第九章 相变

§1 单元系的复相平衡

§2 一级相变的基本特征

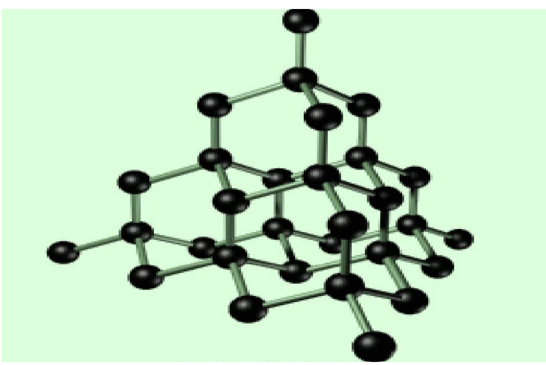
§3 连续相变

参考：刘玉鑫 编著 《热学》第七章

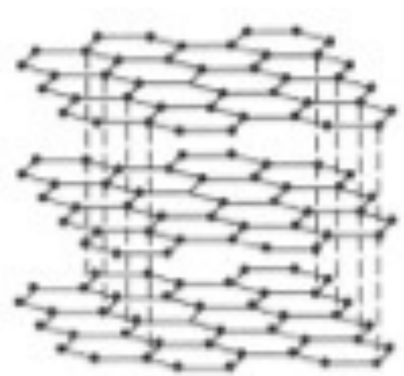
§1 单元系的复相平衡

一、相的概念

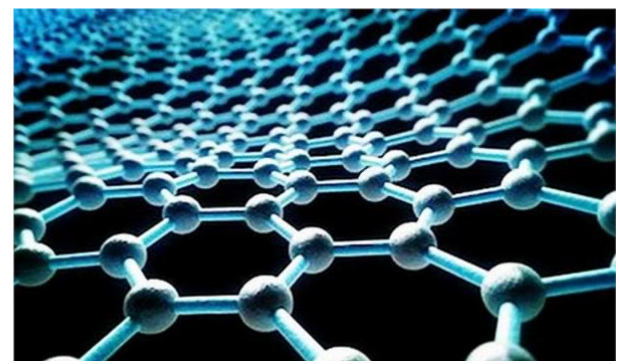
没有外力作用下，物理和化学性质完全相同，成分完全相同的均匀物质的状态称为相 。



金刚石



石墨



石墨烯

二、化学势

对于粒子数可变系统，设摩尔数为N，化学势定义

$$\mu = G/N$$ （单位摩尔的自由焓）

定义单位摩尔的内能、熵和体积

$$u = U/N, s = S/N, v = V/N$$

1mol 物质的热力学关系式 $\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s - p\mathrm{d}v$

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}(Nu) = N\mathrm{d}u + u\mathrm{d}N \rightarrow N\mathrm{d}u = \mathrm{d}U - u\mathrm{d}N$$

$$N\mathrm{d}s = \mathrm{d}S - s\mathrm{d}N$$

$$N\mathrm{d}v = \mathrm{d}V - v\mathrm{d}N$$

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$

开放系统的热力学关系

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N$$

$$\boxed{\rightarrow \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}}$$

三、单元系的复相平衡条件

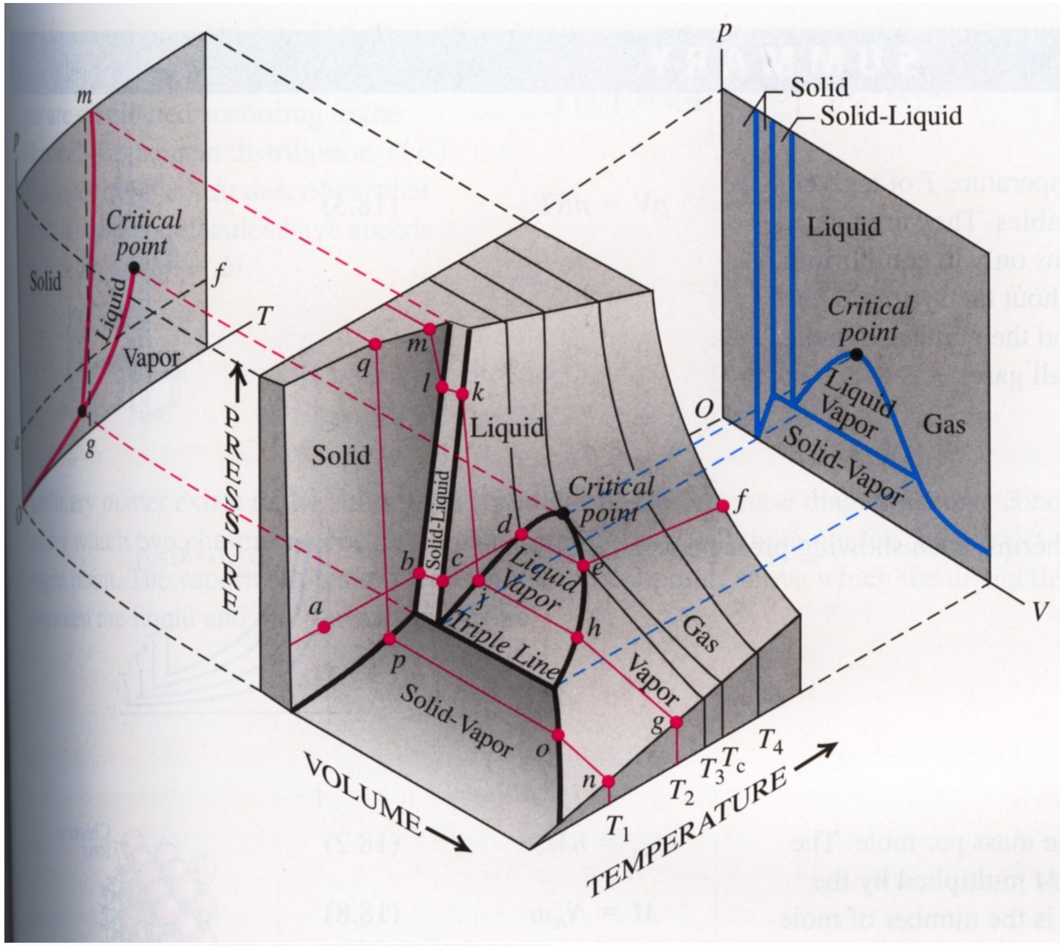
对于一个单元、孤立系统内的两个相（α,β- 相），内能 $U=U_\alpha+U_\beta$、体积 $V=V_\alpha+V_\beta$、摩尔数 $N=N_\alpha+N_\beta$ 不变

设想两相之间的微小变动
$$\delta U=\delta U_\alpha+\delta U_\beta=0$$
$$\delta V=\delta V_\alpha+\delta V_\beta=0$$
$$\delta N=\delta N_\alpha+\delta N_\beta=0$$

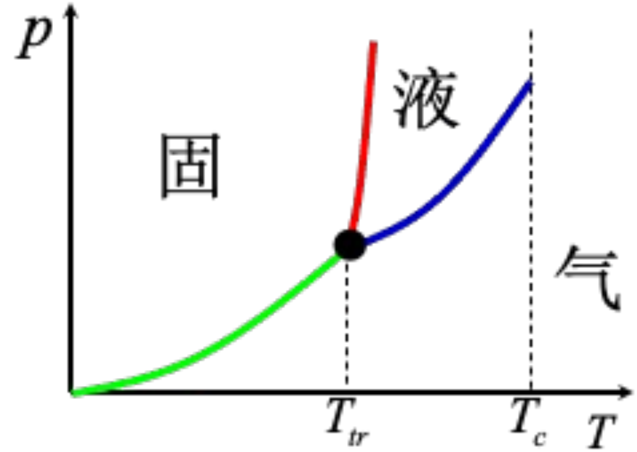
热平衡时熵极大 $\delta S=\delta S_\alpha+\delta S_\beta=0$

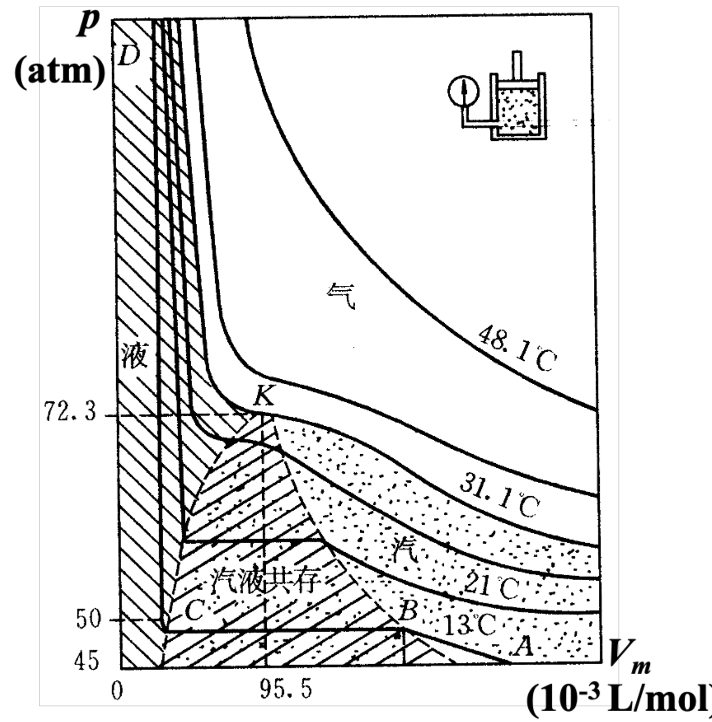
$$\delta S=\frac{\delta U_\alpha+p_\alpha\delta V_\alpha-\mu_\alpha\delta N_\alpha}{T_\alpha}+\frac{\delta U_\beta+p_\beta\delta V_\beta-\mu_\beta\delta N_\beta}{T_\beta}$$
$$=\left(\frac{1}{T_\alpha}-\frac{1}{T_\beta}\right)\delta U_\alpha+\left(\frac{p_\alpha}{T_\alpha}-\frac{p_\beta}{T_\beta}\right)\delta V_\alpha-\left(\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha}-\frac{\mu_\beta}{T_\beta}\right)\delta N_\alpha$$

$T_\alpha=T_\beta$ 热学平衡条件	$p_\alpha=p_\beta$ 力学平衡条件	$\mu_\alpha=\mu_\beta$ 化学平衡条件



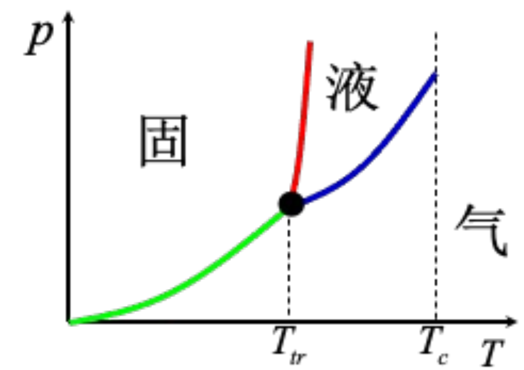
18.23 A *pVT*-surface for a substance that expands on melting. Projections of the boundaries on the surface on the *pT*- and *pV*-planes are also shown.





一级相变，克拉珀龙方程

体积和粒子数确定时（内能可变），所有两相平衡的状态在(T,p)图上连成一条曲线，曲线上点满足



$$\boldsymbol{\mu_\alpha(T,p)=\mu_\beta(T,p)}$$

沿相平衡曲线从(T,p)到$(T+\mathrm{d}T,p+\mathrm{d}p)$

$$\boldsymbol{\mu_\alpha(T+\mathrm{d}T,p+\mathrm{d}p)=\mu_\beta(T+\mathrm{d}T,p+\mathrm{d}p)}$$

$$\boldsymbol{\left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p=\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p}$$

$$\mu = \frac{G}{N}, G = U + pV - TS$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S_m, \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V_m$$

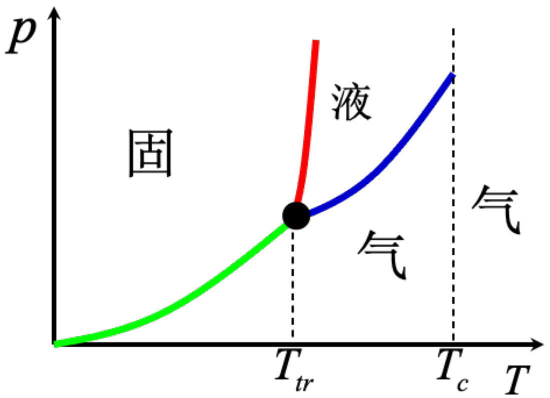
其中μ, S_m, V_m 分别是系统的化学势、摩尔熵和摩尔体积。

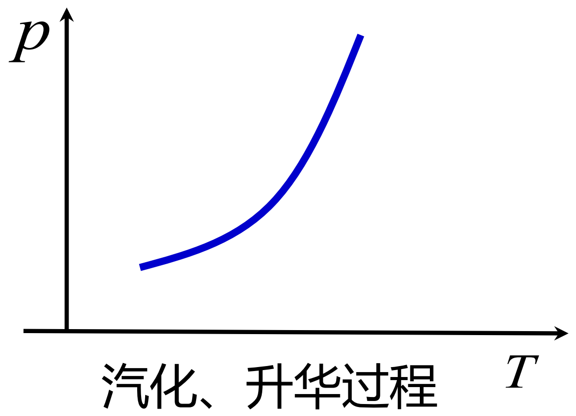
$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}$$

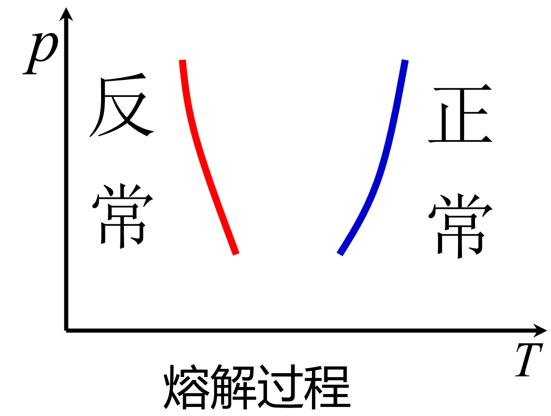
相变的摩尔潜热 $\Lambda_m = H_{m,\beta} - H_{m,\alpha} = T(S_{m,\beta} - S_{m,\alpha})$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Lambda_m}{T(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha})}$$ –克拉珀龙方程

常见物质相变的相平衡曲线







H_2O 在 1atm 下：

沸点 $T = 373.15$ K

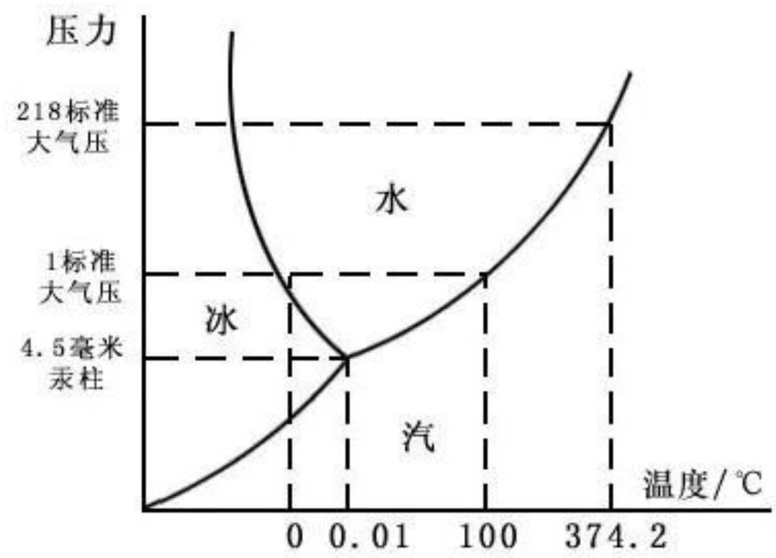
摩尔汽化热 $\Lambda_m = 9.7126$ kcal $= 4.0638\times10^4$ J/mol

水摩尔体积 $V_{m,\mathrm{L}} = 1.8798\times10^{-5}$ $\mathrm{m^3/mol}$

水蒸汽摩尔体积 $V_{m,\mathrm{G}} = 3.0139\times10^{-2}$ $\mathrm{m^3/mol}$

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)^{-1} = 28.027\mathrm{K/atm}$$

$$@\, T = 373.15\mathrm{K}$$



水的三相图

H_2O 在 1atm 下：

沸点 $T = 373.15$ K

摩尔汽化热 $\Lambda_m = 9.7126$ kcal = 4.0638×10^4 J/mol

水摩尔体积 $V_{m,\mathrm{L}} = 1.8798\times10^{-5}$ $\mathrm{m^3/mol}$

水蒸汽摩尔体积 $V_{m,\mathrm{G}} = 3.0139\times10^{-2}$ $\mathrm{m^3/mol}$

二级相变，埃伦费斯特方程

两相的体积和熵都连续

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{S_{m,\beta}-S_{m,\alpha}}{V_{m,\beta}-V_{m,\alpha}}\rightarrow\frac{0}{0}$$

洛必达法则

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\left(\frac{\partial S_{m,\beta}}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial S_{m,\alpha}}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V_{m,\beta}}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial V_{m,\alpha}}{\partial T}\right)_p}=\frac{c_{p,m,\beta}-c_{p,m,\alpha}}{TV_m(\alpha_\beta-\alpha_\alpha)}$$

$$=\frac{\left(\frac{\partial S_{m,\beta}}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial S_{m,\alpha}}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V_{m,\beta}}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial V_{m,\alpha}}{\partial p}\right)_T}=\frac{\alpha_\beta-\alpha_\alpha}{\kappa_\beta-\kappa_\alpha}$$

–埃伦贝斯特方程

§2 一级相变的基本特征

一、饱和蒸汽压

液气/固气相变，均有$V_{m,\beta} \gg V_{m,\alpha}$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \approx \frac{\Lambda_m}{TV_{m,\beta}}$$

利用气相状态方程 $V_{m,\beta} = V_{m,\beta}(p,T)$, 可以得到饱和蒸气压方程

$$p = p(T)$$

假设理想气体 $V_{m,\beta} = RT/p$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{p\Lambda_m}{RT^2}$$

温度很小范围变化时， $\Lambda_m \approx \mathrm{const.}$， $p = p_0 e^{-\Lambda_m/RT}$

讨论相变潜热与温度的关系

$$\Lambda_m(T,p(T)) = H_{m,\beta}\big(T,p(T)\big) - H_{m,\alpha}\big(T,p(T)\big)$$

利用

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p = c_{pm}\ ,\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = v_m - T\left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{\mathrm{d}\Lambda_m}{\mathrm{d}T} = c_{pm,\beta} - c_{pm,\alpha} + \frac{\Lambda_m}{T} - T\left[\left(\frac{\partial v_{m,\beta}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_{m,\alpha}}{\partial T}\right)_p\right]\frac{\Lambda_m}{v_{m,\beta} - v_{m,\alpha}}$$

设β –相为理想气体，$v_{m,\beta} \gg v_{m,\alpha}$

$$\frac{\mathrm{d}\Lambda_m}{\mathrm{d}T} = \Delta c_{pm}$$

饱和蒸汽压方程

$$\Lambda_m(T) = \Lambda_m(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta c_{pm}(T)\mathrm{d}T$$

$$\approx \Lambda_m(T_0) + \Delta c_{pm}(T - T_0)$$

得到

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{p\Lambda_m}{RT^2} = \frac{p}{RT^2}[\Lambda_m(T_0) + \Delta c_{pm}(T - T_0)]$$

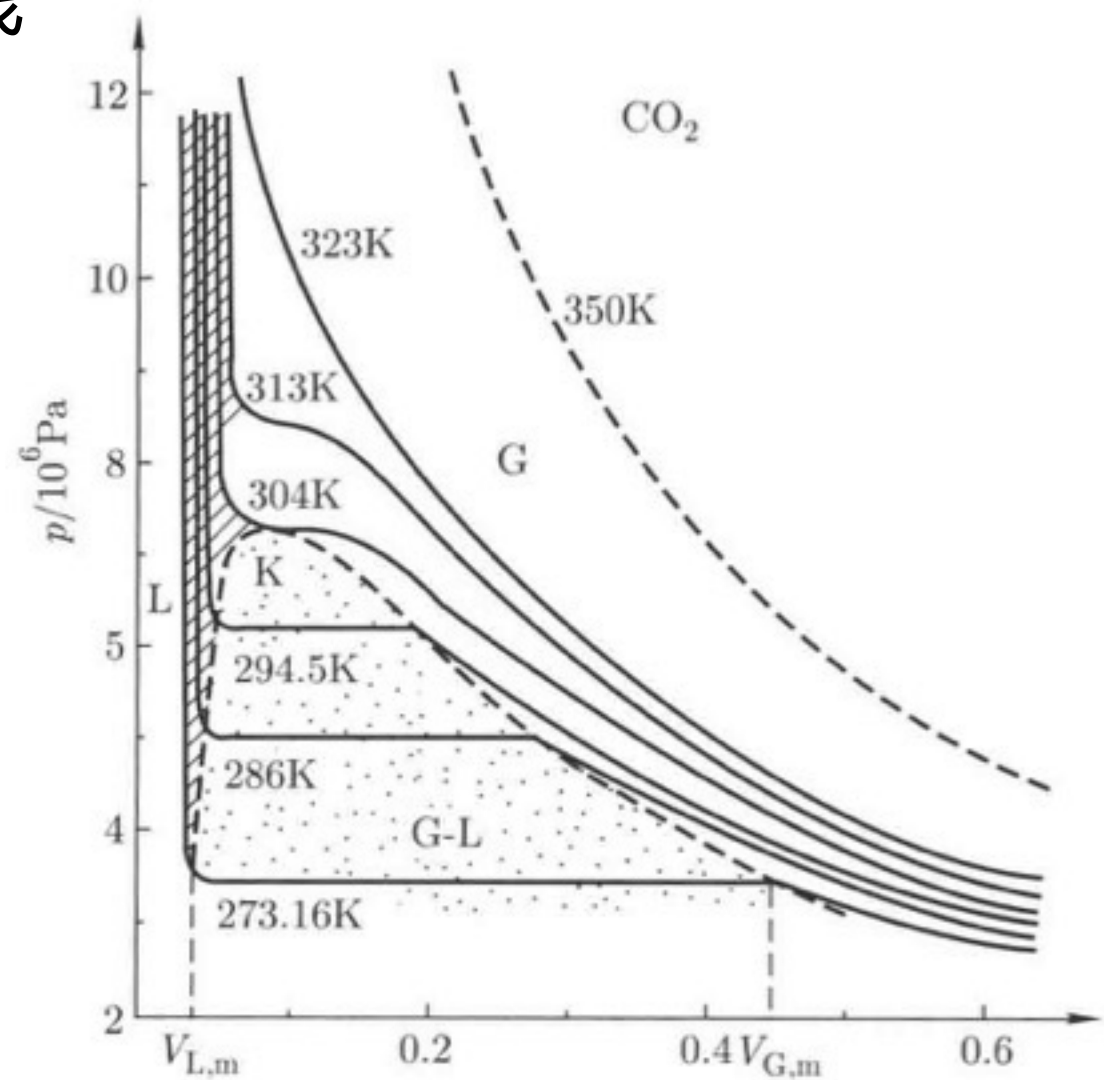
$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}[(\Lambda_m(T_0) - \Delta c_{pm}T_0) + \Delta c_{pm}T]$$

$$\ln\frac{p}{p(T_0)} = B\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + C\ln\frac{T}{T_0}$$

$$B = \frac{\Lambda_m(T_0) - \Delta c_{pm}T_0}{RT_0}$$

$$C = \frac{\Delta c_{pm}}{R}$$

二、相平衡曲线



CO_2 等温线示意图

三、范德瓦尔斯方程的汽液相变

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

$$V_m^3-\left(b+\frac{RT}{p}\right)V_m^2+\frac{a}{p}V_m-\frac{ab}{p}=0$$

给定 p，T 时，V_m 解的四情况：

I. 三个不等的实根（相平衡）

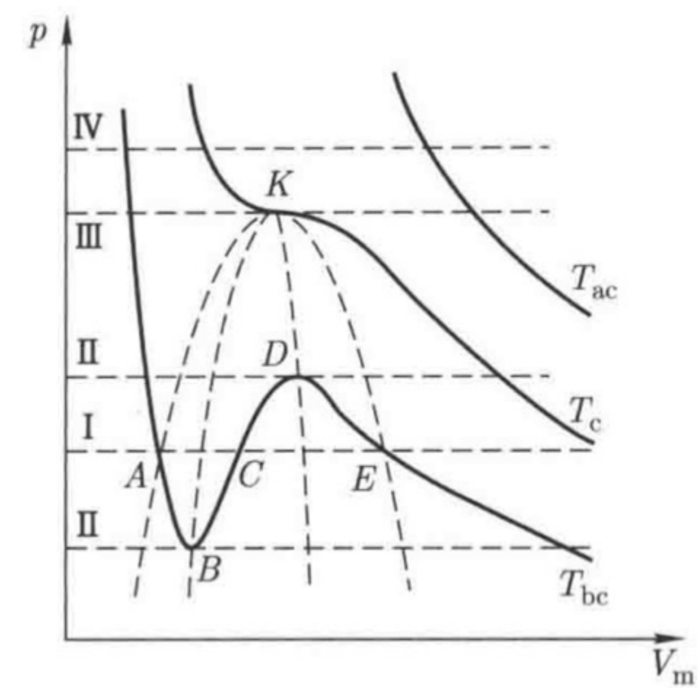
II. 三个实根，但其中两个相等（单相-双相转变点）

III. 三个相等实根（临界点）

IV. 一个实根、两个虚根（单相点）

不存在描述气液共存的等压线，

需要通过热力学定律确定。



*临界点

$$V_{mc} = 3b$$

$$p_c = a/27b^2$$

$$RT_c = 8a/27b^2$$

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

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

引入新变量

$$\theta = T/T_c, \omega = p/p_c, \varphi = V_m/V_{mc}$$

范德瓦尔斯对比物态方程

$$(\omega + 3/\varphi^2)(\varphi - 1/3) = 8/3\ \theta$$

对应态定律

取定等压线

气相摩尔体积 $V_{G,m}=V_E$

液相摩尔体积 $V_{L,m}=V_A$

气相/液相化学势

$$\mu_G=F_{G,m}+p^*V_E$$

$$\mu_L=F_{L,m}+p^*V_A$$

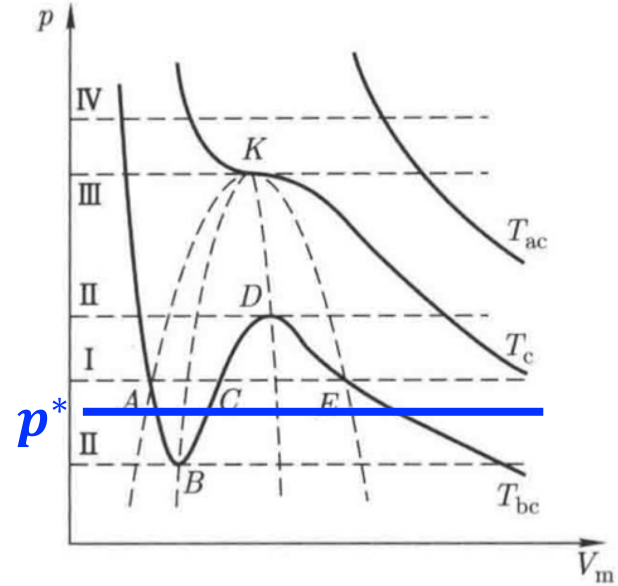
相平衡条件 $\mu_G(p^*,T)=\mu_L(p*,T)$

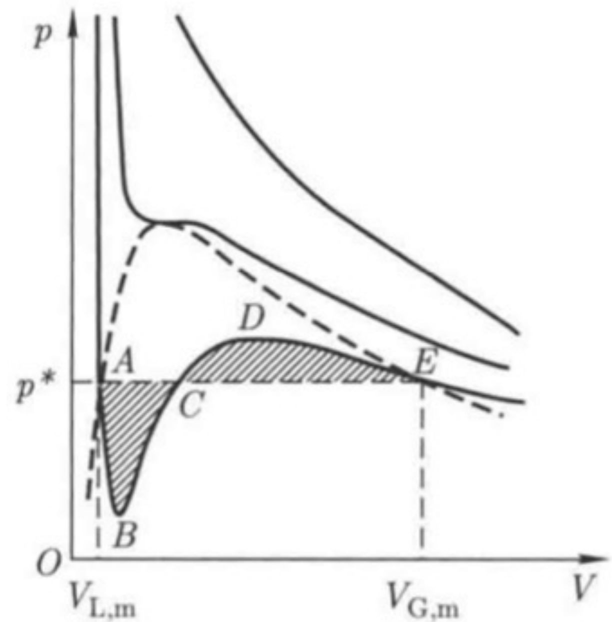
$$F_{L,m}-F_{G,m}=p^*(V_E-V_A)$$

等温过程 $\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V=-p\mathrm{d}V$

$$F_{L,m}-F_{G,m}=\int_{ABCDE}p\mathrm{d}V$$

麦克斯韦等面积法则→ p^*





两相共存时物质量的关系 – 杠杆原理

液相物质量 $\chi_L = \nu_L/\nu$

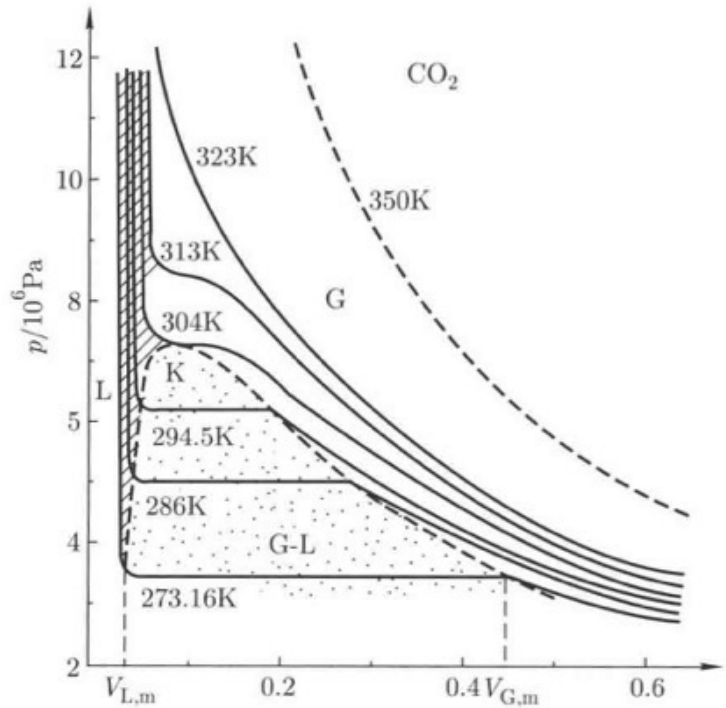
气相物质量 $\chi_G = \nu_G/\nu$

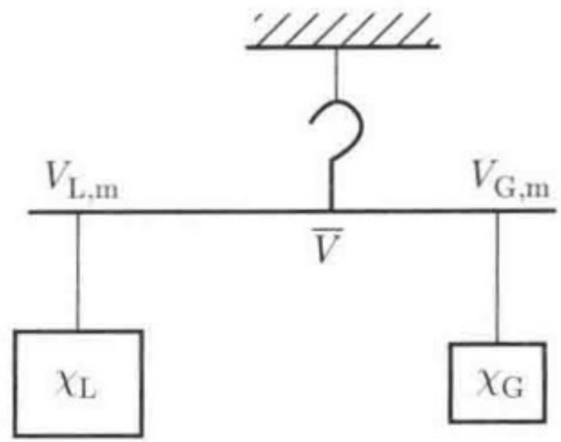
$$\chi_L + \chi_G = 1$$

等压时两相共存的摩尔体积

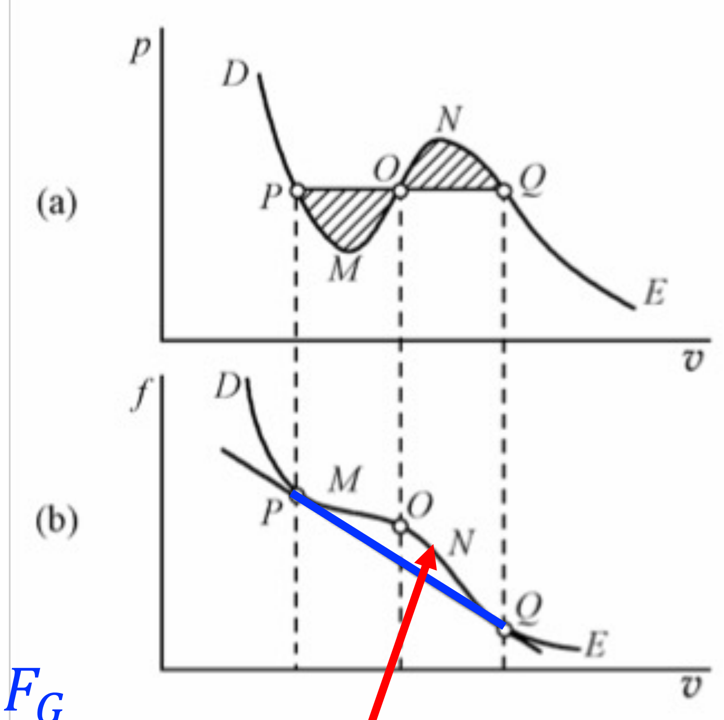
$$\bar{V} = \chi_L V_{L,m} + \chi_G V_{G,m}$$

$$\chi_L\left(V_{L,m} - \bar{V}\right) = \chi_G\left(\bar{V} - V_{G,m}\right)$$





两相共存的稳定性



液相摩尔自由能 F_L

气相摩尔自由能 F_G

两相共存的摩尔自由能：

$$F = \chi_L F_L + \chi_G F_G$$

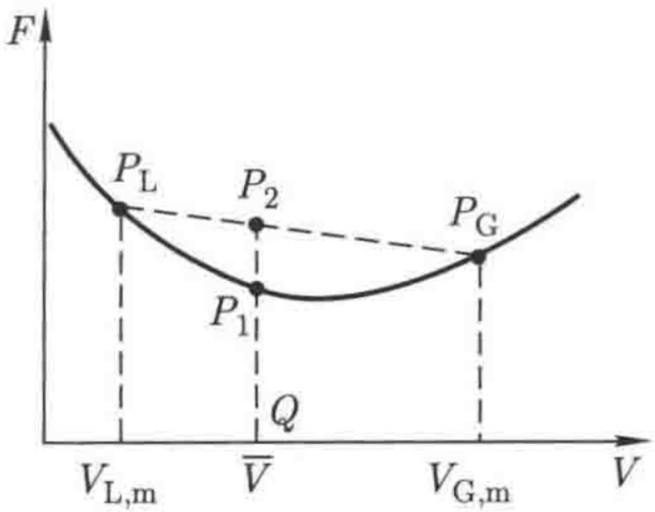
$$= \frac{V_{G,m} - \bar{V}}{V_{G,m} - V_{L,m}} F_L + \frac{\bar{V} - V_{L,m}}{V_{G,m} - V_{L,m}} F_G$$

沿范德瓦尔斯等温线的自由能

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \rightarrow F(T,V) = -\int p\mathrm{d}V$$

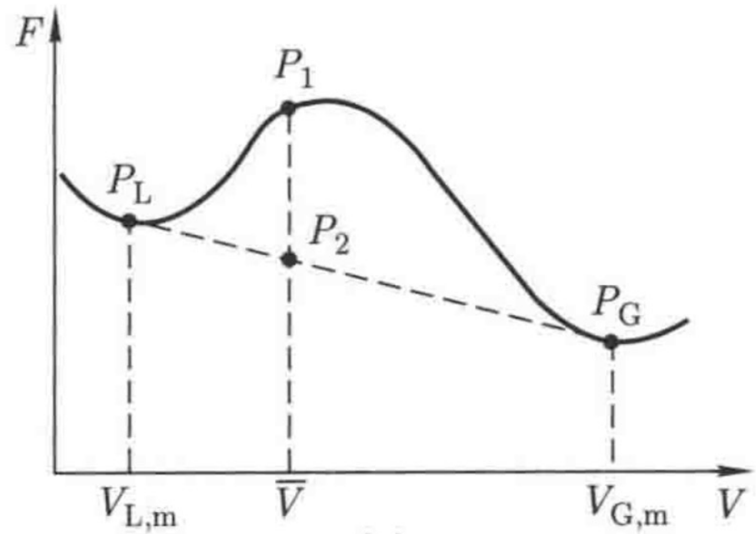
$$F(T,V) = F_0(T) - RT\ln(V-b) - \frac{a}{V}$$

出现两相共存的可能性



(a)

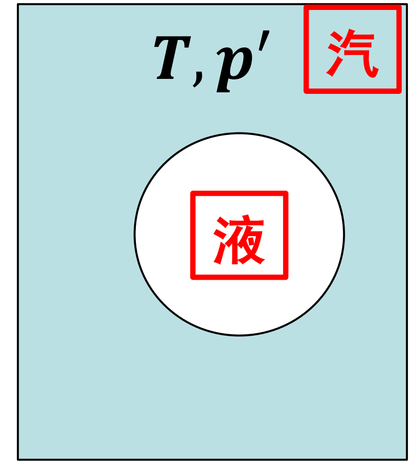
不能



(b)

可能

四、过饱和现象



弯曲液面的饱和蒸汽压

$$\mu_L\left(T,p'+\frac{2\sigma}{r}\right)=\mu_G(T,p')$$

相同温度下，平直界面的相平衡条件：

$$\mu_L(T,p)=\mu_G(T,p)$$

$$\mu_L\left(T,p'+\frac{2\sigma}{r}\right)=\mu_L(T,p)+\int_p^{p'+\frac{2\sigma}{r}}\frac{\partial\mu_L(T,p)}{\partial p}\mathrm{d}p$$

$$=\mu_L(T,p)+\int_p^{p'+\frac{2\sigma}{r}}v_L(T,p)\mathrm{d}p\approx\mu_L(T,p)+v_L\left(p'-p+\frac{2\sigma}{r}\right)$$

$$\mu_G(T,p')=\mu_G(T,p)+RT\ln\frac{p'}{p}$$ (假设理想气体等温过程)

$$v_L\left(p'-p+\frac{2\sigma}{r}\right)=RT\ln\frac{p'}{p}$$

$$v_L\left(p'-p+\frac{2\sigma}{r}\right)=RT\ln\frac{p'}{p}$$

量级估计

$$v_L\left(p'-p+\frac{2\sigma}{r}\right)=p'v_G\ln\frac{p'}{p}$$

$$\ln\frac{p'}{p}=\frac{v_L}{v_G}\left(p'-p+\frac{2\sigma}{r}\right)/p'$$

$\sim10^{-3}$ $\sim$1atm ($r\sim10^{-6}$m)

一般情况 $|p'-p|\ll p$

$$\ln\left(1+\frac{p'-p}{p}\right)\approx\frac{p'-p}{p}=\frac{v_L}{RT}\left(p'-p+\frac{2\sigma}{r}\right)=\frac{p'-p}{pv_G}v_G$$

$$\rightarrow(p'-p)=\frac{v_L}{v_G-v_L}\frac{2\sigma}{r}$$

$$\frac{\rho_G}{\rho_L-\rho_G}$$

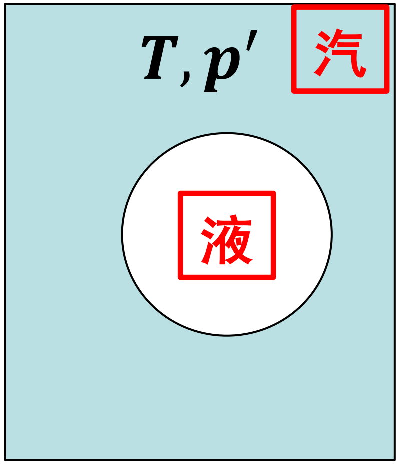
$$r_c\equiv\frac{2\sigma\rho_G}{(\rho_L-\rho_G)(p'-p)}$$ 中肯半径

对半径确定的水滴

$$(p' - p) = \frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}\frac{2\sigma}{r} > 0$$

需要更高的蒸气压才能保证$\mu_L < \mu_G$

$\rightarrow$ 水滴增大

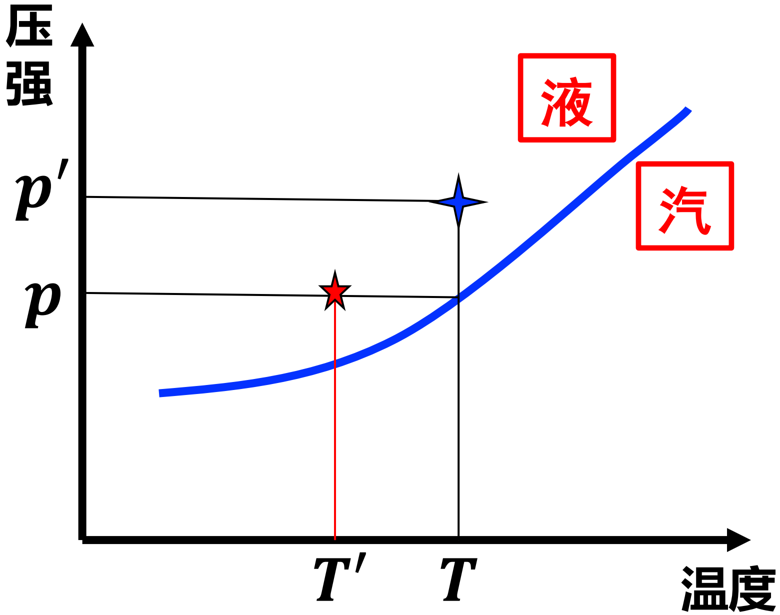


或者保持蒸气压p, 降低温度

过冷蒸汽

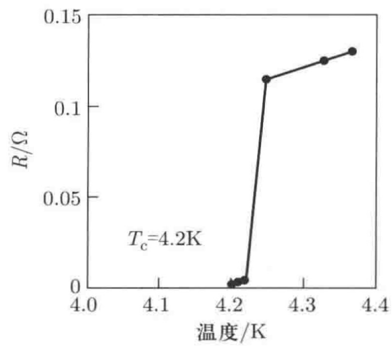
或者对给定蒸气压$p' > p$，“制造”

$$r > r_c \equiv \frac{2\sigma\rho_G}{(\rho_L - \rho_G)(p' - p)}$$



§3 连续相变

一、1911年昂尼斯 (H. K. Onnes)发现超导现象

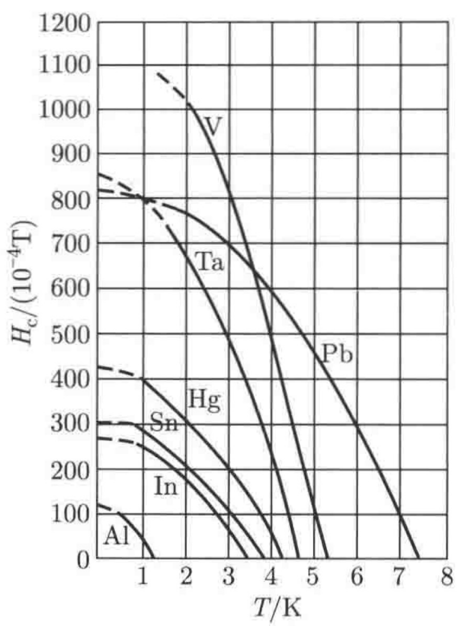


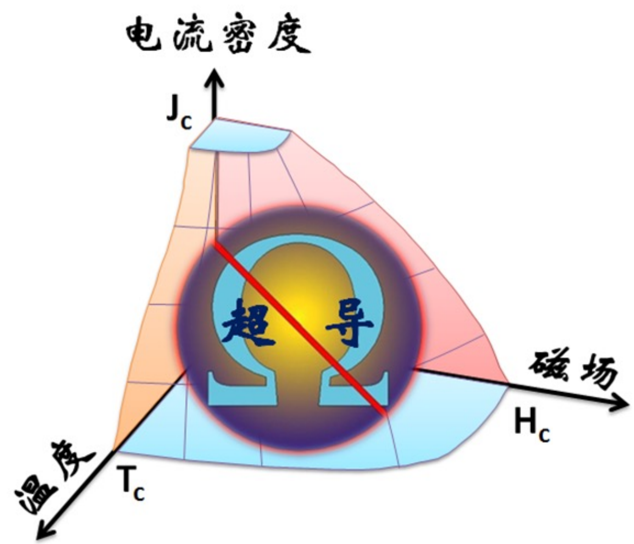
汞电阻率随温度变化行为

临界磁场和临界电流

$$H_c(T) = H_c(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$$

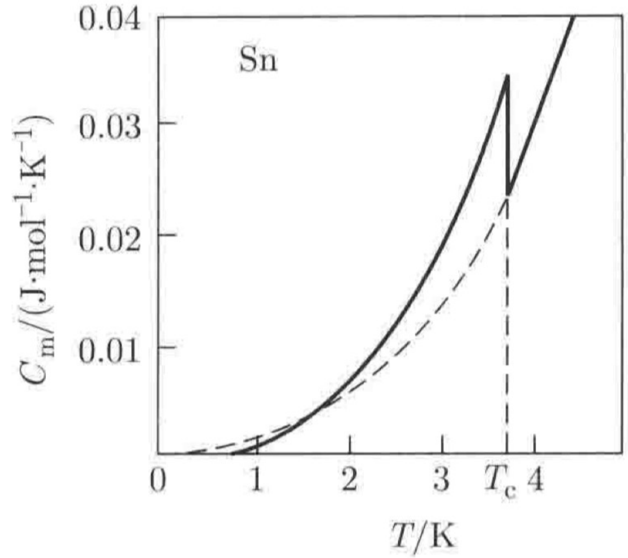
$$i_c(T) = i_c(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$$





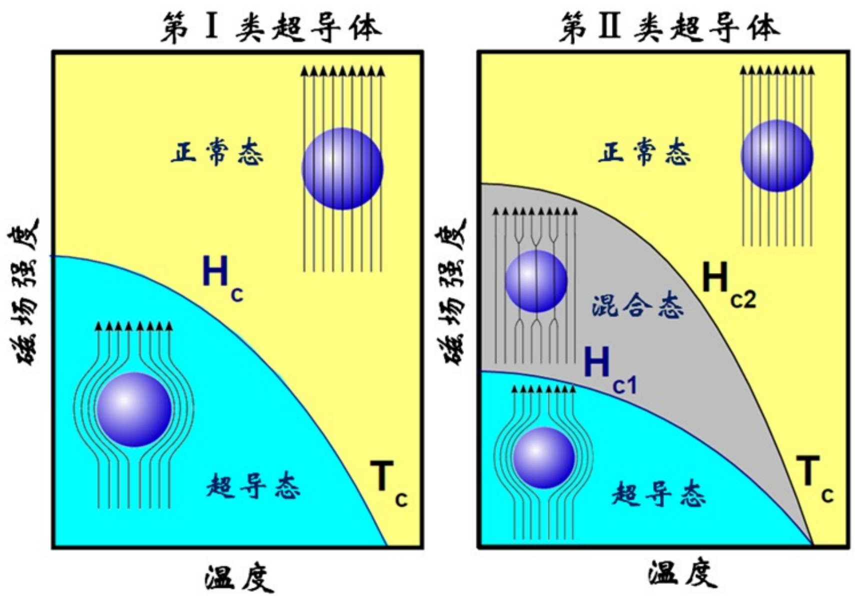
"λ – 相变"

超导体的热容量有跃变



锡的热容量在超导临界点附近的行为

I，II-类超导体

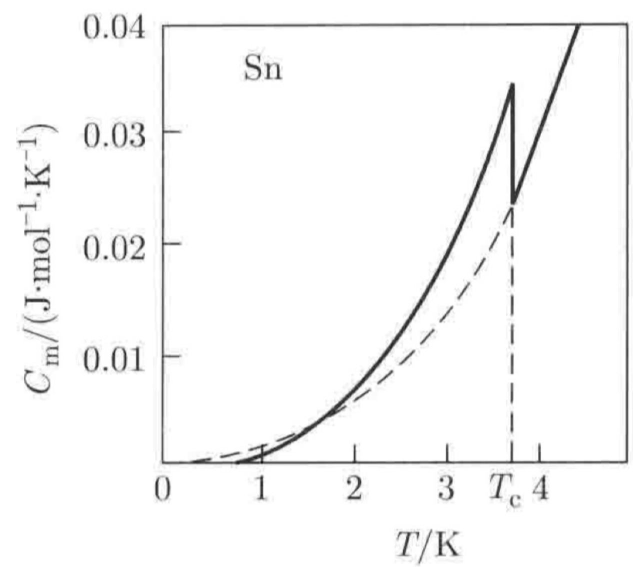


以下只讨论 I-类超导体

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = 0$$

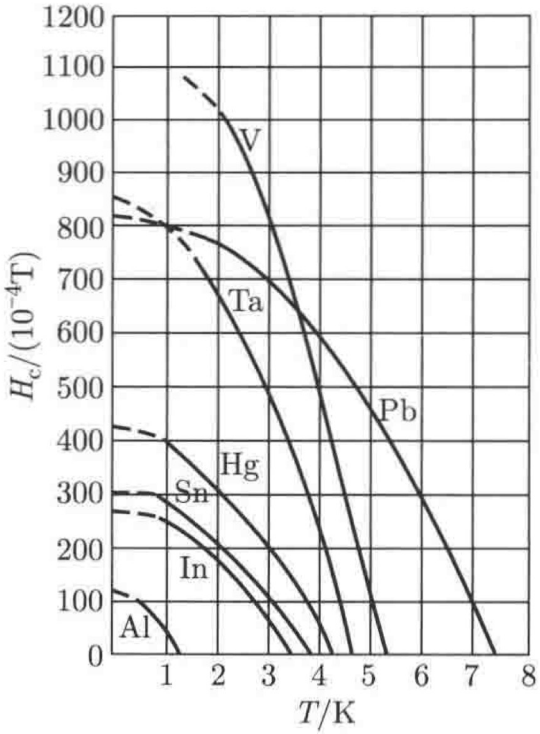
“λ – 相变”

超导体的热容量有跃变



锡的热容量在超导临界点附近的行为

临界磁场和临界电流



$$H_c(T) = H_c(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$$

$$i_c(T) = i_c(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$$

超导的热力学基础

$$đW = V\vec{H}\cdot \mathrm{d}\vec{B}, \quad \vec{B} = \mu_0(\vec{H}+\vec{M})$$

$$đW = V\mathrm{d}\left(\frac{1}{2}\mu_0 H^2\right) + V\mu_0\vec{H}\cdot \mathrm{d}\vec{M}$$

磁场能改变 ≈ 0

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + V\mu_0\vec{H}\cdot \mathrm{d}\vec{M}$$

$$G = U - TS + pV - V\mu_0\vec{H}\cdot\vec{M}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p - V\mu_0 M\mathrm{d}H = -S\mathrm{d}T - V\mu_0 M\mathrm{d}H$$

≈ 0 恒压

$$\rightarrow G(T,p,H) - G(T,p,0) = -V\mu_0\int_0^H M\mathrm{d}H$$

$$\boldsymbol{G(T,p,H)-G(T,p,0)=-V\mu_0\int_0^H M\mathrm{d}H}$$

对于超导态：$\vec{B}=\mu_0\left(\vec{H}+\vec{M}\right)\rightarrow\vec{M}=-\vec{H}$

$$G_s(T,p,H)-G_s(T,p,0)=V\frac{1}{2}\mu_0H^2$$

$$g_s(T,p,H)-g_s(T,p,0)=V_m\frac{1}{2}\mu_0H^2$$ (化学势，V_m是摩尔体积)

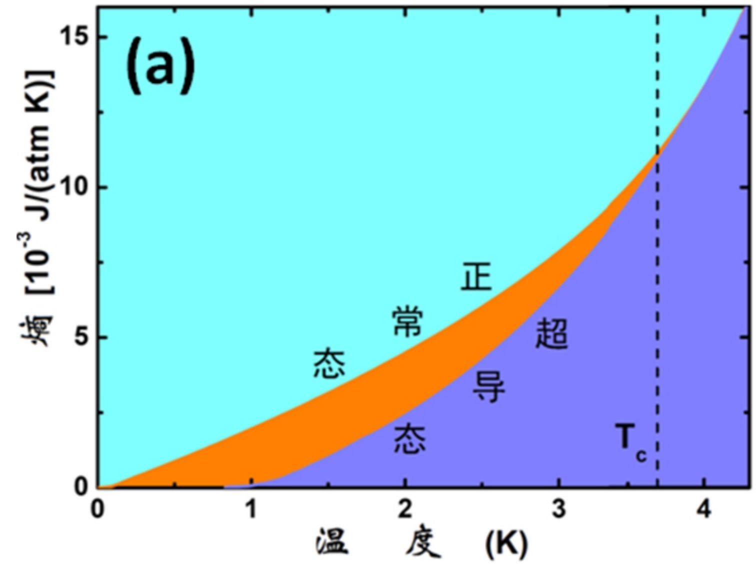
对于正常态：$\vec{M}\approx 0$

$$g_n(T,p,H)-g_n(T,p,0)=0$$

在临界磁场时 $g_n(T,p,H_c)=g_s(T,p,H_c)$

$$H_c=\left\{[g_n(T,p,0)-g_s(T,p,0)]/\left(V_m\frac{\mu_0}{2}\right)\right\}^{\frac{1}{2}}$$

超导—正常态的熵变



$$s_m = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,H}$$

$$s_n(T,p,0) - s_s(T,p,0)$$

$$= -V_m \mu_0 H_c \frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T} \quad {\color{red} > 0}$$

$$H_c(T) = H_c(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \rightarrow \frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T} < 0$$

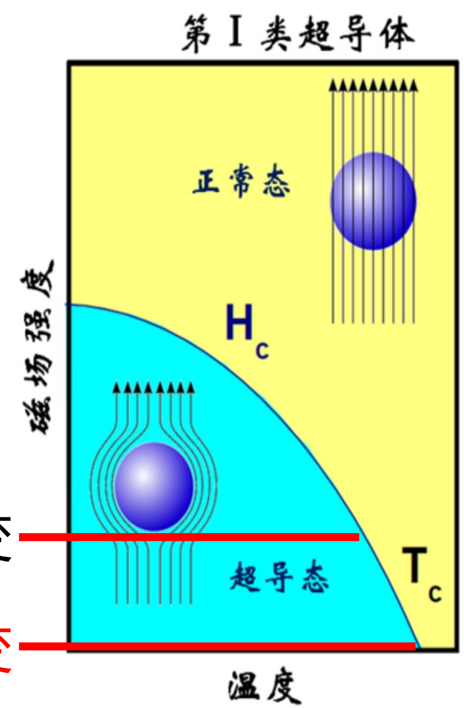
相变潜热

$$\Delta Q = T[s_n(T,p,H_c(T)) - s_s(T,p,H_c(T))]$$

$$= -V_m \mu_0 T H_c \frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}$$

$H > 0 \rightarrow \Delta Q > 0$: 一级相变

$H = 0 \rightarrow \Delta Q = 0$: 二级相变

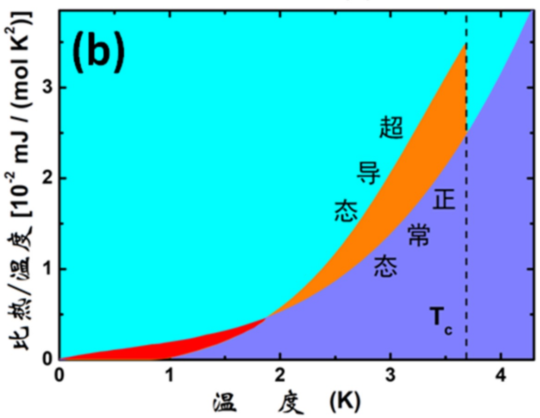


热容跃变

$$c_m = T\left(\frac{\partial s_m}{\partial T}\right)_{p,H}$$

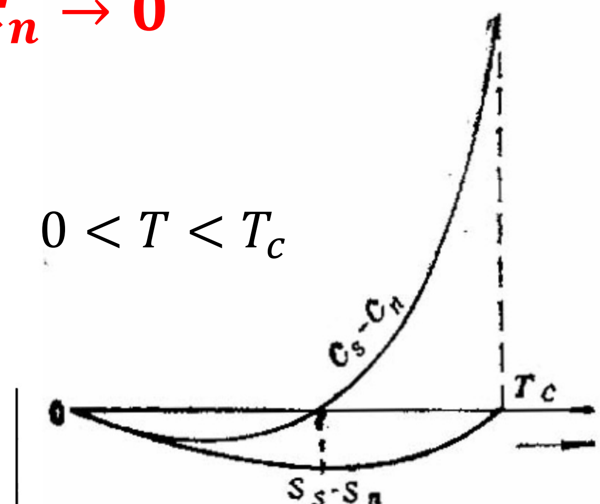
$$c_s - c_n = V_m\,\mu_0 T\left[H_c\frac{\mathrm{d}^2 H_c}{\mathrm{d}T^2} + \left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2\right]$$

$$T = T_c \rightarrow \boxed{\left. c_s - c_n \right|_{T=T_c} = V_m\,\mu_0 T_c\left[\left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2\right]_{T=T_c}}$$



$T \rightarrow 0$: $\quad c_s - c_n \rightarrow 0$

$0 < T < T_c$



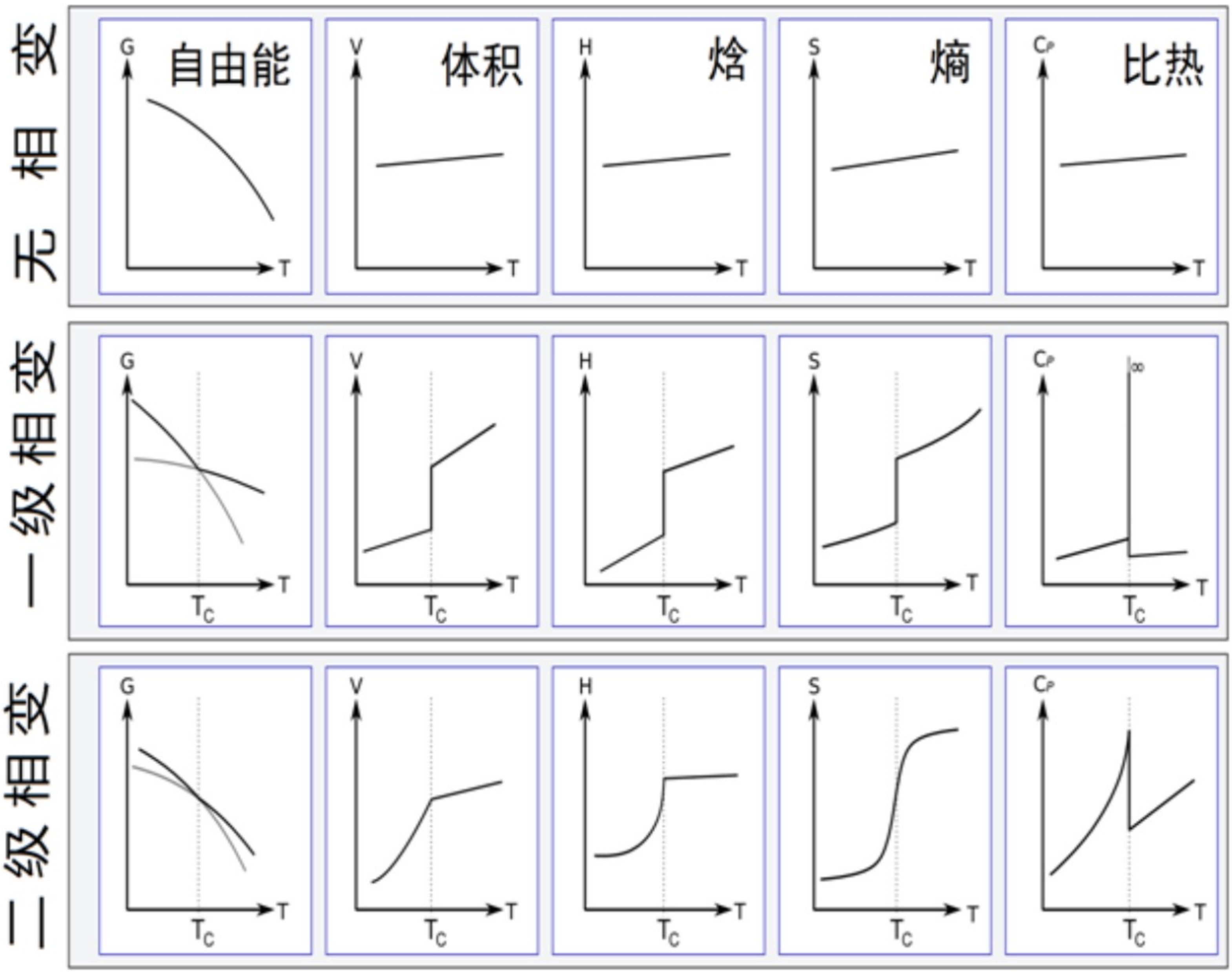
BCS理论

John Bardeen 1908-1991

Leon Cooper 1930-

John Schrieffer 1931-

华君武先生漫画、李政道先生授意：“双结生翅生超导、单行苦奔遇阻力”


无相变
一级相变
二级相变
自由能
体积
焓
熵
比热
G
V
H
S
Cp
T
Tc
∞

连续相变的一般情形

二级及二级以上的相变统称为连续相变。

可以用一个序参量来能够定量刻画连续相变在临界点的行为。
例：

（1）液—气通过临界点的转变。序参量：$\rho_l - \rho_g$

（2）铁磁顺磁的转变。序参量：磁化强度。

（3）合金的有序无序转变。序参量：有序度。

（4）液氦的正常与超流的转变。序参量：氦原子的量子概率幅度。

（5）零磁场下正常状态和金属超导状态之间的转变。序参量：电子对的量子概率幅度。

埃伦费斯特方程

克拉珀龙方程 $\dfrac{dp}{dT}=\dfrac{S_m^\beta-S_m^\alpha}{V_m^\beta-V_m^\alpha}=\dfrac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$ 只应用于一级相变。

$$V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T,\quad S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

在临界点, $\Delta S_m=0,\ \Delta V_m=0$，上式变为**0/0**不定式。应用洛必达法则，将分子、分母对T 求微商得：

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\left(\dfrac{\partial S_m^\beta}{\partial T}\right)_p-\left(\dfrac{\partial S_m^\alpha}{\partial T}\right)_p}{\left(\dfrac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p-\left(\dfrac{\partial V_m^\alpha}{\partial T}\right)_p}=\frac{(c_p^\beta-c_p^\alpha)/T}{V_m(\alpha^\beta-\alpha^\alpha)}=\frac{\Delta c_p}{TV_m\Delta\alpha}$$

其中 $\alpha=\dfrac{1}{V_m}\left(\dfrac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$ 为等压膨胀系数， $V_m^\alpha=V_m^\beta=V_m$

将上式得分子、分母对p 求微商，得：

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\left(\frac{\partial S_m^\beta}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial S_m^\alpha}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial p}\right)_T}=\frac{-\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p+\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T}\right)_p}{\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial p}\right)_T-\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial p}\right)_T}=\frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa_T},$$

$$(\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p)$$

显然，要保持自洽性，必然有：

$$\frac{\Delta c_p}{TV_m\Delta\alpha}=\frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa_T},\qquad \Delta c_p=TV_m\frac{(\Delta\alpha)^2}{\Delta\kappa_T}$$

临界现象与临界指数

临界现象：临界现象指物质在连续相变临界点领域的行为。

临界指数：在连续相变临界点的领域，与化学势二阶导数相应的量，如热容、等温压缩系数表现出某种非解析特性。人们往往用幂函数表现这种特性，其幂次（负幂次）称为临界指数。

以临界点附近的液—气转变的临界现象说明临界指数。序参量

$$\rho_l - \rho_g$$

（**1**）序参量随温度的变化：临界指数 β

令 $t = \dfrac{T - T_c}{T}$，

$$\rho_l - \rho_g \propto (-t)^{\beta}, \quad t \to -0$$

临界指数 β 的实验值在**0.32~0.35**之间。

（2）等温压缩系数随温度的变化 γ

$$\kappa_T = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right) = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)$$

$$\kappa_T \propto (t)^{-\gamma}, \quad t \to +0; \qquad \kappa_T \propto (-t)^{-\gamma'}, \quad t \to -0$$

临界指数 γ 的实验值在**1.2~1.3**之间；γ' 的实验值在**1.1~1.2**之间。

等温压缩系数的发散意味着在临界点的领域，偶然的压力涨落将导致显著的密度涨落。

（3）定容比热随温度的变化 c_V

$$c_V \propto (t)^{-\alpha}, \quad t \to +0; \qquad c_V \propto (-t)^{-\alpha'}, \quad t \to -0$$

临界指数 α, α' 的实验值在**0.1~0.2**之间。

定容比热的发散意味着在临界点的领域系统达到热平衡十分困难。

（4）临界压力与临界密度的关系δ

$$p - p_c \propto \pm |\rho - \rho_c|^{\delta}$$

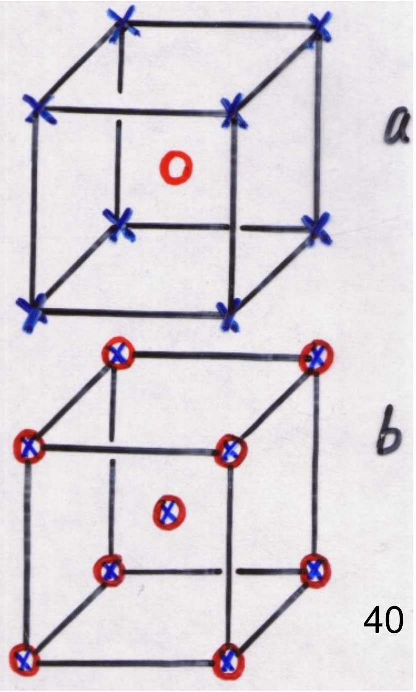
临界指数 δ 的实验值在4.6~5.0之间。

朗道二级相变理论简介 (Landau, 1937)

朗道理论的两个重要概念：序参量和对称性破缺。理论解释的相变为有序—无序相变。

以黄铜合金为例，常温下，Cu原子和Zn原子倾向于相间排列（a）；温度升高，Cu原子和Zn原子开始偏离原位置；临界温度（742K）以上，Cu原子和Zn原子随机排列（b）。比热测量显示，在临界温度下，其比热有λ型尖峰。

这种有不同类粒子从规则排列到不规则排列而引起的相变称为有序 — 无序相变。



序参量

为描述合金中原子排列的有序程度，定义序参量

$$\eta = \frac{R-W}{R+W}$$

其中R、W分别是两种原子占对或占错其原来该占据的格点的概率。

η = 1 表示全占对 （R=1，W=0）；η = -1 表示全占错 （R=0, W=1）；η = 0 表示对错参半、完全无序。

η随温度变化的规律 $\begin{cases} T > T_c, \eta = 0; \\ T < T_c, \quad \eta \text{林} \quad \text{林} \quad \langle \quad T\text{毖筷}\langle |\eta| \to 0 \end{cases}$

序参量与对称性的关系

对称性 —— 在一定变换（操作）下的不变性。

无序 ⟶ 对称性高　　无序 到 有序 ⟶ 对称性破缺

有序 ⟶ 对称性低　　有序 到 无序 ⟶ 对称性恢复

$\eta = \pm 1$ 变换受限制，有序，$\eta = 0$ 变换任意性较大，无序。

朗道的二级相变理论

任意一个二级相变都有一个反映系统对称的序参量 η 和控制参量（如 T)，当控制参量达到某临界值 T_c时发生相变。 将热力学函数 G 在T_c附近按 η 展开，$G = G_0 + A_1\eta + A_2\eta^2 + A_3\eta^3 + A_4\eta^4 + \cdots$

因为系统关于序参量镜像对称

$$G(\eta > 0) = G(\eta < 0) \Longrightarrow A_1 = A_3 = \cdots = 0,$$

$$\boxed{G = G_0 + A_2\eta^2 + A_4\eta^4 + \cdots}$$ A_2, A_4 是 p, T 的函数

对应高对称相 η = 0， **G = G_0,**

如果该态稳定，G 应取极小值，即 $\left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=0} > 0,$ 从而 **A_2 > 0**

若该态不稳定，G 应取极大值，即 $\left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=0} < 0,$ 从而 **A_2 < 0**

那么，**A_2在T = T_c** 时应该变号， $\boxed{A_2(T,p) = a(p)(T - T_c).}$

在临界点 $T=T_c$ 处系统存在稳定态，因而至少在临界点附近应该有：

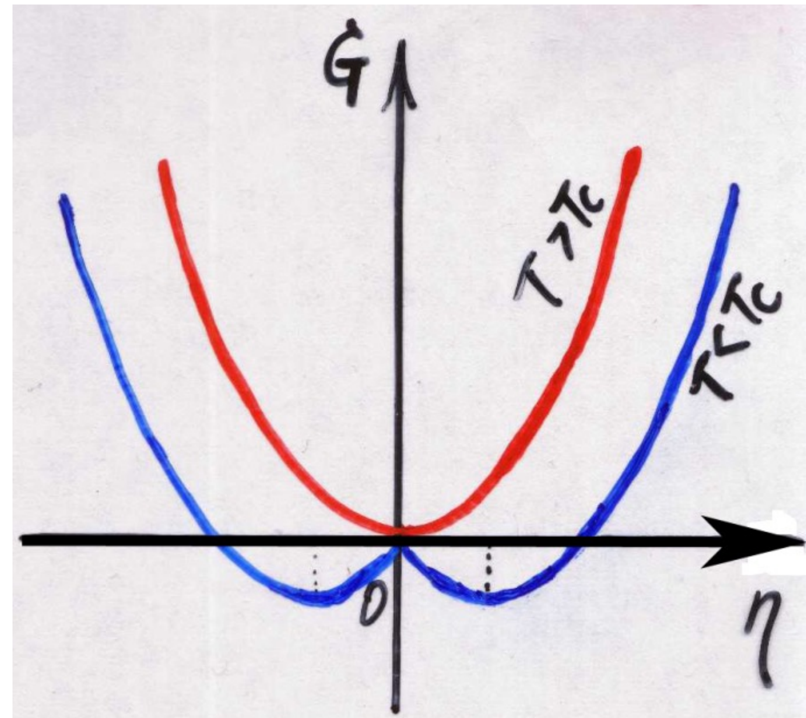
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2}\right)_{p,\eta\neq 0} > 0 \rightarrow A_4 > 0$$

作为零级近似：$A_4(T,p)=A_4(T_c,p)>0$

$$G=G_0+a(p)(T-T_c)\eta^2+A_4(p)\eta^4$$

低对称相的稳定平衡态位于 **G** 极小，

$$\frac{\partial G}{\partial \eta}=2(a(p)(T-T_c)\eta+4A_4(p)\eta^3=0$$



由此得，在相变点 **T$_c$** 附近:

$$\eta=0, \qquad T>T_c;$$

$$\eta=\pm\sqrt{\frac{a(p)}{2A_4(p)}}(T_c-T)^{1/2}, \qquad T\le T_c$$

临界指数：$\boxed{\beta=1/2}$

郎道二级相变理论的一个重要预言是热容量在临界点发生跃变。

郎道二级相变理论：$G = G_0 + a(p)(T - T_c)\eta^2 + A_4(p)\eta^4$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = S_0 - a\eta^2 = \begin{cases} S_0 & \eta = 0, \quad \text{□滋□□么} \\ S_0 - \dfrac{a^2}{2A_4}(T_c - T) & \eta = \pm\sqrt{\dfrac{a}{2A_4}}(T_c - T)^{1/2} \end{cases}$$

低对称相

由 $\text{đ}Q = TdS = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp\right]$ 得：

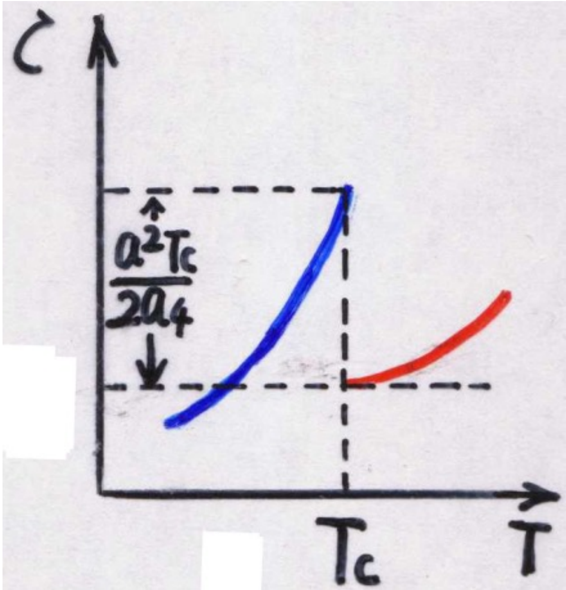
$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \begin{cases} C_{p0} & \text{□滋□□} \\ C_{p0} + \dfrac{a^2}{2A_4}T & \text{贷滋□□} \end{cases}$$

在临界点处定压热容发生跃变，$C_{p贷} - C_{p□} = \dfrac{a^2}{2A_4}T_c$

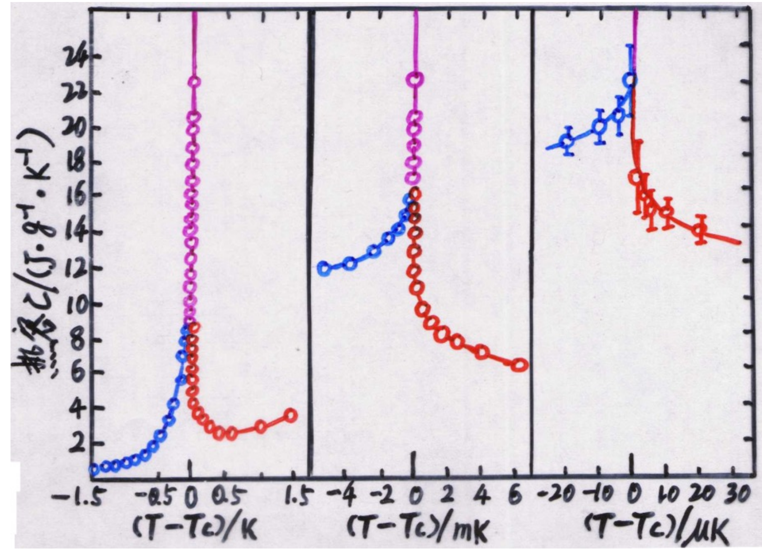
临界指数：

$\alpha = 0$

理论结果与实验结果的比较如下图示



理论结果



^{4}He 的实验结果

理论与试验比较

理论： $\beta = 1/2, \quad \delta = 3, \quad \gamma = 1, \quad \alpha = 0$

试验： $\beta \approx 0.34, \quad \delta \approx 4.8, \quad \gamma \approx 1.2, \quad \alpha \approx 0.1$

误差来源：朗道理论是平均场理论。在临界点涨落很大。金兹堡(Ginzburg)判据给出更精确的理论。