- 相变的进一步描述

热力学函数非解析的特征.(热力学极限下)

(1) 气液相变

$\mu_g(p,T)=\mu_l(p,T)$ 连续

$v=\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T$. $s=-\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p$ (相变潜热 $\sim T\Delta s$).

一阶导数产生了连续的跃变.

↳ 一级相变.

(2) 临界点.

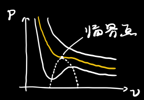
$v=\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T$. $s=-\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p$ 连续.

$\kappa_T=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\sim\frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}$. 发散. (二阶导数 → 响应函数)
(影响一致变)

二级相变.

二级及以上的区分意义不大. 统称为连续相变.

- 临界点



$$\begin{cases} v_c=3b \\ p_c=\frac{a}{27b^2} \\ k_BT_c=\frac{8a}{27b}. \end{cases}$$

$\frac{\partial p}{\partial v}=0$. $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}=0$.

另一方面, 平衡的稳定条件给出:

$\delta T\,\delta s-\delta p\,\delta v+\delta\mu\,\delta N\geq 0$.

现在只考虑沿等温线的变化, 则有

$\delta p\,\delta v\leq 0$.

$\frac{\partial p}{\partial v}\cdot(\delta v)^2+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}(\delta v)^3+\frac{1}{6}\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}(\delta v)^4+\cdots\leq 0$

当 $\frac{\partial p}{\partial v}=0$ 时, 为了要求恒非正, 只能是

$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}=0$. $\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}<0$.

这也可以得到二阶导的条件. [补充说明: 对于一般极值点, 由于对应的不是稳定平衡(?), 故无法满足]

这里问一下. $\kappa_T>0$. $C_v>0$ (?)

若用 (p_c,v_c,T_c) 来归一化:

$\tilde{p}=\frac{p}{p_c}$. $\tilde{v}=\frac{v}{v_c}$. $\tilde{t}=\frac{T}{T_c}$.

van 氏方程给出统一的描述:

$$\tilde{p}=\frac{8}{3}\frac{\tilde{t}}{\tilde{v}-\frac{1}{3}}-\frac{3}{\tilde{v}^2}.$$

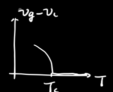
推而广之, 人们希望找到 $\tilde{p}=f(\tilde{v},\tilde{T})$. 普适性

这被称为"对应态定律". Law of corresponding state. 但这是大失败.

但是, 临界点附近存在另一种形式的普适性.

- 临界指数初探

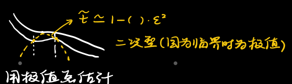
(1) v_g-v_l. $\tilde{t}$ 接近 1.



极值点 $\frac{\partial\tilde{p}}{\partial\tilde{v}}=0\Rightarrow-\frac{8}{3}\frac{\tilde{t}}{(\tilde{v}-\frac{1}{3})^2}+\frac{6}{\tilde{v}^3}=0$.

令 $\tilde{v}=1\pm\varepsilon$. 代入. 展开为 ε 的幂次. 得到

$\tilde{t}=1-(\ \ )\cdot\varepsilon^2$.



又 $\varepsilon\sim v_g-v_l$. 则有

$v_g-v_l\sim(1-\tilde{t})^{1/2}\sim(T_c-T)^{1/2}$.

(2) p-v 图在临界点附近的形状.

$(p-p_c)\sim(v-v_c)$? (T 固定为 T_c).

根据之前结论可知: (前面有证: 临界点, $\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}$ 是首阶非 0)

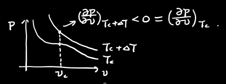
$p-p_c\sim(v-v_c)^3$. $(v-v_c)\sim(p-p_c)^{1/3}$.

(3) 响应函数

$K_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ ，$T\to T_c$，如何发散？

把 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)\Big|_{v_c,T}$ 在 T_c 附近展开.

$$\frac{\partial p}{\partial v}\Big|_{v_c,T} = \underbrace{\frac{\partial p}{\partial v}\Big|_{v_c,T_c}}_{0} + \frac{1}{2}\underbrace{\frac{\partial^2 p}{\partial v\partial T}}_{<0}(T-T_c)$$



$\Rightarrow \frac{\partial p}{\partial v} \sim -a(T-T_c)$，$a>0$.

故有：

$K_T \sim (T-T_c)^{-1}$.

这些以不同方式趋近临界点时，各量变化的行为，称为临界指数.
它存在一定普适性.

（补充：van 氏方程给出了错误的临界指数，主要原因不是错误的物态方程，而是因为 van 氏方程是一种平均场理论，它忽略了涨落）

实验结果：

$v_g - v_l \sim (T_c - T)^{0.32}$

$v - v_c \sim (p-p_c)^{\frac{1}{4.8}}$ （$T=T_c$）

$K_T \sim (T-T_c)^{-1.2}$

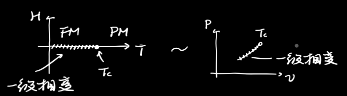
这些指数在实验中对于多种气体是普适的！

• 单轴磁铁（universal / Ising magnet）

$T<T_c$ 铁磁（$H=0$ 时 $\langle m\rangle \neq 0$，$\langle m\rangle = \pm m_0$）

$T>T_c$ 顺磁（$H=0$ 时 $\langle m\rangle = 0$）

相图：



临界指数：

$m \sim (T_c - T)^{0.32}$

$m \sim H^{\frac{1}{4.8}}$，当 $T=T_c$

$\chi_m = \frac{\partial m}{\partial H} \sim (T-T_c)^{-1.2}$

与气液相变完全一致!!
二者之间的对应：$v_l - v_g \sim m$，$p \sim H$.
（序参量）（外界作用强度）

我们将临界指数相同（微观上毫无关系）的一类系统称为 普适类 universality class.

* 影响因素：维度，对称性.

例如，气液相变与铁磁—顺磁：

- 三维空间（维度）
（二维磁体会有不同的性质）

* 前沿：统计场论，研究有关普适类的东西.
（来 量子统计，2024 春）

• 临界指数的传统记号

(1) 无外场时 序参量 随 $(T-T_c)$ 的变化.
重点是：at c.　（$m, v_l - v_g, \cdots$）

$m \sim (T_c - T)^{\beta}$.

(2) 固定温度为 T_c，序参量随外场的变化.
（$p-p_c, H, \cdots$）

$m \sim H^{\frac{1}{\delta}}$.

(3) $T \to T_c$ 时的响应函数

意思是：at c.

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial H}\Big|_{H\to 0} \sim (T-T_c)^{-\gamma}.$$

($\beta, \delta, \gamma, \cdots$) 这些临界指数的记号是通用的.