同种材料制成，无论单晶还是多晶它在给定P下的熔点、溶解热是确定的。这是鉴别晶体与非晶体最简单的方法。



3° 晶体的微观结构

(1) **结点**: 表示晶体粒子质心所在位置的点称为结点。

结点的总体称为**空间点阵**。

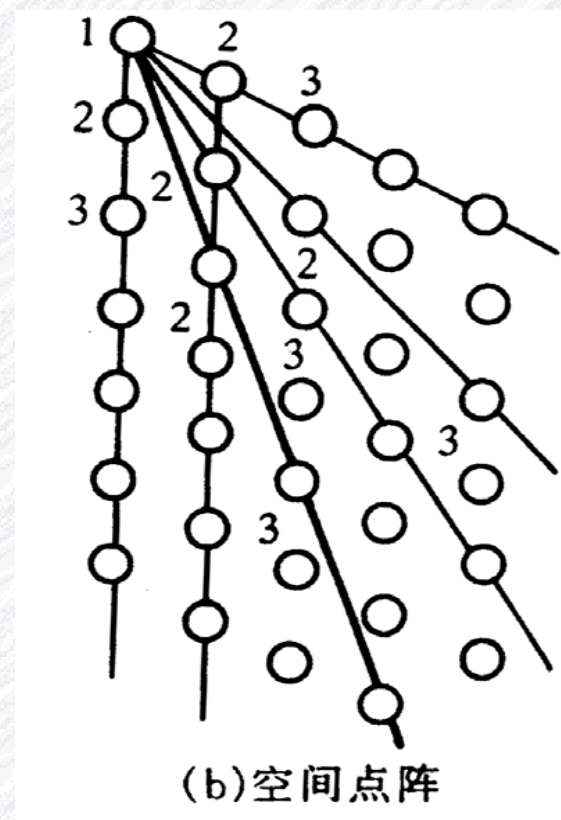
(2) **平移周期**: 从点阵中任一结点出发, 向任何方向延展, 经一定距离后如碰到另一结点, 则经相同距离后必碰到第三个结点, 如此等等, 这种距离称为平移周期。

(3) **原胞**: 取一结点为顶点, 其边长等于平移周期的平行六面体作为基本单元。原胞各边尺寸称为**点阵常数**。

3° 晶体的微观结构

沿右图二维空间点阵中1点发出的5条不同方向的射线中，若沿任一条射线平移某一确定距离整数倍后，均能遇到一个结点(图中指出了各条射线遇到的第二个、第三个结点)，所平移的距离称平移周期。

不同方向有不同的平移周期，这是晶体结构周期性排列的主要特征。



6.3 液态

1° 液体的微观结构

液体的性质介于气体和固体之间，一方面，它象固体那样具有一定的体积，不易压缩，另一方面，它又象气体那样，没有一定的形状，有流动性，而且，在物理性质上也是各向同性的，液体的这种宏观特性是由它的微观结构决定的。

(1) 液体的短程有序、长程无序结构

用伦琴射线研究发现，液体分子在很小范围内（几个分子直径线度）在一个短暂的时间内排列保持一定的规则性，但不是象晶体那样在很大的范围内排列都是有规则，这就是短程有序、长程无序。⁹

(2)分子排列 分子排列紧密, 气 $d=10^{-9}\text{m}$, 液 $d\sim 3\times 10^{-10}\text{m}$, 相互作用力大, 相互作用力与固体同数量级。但与固体相比, 要松散些。

(3) 热运动 ①**热振动**: 在某一平衡位置上振动一短暂时间后就转到另一平衡位置上振动。

②**定居时间 τ** : 在一定 T 、 P 下, 在平衡位置振动时间的平均值, (液态金属 $\sim 10^{-10}$ 秒). 通常外力作用时间总比定居时间长很多, 此间, 分子已可以有很大的移动, 因而液体在外力作用下运动, 这就是流动性。

③**与温度关系**: 温度越高, 分子运动越激烈, 热运动的能量越大, 定居时间越短。

☆液晶

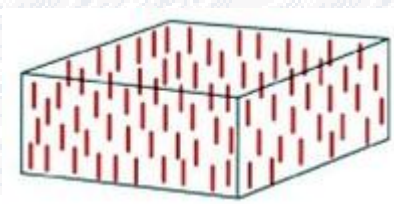
某些有机化合物在加热时,并不直接由固态变为液态,而是要经过一个或几个介于固态和液态之间的状态,这种处在过渡状态的物质称为液晶。

特征: 流动性、连续性——(液体)
光学、电磁学——各向异性特性 (晶体)
存在范围: T_1 (熔点) $< T < T_2$ (清亮点)

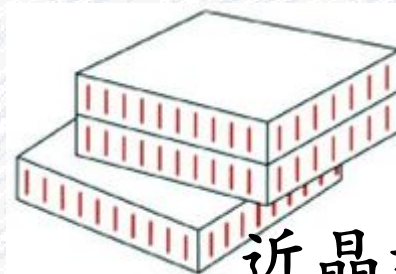
分类

溶致液晶 (高分子聚合物溶解于溶剂而成)

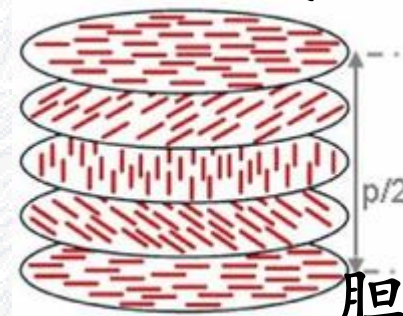
热致液晶 (高分子聚合物加热熔化而成)



向列型

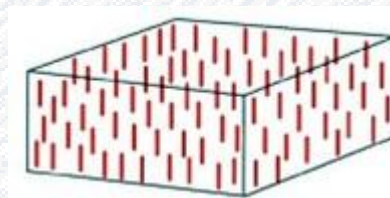


近晶型



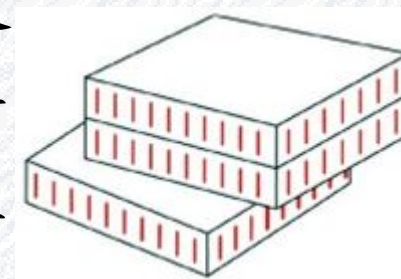
胆甾型

向列相：向列相是最简单的液晶相，此类液晶的棒状分子之间只是互相平等排列。但它们的重心排列是无序的，在外力作用下发生流动，很容易沿流动方向取向，并且互相穿越。因此，此类型液晶具有相当大的流动性。向列相液晶又分为单轴向列相液晶和双轴向列相液晶。



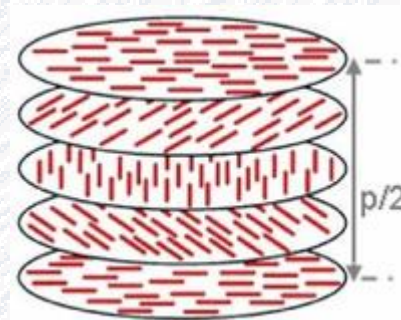
向列型

近晶相：近晶型结构最接近结晶结构.这类液晶中,棒状分子依靠所含官能团提供的垂直于分子的长轴方向的强有力的相互作用,互相平等排列成层状结构,分子的长轴垂直于层片平面。在层内,分子排列保持着大量二给固体有序性,但是这些层片又不是严格刚性的,分子可以在本层内活动,但不能来往于各层之间,结果这类柔性的二维分子薄片之间可以相互滑动,而垂直于层片方向的流动则要困难。因此,近晶型液晶一般在各个方向都是非常粘滞的。



近晶型

胆甾相：在这类液晶中，长形分子是扁平的，依靠端基的相互作用，彼此平等排列成层状，但是他们的长轴是在层片平面上的，层内分子与向列型相似，而相邻两层间，分子长轴的取向，由于伸出层片平面外的光学活性基团的作用，依次规则地扭转一定角度，层层累加而形成螺旋面结构。



2° 液体的物性性质

(1) 热容量

①液体的热容量与固体差异小,与气体差异大,这是由于液体和固体内部热运动的情况相近,而液体和气体内部热运动的情况则相差较大,由此可知液体中分子热运动主要形式是热振动。

②与固体比较,液体的 C_p 、 C_v 的差异较大,这是由于液体的热膨胀系数比固体的热膨胀系数大。

(2) 热膨胀:

规律: $\frac{\Delta V}{V} = \beta \Delta t$ β : 体膨胀系数

β 液体比气体小, 且随温度的升高而增大, 随压强的增大而减小。

在溶解前后, 固体与液体的热容相差甚小, 说明液体分子也是在平衡位置附近作振动。

下表为固体在溶解前后的定压摩尔热容 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

物质	钠Na	汞Hg	铅Pb	锌Zn	铝Al
(固) $C_{p,m}$	31.82	28.05	30.14	30.14	25.71
(液) $C_{p,m}$	33.50	28.05	32.24	33.08	26.17

(3)热传导 液体热传导的机构与非晶态固体近似, 靠热振动传递能量 (但 κ 很小)。

(4)扩散

液体中的扩散系数 D 较固体稍大 (气体比固体、液体大十万倍), 原因是液体中热运动与固体类似。

液体自扩散系数: $D = D_0 e^{-\frac{E_d}{kT}}$ E_d - 液体扩散的激活能

气体的扩散系数: $D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v}$

(5)黏性 液体的粘滞系数比气体的大得多, 且液体情形时温度越低粘滞系数越大, 规律为

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_d}{kT}}$$

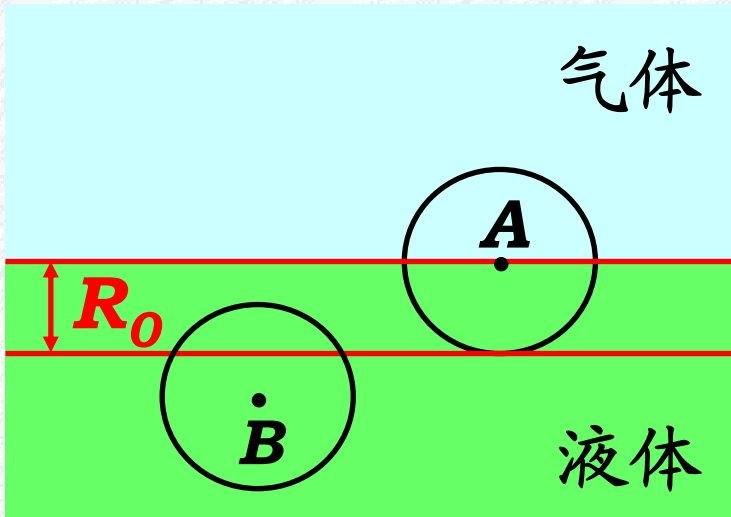
3°液体的表面现象

一种物质与另一种物质或某种物质不同相之间的界面上物理性质不同于物质内部，通常有一突变

(1) 液体表面张力与表面能

①表面张力

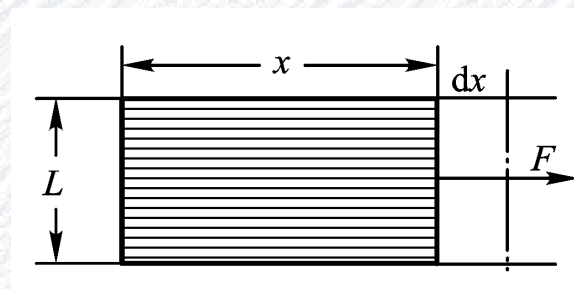
作用于液体表面上使液面具有收缩趋势的一种力



②张力系数

液体表面上单位长度的表面张力

$$\sigma = df / dl$$



③表面能

表面层厚度不变

扩大表面积 → 扩大表面层面积

→ 表面层下的分子进入增加的表面层内
需克服表面张力（分子引力）做功

→ 扩大 ds , 外力功 $dA = Fdx = 2\sigma ldx = \sigma dS$

使分子引力势能(表面能)增加,

表面张力系数仅仅是温度的函数

与空气接触液体的表面张力系数

液体	T (°C)	σ ($10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	液体	T (°C)	σ ($10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)
水	0	75.6	O ₂	-193	15.7
	20	72.8	水银	20	465
	60	66.2	肥皂液	20	25.0
	100	58.9	苯	20	28.9
CCl ₄	20	26.8	乙醇	20	22.3

④表面活性剂

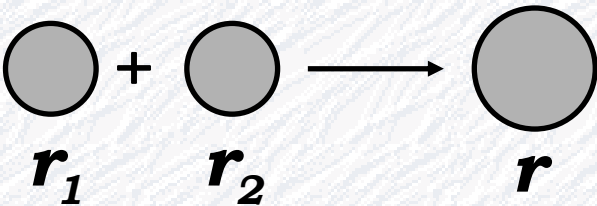
能使 σ 明显变小的物质称为表面活性物质。

若物质甲能显著降低物质乙的表面张力,就说甲对乙具有表面活性。

若不另加说明,表面活性都是对水而言. 肥皂水或洗涤剂的稀释溶液很易吹成肥皂泡,很易扩大其表面积这一点正说明 σ 较小. 肥皂及洗涤剂的洗涤功能也来自其表面活性,这种物理洗涤主要通过形成泡沫来达到洗涤目的:洗衣时揉和搓的动作就有外力做功使之转变为泡沫的表面能的作用,由于升高温度有利于 σ 的减小,所以热水洗衣优于冷水. 在冶金工业,为了促使液态金属结晶速度加快,也在其中加入表面活性物质.

[讨论题] 两滴水合并为一滴求 ΔT

解： 体积不变



$$\frac{4}{3}\pi r_1^3 + \frac{4}{3}\pi r_2^3 = \frac{4}{3}\pi r^3$$

表面能减少

$$\Delta E = \sigma(4\pi r_1^2 + 4\pi r_2^2 - 4\pi r^2)$$

用来升温

$$\Delta E = c \times \rho \left(\frac{4}{3}\pi r_1^3 + \frac{4}{3}\pi r_2^3 \right) \times \Delta T$$

} $\Rightarrow \Delta T = ?$

(2) 弯曲液面的附加压强

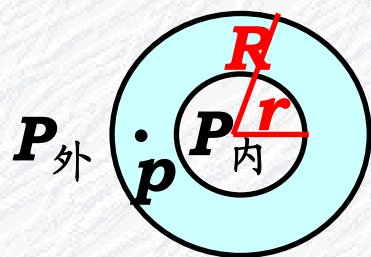
① 球型液面

$$\left. \begin{aligned} df_1 &= df \sin \varphi \\ df &= \sigma dl \\ \sin \varphi &= r/R \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow \int_0^{f_1} df_1 = \sigma \frac{r}{R} \int_0^{2\pi r} dl \Rightarrow f_1 = \frac{2\pi r^2 \sigma}{R}$$

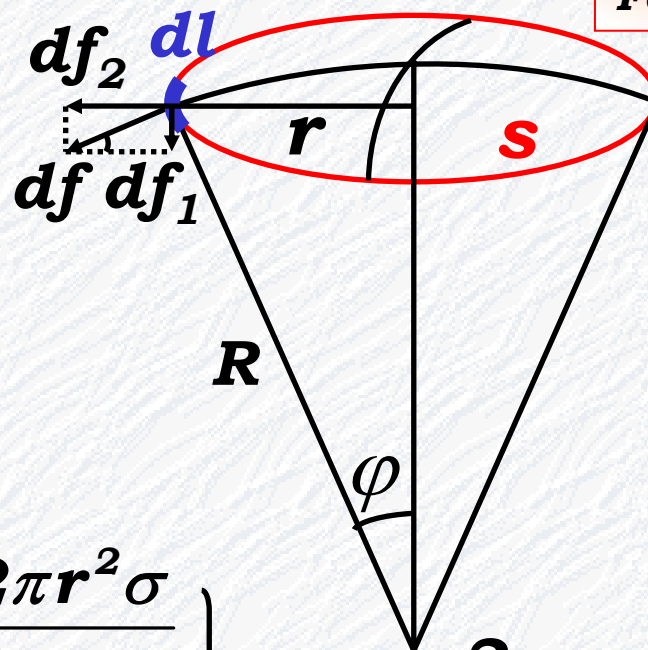
$$p = \frac{f_1}{\pi r^2} \Rightarrow p_{\text{附}} = \frac{2\sigma}{R}$$

球内比球外高

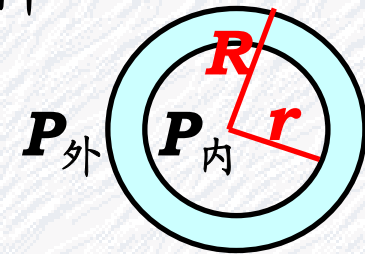


$$\left. \begin{aligned} p - p_{\text{外}} &= \frac{2\sigma}{R} \\ p_{\text{内}} - p &= \frac{2\sigma}{r} \end{aligned} \right\} \Rightarrow p_{\text{内}} - p_{\text{外}} = 2\sigma \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R} \right)$$

$$r \approx R \Rightarrow p_{\text{内}} - p_{\text{外}} \approx \frac{4\sigma}{R}$$



[例题1] 将 $p_0=1\text{atm}$ 的空气等温压进肥皂泡内, 最后吹成 $r=2.5\text{cm}$ 的肥皂泡。肥皂泡变化过程为等温膨胀, $\sigma=4.5 \times 10^{-2}\text{N/m}$, 吹成这样一个肥皂泡需做功?



解: 做功有2个用途

$$\left. \begin{array}{l} \text{1st: 增大表面层面积} \\ A_1 = \sigma S \\ S = 4\pi r^2 \times 2 \end{array} \right\} \Rightarrow A_1 = 8\pi r^2 \sigma$$

2nd: 等温压缩空气 ($p_0 \rightarrow p$)

$$\left. \begin{array}{l} A_2 = \nu RT \ln \frac{p_{\text{内}}}{p_{\text{外}}} \\ p_{\text{内}} V = \nu RT \\ p_{\text{内}} \approx p_{\text{外}} + \frac{4\sigma}{r} \\ V = \frac{4\pi r^3}{3} \end{array} \right\} \Rightarrow A_2 = p_{\text{外}} \left(1 + \frac{4\sigma}{rp_{\text{外}}}\right) \frac{4}{3} \pi r^3 \ln \left(1 + \frac{4\sigma}{rp_{\text{外}}}\right)$$

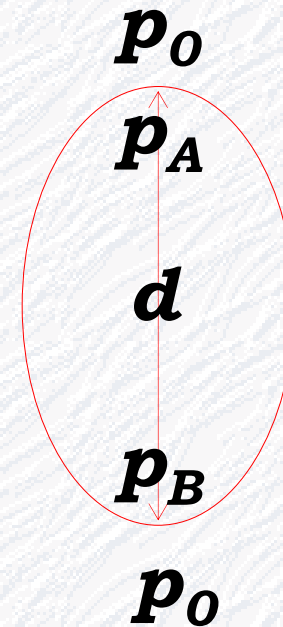
$$\left. \begin{array}{l} \frac{4\sigma}{rp_{\text{外}}} \ll 1 \Rightarrow \ln \left(1 + \frac{4\sigma}{rp_{\text{外}}}\right) \approx \frac{4\sigma}{rp_{\text{外}}} \end{array} \right\} \Rightarrow A_2 = \frac{2}{3} \times 8\pi r^2 \sigma$$

$$\Rightarrow A = \frac{5}{3} \times 8\pi r^2 \sigma = 1.2\text{mJ}$$

[讨论题] 空中下落的雨滴 $d=1\text{mm}$ 上下端曲率半径之差

解:

$$\left. \begin{aligned} p_A - p_0 &= \frac{2\sigma}{R_A} \\ p_B - p_0 &= \frac{2\sigma}{R_B} \\ p_B - p_A &= \rho g d \end{aligned} \right\} \quad \sigma = 73 \times 10^{-3}$$



$$\rightarrow \rho g d = 2\sigma \left(\frac{1}{R_B} - \frac{1}{R_A} \right) \approx 2\sigma \left(\frac{\Delta R}{d^2 / 4} \right)$$

$$\rightarrow \Delta R = \frac{\rho g d^3}{8\sigma} = 0.0168 \text{ mm}$$

②任意曲面

过曲面上任一点 O 作两相互垂直正截面截得曲线 A_1OB_1 (曲率半径 R_1)与曲线 A_2OB_2 (曲率半径 R_2)

拉普拉斯公式 $p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$

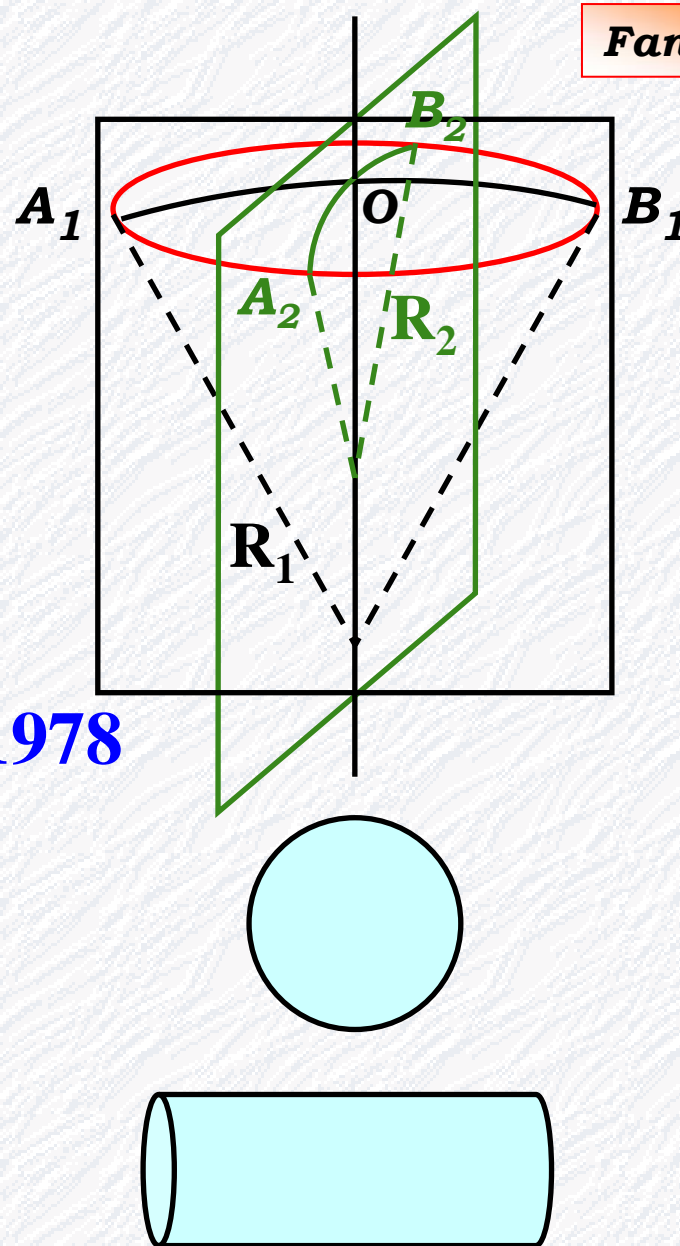
证明见李椿等热学1978

球型液面

$$R_1 = R_2 = R \Rightarrow p = \frac{2\sigma}{R}$$

柱型液面

$$\begin{aligned} R_1 &= R \\ R_2 &= \infty \end{aligned} \Rightarrow p = \frac{\sigma}{R}$$



(3) 毛细现象

FangYi

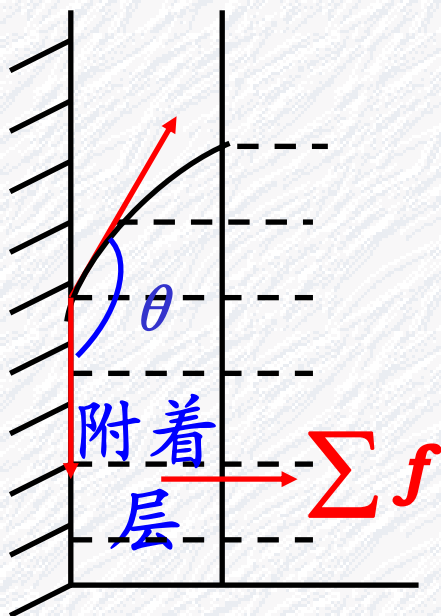
① 润湿与不润湿

不同液体与固体接触必定呈现出的特殊现象

水与玻璃
水银与钢板

水珠与荷叶
水银与玻璃

(内聚力) (附着力)
取决于 $f_{液液}$ 与 $f_{固液}$ 大小



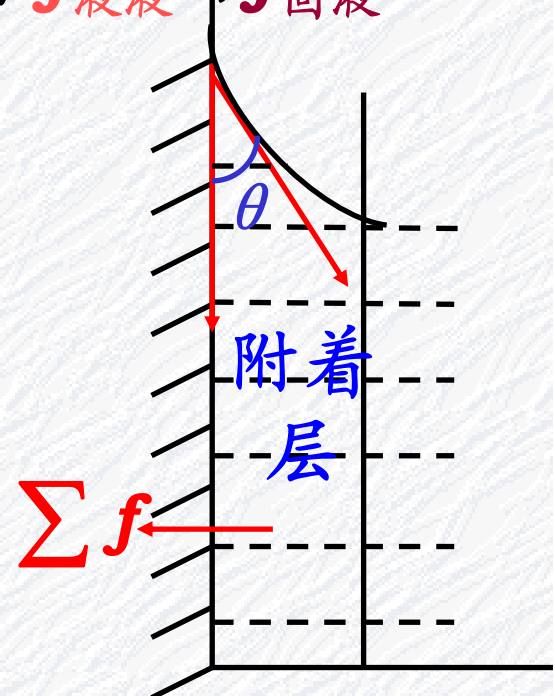
$$f_{内聚} > f_{附着} \Rightarrow$$

$\sum f$ 指向液体

\Rightarrow 层内分子挤进液体

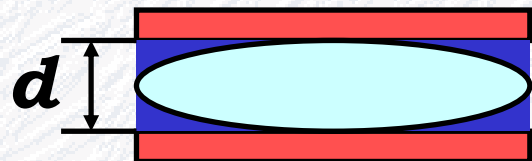
\Rightarrow 附着层尽可能收缩

\Rightarrow 液体自由表面呈凸



液固接触点作液固切线, 其夹角 θ $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow 0 \text{ 完全润湿} \\ = \pi/2 \text{ 分界线} \\ \rightarrow \pi \text{ 完全不润湿} \end{array} \right.$

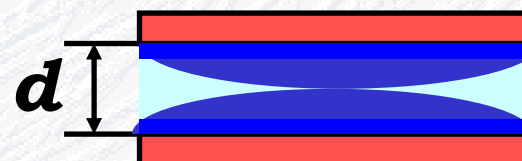
玻璃板间水(蓝色)



玻璃板间空气(淡色)

竖直拉动玻璃板费力

玻璃板间水银(蓝色)



玻璃板间空气(淡色)

竖直挤压玻璃板费力

☆生活及工业生产中的润湿与不润湿现象

自来水笔写字是利用笔尖与墨水间的润湿现象。笔尖附有油脂时，可用肥皂水清洗笔尖，使其流利。

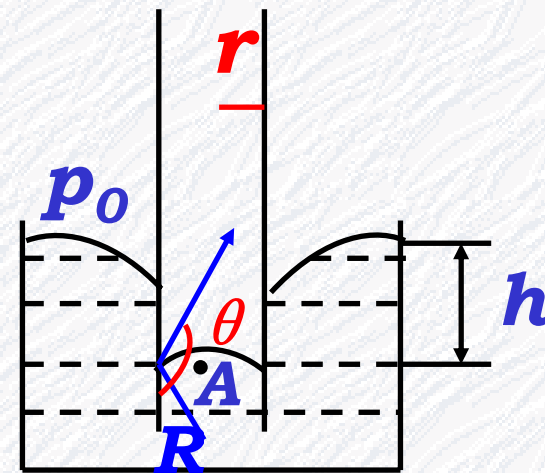
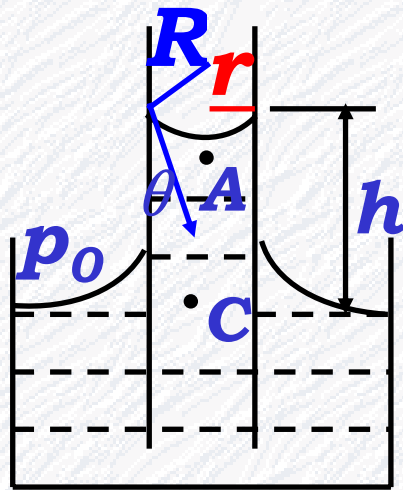
焊接金属时，要先将金属表面氧化层洗掉，使焊锡能较好地润湿金属。

冶金中的浮游选矿法，把矿物细末与液体混合成泥浆，加酸反应生成气泡，矿物与液体不润湿，黏附在气泡上带到液体表面，砂石能润湿液体，沉在槽底而分离。

②毛细现象

润 湿管壁中的液体在细管中爬高

不润湿管壁中的液体在细管中降低



$$\left. \begin{aligned}
 p_o - p_A &= \frac{2\sigma}{R} \\
 p_C - p_A &= \rho gh \\
 p_C &= p_o \\
 r &= R \cos \theta
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho gr} \left\{ \begin{aligned}
 &\theta < \frac{\pi}{2} : \text{润湿 (液面升高)} \\
 &\theta > \frac{\pi}{2} : \text{不润湿 (液面降低)}
 \end{aligned} \right.$$

☆毛细现象应用:

对农业生产的影响很大。应保持恰当的土壤毛细结构以保持土壤含水量,植物靠着毛细现象输运养料和水分.

利用棉花来吸水,砖块吸水、毛巾吸汗、粉笔吸墨水都是常见的毛细现象.在这些物体中有许多细小的孔道,起着毛细管的作用.

外科手术中用的缝线是经过蜡处理的丝线.

血液在毛细管中的流通.

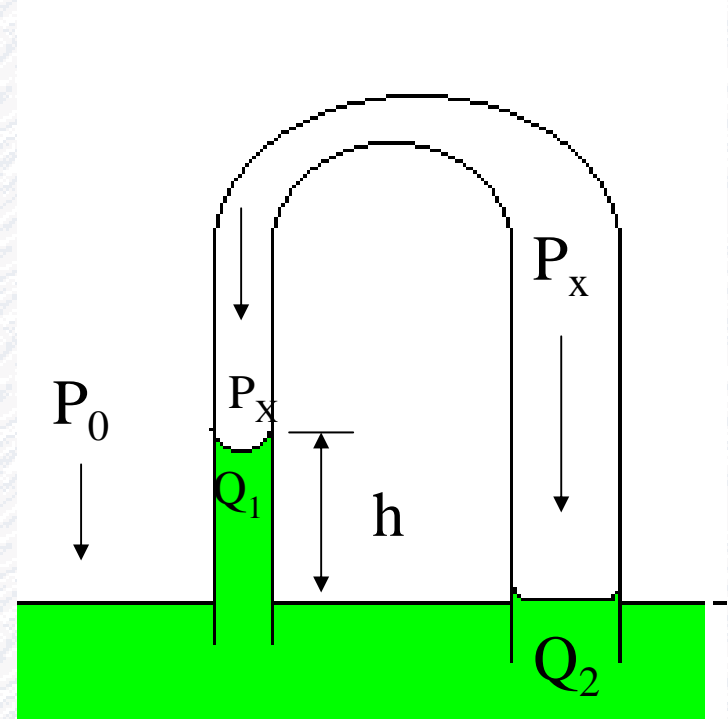
☆毛细现象危害：

建筑房屋的时候,在夯实的地基中会形成类似毛细管结构,会把土壤中的水分引上来,使得室内潮湿.建房时在地基上面铺油毡,就是为了防止毛细现象造成的潮湿.

采油工业中,克服和控制毛细管压力非常重要.

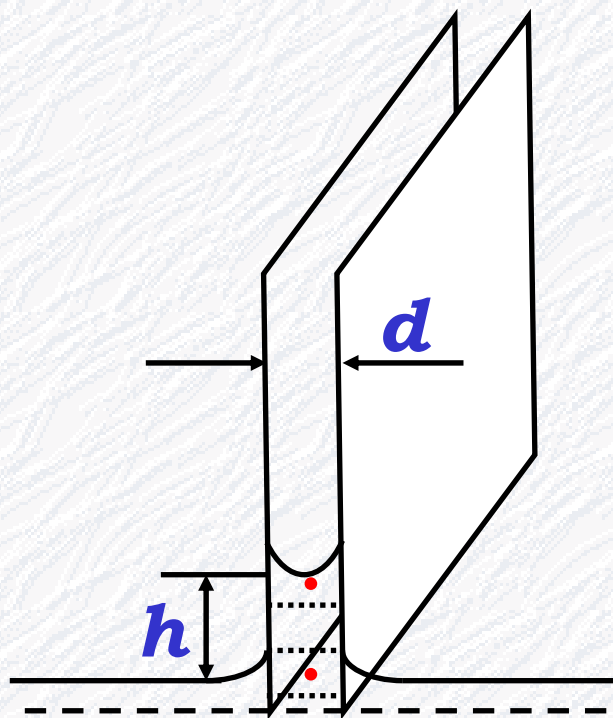
[例题2] U形毛细圆管, 两管直径 $d_1=0.5\text{mm}$, $d_2=1.0\text{mm}$. 将它倒插入盛水的杯中 (设水与玻璃完全润湿), 当插到一条管中的弯月面与管外液面同高时, 求另一管中水柱高。
(水的 $\sigma=75 \times 10^{-3}\text{N/m}$, 密度为 $\rho=10^3\text{kg/m}^3$)

$$\left. \begin{array}{l} \text{解: } Q_1 \text{ 处凹液面下 } p_1 = p_x - \frac{2\sigma}{r_1} \\ p_1 + \rho gh = p_0 \\ Q_2 \text{ 处凹液面下 } p_2 = p_x - \frac{2\sigma}{r_2} \\ p_2 = p_0 \end{array} \right\}$$



$$\rightarrow h = \frac{2\sigma}{\rho g} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) = 3.1 \times 10^{-2} \text{m}$$

[讨论题] 两铅直玻璃平板部分浸入水中, 求 h (θ 取 0)



$$\left. \begin{aligned} \text{解: } p_{\text{附}} &= \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \\ R_1 &= d/2 \\ R_2 &= \infty \\ \Delta p &= \rho g h \end{aligned} \right\}$$

$$\xrightarrow{\Delta p = p_{\text{附}}} h = \frac{2\sigma}{\rho g d}$$

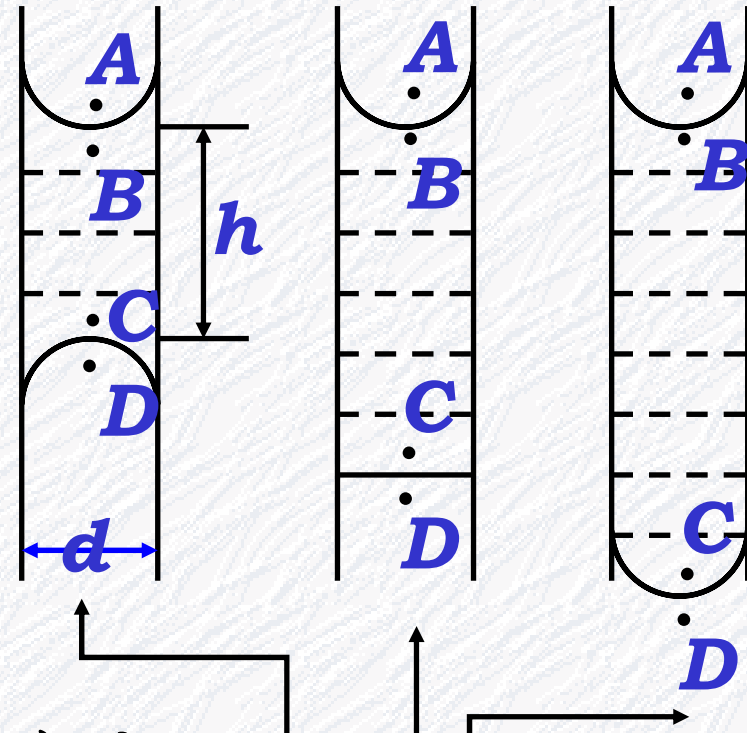
$$\sigma = 0.073 \text{ N/m}, \rho = 1000 \text{ kg/m}^3, d = 0.001 \text{ m} \rightarrow h = 0.015 \text{ m}$$

[讨论题] 两端开口的毛细玻璃管滴一滴水后竖直放置水柱静止, 确定水柱上下液面的凸凹。

解: 水完全浸润玻璃 → 上液面凹
 为保证力学平衡 →
 下液面形状可能变化

$$\left. \begin{aligned} p_D &= p_A = p_o \\ p_C - p_B &= \rho gh \\ p_A - p_B &= \frac{2\sigma}{d/2} \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow p_C - p_D = \rho gh - \frac{4\sigma}{d} \begin{cases} < 0, \text{凹向液面} \\ = 0, \text{平面液面} \\ > 0, \text{凸向液面} \end{cases}$$



6.4 气液相变

1° 相与相变

(1) 相 相是指在没有外力的作用下，物理、化学性质完全相同、成分相同的均匀物质的聚集态。

相是指在系统中物理性质均匀的部分，它和其它部分之间有一定的分界面隔离开来。常把气体、固体、液体称为气相、液相、固相，但相与物态内涵不同。有时一种物质在某种温度、压力下可能有几种不同状态即多个相。

通常气体及纯液体都只有一个相。

液晶有两个相：液相与液晶相

冰有9种晶体结构，即有9种固相

液态铁逐步降温时会出现 δ 、 γ 、 β 、 α 四种固相

(2) 相变

在一定条件下，物质的各种聚集态可以相互转化。

物体在压强、温度等外界条件不变的情况下，从一个相转变为另一个相的过程称为相变。

说明：

①相变过程就是物质结构发生突变的过程。

如液 \rightarrow 气， $\rho \downarrow$ ，体胀系数、压缩系数 \uparrow

②上述相变为平衡相变，即相变发生在平衡态条件下

③这里只讨论单元系的一级相变

一级相变特点:相变时体积发生变化,并伴有相变潜热.

①相变时的体积变化

液相转变为气相时气相的体积大于液相的体积。

固相转变为液相时,对大多数物质是溶解时体积增大,对少数物质是溶解时体积缩小。

②相变潜热

单位质量的物质由1相转变为2相时,所吸收的相变潜热是: $L = (E_2 - E_1) + p(V_2 - V_1)$

用焓表示的相变潜热公式:

$$L = (E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1) = H_2 - H_1$$

2° 汽化与凝结（气液相变）

FangYi

物质由液态变为气态的过程称为汽化,反之称为凝结。

汽化 { 蒸发: 发生在任何温度下的液体表面
(两种形式) { 沸腾: 发生在沸点时的整个液体中
(是在液体表面及液体内部同时发生的剧烈的汽化现象。)

(1) 蒸发与凝结

逸出液面的分子数多于被液面俘获的分子数时的物质迁移称为蒸发,反之称为凝结。

汽化热: 单位质量的液体在一定温度下蒸发为蒸汽时所吸收的热量。(蒸发热)

注意: 蒸发与凝结都是一种化学相互作用

影响蒸发的因素: 表面积, 温度, 通风等₃₉

(2) 饱和蒸汽及饱和蒸汽压

饱和蒸汽：与液体处于动态平衡的蒸汽。

饱和蒸汽压：饱和蒸汽的压强。

说明：

①饱和蒸汽是在气、液两相共存时满足力学、热学及化学平衡条件的蒸汽相。

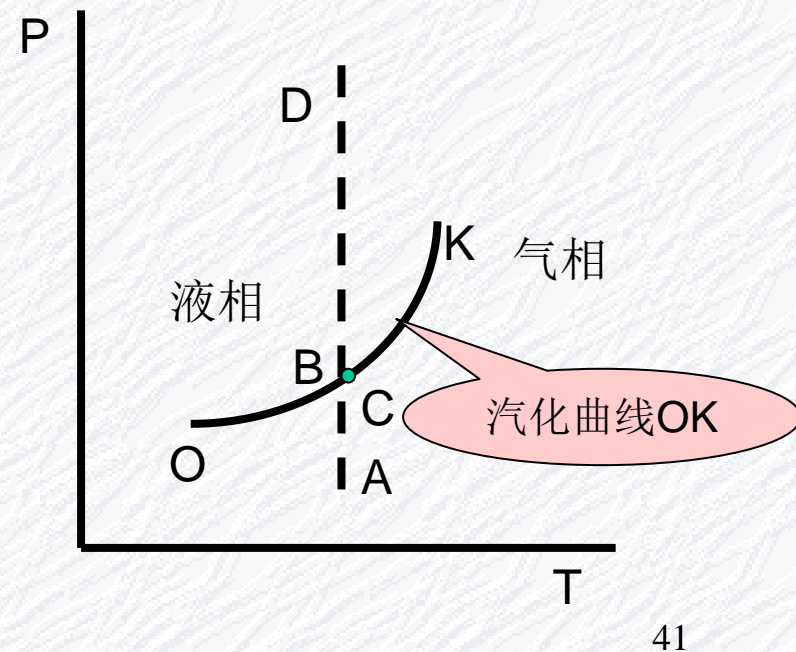
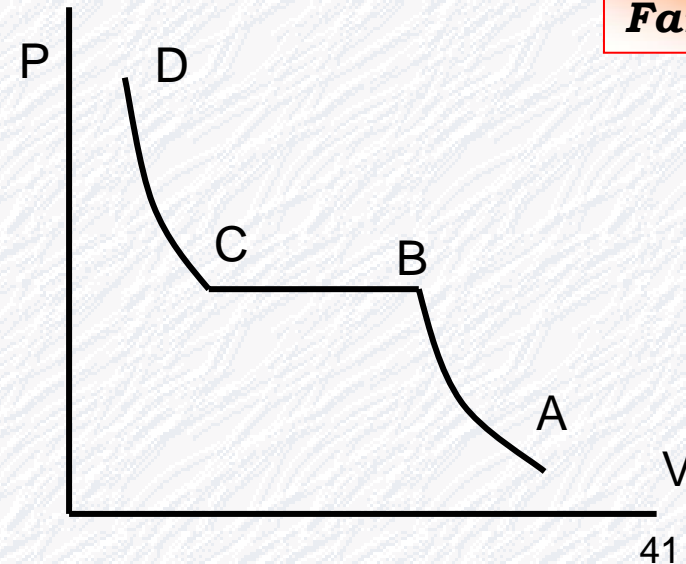
②饱和蒸汽压与液体种类及温度有关。

③实验证实，在一定温度下，同一物质的饱和蒸汽压是一定的，但不同物质的饱和蒸汽压不同。

饱和蒸汽压曲线：描述饱和蒸汽压随温度变化的曲线。

(3) 气液二相图

在P-T图中，等温压缩过程为一直线，原P-V图中整个两相平衡共存的区域在P-T图中对应着一条曲线OK，称为汽化曲线，这种P-T图称为气液二相图。汽化曲线的终点K是临界点K，始点是O，汽化曲线上一点的压强是两相平衡共存的压强，即饱和蒸气压。



3° 真实气体等温线

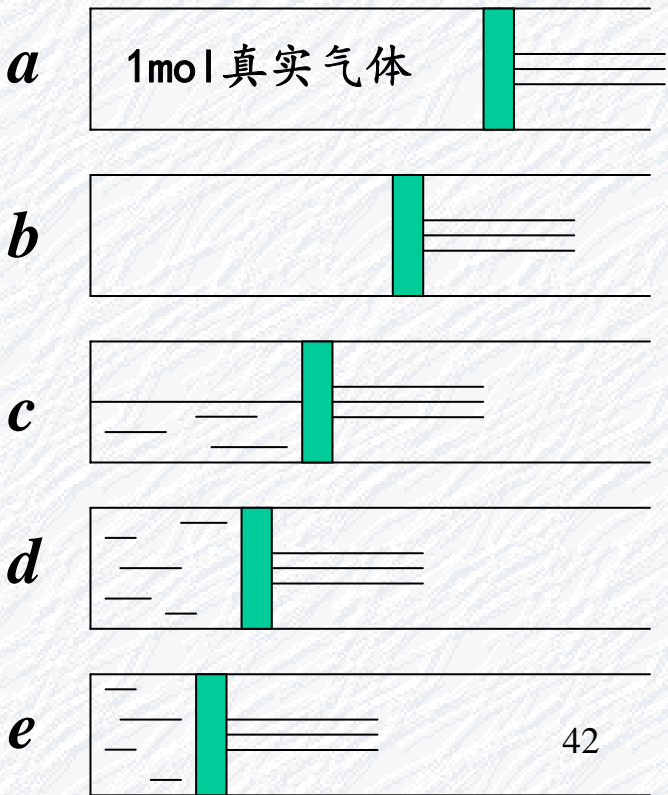
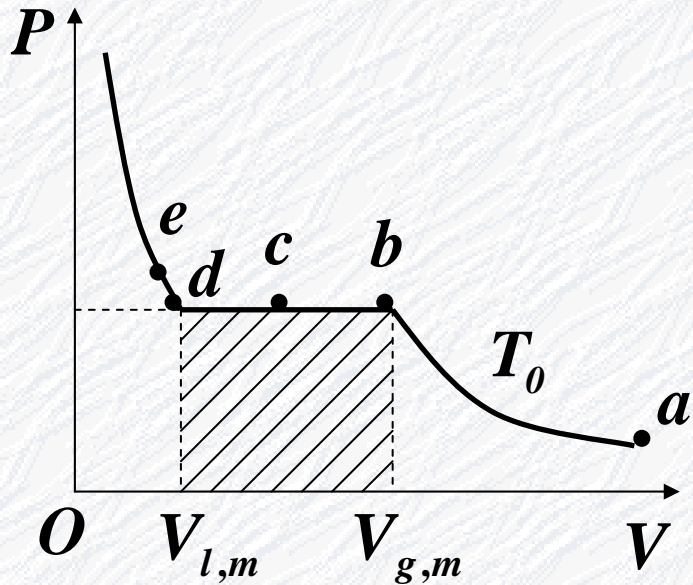
(1) 真实气体等温线

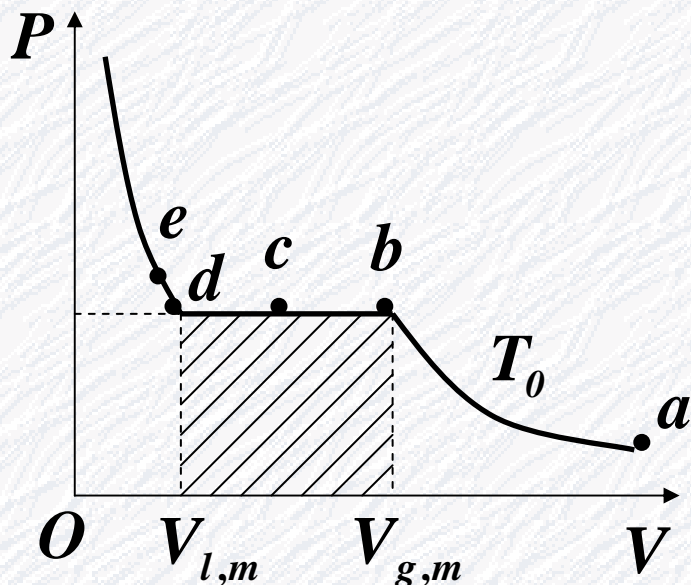
实验表明：气液相变不仅可通过单纯改变 T 而发生，也可通过 T 、 P 同时改变，或单纯改变 P 发生。

以改变 P 为例：将气缸置于恒温槽中，缓慢等温压缩

$V_{g,m}$ ：饱和蒸汽摩尔体积(T_0)

$V_{l,m}$ ：气液共存时液体摩尔体积(T_0)





$a \rightarrow b$ 气体的状态

$b \rightarrow d$ 气液共存的混合状态

$b-d$ 直线下的面积是液体
全部转变为饱和蒸汽时，
外界对气体所作的等压功。

$$p_0 (V_{g,m} - V_{l,m})$$

若设等温线中 c 点的摩尔体积为 V_m

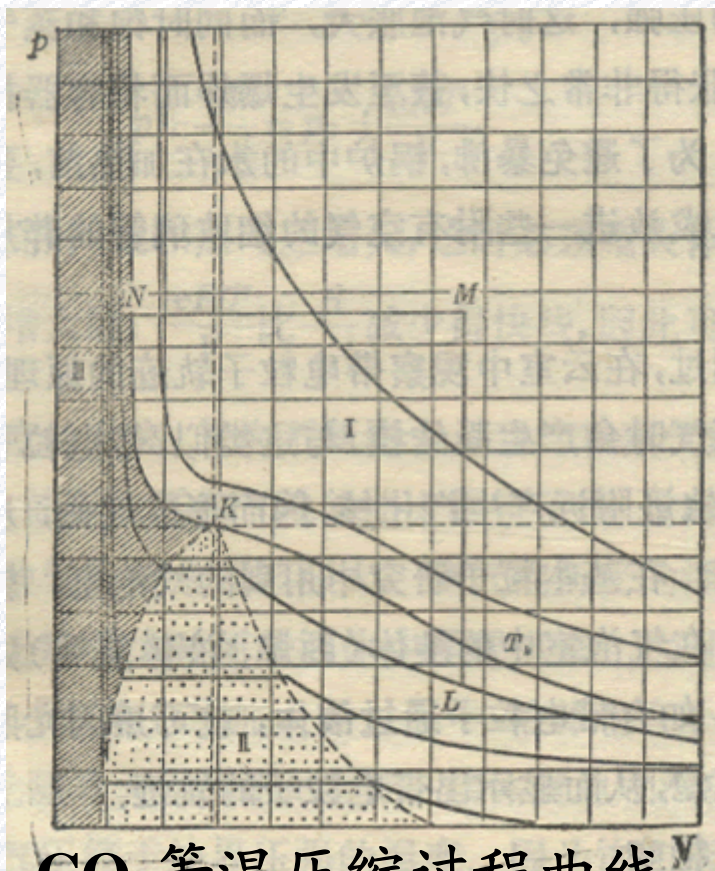
$$\because x_g + x_l = 1 \quad V_m = x_l V_{l,m} + x_g V_{g,m}$$

x_l, x_g 分别为 c 中液体与气体含量的百分比

容易证明:
$$x_g = \frac{V_m - V_{l,m}}{V_{g,m} - V_{l,m}} \quad x_l = \frac{V_{g,m} - V_m}{V_{g,m} - V_{l,m}}$$

—以体积表示的杠杆定则

(2) 安德鲁斯实验



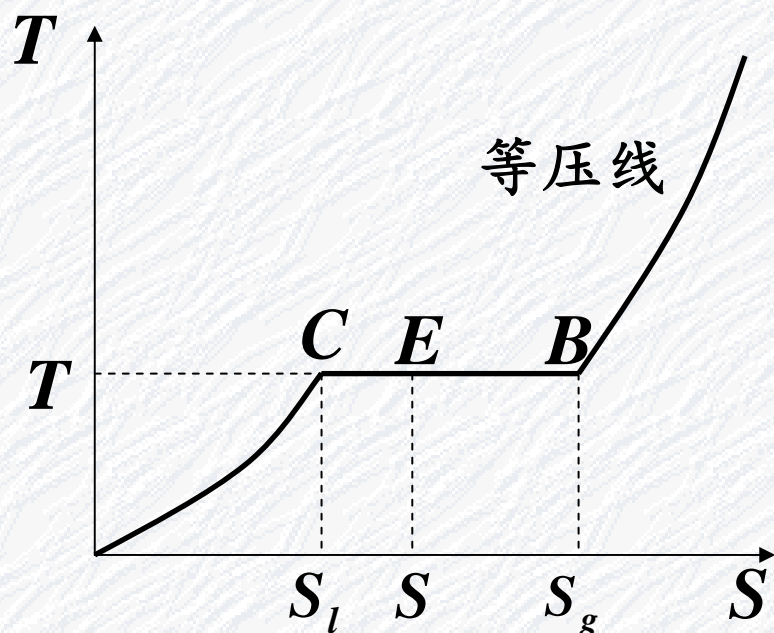
CO₂等温压缩过程曲线

温度越高，饱和蒸汽压越大，气液相变的水平线就越往上移

当温度升高到 $T_k=304\text{K}$ 时水平线消失。 T_k 称为临界温度，温度高于 T_k 时，等温线上不出现水平部分即等温压缩的过程中不会出现气液两相平衡共存的状态，这时无论压强多大，气体也不会液化。拐点K叫做临界点。

另一气体液化方法：设物质原来处于气态L，通过定容加热到达状态M，然后再在定压下冷却到液态N，即绕过临界点K，不经过两相平衡共存，而由气相连续地转变为液相。

(3) 真实气体的T—S图



图中水平线段的状态都是气液两相共存态。

B点的熵为气相的熵 S_g

C点的熵为液相的熵 S_l

显然， $S_g > S_l$

(同温同压下)

对可逆过程有 $TdS = dQ$ 则BC线段下的面积表示从液相全转变为同温同压的气相所吸热量——**汽化热**

$$T(S_g - S_l) = \nu T(S_{g,m} - S_{l,m}) = \nu L_{V,m} \quad \text{可逆等温}$$

$L_{V,m}$ — 摩尔汽化热

汽化热也可称为汽化潜热。

(4) 汽化热

① 可逆等温

$$T(S_g - S_l) = \nu T(S_{g,m} - S_{l,m}) = \nu L_{V,m}$$

② 可逆等压 等压过程 $Q = H$

$$L_{V,m} = H_{g,m} - H_{l,m} = E_{g,m} - E_{l,m} + p_0(V_{g,m} - V_{l,m})$$

可见汽化热包括两个部分

$$\left\{ \begin{array}{ll} p_0(V_{g,m} - V_{l,m}) & \text{液体汽化时扩大体积对外作的等压功} \\ E_{g,m} - E_{l,m} & \text{液体分子变为同温下气体分子需要} \\ & \text{克服周围分子吸引力所作的功} \end{array} \right.$$

S : 固相 (Solid)、 l : 液相 (Liquid)、 g : 气相 (Gas).

6.5 固—液、固—气相变

1° 固—液、固—气相变

固液相变即溶解或凝固；

固气相变即升华或凝华

三种相变共同点：

都是在两相共存状态下进行；

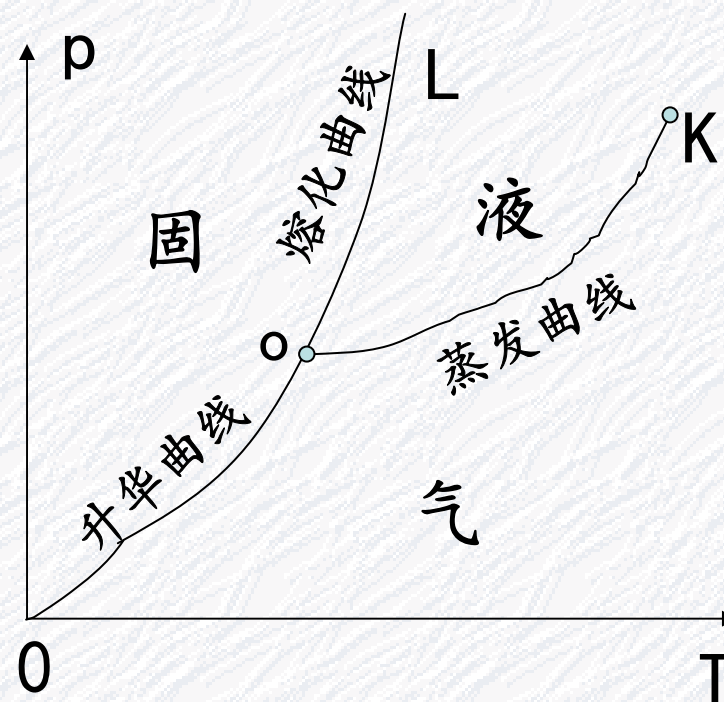
都伴随有潜热的吸放或体积的突变；

满足： $S_{S,m} < S_{l,m}, S_{S,m} < S_{g,m}, S_{l,m} < S_{g,m}$

2° 三相图

常见有p-T相图

三相点O：三条曲线共同的交点O就是三相点，它对应于一个确定不变的温度，一个确定不变的压强，它是固液气三相平衡共存的唯一状态。



水的三相点的温度是 0.01°C (即是 273.16K)，水的三相点是国际温标中最基本的一个固定参考点。选三相点做温标的固定点比选沸点和熔点有优越之处，就是它的确立不依赖于压强的测量。

3° 凝固热与升华热

凝固热（或称熔解热）

$$\begin{aligned} L_{m,m} &= T_m (S_{l,m} - S_{s,m}) = H_{l,m} - H_{s,m} \\ &= E_{l,m} - E_{s,m} + p_0 (V_{l,m} - V_{s,m}) \end{aligned}$$

升华热（或称凝华热）

$$\begin{aligned} L_{s,m} &= T_s (S_{g,m} - S_{s,m}) = H_{g,m} - H_{s,m} \\ &= E_{g,m} - E_{s,m} + p_0 (V_{g,m} - V_{s,m}) \end{aligned}$$

T_m — 熔点； T_s — 升华点