

第三章 单元系的相变

3.1 热动平衡判据

如何判断一个系统的平衡状态？

熵增加原理： 孤立系统的熵永不减少！

熵判据： 如果孤立系统达到熵极大的状态，不可能发生任何宏观的变化，系统就达到平衡态！

具体做法：

研究围绕该状态发生各种可能**虚变动**，比较由此引起的熵变

如果围绕该状态的各种可能的虚变动引起的熵变小于零，就是稳定的平衡状态！

虚变动：

理论上假想的，满足外加约束条件的各种可能的变动

第三章 单元系的相变

3.1 热动平衡判据

孤立系统：如果只有体积功，体积和内能不变

$\Delta S < 0$ 熵有极大值，稳定平衡状态

$\Delta S = 0$ 中性平衡状态

孤立系统处于平衡状态的必要和充分条件为：

$$\Delta S < 0$$

第三章 单元系的相变

3.1 热动平衡判据

若S可展开为：

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S$$

$$\delta S = 0$$

熵函数有极值

平衡条件

$$\begin{aligned} \delta S &= 0 \\ \delta^2 S &< 0 \end{aligned}$$

熵函数有极大值

平衡稳定性条件

亚稳态：较小的极大

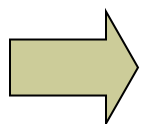
平衡态：最大的极大

熵判据只对孤立系统适用！

第三章 单元系的相变

3.1 热动平衡判据

在等温等容条件下，系统的自由能永不增加！



等温等容系统处在稳定平衡状态的必要和充分条件为：

$$\Delta F > 0$$

$$\Delta F = \delta F + \frac{1}{2} \delta^2 F$$

$$\begin{aligned} \delta F &= 0 \\ \delta^2 F &> 0 \end{aligned}$$

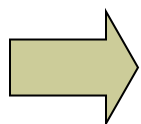
平衡和平衡
稳定性条件！

也存在亚稳态！

第三章 单元系的相变

3.1 热动平衡判据

在等温等压条件下，系统的吉布斯函数永不增加！



等温等压系统处在稳定平衡状态的必要和充分条件为：

$$\Delta G > 0$$

$$\Delta G = \delta G + \frac{1}{2} \delta^2 G$$

$$\begin{aligned} \delta G &= 0 \\ \delta^2 G &> 0 \end{aligned}$$

平衡和平衡
稳定性条件！

也存在亚稳态！

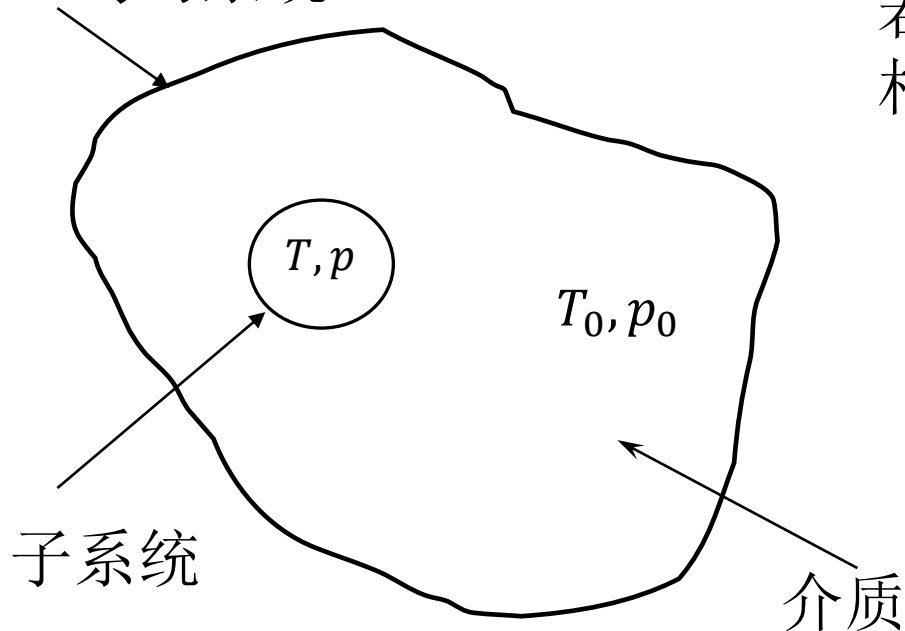
第三章 单元系的相变

3.1 热动平衡判据

热动平衡判据应用：

均匀系统的热动平衡条件和平衡稳定性条件？

孤立均匀系统



若子系统发生一个虚变动，
相应介质也会发生变化：

$$\delta U + \delta U_0 = 0$$

$$\delta V + \delta V_0 = 0$$

子系统 $\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S$

介质 $\Delta S_0 = \delta S_0 + \frac{1}{2} \delta^2 S_0$

第三章 单元系的相变

3.1 热动平衡判据

整个孤立系统熵变： $\Delta\tilde{S} = \Delta S + \Delta S_0$

在稳定平衡状态下，系统熵取极大值： $\delta\tilde{S} = \delta S + \delta S_0 = 0$

由热力学基本方程有：

$$\delta S = \frac{\delta U + p\delta V}{T}$$
$$\delta S_0 = \frac{\delta U_0 + p_0\delta V_0}{T_0}$$

可得：

$$\delta\tilde{S} = \delta U \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \delta V \left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0} \right) = 0$$

第三章 单元系的相变

3.1 热动平衡判据

$\delta U, \delta V$ 可独立改变，于是有：

$$T = T_0, \quad p = p_0$$

达到平衡时子系统与媒质具有相同的温度和压强，整个系统的温度和压强是均匀的！

二阶微分为负： $\delta^2 \tilde{S} = \delta^2 S + \delta^2 S_0 < 0$

可近似为： $\delta^2 \tilde{S} \approx \delta^2 S < 0$

第三章 单元系的相变

3.1 热动平衡判据

$$\delta^2 S = \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta U \delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 \right]$$

选 T , V 为独立变量:

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

若对所有虚变动都小于零:

$$C_V > 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad \text{平衡稳定条件}$$

系统对平衡发生偏离, 系统中将自发产生相应过程, 恢复系统的平衡, 适用于整个均匀系统

第三章 单元系的相变

3.2 开系的热力学基本方程

单元系：指化学上纯的物质系统

研究单元复相系！

- 系统中每一相为开系
- 复相系平衡条件？

例如：水和水蒸气： 单元两相系

冰、水和水蒸气：单元三相系

- 开系
- 复相平衡满足一定平衡条件

第三章 单元系的相变

3.2 开系的热力学基本方程

物质的量不发生变化（闭系）：

$$dG = -SdT + Vdp$$

吉布斯函数为广延量，对于开系有：

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \quad \text{化学势！}$$

第三章 单元系的相变

3.2 开系的热力学基本方程

由于吉布斯函数为广延量，系统吉布斯函数等于物质的量与摩尔吉布斯函数之积：

$$G(T, p, n) = nG_m(T, p)$$

因此：

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} = G_m$$

化学势等于
摩尔吉布斯函数！

G 已知有：

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T}$$

第三章 单元系的相变

3.2 开系的热力学基本方程

因为： $U = G + TS - pV$

可得： $dU = TdS - pdV + \mu dn$ （开系热力学基本方程）

同理： $dH = TdS + Vdp + \mu dn$

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

定义巨热力势： $J = F - \mu n$

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu$$

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad n = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

第三章 单元系的相变

3.2 开系的热力学基本方程

巨热力学函数也可以表示为：

$$J = F - G = -pV$$

第三章 单元系的相变

3.3 单元系的复相平衡条件

单元系的复相系统达到平衡满足的条件？

考虑一个单元两相系构成的孤立平衡系统：

$$\text{两个相: } \begin{matrix} U^\alpha, & V^\alpha, & n^\alpha \\ U^\beta, & V^\beta, & n^\beta \end{matrix}$$

因为整个系统为孤立系统：

$$U^\alpha + U^\beta = \text{常量}$$

$$V^\alpha + V^\beta = \text{常量}$$

$$n^\alpha + n^\beta = \text{常量}$$

第三章 单元系的相变

3.3 单元系的复相平衡条件

发生虚变动：

$$\delta U^\alpha + \delta U^\beta = 0$$

$$\delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0$$

$$\delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0$$

两相的熵变为：

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

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

系统熵变：

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

第三章 单元系的相变

3.3 单元系的复相平衡条件

整个系统达到平衡，熵有极大值：

$$\begin{array}{ll} \delta S = 0 & \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0 \quad T^\alpha = T^\beta (\text{热平衡条件}) \\ & \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} = 0 \quad p^\alpha = p^\beta (\text{力学平衡条件}) \\ & \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} = 0 \quad \mu^\alpha = \mu^\beta (\text{相变平衡条件}) \end{array}$$

整个系统达到平衡时，两相温度、压强和化学势分别相等！

第三章 单元系的相变

3.3 单元系的复相平衡条件

如果热平衡条件不满足：
$$\delta U^\alpha \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) > 0$$

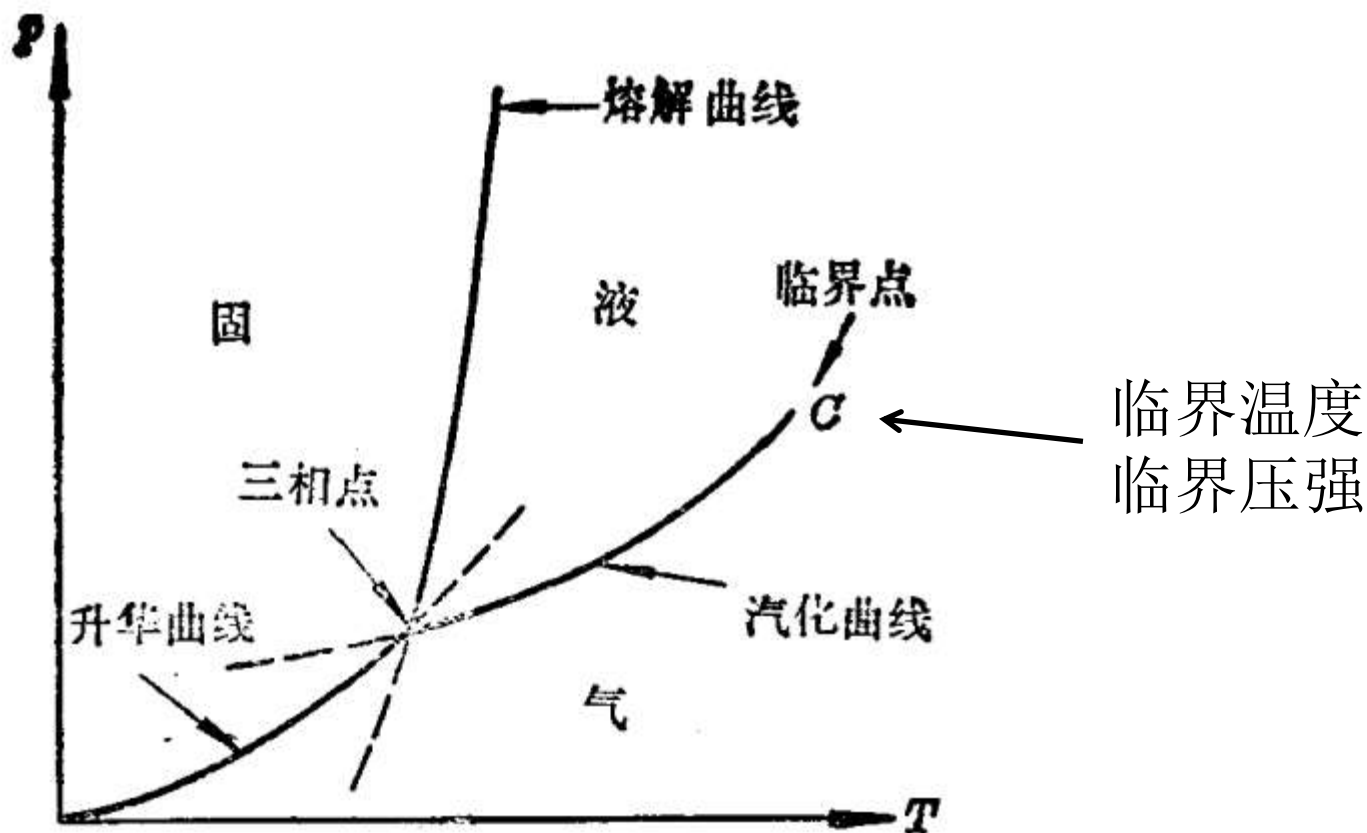
如果力学平衡条件不满足：
$$\delta V^\alpha \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) > 0$$

如果热平衡条件满足，相变平衡条件不满足：

$$-\delta n^\alpha \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) > 0$$

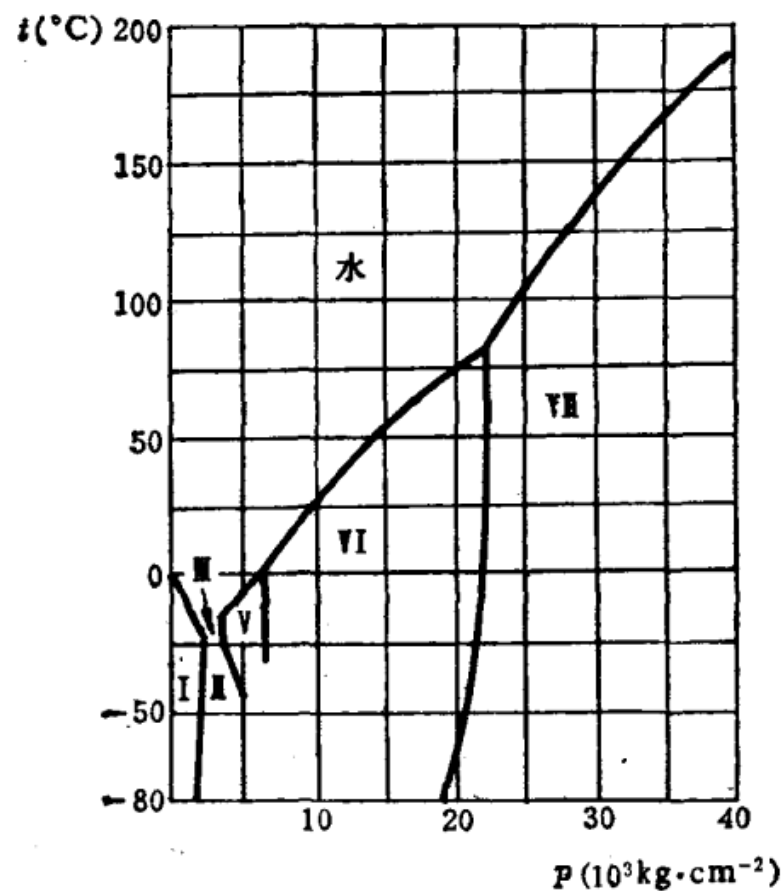
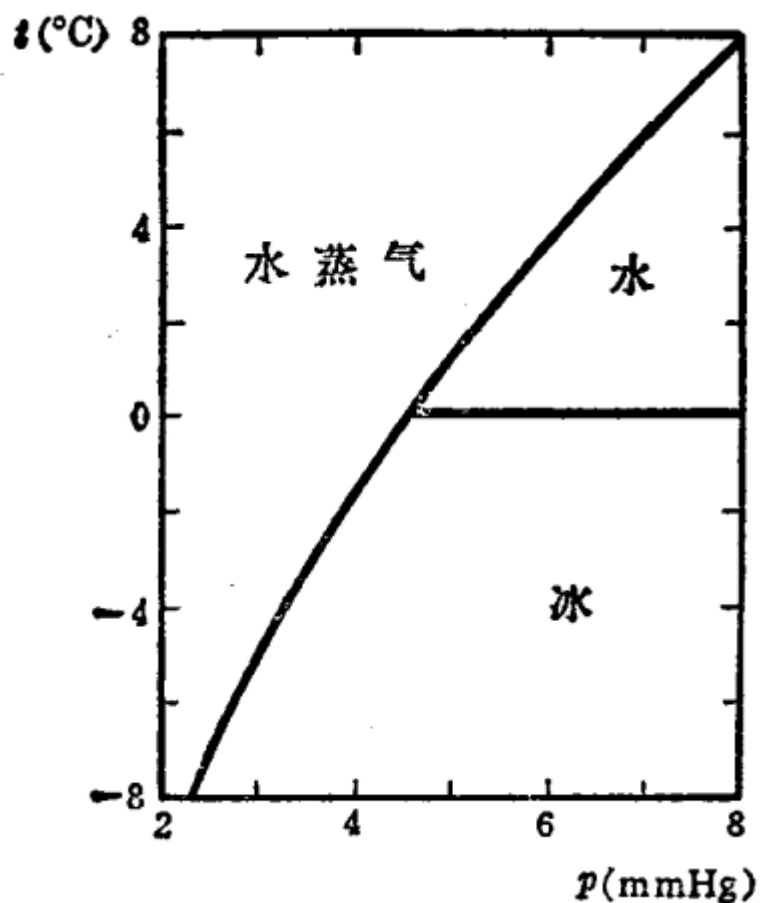
第三章 单元系的相变

3.4 单元复相系的平衡性质



第三章 单元系的相变

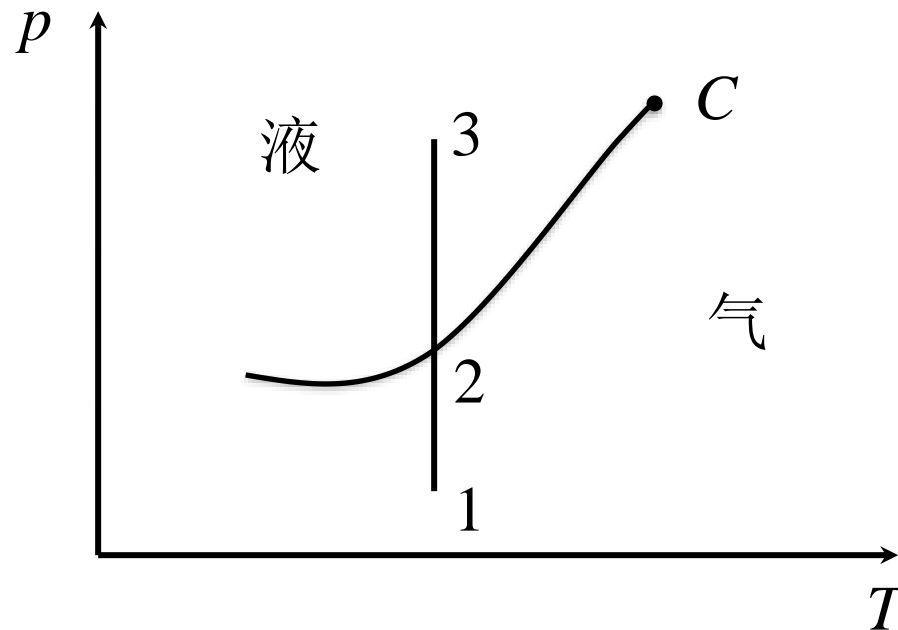
3.4 单元复相系的平衡性质



第三章 单元系的相变

3.4 单元复相系的平衡性质

以液气相变为例说明相变过程！



第三章 单元系的相变

3.4 单元复相系的平衡性质

单元系两相共存的条件：

$$\begin{aligned}T^{\alpha} &= T^{\beta} = T \\p^{\alpha} &= p^{\beta} = p \\\mu^{\alpha}(T, p) &= \mu^{\beta}(T, p)\end{aligned}$$

- 给出两相平衡共存时压强与温度的关系，两相平衡曲线方程！
- 平衡曲线上两相化学势相等，两相以任意比例共存！
- 由一相转变到另一相而始终保持平衡：平衡相变！

第三章 单元系的相变

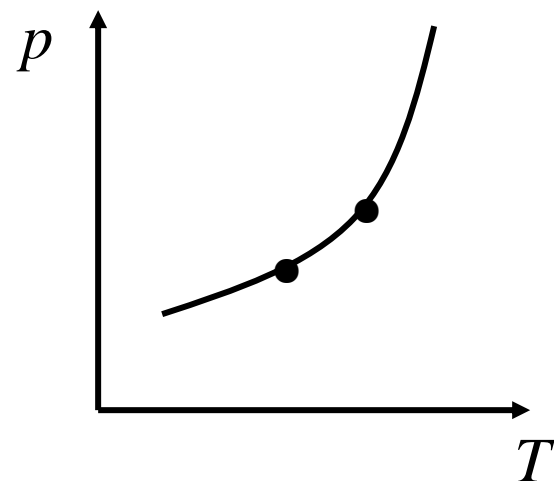
3.4 单元复相系的平衡性质

单元系三相共存时：

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = T$$
$$p^{\alpha} = p^{\beta} = p^{\gamma} = p$$
$$\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p) = \mu^{\gamma}(T, p)$$

若已知化学势的表达式，就可以确定相图中平衡曲线！

$$\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p)$$
$$\mu^{\alpha}(T + dT, p + dp) = \mu^{\beta}(T + dT, p + dp)$$



第三章 单元系的相变

3.4 单元复相系的平衡性质

两式相减有： $d\mu^\alpha = d\mu^\beta$

在平衡曲线上化学势变化相等！

因为： $d\mu = -S_m dT + V_m dp$

有： $-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

第三章 单元系的相变

3.4 单元复相系的平衡性质

L 表示1mol物质发生相变所吸收的相变潜热！

由于相变时温度不变： $L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)} \quad \text{克拉柏龙方程！}$$

- 发生熔解、蒸发或升华时，比体积增大，而相变潜热为正，因此平衡线斜率为正！有时也为负（冰熔解）

第三章 单元系的相变

3.4 单元复相系的平衡性质

利用克拉柏龙方程可以推导蒸气压方程

饱和蒸气的概念：与凝聚相达到平衡的蒸气

饱和蒸气压与温度的关系的方程称为蒸气压方程

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

$$\alpha: \text{凝聚相} \quad V_m^\alpha \approx 0$$

$$\beta: \text{气相} \quad pV_m^\beta = RT$$

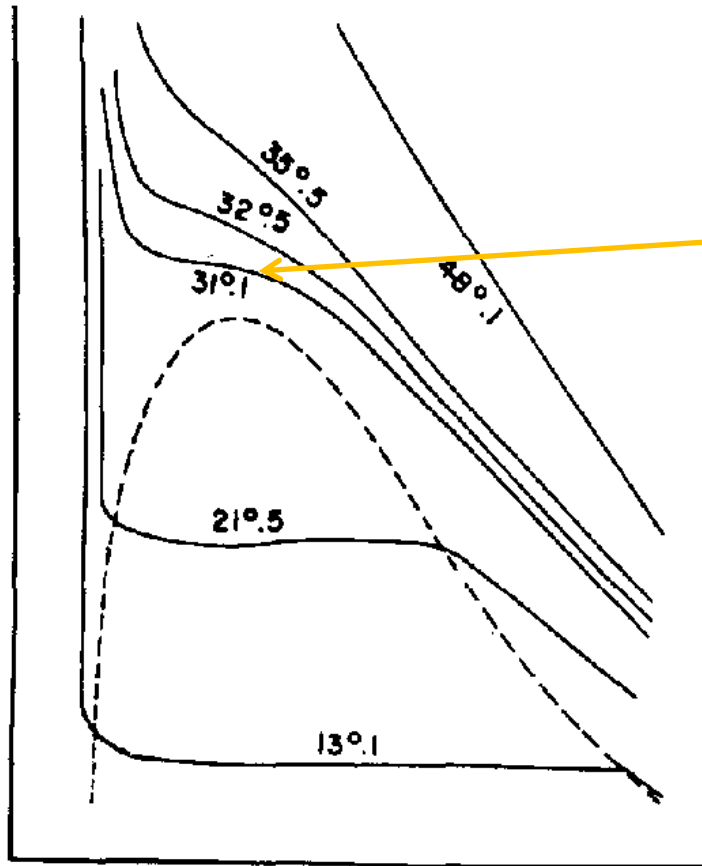
$$\text{可得: } \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

$$\text{若 } L \text{ 与 } T \text{ 无关: } \ln p = -\frac{L}{RT} + A$$

第三章 单元系的相变

3.5 临界点和气液两相的转变

二氧化碳的等温线



$$v = xv_l + (1 - x)v_g$$

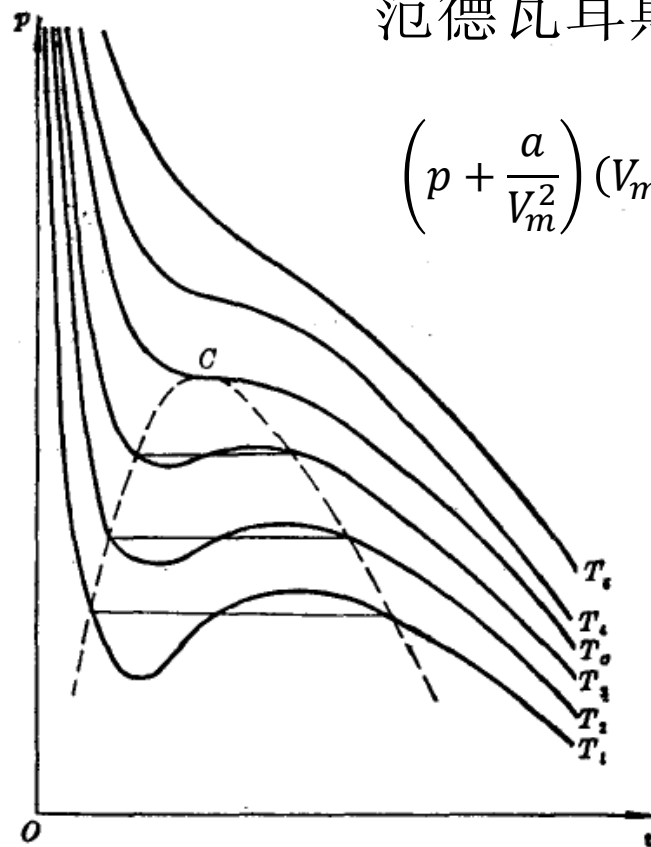
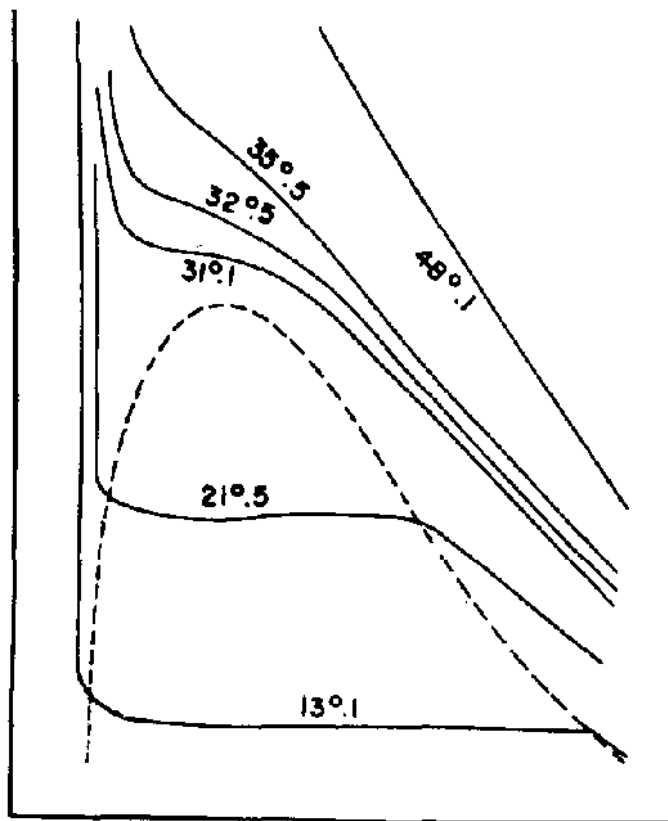
存在临界温度，临界压强

临界等温线在临界点的切线水平

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

第三章 单元系的相变

3.5 临界点和气液两相的转变

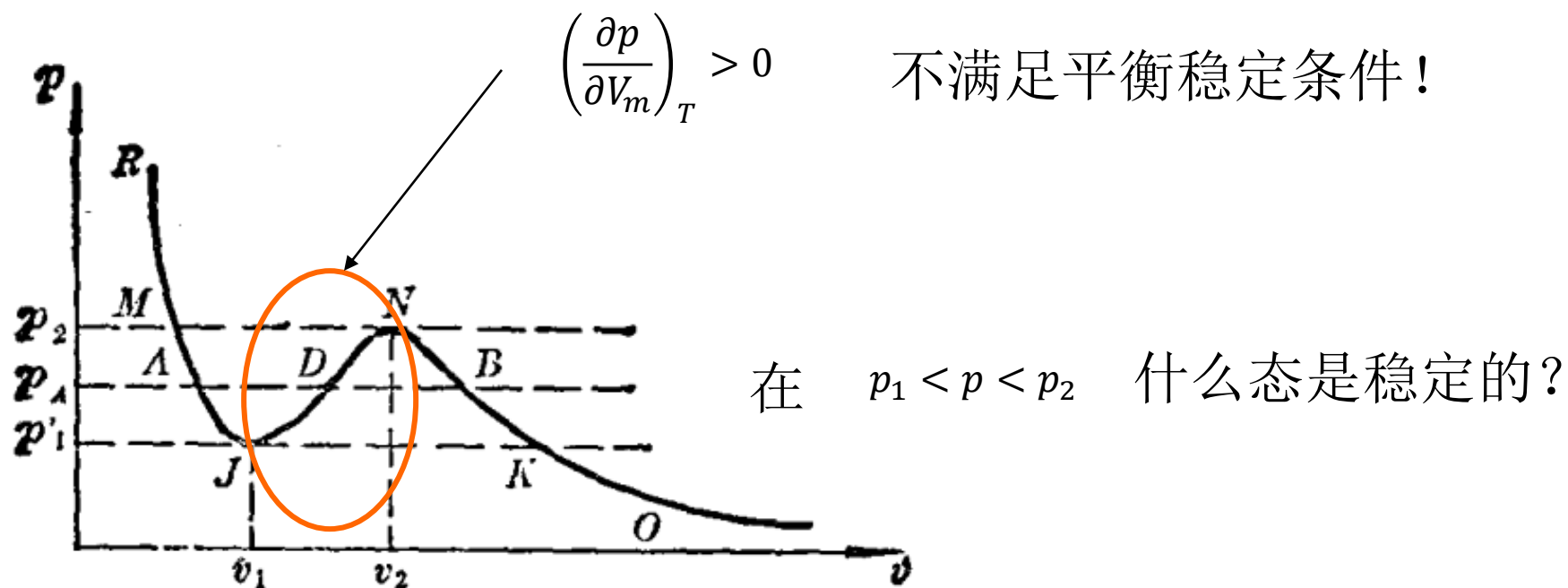


范德瓦耳斯气体：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

第三章 单元系的相变

3.5 临界点和气液两相的转变



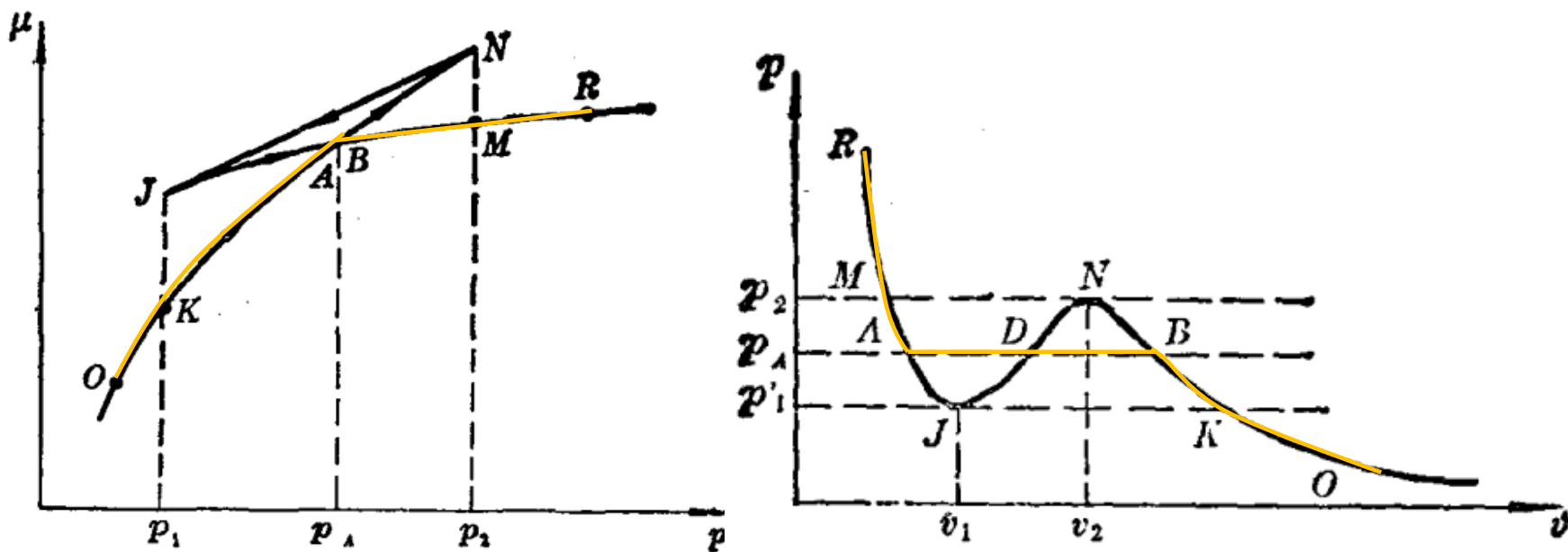
等温等压系统平衡，吉布斯函数最小决定！

第三章 单元系的相变

3.5 临界点和气液两相的转变

化学势全微分： $d\mu = -S_m dT + V_m dp$

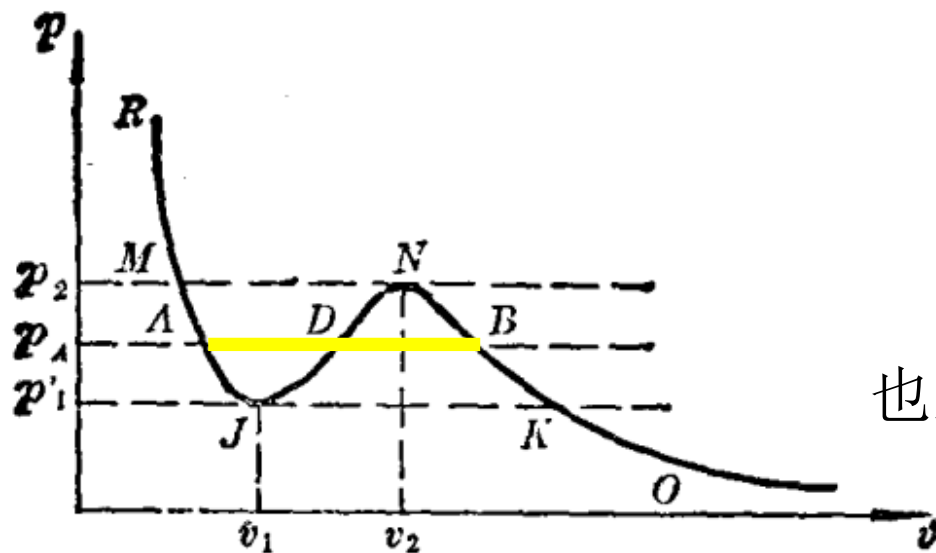
等温线上： $\mu - \mu_0 = \int_{p_0}^p V_m dp$



第三章 单元系的相变

3.5 临界点和气液两相的转变

A,B两点的化学势相等: $\mu_A = \mu_B$



$$\int_{BNDJA} V_m dp = 0$$

也就是: 面积 BND =面积 DJA

麦克斯韦等面积法则

第三章 单元系的相变

3.5 临界点和气液两相的转变

极大点: N: $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T < 0$

极小点: J: $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T > 0$

当J与N重合时，对应的温度为临界温度 T_c ！

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$$

第三章 单元系的相变

3.5 临界点和气液两相的转变

将范氏方程代入有：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3},$$
$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

可以得到临界点的温度、压强和体积！

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_{mc} = 3b$$

第三章 单元系的相变

3.5 临界点和气液两相的转变

在临界点有：

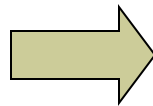
$$\frac{RT_c}{p_c V_{mc}} = \frac{8}{3} = 2.6667 \quad \text{临界系数}$$

如果引入新的变量：

$$t^* = \frac{T}{T_c}$$

$$p^* = \frac{p}{p_c}$$

$$v^* = \frac{V_m}{V_{mc}}$$



$$\left(p^* + \frac{3}{v^{*2}}\right)\left(v^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}t^*$$

采用对比变量，各种气体的物态方程完全相同，对应态定律！

第三章 单元系的相变

3.5 临界点和气液两相的转变

液气流体系统临界点的平衡稳定条件：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V_m^3}\right)_T < 0$$

在接近临界点处两相压强相等：

$$p(V_m, T) = p(V_m + \delta V_m, T)$$

$$p(V_m + \delta V_m, T) = p(V_m, T) + \left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T \delta V_m + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T (\delta V_m)^2$$

第三章 单元系的相变

3.5 临界点和气液两相的转变

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T + \frac{\delta V_m}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$$

当温度趋近临界温度时， δV_m 趋近于零，有：

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

不满足平衡稳定条件，同时有： $\delta^2 S_m = 0$

第三章 单元系的相变

3.5 临界点和气液两相的转变

液气流体系统临界态的平衡稳定性：

$$\Delta S_m = \delta S_m + \frac{1}{2!} \delta^2 S_m + \frac{1}{3!} \delta^3 S_m + \frac{1}{4!} \delta^4 S_m + \dots$$

$$\delta^2 S = -\frac{C_V}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2$$

$$\delta^3 S_m = \left(\frac{\partial}{\partial T} \delta^2 S_m \right) \delta T + \left(\frac{\partial}{\partial V} \delta^2 S_m \right) \delta V$$

可得：

$$\delta^3 S_m = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right) (\delta V_m)^3$$

平衡温度性取决于体积变化

有：

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right) = 0$$

第三章 单元系的相变

3.5 临界点和气液两相的转变

当 $\delta^2 S_m = 0$, $\delta^3 S_m = 0$ 时

$$\delta^4 S_m = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V_m^3} \right) (\delta V_m)^4$$

由平衡稳定条件有：

$$\delta^4 S_m < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V_m^3} \right) < 0$$

第三章 单元系的相变

3.6 液滴的形成

两相平衡没有考虑表面相的影响，适用界面为平面！

表面相对相变过程的影响？

系统有三相：

α 相：液滴
 β 相：蒸气
 γ 相：表面

三相热力学基本方程：

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \mu^\alpha dn^\alpha$$

$$dU^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \mu^\beta dn^\beta$$

$$dU^\gamma = T^\gamma dS^\gamma + \sigma dA$$

表面理想化为几何面！ $n^\gamma = C$

第三章 单元系的相变

3.6 液滴的形成

系统的热平衡条件： $T^\alpha = T^\beta = T^\gamma$

若系统达到平衡，温度和总体积不变。（自由能判据）

虚变动时，系统总体积和总物质量保持不变！

$$\delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0$$

$$\delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0$$

三相自由能的变化：

$$\delta F^\alpha = -p^\alpha \delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha$$

$$\delta F^\beta = -p^\beta \delta V^\beta + \mu^\beta \delta n^\beta$$

$$\delta F^\gamma = \sigma \delta A$$

第三章 单元系的相变

3.6 液滴的形成

等温条件下:

$$\begin{aligned}\delta F &= \delta F^\alpha + \delta F^\beta + \delta F^\gamma \\ &= -(p^\alpha - p^\beta)\delta V^\alpha + \sigma dA + (\mu^\alpha - \mu^\beta)\delta n^\alpha\end{aligned}$$

若液滴是球形的:

$$\begin{aligned}V^\alpha &= \frac{4\pi}{3}r^3, \quad A = 4\pi r^2 \\ \delta V^\alpha &= 4\pi r^2 \delta r, \quad \delta A = 8\pi \delta r\end{aligned}$$

自由能变化为:

$$\delta F = -\left(p^\alpha - p^\beta - \frac{2\sigma}{r}\right)\delta V^\alpha + (\mu^\alpha - \mu^\beta)\delta n^\alpha$$

第三章 单元系的相变

3.6 液滴的形成

由自由能判据有：

在温度和体积不变的条件下，平衡态的自由能最小必有 $\delta F = 0$ 。所以有：

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

力学平衡条件

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$$

化学平衡条件
(压强不同)

气液两相平衡时，分界面形状对饱和蒸气压的影响？

第三章 单元系的相变

3.6 液滴的形成

当界面为平面时：

相变平衡条件：
$$\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p)$$

决定饱和蒸气压与温度的关系！

当界面为曲面时：

相变平衡条件：
$$\mu^{\alpha}\left(T, p' + \frac{2\sigma}{r}\right) = \mu^{\beta}(T, p')$$

平衡蒸气压与温度和曲面半径的关系！

p 与 p' 的关系？

第三章 单元系的相变

3.6 液滴的形成

p 与 p' 的关系?

液滴的化学势:
$$\begin{aligned}\mu^\alpha\left(T, p' + \frac{2\sigma}{r}\right) &= \mu^\alpha(T, p) + \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right) \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} \\ &= \mu^\alpha(T, p) + \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right) v^\alpha\end{aligned}$$

把蒸气看成理想气体: $\mu^\beta(p, T) = RT(\phi + \ln p)$

于是有:
$$\mu^\beta(T, p') = \mu^\beta(T, p) + RT \ln \frac{p'}{p}$$

可以得到:
$$\left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right) v^\alpha = RT \ln \frac{p'}{p}$$

第三章 单元系的相变

3.6 液滴的形成

在实际问题中： $p' - p \ll \frac{2\sigma}{r}$

水滴越小，与水滴达到平衡所需蒸汽压越高

于是可以近似为： $\ln \frac{p'}{p} = \frac{2\sigma v^\alpha}{RT r}$

可计算不同半径下水滴与蒸汽压达到平衡所需的蒸汽压！

中肯半径：在一定蒸汽压强下，与蒸气达到平衡液滴半径

$$r_c = \frac{2\sigma v^\alpha}{RT \ln \frac{p'}{p}}$$

$$r > r_c \quad \mu^\alpha < \mu^\beta$$

液滴凝结

$$r < r_c \quad \mu^\alpha > \mu^\beta$$

液滴汽化

过饱和蒸气！

第三章 单元系的相变

3.6 液滴的形成

对于气泡:

α 相: 液滴
 β 相: 蒸气
 γ 相: 表面

$$r \rightarrow -r$$

有:

$$p^\beta = p^\alpha + \frac{2\sigma}{r}$$
$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

气泡内压强必须大于液体压强
才能维持力学平衡

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{2\sigma v^\alpha}{RT r}$$

相变平衡条件要求气泡内压强
小于饱和蒸汽压

过热液体!

第三章 单元系的相变

3.7 相变的分类

- 一类相变有潜热和体积突变，而且形成亚稳态
- 一类相变无潜热和体积突变

$$L = T(s^2 - s^1) \quad \Delta v = (v^2 - v^1)$$

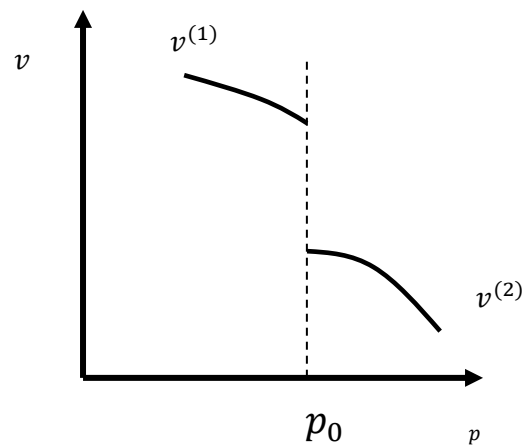
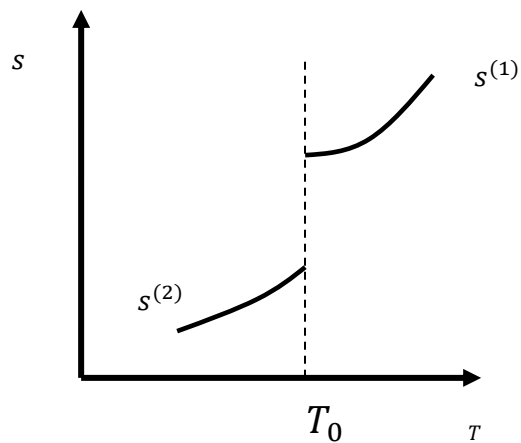
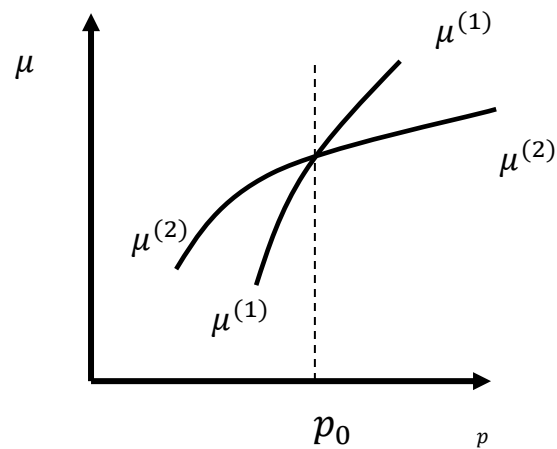
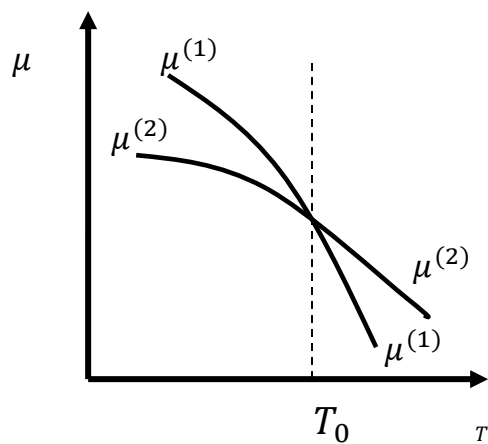
$$s = -\frac{\partial \mu}{\partial T}, \quad v = \frac{\partial \mu}{\partial p}$$

一级相变：化学势连续，化学势的一阶导数不连续

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

第三章 单元系的相变

3.7 相变的分类



第三章 单元系的相变

3.7 相变的分类

连续相变：化学势连续和化学势的一阶导数连续，
化学势二阶导数不连续！

定压比热： $c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$ n级相变

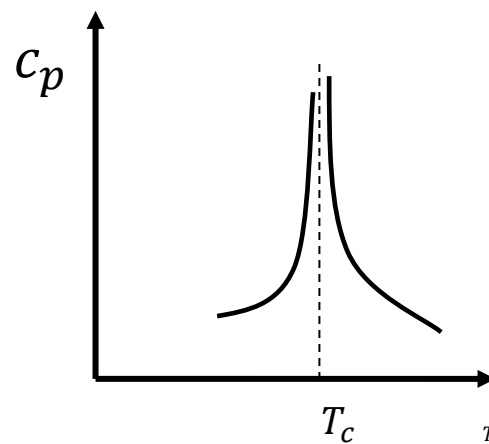
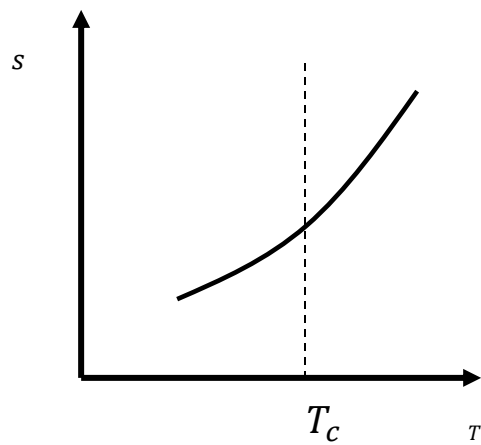
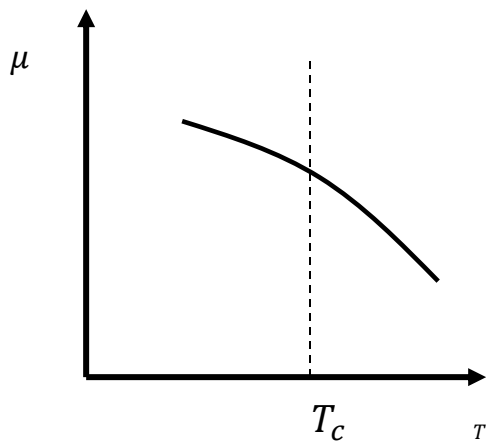
定压膨胀系数： $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}$

等温压缩系数： $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_p = -\frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}$

通常分一级相变和连续相变！

第三章 单元系的相变

3.7 相变的分类



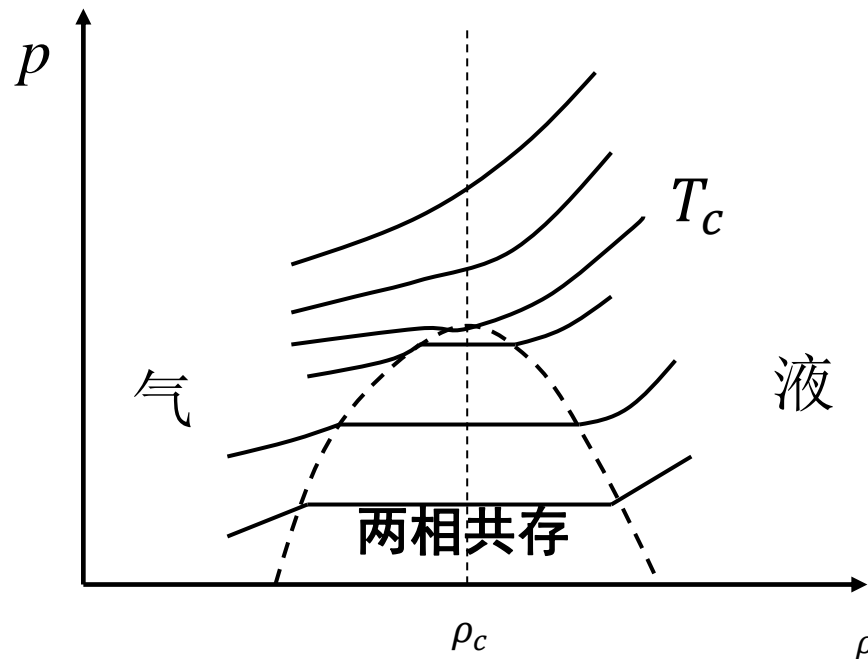
第三章 单元系的相变

3.8 临界现象和临界指数

临界点：连续相变的相变点！

临界现象：物质在临界点邻域的行为！

如果用幂函数表达一些热力学量，幂次为临界指数！



$$t = \frac{T - T_c}{T_c}$$

气体密度： ρ_G
液态密度： ρ_L

第三章 单元系的相变

3.8 临界现象和临界指数

1)当 $t \rightarrow -0$ 时: $\rho_L - \rho_G \propto (-t)^\beta \quad \beta \approx 0.32 \sim 0.35$

2)临界点附近 κ_T 发散

$$\begin{array}{lll} \kappa_T \propto (t)^{-\gamma} & t \rightarrow +0 & \gamma \approx 1.2 \sim 1.3 \\ \kappa_T \propto (-t)^{-\gamma'} & t \rightarrow -0 & \gamma' \approx 1.1 \sim 1.2 \end{array}$$

3)在临界等温线: 压强与临界压强差与密度和临界密度差,

有如下规律: $p - p_c \propto \pm |\rho - \rho_c|^\delta \quad \delta \approx 4.6 \sim 5.0$

4)临界点附近定容比热发散

$$\begin{array}{lll} c_V \propto (t)^{-\alpha} & t \rightarrow +0 & \alpha \approx 0.1 \sim 0.2 \\ c_V \propto (-t)^{-\alpha'} & t \rightarrow -0 & \alpha' \approx 0.1 \sim 0.2 \end{array}$$

第三章 单元系的相变

3.8 临界现象和临界指数

铁磁系统:

1)当 $t \rightarrow -0$ 时: $M \propto (-t)^\beta$ $\beta \approx 0.30 \sim 0.36$

2)临界点附近 χ 发散

$$\begin{array}{lll} \chi \propto (t)^{-\gamma} & t \rightarrow +0 & \gamma \approx 1.2 \sim 1.4 \\ \chi \propto (-t)^{-\gamma'} & t \rightarrow -0 & \gamma' \approx 1.0 \sim 1.2 \end{array}$$

3)在 $t = 0$: 磁化强度与外磁场

有如下规律: $M \propto H^{1/\delta}$ $\delta \approx 4.2 \sim 4.8$

4)临界点附近比热发散

$$\begin{array}{lll} c_H \propto (t)^{-\alpha} & t \rightarrow +0 & \alpha \approx 0.0 \sim 0.2 \\ c_H \propto (-t)^{-\alpha'} & t \rightarrow -0 & \alpha' \approx 0.0 \sim 0.2 \end{array}$$

第三章 单元系的相变

3.8 临界现象和临界指数

$$\rho_l - \rho_g \leftrightarrow M$$

$$p \leftrightarrow H$$

$$\kappa_T \leftrightarrow \chi$$

两个物理系统完全不同，但是行为相似

变化规律相同，临界指数大致相等

临界现象具有某种普适性！

第三章 单元系的相变

3.9 郎道连续相变理论 (简介)

对连续相变统一描述！

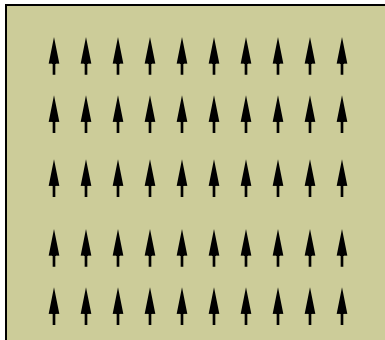
序参量

相变：有序度改变，对称性变化

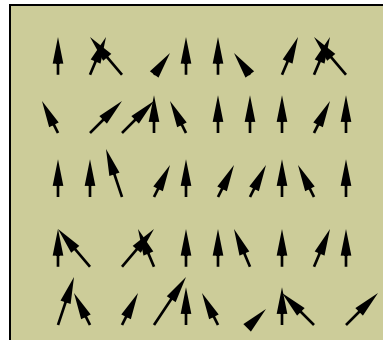
相变温度下，对称性低，有序度高，序参量非零

相变温度上，对称性高，有序度低，序参量为零

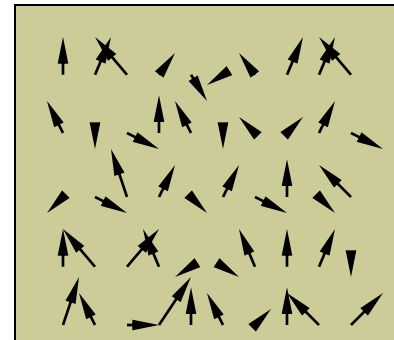
单轴各向异性铁磁体



M_0



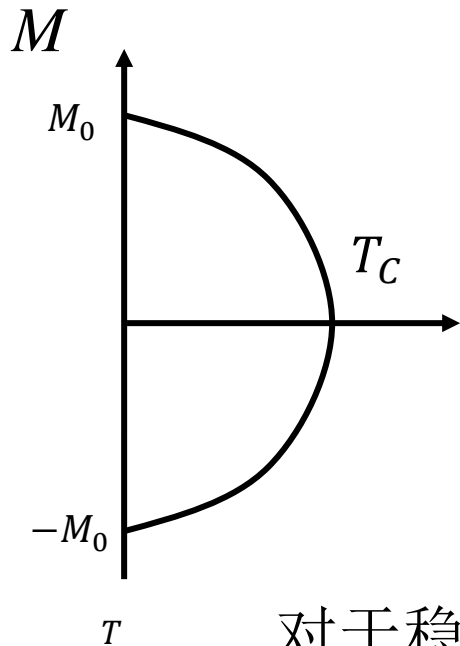
$M < M_0$



$M = 0$

第三章 单元系的相变

3.9 郎道连续相变理论 (简介)



在临界点附近:

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

$F_0(T)$: $M=0$ 时的由能

关于 M 和 $-M$ 对称

考虑单位体积

对于稳定平衡状态:

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} > 0$$

$$M = 0, \quad T = T_c$$

第三章 单元系的相变

3.9 郎道连续相变理论 (简介)

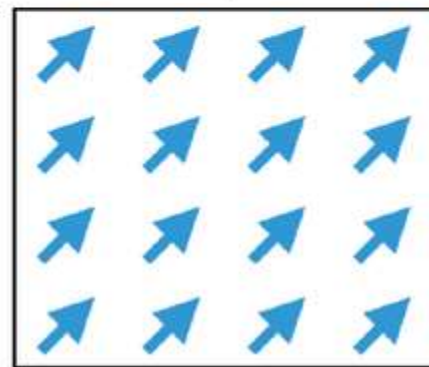
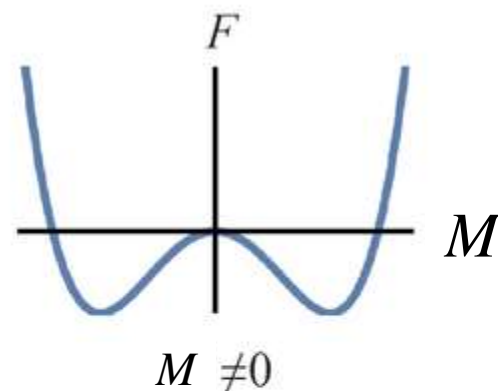
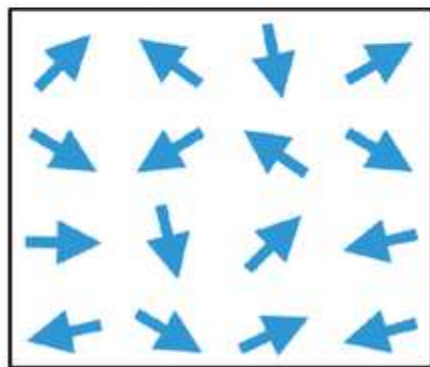
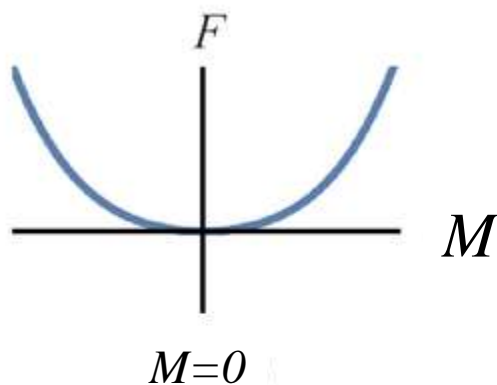
可以得到三个解:

$M = 0$: 代表无序态, 对应 $T > T_c$

$M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}$: 代表有序态, 对应 $T < T_c$

第三章 单元系的相变

3.9 郎道连续相变理论 (简介)



第三章 单元系的相变

3.9 郎道连续相变理论 (简介)

引入假设:

$$a = a_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) = a_0 t$$

$$b(T) = b \text{ (常量)}$$

可得到:

$$M = 0, \quad t > 0$$

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

M 对 t 的依赖关系与前面相同!

第三章 单元系的相变

3.9 郎道连续相变理论 (简介)

零场比热容:
$$c = -T \frac{\partial^2 F}{\partial^2 T}$$

可得:
$$c(t \rightarrow -0) - c(t \rightarrow +0) = \frac{a_0^2}{2bT_c}$$

临界指数为0

于是可以得到临界点附近比热、磁化率等临界指数的信息。

第三章 单元系的相变

3.9 郎道连续相变理论 (简介)

- 定性分析物质相结构
- 分析低温物质相变
- 序参量、对称破缺、普适性

作业： 1, 2, 3, 4, 5
6, 7, 8, 9, 10