

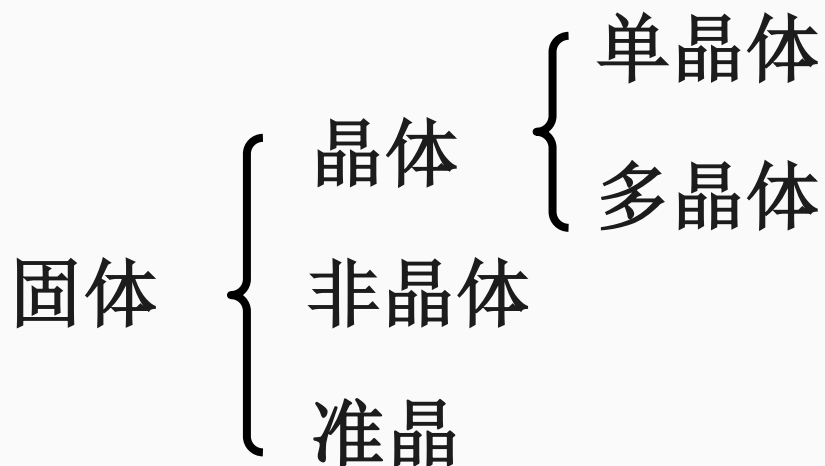
微粒间的相互作用和运动状态不同，微粒堆积的密集程度亦不同，宏观上呈现出固液气等不同的物态。

固态和液态统称为**凝聚态**

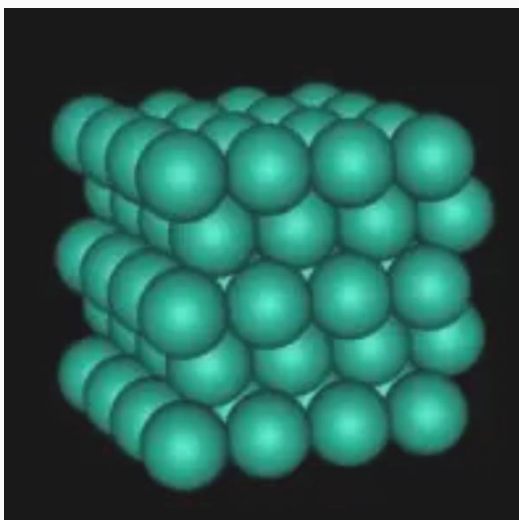
### 一、固体的特征

◆**宏观**：具有一定的体积（与气体不同）和形状（与液体不同）

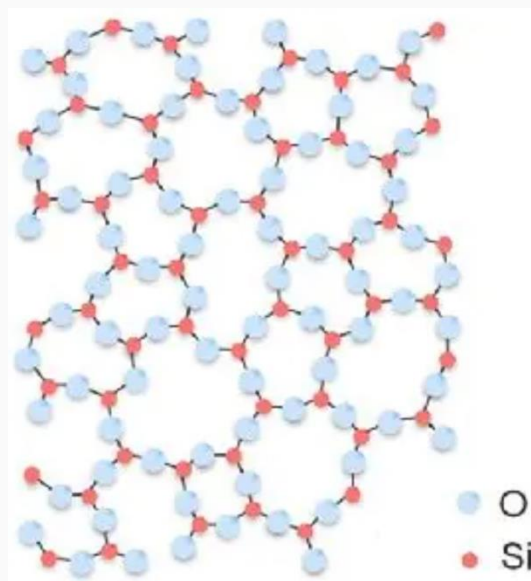
◆**微观**：分子间距离较小，相互作用力强，分子间作用力因素占据主导地位（相较热运动因素而言）



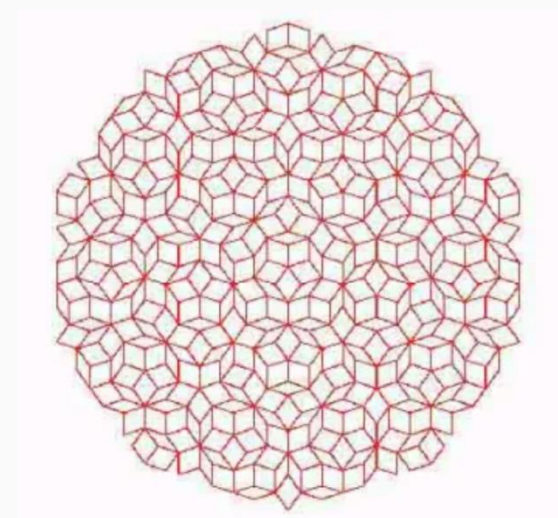
## 晶体



## 非晶体



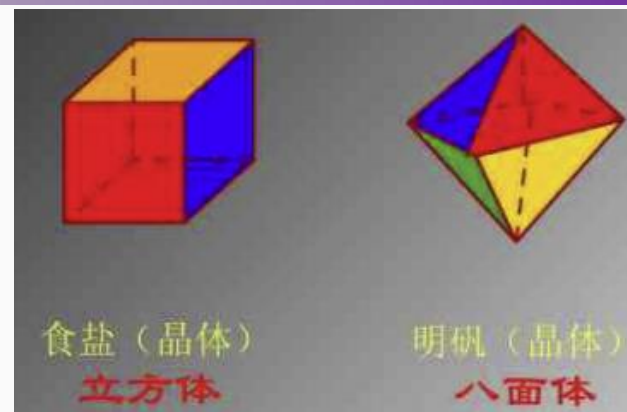
## 准晶



### 二、晶体的宏观性质

#### ◆ 晶体具有规则的几何外形

晶体由若干平面围成的凸多面体，这样的平面为晶面，晶面的交线为晶棱，晶棱的汇集点为顶点，晶面的夹角为晶面角  
晶面角守恒定律：晶体相应晶面间的夹角恒定不变



#### ◆ 晶体具有各向异性

各向异性：在各个不同方向上具有不同的物理性质，如力学性质（硬度，杨氏模量等），热学性质（热膨胀系数，导热系数等），电学性质（介电常数，电阻率等），光学性质（吸收系数，折射率等）



### ◆晶体具有一定的熔点和熔解热

熔点：固液共存时的温度

非晶体：加热时先变软，然后逐渐由稠变稀，无熔点

### ◆单晶体、多晶体和非晶体

**单晶体：**具有规则外形且各向异性的单个大晶体，沿各个方向晶体结构周期性地完整地重复，如石英、明矾等

**多晶体：**由许多单晶微粒（线度在 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{cm}$ ）构成，这些晶粒之间空间排列随机分布，杂乱无章，故不呈现规则外形和各向异性，但具有确定的熔点和熔解热。如金属、岩石等

**非晶体：**可视作粘滞性很大的液体，不具有各向异性和固定的熔点等性质。

### 三、晶体的微观结构

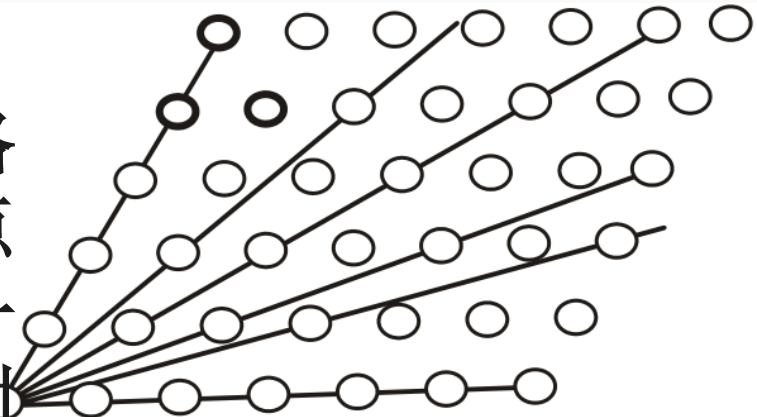
◆**结点**：表示晶体粒子（分子、原子、离子或原子集团）的质心所在位置的这些点。

结点的总体称为空间点阵或晶格

◆**平移周期**：从点阵中任一结点出发，向任何方向延展，经过一定距离后，如遇到另一结点，则经过相同距离后必碰到第三个结点，相继会有第四、第五，如此等等，此距离为平移周期。不同方向有不同的平移周期。

◆**原胞**：取一结点为顶点，其边长为平移周期的平行六面体来作为基本单元，称此为原胞。原胞各边的尺寸称为晶格常量。

晶体具有长程有序性，非晶体则没有



### 四、晶体中粒子的结合力

**化学键（结合力）：**晶体中粒子间的相互作用力

化学键主要有离子键、共价键、范德瓦尔斯键、金属键和氢键。化学键决定了基本物性，如密度、硬度、弹性以及热光电等性质。

◆ **离子键：**正负离子间的静电力

正负离子排列而成的空间点阵，结合最紧密，故离子晶体具有高硬度、挥发性低、压缩模量大、熔点高的特点

◆ **共价键（原子键）：**因原子间共有电子而产生的结合力

共价键的作用力很强，故原子晶体具有硬度大、熔点高、挥发性低、导电性低等特点



◆**范德瓦尔斯键（分子键）**：最外层电子已饱和的原子（如惰性气体）或分子（如HCl，CO等）在低温下形成晶体时，中性粒子间的吸引力。

分子键来自于原子间瞬时感应电偶极矩的相互作用，故很微弱，所以分子晶体硬度小，熔点低，易挥发。

◆**金属键**：金属原子失去外层价电子而以正离子形式排列在点阵的结点上，脱离的电子成为自由电子气，自由地在点阵中运动，为整块金属的全部原子所共有。正离子和电子气之间的作用力使各粒子结合，此力即为金属键。

金属键的作用有的很强，如钨、铁等，具有高熔点，高硬度，不易挥发。有的很弱，如钠、汞等，具有低熔点、低硬度等。

◆**氢键**：氢原子与吸引电子能力很强的氧或氟等原子形成共价键时，其电子云被强烈吸引，被暴露在外的氢原子还可与其他负电性原子相互吸引，形成氢键

氢键决定了水的一些列独特热学性质，比如在 $0 \sim 4^{\circ}\text{C}$ 的热缩冷胀

大多数晶体的结合都是几种键共同作用的结果，比如石墨，每一个碳原子有三个电子形成共价键，一个电子为层中原子共有（导电性好），形成金属键，层与层之间形成范德瓦尔斯键（柔软，适宜做润滑剂）。

◆**非晶体**：仅在极小范围内（几个原子的尺度内）显示出规则排列，宏观尺度看，完全是随机无序的，故长程无序，短程有序



### 五、液体的微观结构

**晶体：**分子力占主导地位；

**气体：**分子热运动占绝对优势；

**液体：**介于上述两个极端之间

#### ◆液体的短程有序结构

液体分子间作用力也比较强，故液体分子可紧密地聚集在一起，具有一定的体积。

液体分子主要在平衡位置附近做微振动，但只在微小单元内和短暂时间内保持规则排列，即短程有序。由于涨落等因素，此处单元会被破坏，而别处会重建新单元，各单元间的排列无序混乱，故远程无序，各向同性

### ◆液体分子热运动特征

①**热振动**：在某一平衡位置振动短暂时间后就转到别处新的平衡位置振动了

②**定居时间 $\tau$** ：一定温度压强下，分子在平衡位置振动的时间的平均值，比分子振动周期大两个量级

液体“过冷”  $\longrightarrow \tau \rightarrow \infty \longrightarrow$  液体成了非晶态固体

液体“过热”  $\longrightarrow \tau \rightarrow 0 \longrightarrow$  液体成了气体

液体分子热运动类似于牧民的游牧生活：  
较长时间定居 + 短暂搬迁 交替出现

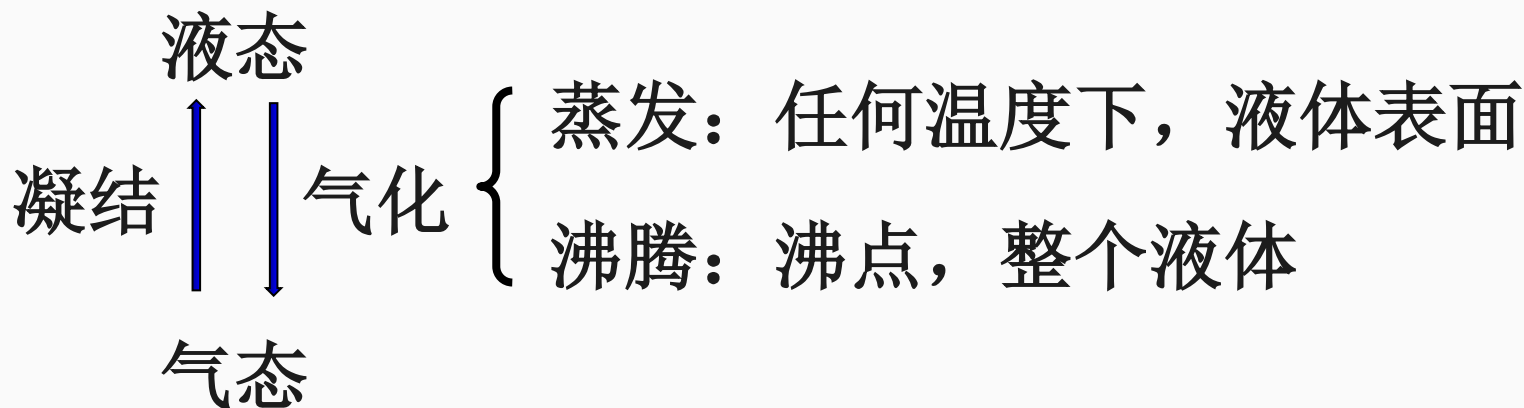
**相：**没有外力作用下，物理和化学性质完全相同、成分相同的均匀物质的聚集态

态只考虑物质的表观状态，而相还要考虑物质的内部结构，故相比态的内涵更精细

一般气体和纯液体都只有一个相，但也有例外，比如低温下液氦有氦I和氦II（具有超流动性）两个液相，冰有九种晶相（晶体结构），铁有四种结晶态，金刚石、石墨、碳纳米管等都属于碳的不同固相

**相变：**物质在压强温度等外界条件不变的情况下，从一个相转变成另一个相的过程

相变过程常伴随某些物理性质的突然变化，比如超导体在温度足够低时，电阻率突变为零，进入超导相，液体变为气体时，密度突然变小等



### 一、蒸发和凝结

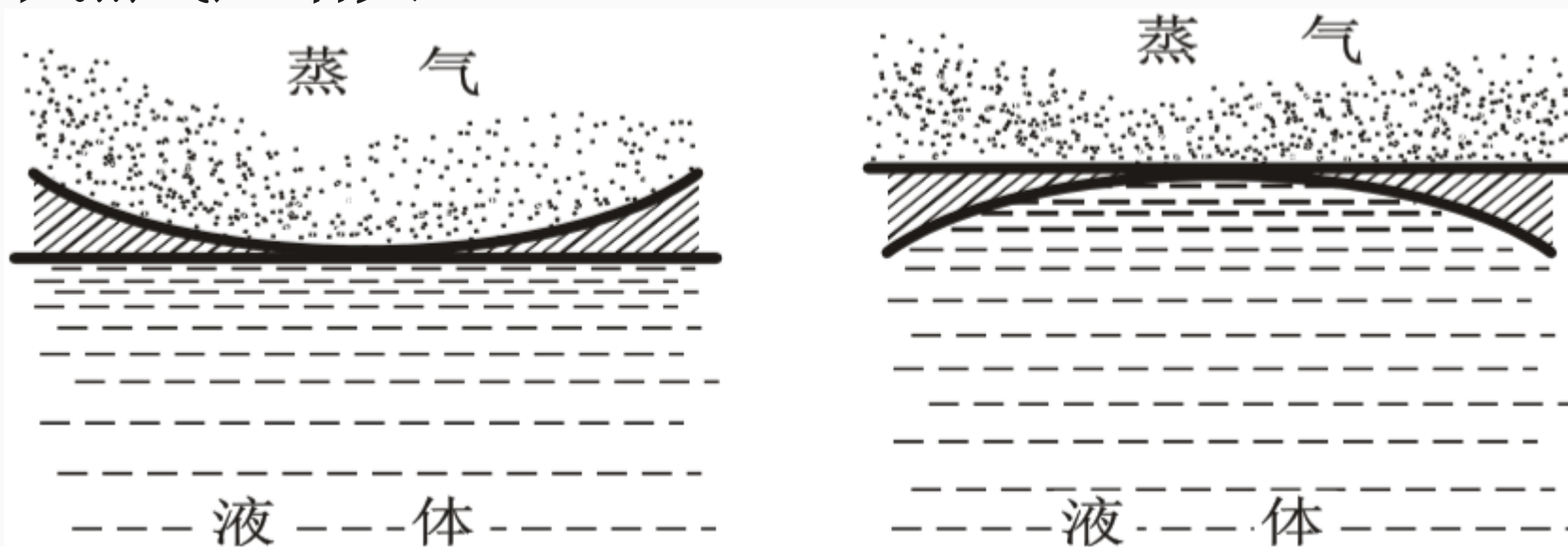
◆ **蒸发**： $T$ 、 $p$ 一定时，热运动能量足够大的分子挣脱界面层分子的吸引而逃逸出来的过程。挣脱需要做功，故需要吸热，液体降温，称蒸发致冷

◆ **凝结**：蒸气分子的无规则运动可能会碰到液面，从而被液面俘获成为液体分子的过程

密闭容器中，蒸发和凝结达到动态平衡时的蒸气为饱和蒸气，压强为饱和蒸气压

饱和蒸气压跟液体种类、温度和液面形状有关

温度升高，分子运动剧烈，较多分子逃逸出来，饱和蒸气压增大



凹液面时，分子逸出需多克服左图斜线部分液体分子的引力而做功，导致逸出分子数比平液面时减少，故饱和蒸气压比平液面时小。同理，凸液面时不必克服右图斜线部分引力做功，故增多，变大。

由于引力的有效作用距离很短，只有当曲率半径很小（如小液滴或小气泡），弯曲液面和平液面的饱和蒸气压差异才会体现出来

蒸气凝结的最初，形成液滴极小，对应的饱和蒸汽压很大，甚至超过平液面时的几倍也不凝结，称过饱和蒸气，若蒸气里有尘埃杂质等小颗粒，可在它们表面凝上一层液体，形成半径大的液体，充当凝结核的角色，则凝结易于发生

**人工降雨：**暖云（ $0^{\circ}\text{C}$ 以上的水滴构成）引入小水滴或饱和食盐水做凝结核

**云室：**高能带电粒子运动途中形成离子，静电引力会使蒸气分子聚集在离子附近，离子成为凝结核，形成雾状踪迹。



### 二、沸腾

液体内部和器壁上有很多小气泡，泡内蒸气为饱和状态，温度升高，饱和蒸气压变大，气泡变大来维持平衡。

当饱和蒸气压大到和气泡外压强相等时，无论怎么膨胀都不能维持平衡，此时气泡突然变大，在浮力作用下迅速上升到液面，炸裂，放出里面蒸气。

此时对应的温度即为沸点。因此提高外界压强，沸点也升高。

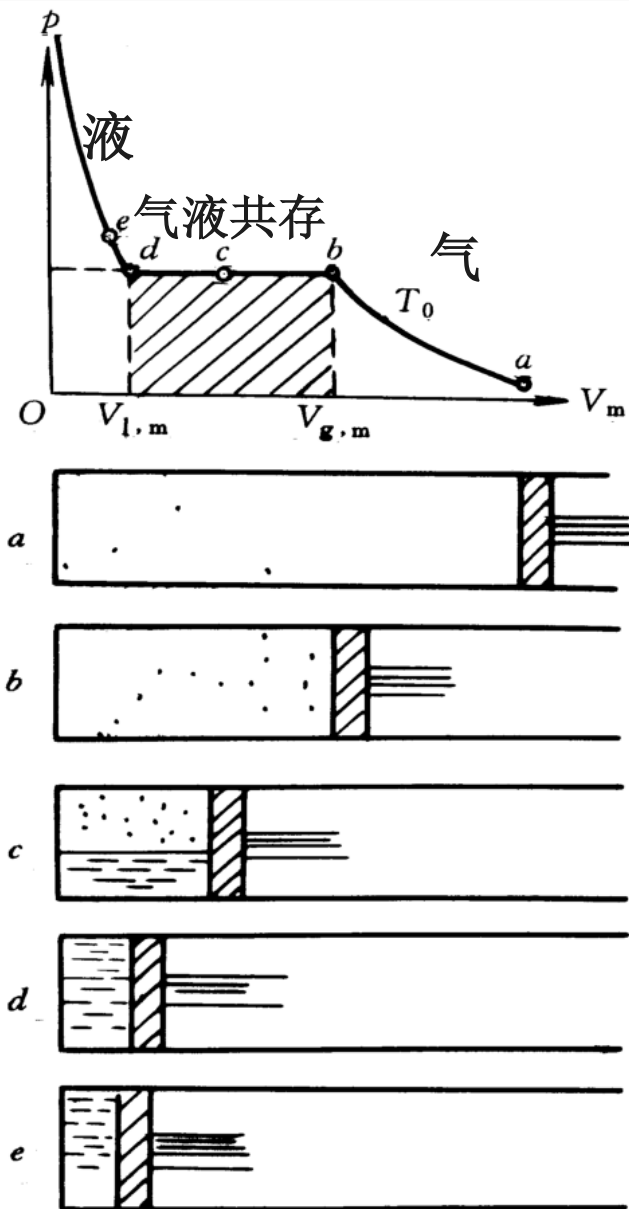
沸腾时，液体内部的小气泡起着汽化核的作用，使液体在其周围汽化，久经煮沸的液体缺乏汽化核，加热到沸点也不沸腾，称过热液体。

此时由于涨落形成极小气泡仅数倍分子间距离的大小，小气泡内饱和蒸汽压极低。当温度足够高时，小气泡内饱和蒸汽压超过外界压强，气泡迅速变大，发生爆沸

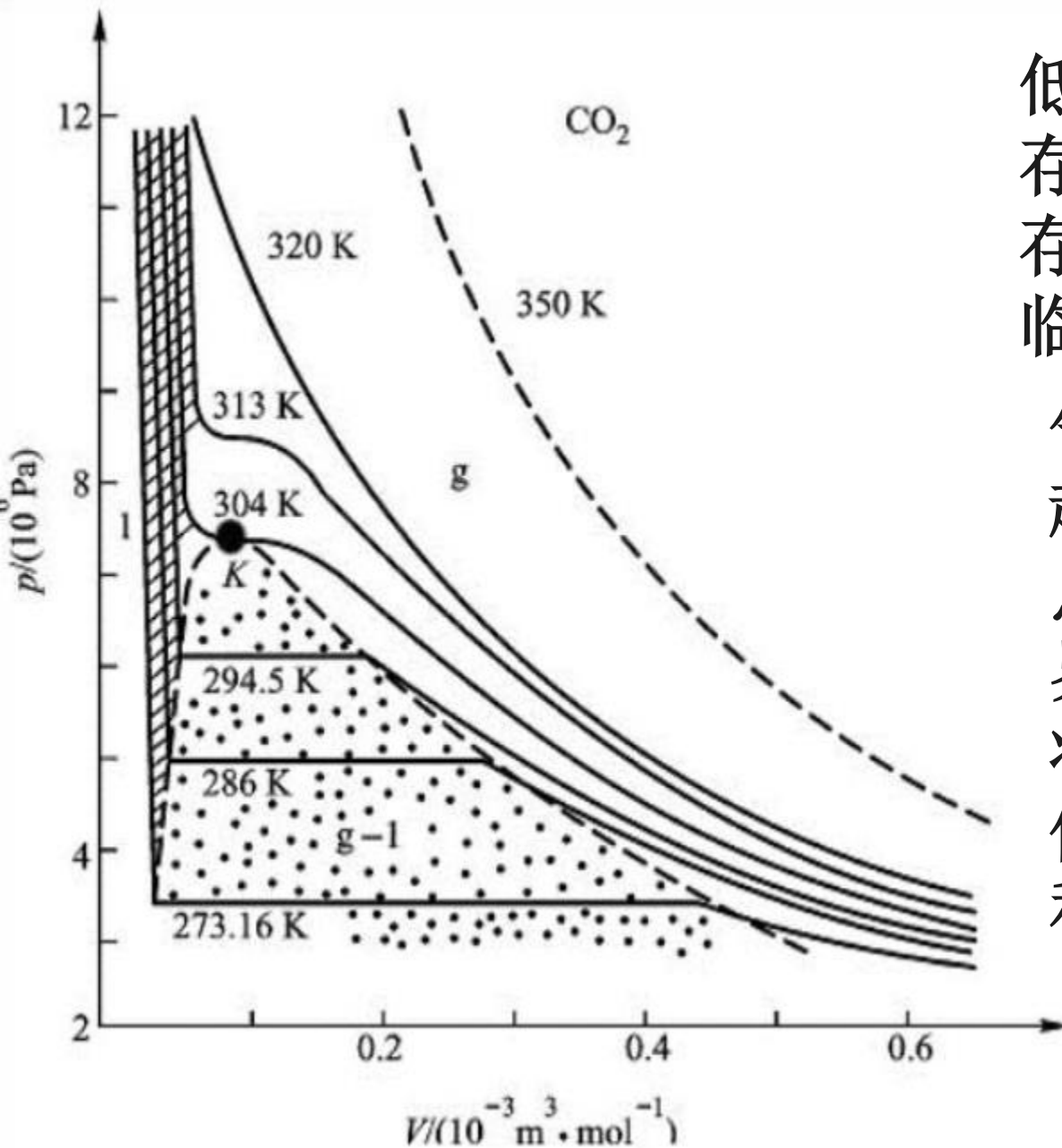
**气泡室：**带电粒子通过过热液体，会在其轨迹周围产生汽化核，形成气泡，显示粒子径迹

### 三、气液等温相变

沸腾的讨论是 $p$ 不变，改变 $T$ ；  
现在讨论 $T$ 不变，改变 $p$ （或 $V$ ）



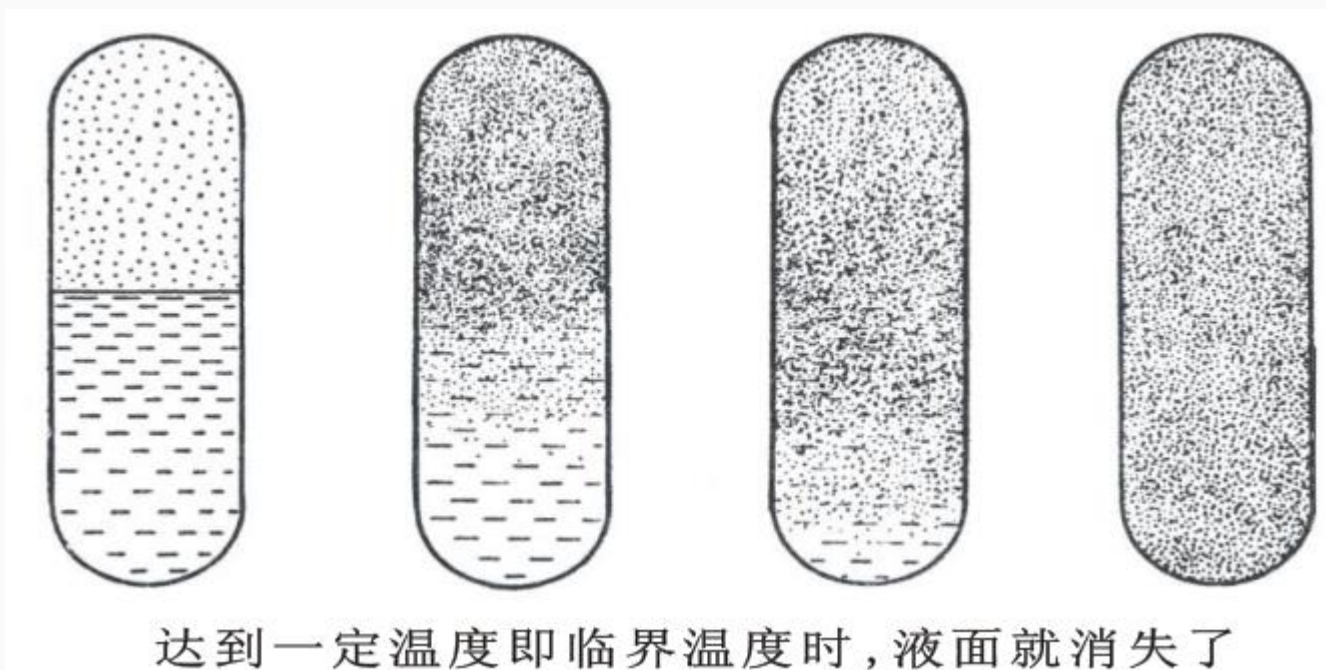
## 6.11 气液相变和实际气体的等温线



低于304K存在气液共存态，高于304K则不存在，304K为 $\text{CO}_2$ 的临界温度

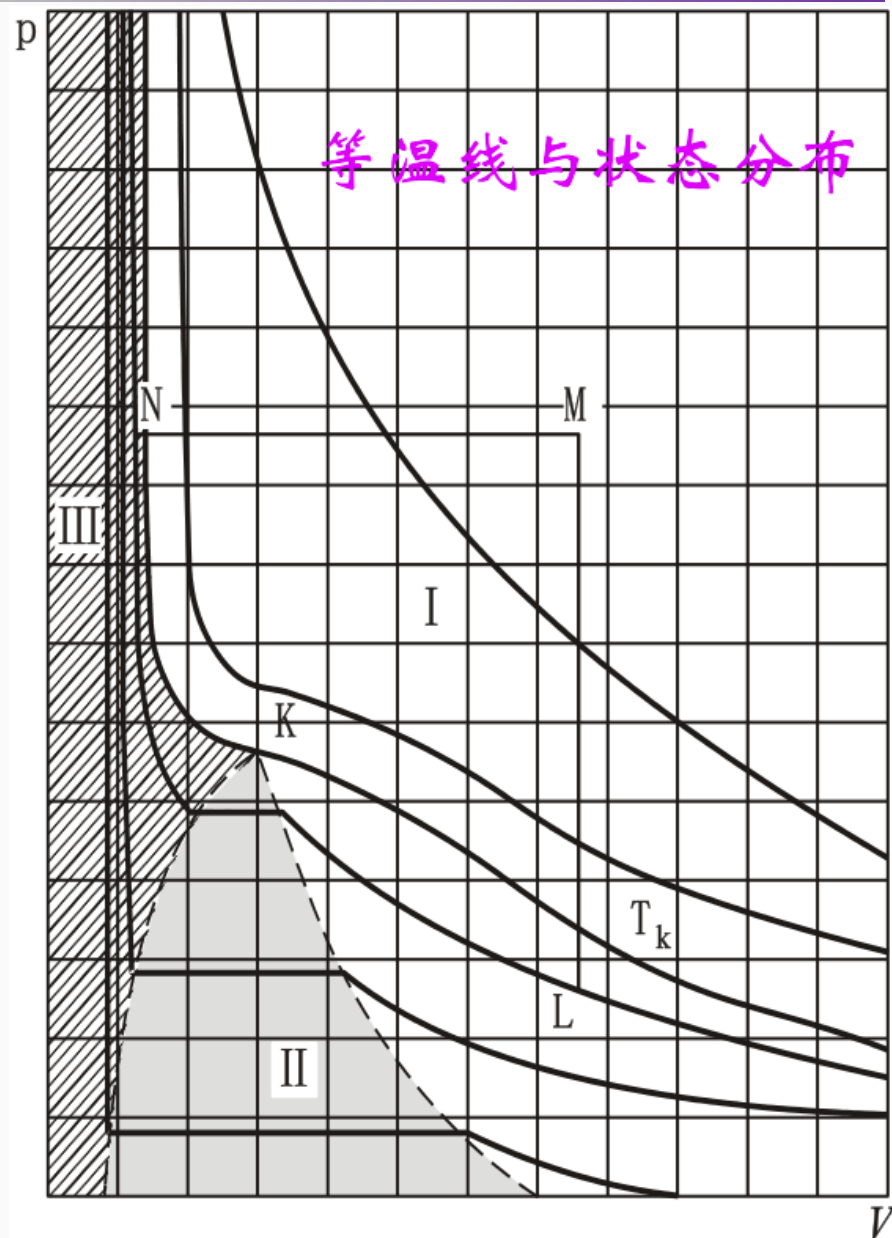
气液共存水平段越来越短，当变成一个K点的时候，此点为临界点，此状态为临界状态，此时的压强和体积分别为临界压强和临界体积

在临界点，气液两相差别完全消失，比如表面张力系数为零，汽化热为零，比体积相同，折射率相同，导致连气液分界面也消失，如下图的乙醚加热实验所示。此时用光照射，还会发生**临界乳光现象**。



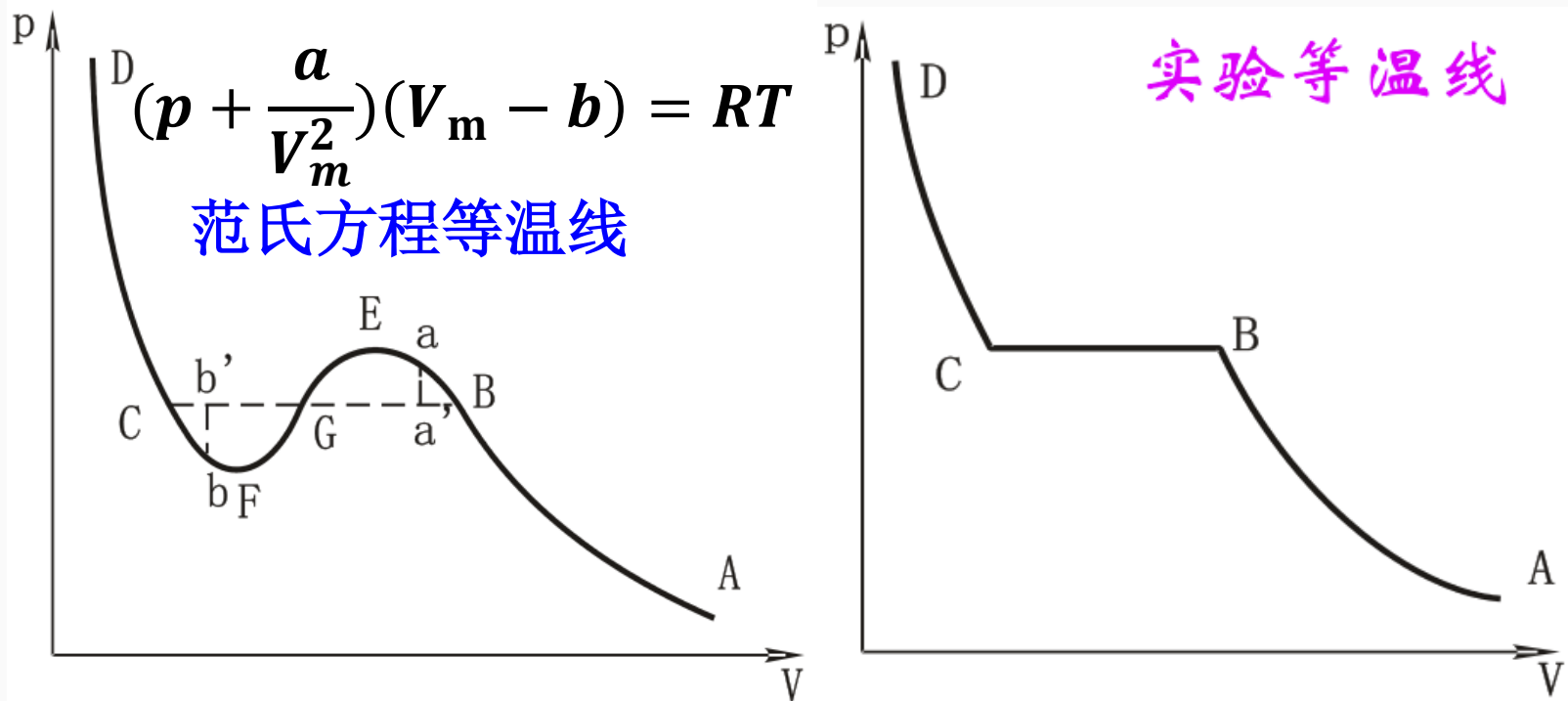
**I 区：**气态  
**II 区：**气液共存  
**III 区：**液态

L为气态，经定容加热到M态，然后定压冷却到液态N，整个过程未经历气液共存态。故绕过临界点即可实现由气相连续转变为液相，而不是II区那样，一部分一部分地转化为液体。





## 6.1.1 气液相变和实际气体的等温线



**EF段：**  $V$ 增大时 $p$ 增大，为不稳定态，不可能存在

亚稳态  $\begin{cases} \text{BE段：过饱和蒸气，有扰动时，} a \text{态} \rightarrow a' \text{态} \\ \text{FC段：过热液体，有扰动时，} b \text{态} \rightarrow b' \text{态} \end{cases}$



## 6.1.1 气液相变和实际气体的等温线

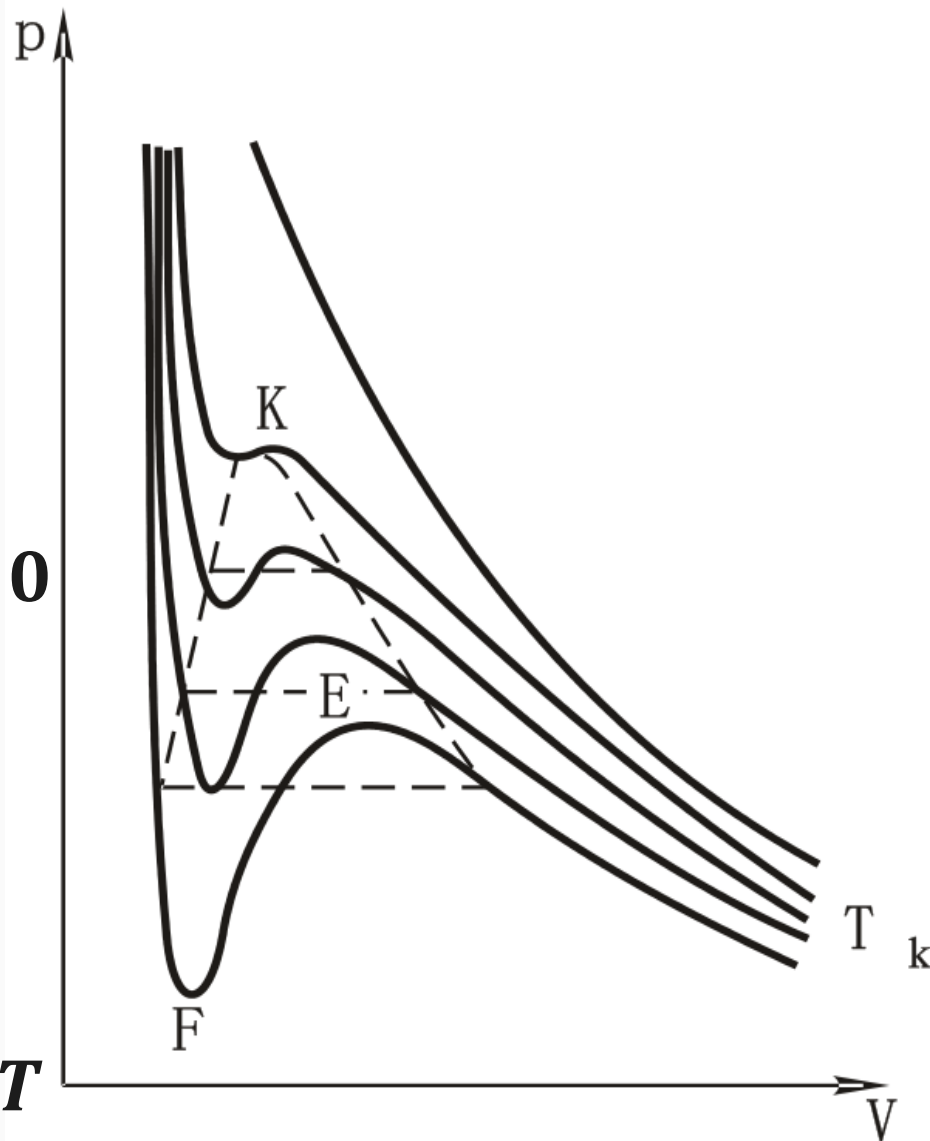


$E$ 、 $F$ 为极值点，随着 $T$ 升高，二者差异变小，达到临界温度时，退化为拐点 $K$ ，超过临界温度，等温线无弯曲部分

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

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

$$pV_m + \frac{a}{V_m} - pb - \frac{ab}{V_m^2} = RT$$



不同温度下的范氏气体等温线

$$-\frac{RT_K}{(V - b_m)^2} + \frac{2a}{V_{m,K}^3} = 0$$

$$T_K = \frac{2a(V - b_m)^2}{RV_{m,K}^3}$$

$$-\frac{2RT_K}{(V - b_m)^3} + \frac{6a}{V_{m,K}^4} = 0$$

$$T_K = \frac{3a(V - b_m)^3}{RV_{m,K}^4}$$

$$V_{m,K} = 3b$$

$$T_K = \frac{2a(V - b_m)^2}{RV_{m,K}^3} = \frac{8a}{27Rb}$$

$$p_K = \frac{RT_K}{(V - b_m)} - \frac{a}{V_{m,K}} = \frac{a}{27b^2}$$

$$\text{临界系数: } K_k = \frac{RT_K}{p_K V_{m,k}} = \frac{8}{3} = 2.667$$

范氏气体都应该满足上式的临界系数，但并非如此，水：  
 $K_k = 4.34$ ， $\text{CO}_2$ ： $K_k = 3.64$ ，说明范氏方程的近似性