

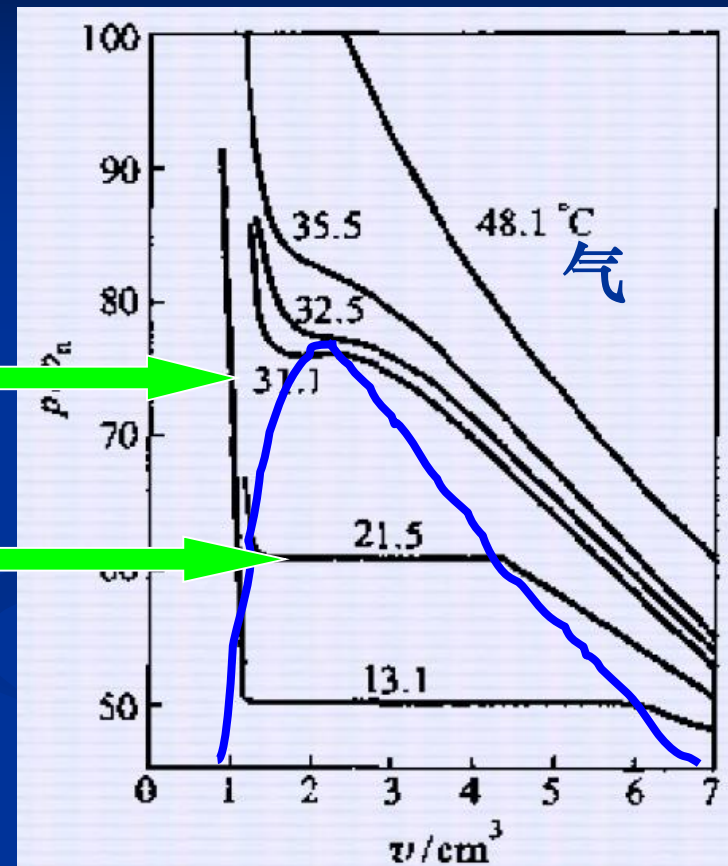
§ 3.5 临界点和气液两相的转变: p - V 图

在临界温度 31.1°C 以上等温线的形状与玻马定律给出的双曲线近似，是气相的等温线。在临界温度以下等温线包括三段，左边几乎与 p 轴平行（其等温压缩系数很小），代表液相；右边代表气相；中间与 v 轴平行，温度压强一定，代表液气共存。

对于单位质量的物质，这段平行于 v 轴的线段左端的横坐标就是液相的比体积 v_l ，右端的横坐标是气相的比体积 v_g 。线段中的一点比体积为 v ，液相比例为 x ，气相比例为 $1-x$ ，则

液

两相共存



二氧化碳等温实验曲线
(安住斯, 1869)

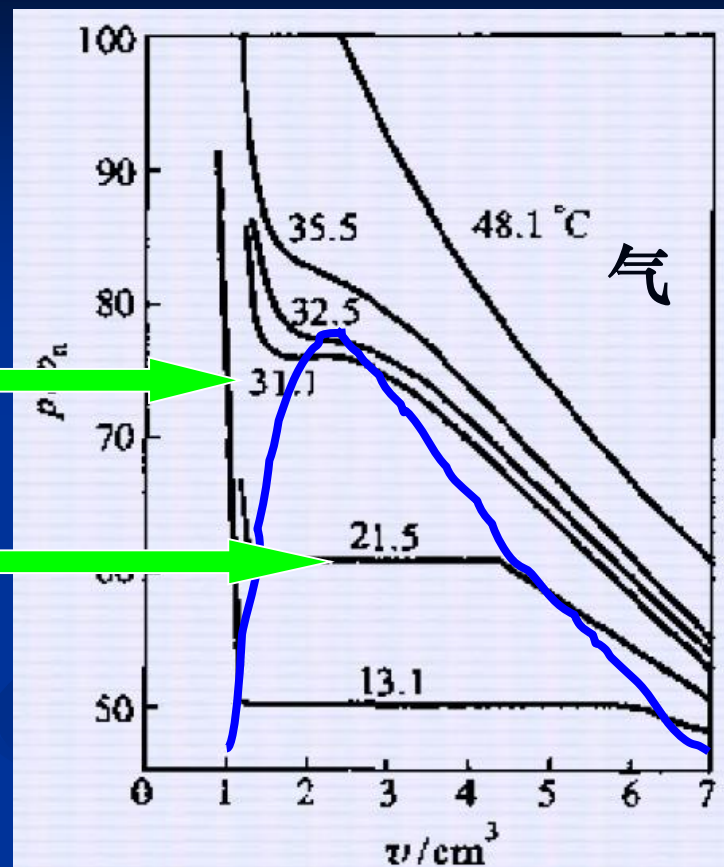
$$v = xv_l + (1-x)v_g$$

等温线的水平段随温度升高而缩短，说明液、气两相的比容随温度升高而接近，当温度达到临界温度 T_c 时水平段左右端重合，两相的比体积相等，物质处于液气不分状态，相应的压强是临界压强。

临界等温线在临界点的切线水平：

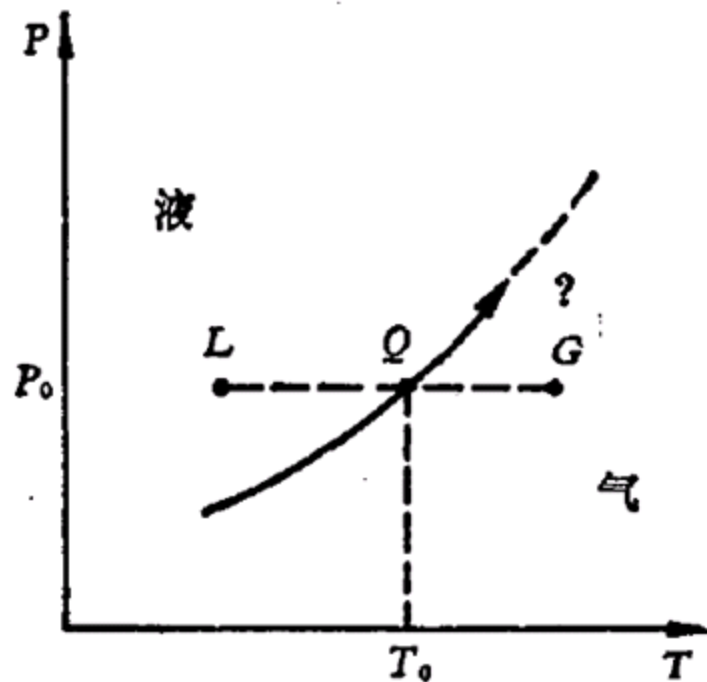
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0$$

液
两相
共存

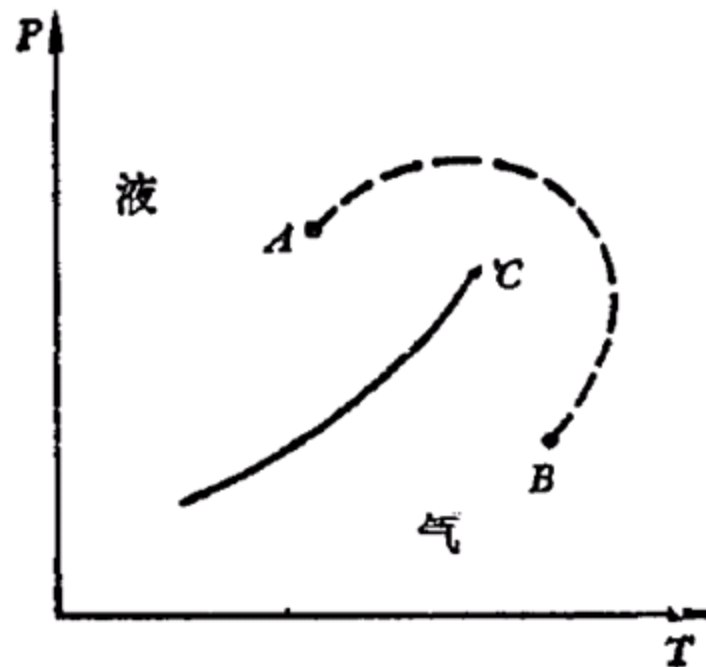


二氧化碳等温实验曲线
(安住斯, 1869)

于渌 郝柏林: 相变和临界现象



(a)

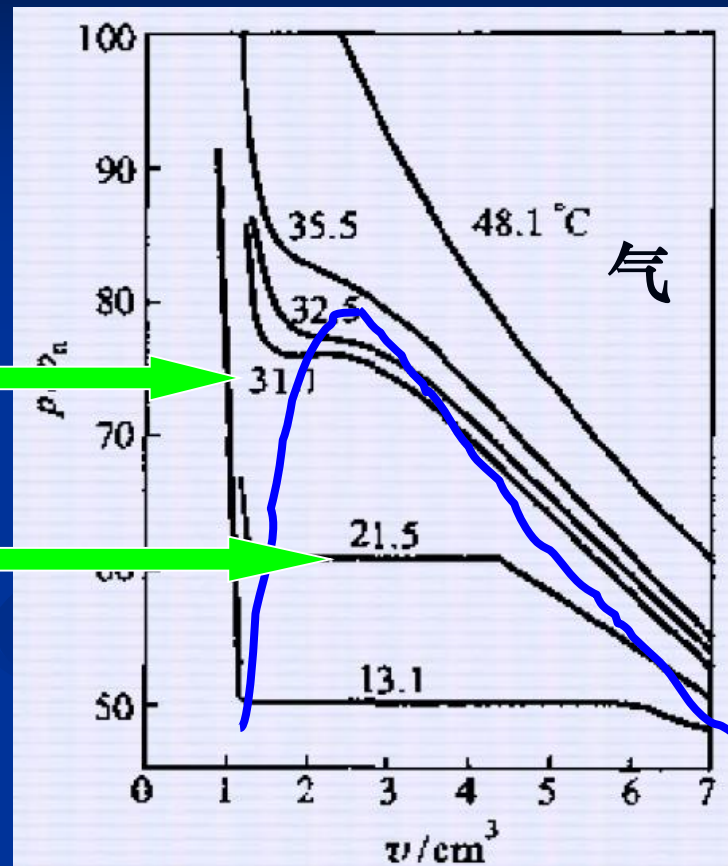
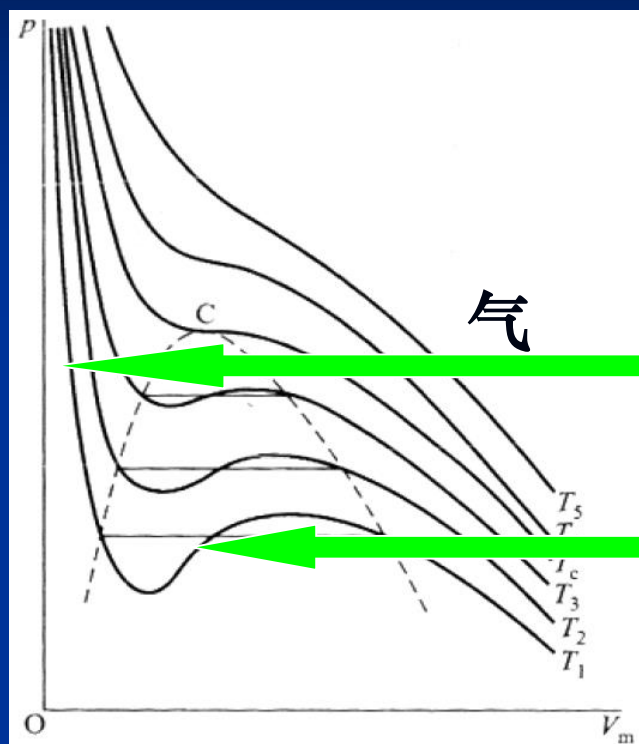


(b)

绕过临界点可以使气相连续地转变为液相而不必经过气液两相共存的阶段

理论上范德瓦耳斯方程可以讨论液气相变和临界点问题 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$

温度低于临界温度时，一个压强对应三个体积，并且中间一段不满足平衡条件



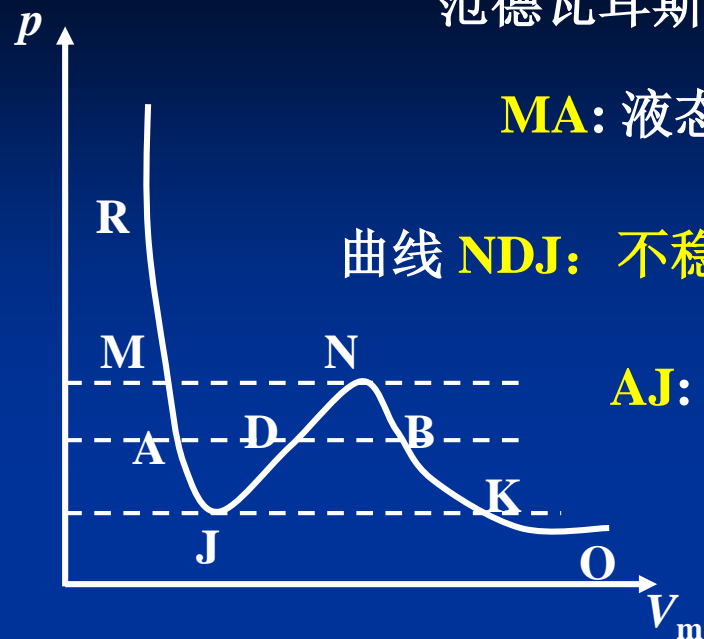
范德瓦耳斯方程的等温曲线

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad C \text{ 临界点}$$

二氧化碳等温实验曲线
(安住斯, 1869)

范德瓦耳斯方程

MAJDNBK曲线



MA: 液态; **BK**: 气态; **虚线ADB**: 两相共存;

曲线 **NDJ**: 不稳定状态, 不满足稳定条件: $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T < 0$

AJ: 过热液体; **NB**: 过饱和蒸气——亚稳态

吉布斯函数最小的判据: $\Delta G > 0$

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

等温条件: $d\mu = V_m dp$

$$\mu - \mu_0 = \int_{p_0}^p V_m dp$$

等温线与 p 轴之间由 p_0 到 p 的面积

$$\mu_D - \mu_B = \int_{p_B}^{p_D} V_m dp > 0$$

OKBAMR代表稳定态, 化学势最小。 $\mu_A > \mu_J$

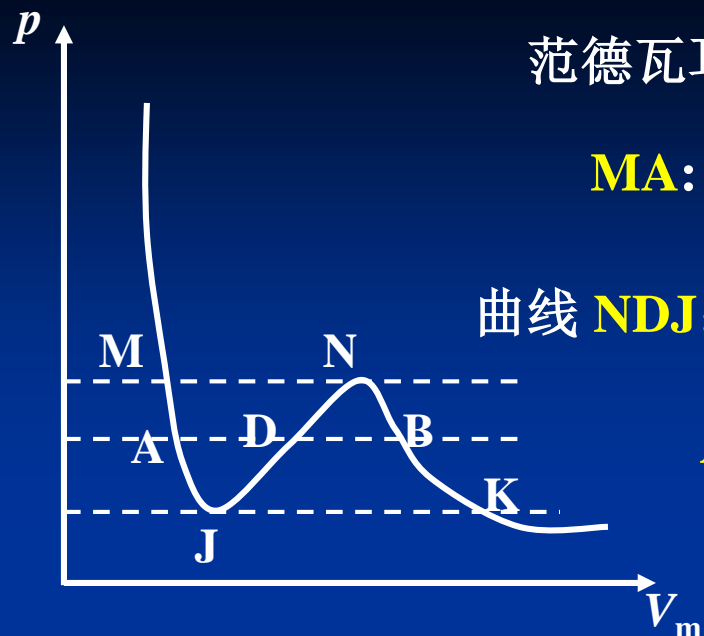
范德瓦耳斯方程

MAJDNBK曲线

MA: 液态; **BK**: 气态; **虚线ADB**: 两相共存;

曲线 **NDJ**: 不稳定状态, 不满足稳定条件: $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T < 0$

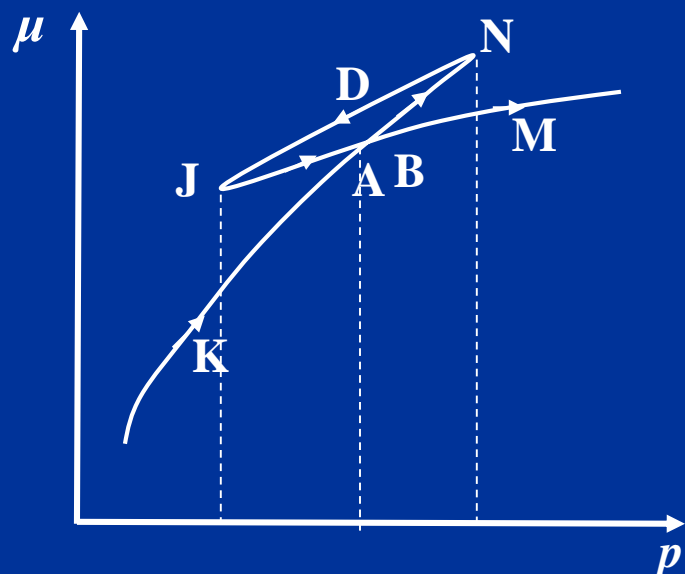
AJ: 过热液体; **NB**: 过饱和蒸气——亚稳态



吉布斯函数最小的判据: $\Delta G > 0$

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

B点物质全部是气态, A点全是液态



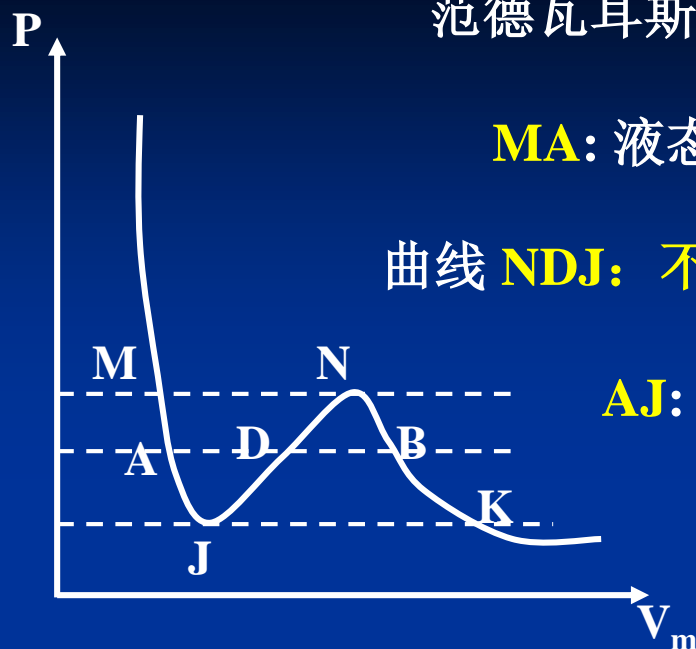
$$\mu_A = \mu_B \quad \mu_A - \mu_B = \int_{BNDJA} V_m dp = 0$$

麦克斯韦等面积法则
由此确定AB点位置

范氏气体等温线BNDJA换成直线BA就与实测曲线符合, 代表液气共存。

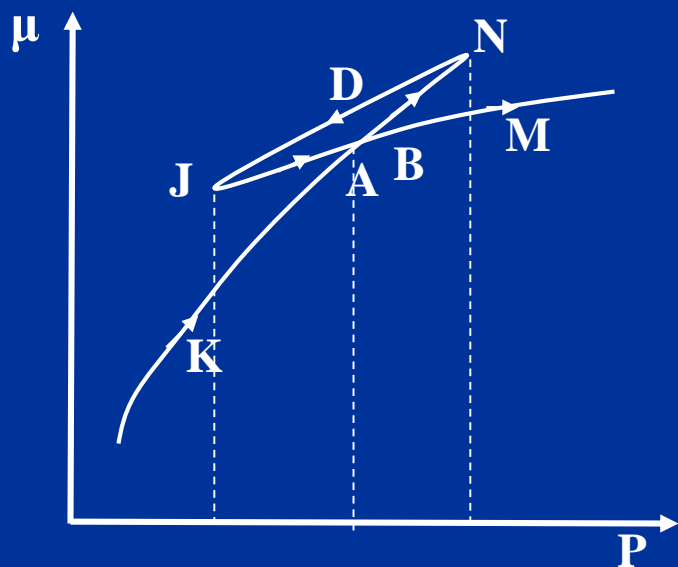
范德瓦耳斯方程

MAJDNBK曲线

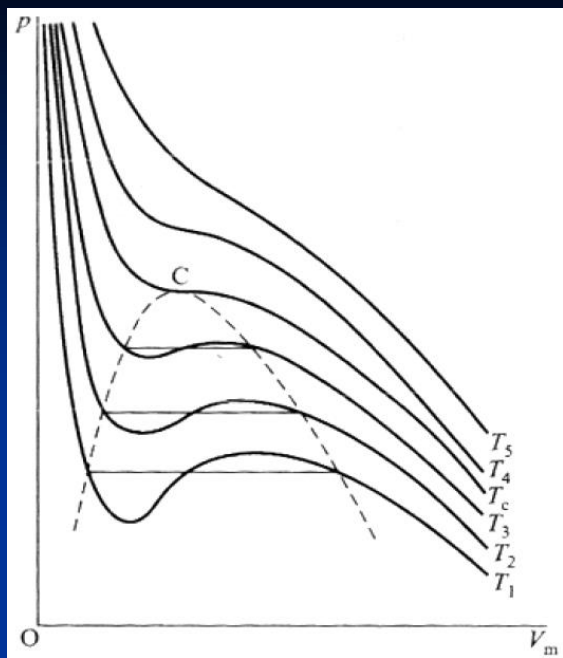


吉布斯函数最小的判据:

$$\Delta G > 0$$



线段JDN不满足稳定性要求, 物质不能作为均匀系存在, 必然发生相变。线段BN和JA满足要求, 但化学势高于平衡化学势, 可以作为亚稳态存在, 对应过饱和蒸气和过热液体。



临界点:

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

$T \rightarrow T_c$ 即拐点: $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$

范氏方程: $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$

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

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

联立上面三个方程得到 $V_{mc} = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$

临界系数

$$\frac{RT_c}{p_c V_{mc}} = \frac{8}{3} = 2.667$$

与实验值的比较

He: 3.28, H₂: 3.27,
Ne: 3.43, Ar: 3.42,
H₂O: 4.37

引进新变量

$$t^* = \frac{T}{T_c}, p^* = \frac{p}{p_c}, v^* = \frac{V_m}{V_{mc}}$$

$$\left(p^* + \frac{3}{v^{*2}} \right) \left(v^* - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} t^* \quad \text{范氏对比方程}$$

对应态定律：一切物质在相同的对比压强和对比温度下，就有相同的对比体积，即采用对比变量，各种气（液）体的物态方程是完全相同的。临界现象的本质。

根据前面的讨论，液气相变的临界点满足方程

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

一般情况下，液气流体系统临界点的平衡稳定条件为

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

证明：以 V_m 和 $V_m + \delta V_m$ 分别表示液相和气相的摩尔体积，则两相压强相等可以表达为：

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

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

上面两式相减后同除以 δV_m 得

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

当 $T \rightarrow T_C$ 时 $\delta V_m \rightarrow 0$ ，所以在临界点有

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

处在临界点的液气流体系统不满足平衡稳定条件 (3.1.14) 的第二式，代入 3.1.13 式

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

如果系统处在临界温度 T_C ，即 $\delta T = 0$ ，可以得到

$$\delta^2 S_m = 0$$

为了分析液气流体系统临界态的平衡稳定性，将 ΔS_m 展开到高阶项

$$\Delta S_m = \delta S_m + \frac{1}{2!} \delta^2 S_m + \frac{1}{3!} \delta^3 S_m + \frac{1}{4!} \delta^4 S_m + \dots < 0$$

$$\delta^2 S_m = -\frac{C_{V,m}}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T (\delta V_m)^2 \quad \mathbf{3.1.13式}$$

对上式再取一次变分

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

系统处在临界温度 T_C ，即 $\delta T=0$

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

如果 $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T \neq 0$, 系统的平衡稳定性将取决于虚变动中体积的变化, 不合理

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

在这种情形下

$$\delta^2 S_m = 0, \quad \delta^3 S_m = 0$$

我们可以得到:

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

平衡稳定性要求 $\delta^4 S_m < 0$

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

§ 3.7 相变的分类

自然界有好多种相变：通常在气相，液相和固相之间发生相变时，都会吸收或者放出相变潜热，也会出现体积的突变。但自然界还存在既无潜热又无体积突变的相变。例如：氦 I — 氦 II 相变、超导 — 正常相变、铁磁体 — 顺磁体的相变、合金的有序 — 无序相变。

有的有潜热，亚稳态，有的没有。

一、一级相变

一级相变：有潜热，比体积有变化

一级相变潜热： $L = T(s^{(2)} - s^{(1)})$ ，比体积突变： $\Delta v = v^{(2)} - v^{(1)}$

一级相变：相变时两相的化学势连续，而化学势对温度和压强的一阶偏导数存在突变。

相平衡时

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

所以

$$s = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p \quad v = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T$$

因此数学表示一级相变：

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p)$$

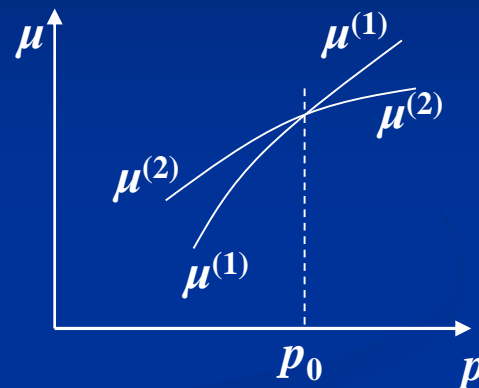
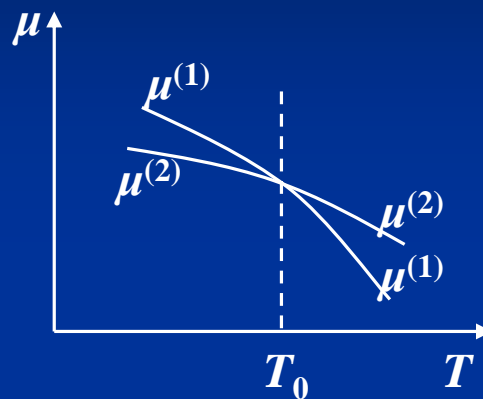
$$\left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T}\right)_p \quad \left(s^{(1)} \neq s^{(2)}\right)$$

$$\left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial p}\right)_T \quad \left(v^{(1)} \neq v^{(2)}\right)$$

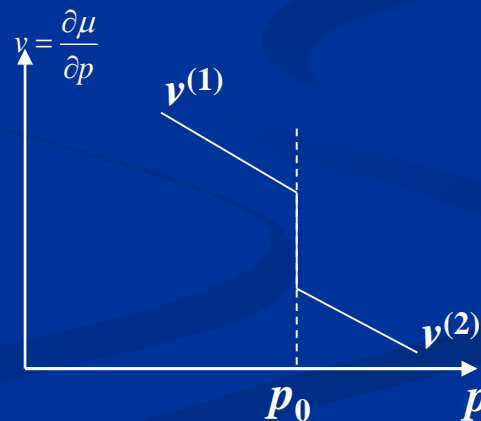
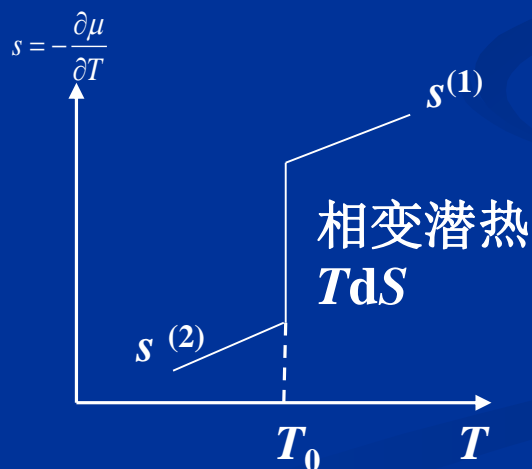
二、一般性质

在相变点两侧，化学势低的相是稳定相；
化学势高的相可以作为亚稳态存在。

一级相变，两相不同的斜率—不同的熵、比容。



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



相变潜热: $L = T(s^{(2)} - s^{(1)})$, 比体积突变: $\Delta v = v^{(2)} - v^{(1)}$

三、分类

化学势连续

相平衡时

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

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p)$$

一级相变:

$$\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}\right)_p \quad (s^{(1)} \neq s^{(2)}) \quad \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p}\right)_T \quad (v^{(1)} \neq v^{(2)})$$

二级相变:

$$\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}\right)_p \quad (s^{(1)} = s^{(2)}) \quad \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p}\right)_T \quad (v^{(1)} = v^{(2)})$$

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

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

$$\frac{\partial^2 \mu^{(1)}}{\partial p^2} \neq \frac{\partial^2 \mu^{(2)}}{\partial p^2}$$

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}$$

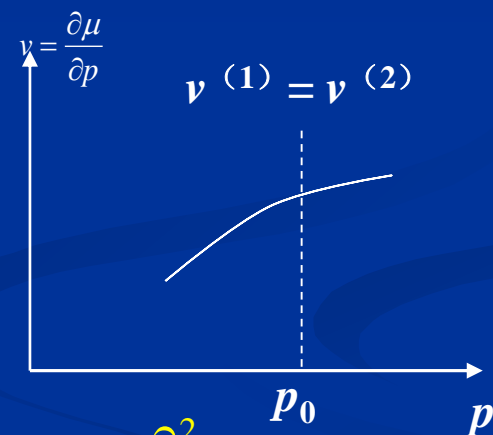
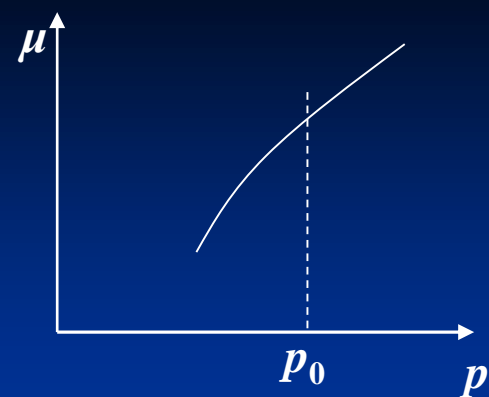
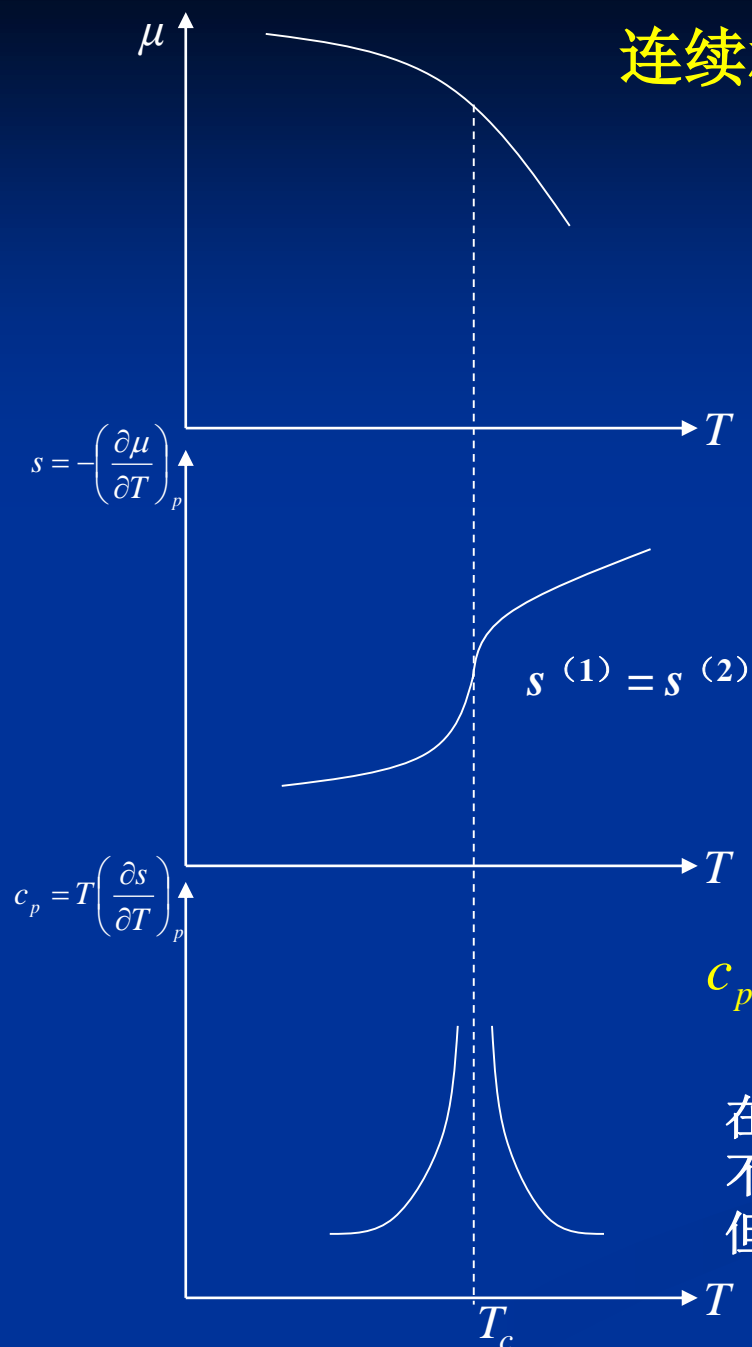
$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}$$

二级相变没有潜热和比体积突变，
但定压比热，定压膨胀系数，等温压缩系
数均不连续，存在突变。

如果化学势 $n-1$ 级的偏导数连续，但 n 级
偏导数存在突变，称为 n 级相变。

二级及以上的相变称为连续相变。

连续相变



$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$$

在相变点两相的热力学状态相同, u, h, f 相等,
不存在两相共存不存在亚稳态;
但热容等有跃变。

一级相变的相平衡曲线的斜率由Clapeyron方程给出

艾伦费斯特方程：二级相变点压强随温度变化的斜率公式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)} - \kappa_T^{(1)}} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{c_p^{(2)} - c_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})}$$

上面的相变分类适用于突变为有限的情形。

后来发现在第二类相变中，热容量、等温压缩系数、磁化率等在趋近相变点时往往趋于无穷。

人们习惯上只把相变区分为：

一级相变和连续相变两类。

连续相变的例子：

表 3.1

相 变	序 参 量	例 子	T_c/K
液气	$\rho_l - \rho_g$	H ₂ O	647.05
铁磁	磁化强度	Fe	1044.0
反铁磁	子晶格磁化强度	FeF ₂	78.26
超流	He 原子的量子概率幅度	He ⁴	1.8 ~ 2.1
超导	电子对的量子概率幅度	Pb	7.19
二元合金	次晶格中某组元的密度	Cu - Zn	739

例1: 证明爱伦费斯特公式:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)} - \kappa_T^{(1)}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_p^{(2)} - C_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})}$$

解答: 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, 在相变点的比熵和比体积相等。在邻近的两个相变点 (T, p) 和 $(T + dT, p + dp)$, 两相的比熵和比体积的变化也相等, 即

$$dv^{(1)} = dv^{(2)} \quad (1)$$

$$ds^{(1)} = ds^{(2)} \quad (2)$$

但

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp = \alpha v dT - \kappa v dp$$

由于在相变点 $v^{(1)} = v^{(2)}$ ，所以式（1）给出

$$\alpha^{(1)} dT - \kappa^{(1)} dp = \alpha^{(2)} dT - \kappa^{(2)} dp$$

即

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)} - \kappa_T^{(1)}}$$

同理，有

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

所以式 (2) 给出

$$\frac{C_p^{(1)}}{T} dT - \alpha^{(1)} v^{(1)} dp = \frac{C_p^{(2)}}{T} dT - \alpha^{(2)} v^{(2)} dp$$

即

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_p^{(2)} - C_p^{(1)}}{T v (\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})}$$

例2: 证明, 在临界点汽化热为零。

证明: 根据爱伦费斯特对相变的分类, 把二级以上的相变统称为连续相变。连续相变的相变点为临界点。连续相变在相变点的化学势和化学势的一级偏导数都连续。因此, 在临界点不但 T, p, μ, s, v 连续, 而且 u, h, f 也是连续的。所以在临界点的汽化热

$$L = T(s^\beta - s^\alpha) = 0$$

或者

$$L = h^\beta - h^\alpha = 0$$

作 业

3.4; 3.6; 3.7; 3.10; 3.15