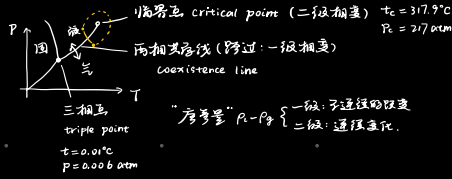


气液相变



实际上气相和液相之间可以通过连续过渡的方式连接。

某种程度上, 气相和液相是一个相。

但在视觉附近, 气液两相是截然不同的。

平衡要求:

$$\mu_l(p, T) = \mu_g(p, T) \Rightarrow p-T \text{ 图中的线}$$

$$\mu_l(p, T) = \mu_g(p, T) = \mu_s(p, T) \Rightarrow \text{三相点}$$

平衡条件可以预言线的形式。

$$d\mu_l(p, T) = d\mu_g(p, T)$$

$$\begin{cases} d\mu_l = -S_l dT + v_l dp \\ d\mu_g = -S_g dT + v_g dp \end{cases}$$

$$\Rightarrow (v_g - v_l) dp = (S_g - S_l) dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_l}{v_g - v_l}$$

相变时, 保持温度不变时, 有吸放热

$$- \text{潜热 Latent heat } L = T(S_g - S_l)$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_g - v_l)} \quad \text{Clausius - Clapeyron Eqn.}$$

描述两相平衡线的斜率

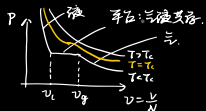
简化方程的假设:

$$(1) v_g \gg v_l$$

$$(2) p v_g = k_B T \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T v_g} = \frac{L p}{k_B T^2}, \quad p = p_0 e^{-\frac{L}{k_B T}}$$

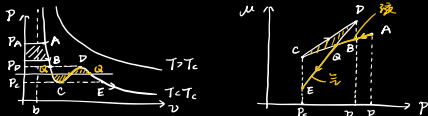
$$(3) L \text{ 不变}$$

p-v 图中的气液线



范德瓦耳斯物态方程

$$(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = k_B T$$



$$(\frac{\partial p}{\partial v})_T > 0 \Rightarrow K_T < 0 \Rightarrow \text{不是稳定平衡}$$

$\mu(T, p)$ 最小 (Gibbs 自由能)

$$d\mu = \frac{-S dT}{0} + v dp$$

$$\mu = \mu_A + \int v dp$$

补充: 化学势相等 $\mu_A = \mu_B$ 是对应同一种化学组元 粒子数守恒的。

对于不同的组元, 粒子没有转化时, 化学势之间没有关系!!

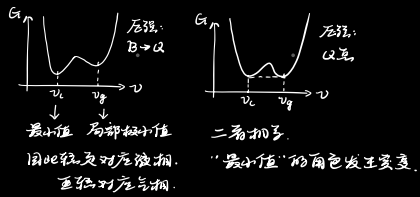
对于多种化学组分, 热力学方程需要推广:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i$$

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$S dT - v dp + \sum_i d\mu_i = 0$$

等等, 以此类推。



[这里的理解: 这是很多 virtual state 的叠加]

实际中得到的"确定"信息(如 v) 只是找出众多态中概率占主要(右图中)优势的项. 其余位置对应概率较小的]

从上面的分析中看到:

$v = \left(\frac{p}{m}\right)_t$ 发生不连续的跃变.

↳ 序参量 order parameter.

临界点 T_c : "缩到一起". $B=C=D=E=Q$.

给出 P_c, V_c, T_c :

$$\frac{P_c V_c}{k_B T_c} = \frac{3}{8}. \quad (\text{范德瓦耳斯}) \quad [0.28, 0.33] \quad (\text{实验})$$