



热学 — 第 6 章: 物态与相变

刘世东

曲阜师范大学 物理工程学院

2022 年 6 月 27 日



目录

1 物质的五种物态

2 液体

3 液体的表面现象

4 气液相变

5 固 – 液, 固 – 气相变, 相图

Section 1

物质的五种物态



物态与相变

构成物质的分子的聚合状态称之为物质的聚集态，简称**物态**。

气态、**液态**、**固态**、**等离子体态**、**超密态**。其中**液态**和**固态**统称为**凝聚态**。

密度量级： $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, \sim , $> 10^{15} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

同种物质在不同的条件下具有不同的物态形式：如冰和水。

不同的物态之间可以相互转变。

气态物质：1-5 章主要针对气态物质（理想气体）；这一章主要针对液态物质；
固态物质在 < 固体物理 > 课程学习。



Section 2

液体

液体的微观结构

生活常识：液体与固体不易压缩，故可推断液体、固体分子紧密排列。

一般，固体熔解成液体后体积增大 10%，由此可推断液体分子间距比固体间距大约 3%。

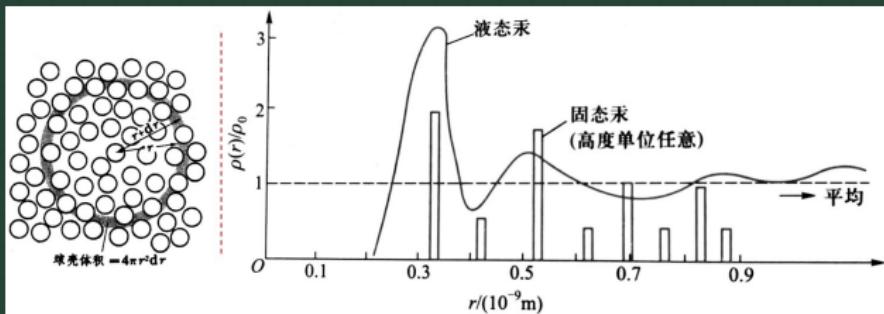


图 1: 液体和固体分子径向数密度；随 r 的增大，液体分布趋于均匀。水平线等价于理想气体

液体分子的微观排列 — 短程有序，长程无序（密度均匀）。

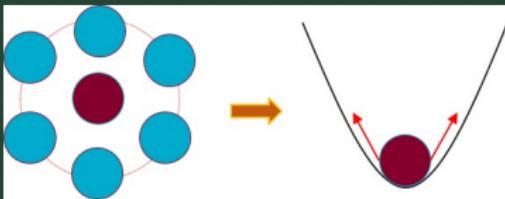




液体分子的热运动 — 液体具有流动性, 而固体没有

如果我们认为固体分子是紧挨着排列, 且分子不是刚体, 可看做弹性球, 那么固体由于温度而在平衡位置 ‘振动’, 固体分子热运动的主要形式为 — **振动**.

液体分子之间的缝隙 (10% 空间) 允许液体分子在一个狭小的空间内 ‘踱步晃荡’. 但是, 这个晃荡幅度是非常小的, 因此可认为这样的晃荡是振动的一部分. 也就是液体分子的热运动主要形式也是**振动**.



液体分子间距小于固体分子间距, 液体分子由于‘**涨落**’在平衡位置的‘**晃荡**’时间不会很长 — **游牧特点**. 一般用定居时间 τ (Dwell time) 描述液体分子之间的分子力作用和热运动.

τ 越大, 分子力作用越强, 热运动越不剧烈 (温度越低); 反之, 则相反.





液体的彻体性质：热容与输运系数

液体分子的热运动与固体类似。根据经典能量均分定理，固体的热容遵循杜隆-帕蒂规律，即 $C_{V,m} = 3R$ ，因此液体的 $C_{V,m} = 3R^1$ 。

液体的

导热系数 κ 很小；

扩散系数 D 很小；

黏度 η 很大。

¹水的比热为 $4200 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ，根据上述规律估算的比热 $4155 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。

Section 3

液体的表面现象



表面张力与表面能

液体表面像一张有弹性的网



表面张力：使液体表面具有收缩倾向。





表面张力的描述: 表面张力系数

$$F = \sigma L \quad (1)$$

σ 为表面张力系数, σ 表示单位长度上的表面张力大小, L 表示长度.

外界对液体表面做的功

$$dW = \sigma dA \quad (2)$$

从功的角度, σ 表示增加液体单位表面积时, 外力做的功.

从能量守恒的角度, (等温条件下) **外界做的功转化为液体的表面能 E** , 即有

$$dE = \sigma dA \quad (3)$$

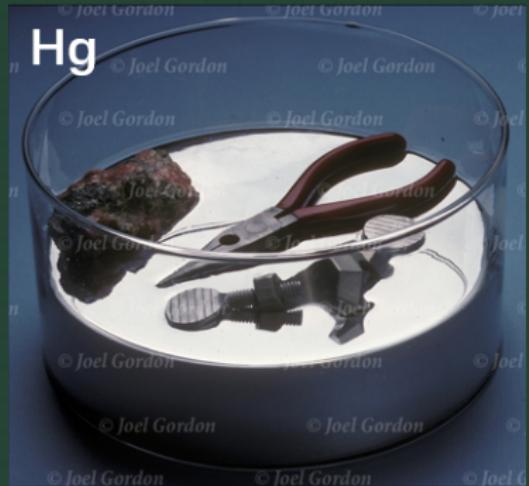
因此, σ 表示增加液体单位表面积时所增加的表面能.





表面张力系数的影响因素

- 与液体成分有关: 密度小, 易蒸发的液体, 表面张力系数较小.



表面张力系数的影响因素

2. 与温度有关: 温度越高, 表面张力系数越小, 近似为线性关系.

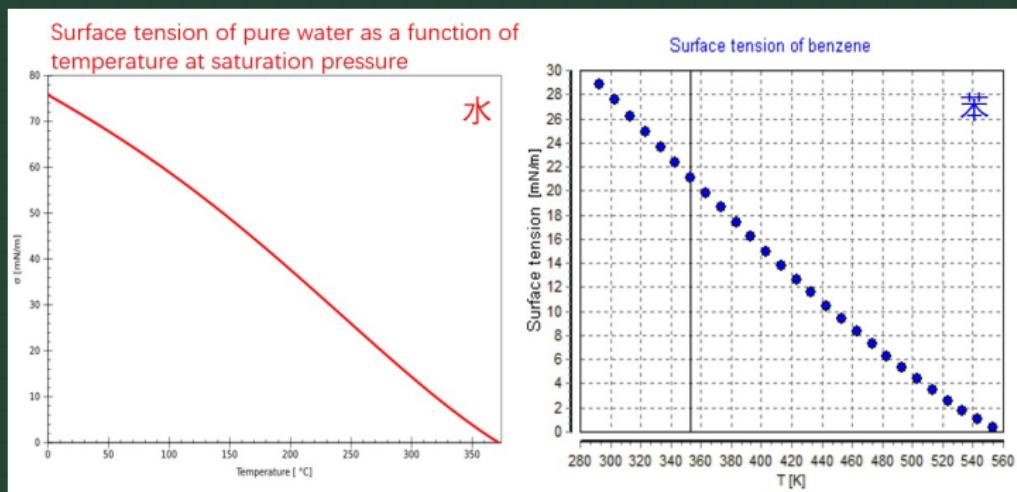


图 2: 水 (左) 和苯 (右) 表面张力系数与温度的关系



表面张力系数的影响因素

3. 与相邻物质的化学性质有关

物 质	$t(\text{℃})$	$\alpha(10^{-3}\text{N/m})$
水 - 苯	20	33.6
水 - 酒精	20	12.2
汞 - 水	20	472

表面张力系数的影响因素

4. 与液体中的杂质有关

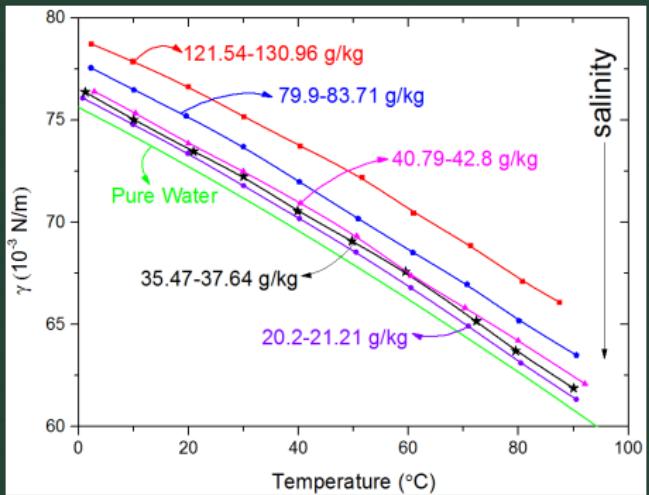


图 3: 不同盐度的水的表面张力系数与温度的关系.

能使表面张力系数减小的物质, 称之为**表面活性物质**. 常见的肥皂, 醇, 酸等都属于表面活性物质.



表面张力的效果：使液面趋向球形



最小能量原理：一个系统的能量越低，系统越稳定。

对于液体，其除了“所谓的内能”之外，还有表面能

$$dE = \sigma dA$$

能量越低越稳定，因此欲使能量最低，需表面积最小。

对于体积一定的物质来说，球的表面积最小。因此对于小液体，其往往呈现球形。

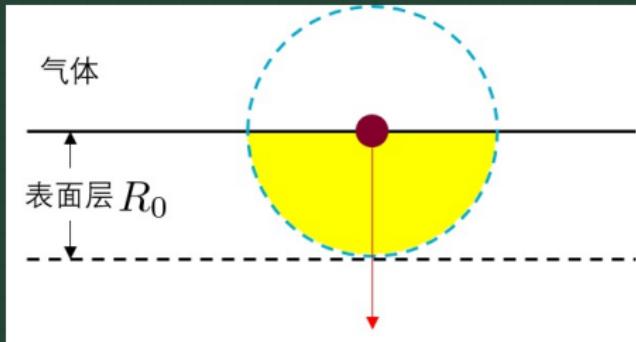
因重力的存在，大一点的液体，呈现扁球形。





表面张力的本质: 表面层内分子力的作用

表面层: 液体表面与气体物质之间的交界处, 存在一个过渡区域, 称之为表面层. 表面层的厚度约为分子的引力半径 R_0 (一般为分子直径的 2 倍²). 一般地, 表面层内的分子分布要比液体内部稀疏.



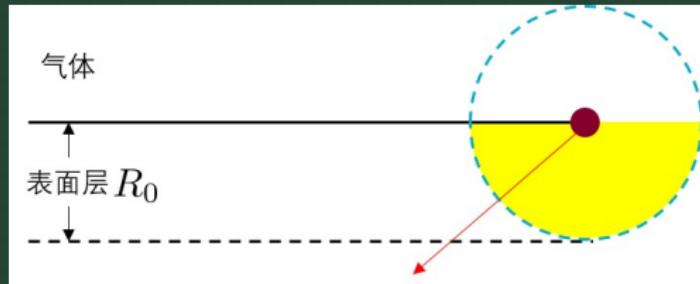
液体内部, 分子受到的分子引力平衡. 但是在表面层内, 合力指向液体内部.
表面张力仅仅是分子间吸引力的一种表现形式.

²量级而已, 2 倍还是 3 倍抑或 4 倍也不是那么重要





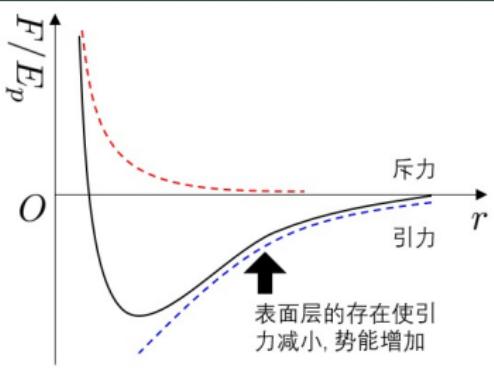
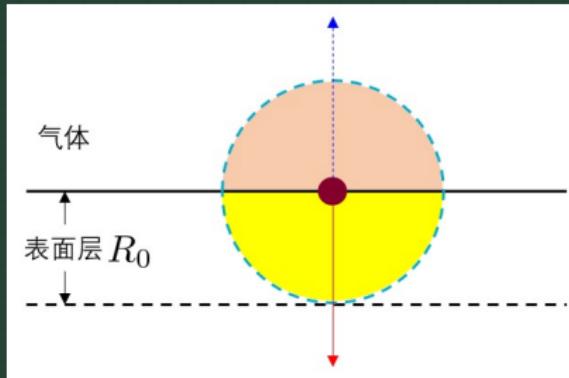
小液体情况



力使表面缩小成球形.

从能量的观点理解表面张力的效果

微观上看，液体的表面能是等温条件下，表面层内的所有分子的势能。

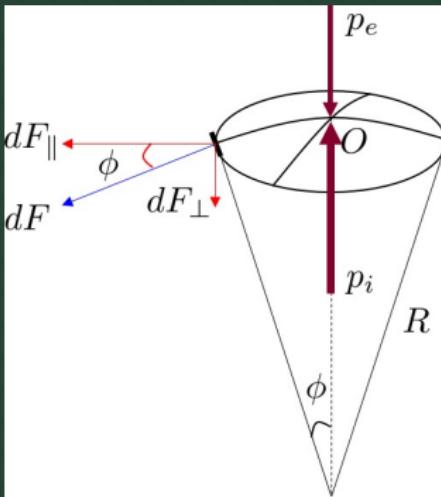


在表面层能，缺少一部分吸引给定分子的引力，因此对此分子来说，引力势能增大。当表面积越大时，势能增加的越大。根据最小能量原理，必须通过减小表面积，使势能增加量减小才能维持系统有一个较稳定的状态。

弯曲液面附加压强

小液滴只能保持有限 (非无限小) 的体积, 说明存在受力平衡.

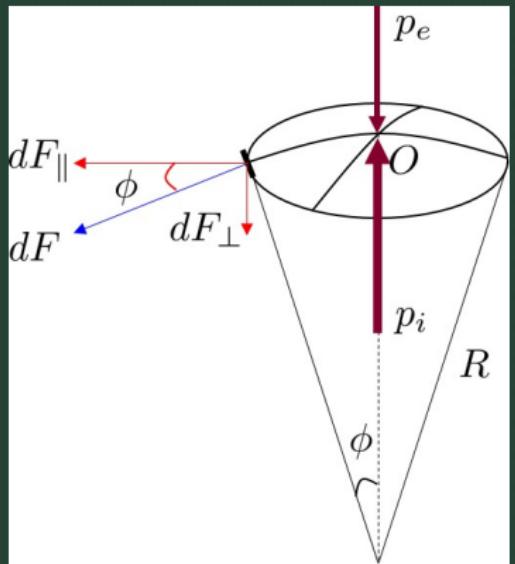
由于表面张力 (垂直于表面) 的存在, 使液体表面内外存在压强差 $|p_i - p_e|$, 称之为附加压强.



附加压强的推导

表面张力元

$$dF = \sigma d\ell \quad (4)$$



根据对称性, 平行张力 $F_{\parallel} = 0$, 故垂直张力

$$F_{\perp} = \sigma \ell \sin \phi = \sigma (2\pi R \cdot \sin \phi) \sin \phi \quad (5)$$

重力较小, 可以忽略, 故根据受力平衡有

$$F_{\perp} = (p_i - p_e) S = (p_i - p_e) \pi (R \sin \phi)^2 \quad (6)$$

$$p_{\text{附}} = \frac{2\sigma}{R}$$

(7)

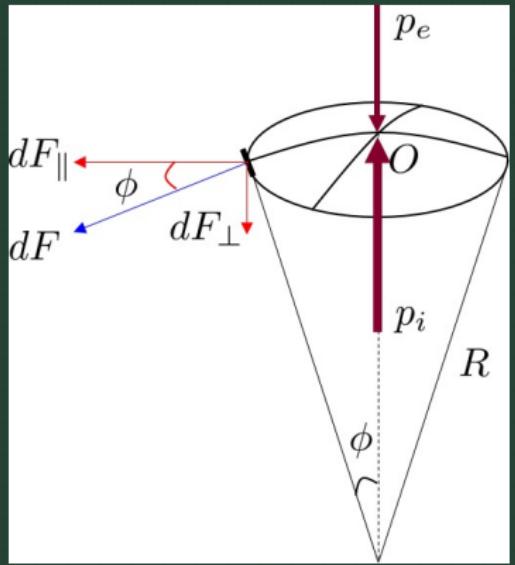
式(7)对球形小液滴成立!



附加压强的推导

表面张力元

$$dF = \sigma d\ell \quad (4)$$



根据对称性, 平行张力 $F_{\parallel} = 0$, 故垂直张力

$$F_{\perp} = \sigma \ell \sin \phi = \sigma (2\pi R \cdot \sin \phi) \sin \phi \quad (5)$$

重力较小, 可以忽略, 故根据受力平衡有

$$F_{\perp} = (p_i - p_e) S = (p_i - p_e) \pi (R \sin \phi)^2 \quad (6)$$

$$\boxed{p_{\text{附}} = \frac{2\sigma}{R}} \quad (7)$$

式(7)对球形小液滴成立!

对于任意曲面的的液面, 附加压强 — 拉普拉斯公式 (了解即可)!

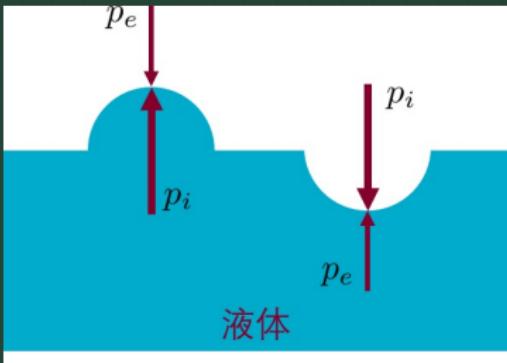
$$p_{\text{附}} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad R_i \text{ 表示曲率半径!}$$





凹球液滴附加压强

式(7)同样适用于凹球液滴.



附加压强的数值等于球形液面内的压强减去球形液面外的压强; 也就是说球形液面内的压强恒大于球形液面外的压强, 即有

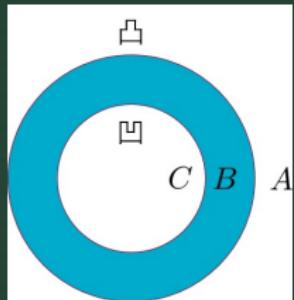
$$p_{\text{附}} = p_{\text{内}} - p_{\text{外}} = p_i - p_e = \frac{2\sigma}{R} \quad (8)$$





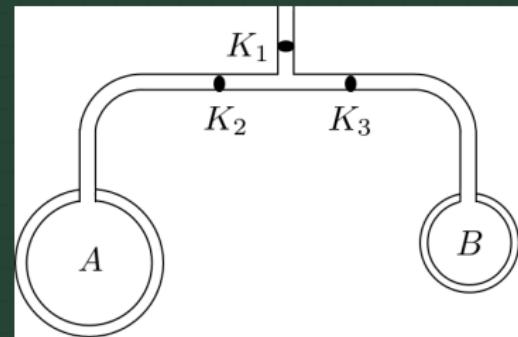
球形液泡的内外压强差

液泡有两个表面：内表面和外表面！



根据附加压强公式有

$$p_B - p_A = \frac{2\sigma}{R} \quad p_C - p_B = \frac{2\sigma}{R}$$



会发生什么？

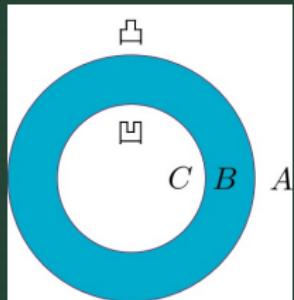
即

$$p_C - p_A = \frac{4\sigma}{R}$$



球形液泡的内外压强差

液泡有两个表面：内表面和外表面！

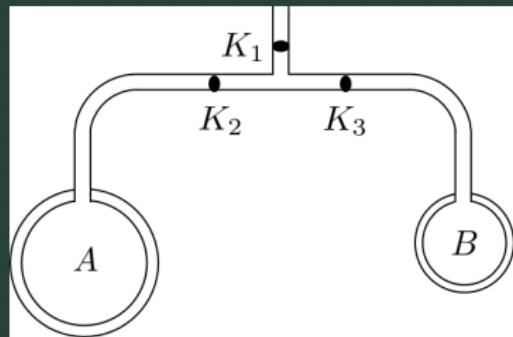


根据附加压强公式有

$$p_B - p_A = \frac{2\sigma}{R} \quad p_C - p_B = \frac{2\sigma}{R}$$

即

$$p_C - p_A = \frac{4\sigma}{R}$$



会发生什么？

A 泡半径不断变大, B 泡半径不断减小。



润湿与不润湿 · 毛细现象

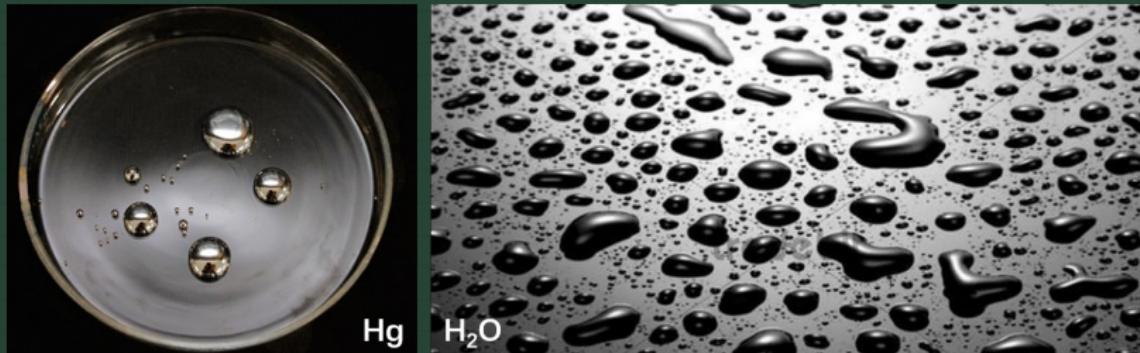


图 4: 左: 不润湿; 右: 润湿

从力和能量的观点：润湿与不润湿的定性解释

附着层: 液体与固体接触的液体表面存在的一个过渡层. 附着层厚度 $d = \max(\ell, R_0)$, ℓ 表示液体分子与固体分子之间的引力半径, R_0 表示液体分子之间的引力半径.

内聚力: 液体分子对液体分子的吸引力之合, 垂直于接触面, 指向液体内部.

附着力: 固体分子对液体分子的吸引力之合, 垂直于接触面, 指向固体内部.

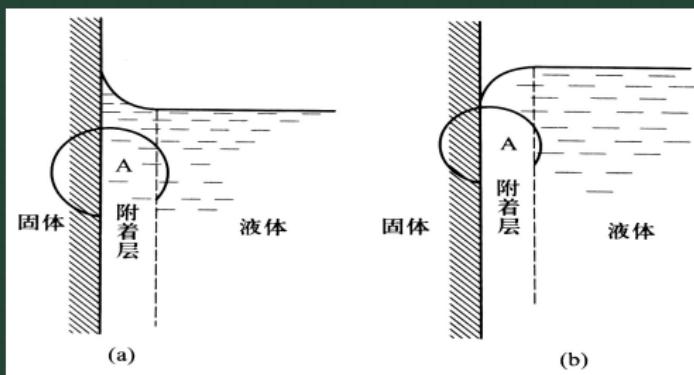
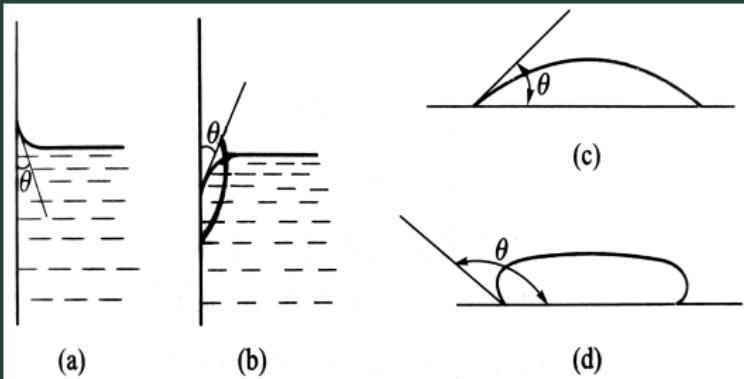


图 5: (a) 附着力大于内聚力, 则液体分子靠向固体, 形成润湿; 既然附着力大于内聚力, 则液体分子靠向固体时, 势能更小, 因此更稳定! (b) 与 (a) 相反.

接触角

接触角: 液体表面切线和固体表面切线之间的夹角 (液体内部).

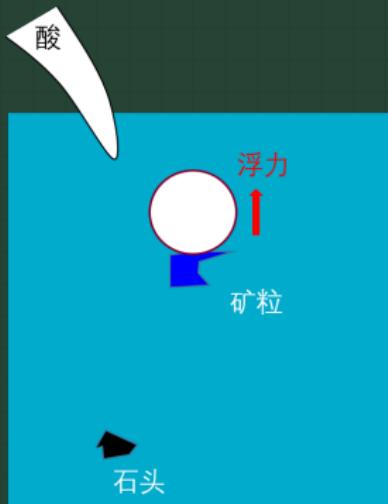


- ◎ θ 为锐角时: 润湿 (a, c)
- ◎ θ 为钝角时: 不润湿 (b, d)
- ◎ θ 为 0 时: 完全润湿, 液体将沿固体表面不断延展.
- ◎ θ 为 π 时: 完全不润湿, 液体将与固体只接触一点.



润湿与不润湿现象及其应用

应用广泛: 毛笔写字 (润湿), 金属焊接 (润湿), 浮游选矿 (不润湿).



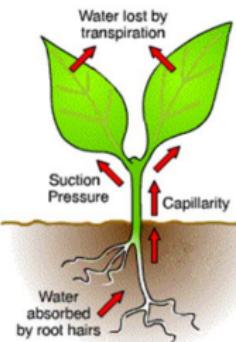


毛细现象 — 生活中的实例



毛细现象 — 生活中的实例

- Capillary action: result of cohesion of water and adhesion of that water to the solid material around it
- As plants release water from their leaves (transpiration), a void is created.
- Water is drawn upward into plant due to its attraction to the walls of the xylem tubes within the stems.



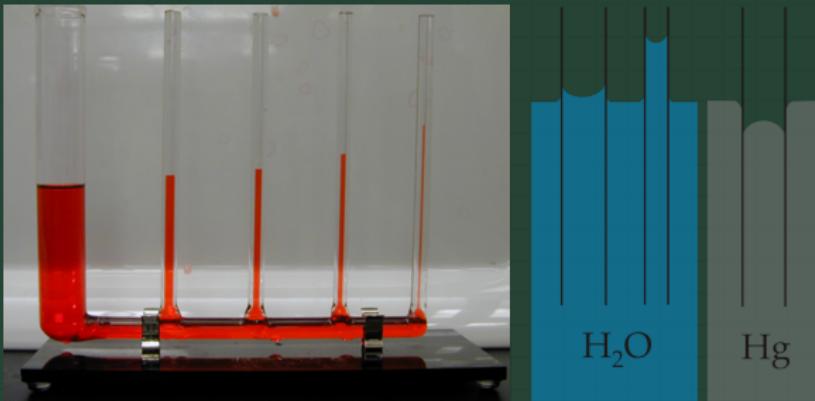


毛细现象

内径很小的管子称之为毛细管.

毛细现象是指液体在不受其他力的作用下在毛细管中高于或者低于外液面的现象. (毛细管内径越小, 毛细现象越严重)

原因: 内聚力 (表面张力) 和附着力联合作用的结果 (附加压强).





从能量观点定性解释毛细现象

势能为0

因附着力大,因此在附着层内的势能小,故液体分子为求稳定更喜欢往附着层能力挤.
然而由于重力,挤到一定程度就不能挤,否则重力势能增加多于分子势能减少.

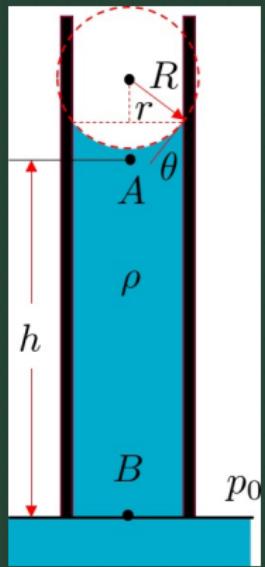
液体

当管的内径减小时,拥入附着层内的分子的重力势能的增加并不超过分子势能的减少,但是当拥入附着层内的分子数足够多以致使液面的高度达到一定高度,此时分子势能减少被重力势能中和,于是停止升高.



附加压强定量分析毛细现象

液柱受力平衡



附加压强

$$p_B = p_A + \rho g h = p_0 \quad (9)$$

联立得

$$p_0 - p_A = \frac{2\sigma}{R} \quad (10)$$

又

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho g h \quad (11)$$

因此

$$R \cos \theta = r \quad (12)$$

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r} \quad (13)$$

σ, ρ 液体的表面张力系数和质量密度; r 毛细管的半径; θ 接触角;
毛细现象产生的水柱造成的水柱压强等于毛细管内液面的附加压强.



影响毛细现象的因素

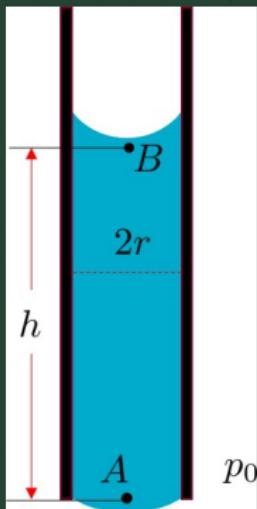
$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho gr}$$

当液体的表面张力系数 σ 越大, 毛细管的内径 r 越小, 毛细现象越严重.

除非特殊说明, 可认为接触角 $\theta \approx 0$, 从而液面的半径 R 等于毛细管的内半径 r .

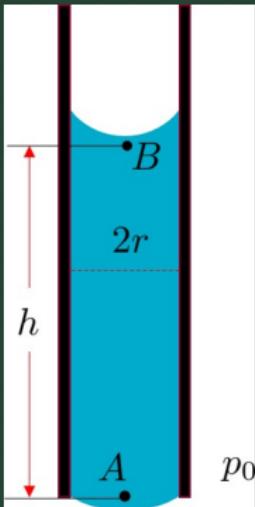
例题

内半径为 r 的毛细管, 一部分水在管的下端形成一水滴, 其形状可以认为是半径为 R 的球的一部分, 求管中水柱的长度. 设水的表面张力系数为 σ .



例题

内半径为 r 的毛细管, 一部分水在管的下端形成一水滴, 其形状可以认为是半径为 R 的球的一部分, 求管中水柱的长度. 设水的表面张力系数为 σ .



受力平衡有

$$p_A = p_B + \rho g h$$

附加压强

$$p_0 - p_B = \frac{2\sigma}{r}$$

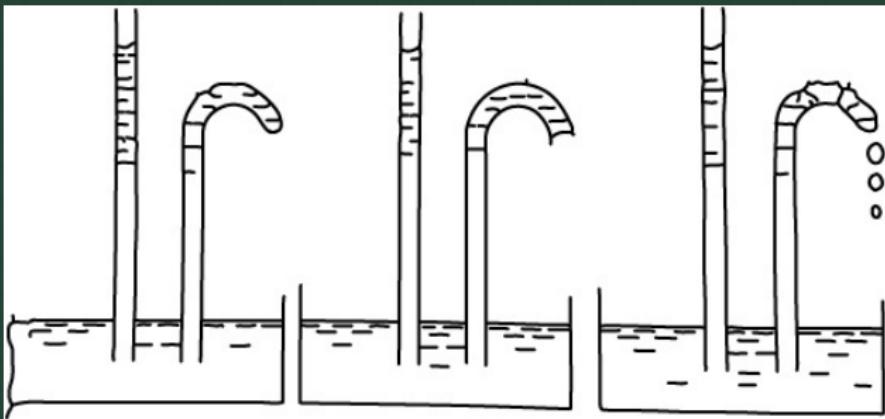
$$p_A - p_0 = \frac{2\sigma}{R}$$

联立得

$$2\sigma \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R} \right) = \rho g h$$



思考哪个是合理的



Section 4

气液相变



相变现象



蒸发



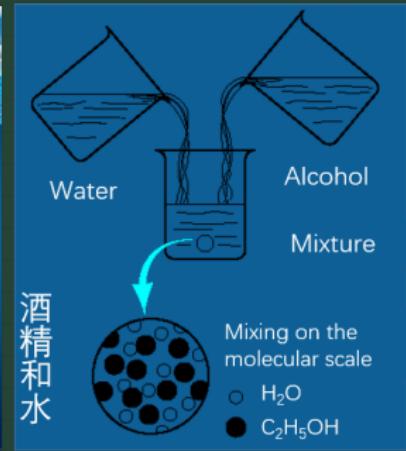
液化





相与相变

相: 系统中物理性质均匀的部分, 和其他部分之间有一定的分界面.



冰水混合物为**单元复相系**, 酒精和水的混合物是一个二元系, 只有一个相.
我们只研究单元复相系及其相变特征, 且重点研究气液相变.





相变

物质在压强、温度等外界条件不变的情况下，从一个相转变为另一个相的过程称为相变。

		To		
		固相	液相	气相
From	固相	-	熔化/熔解	升华
	液相	凝固/结晶	-	汽化
	气相	凝华	凝结/液化	-

相变过程就是物质结构发生变化的过程³，过程中（可能）涉及吸放热，称之为相变潜热。

一般，物质的相变都是由温度引起，且在一定的温度和压强下进行的⁴。

³现象表现为物理性质存在突变，相变可以这样定义：物质性质存在突变的过程都可以称之为相变，如超导、超流。

⁴相变过程中温度和压强往往均保持不变





相变分类

平衡相变和非平衡相变; 只涉及平衡相变.

平衡相变分为一级相变⁵, 二级相变, 以此类推... 自然界中只观察到一级和二级相变.

分类依据: 吉布斯自由能 $G = H - TS$ 及其对温度的导数的连续性.

- ◎ 一级相变: 自由能本身连续, 但是其一阶导数不连续;
- ◎ 二级相变: 自由能本身和其一阶导数连续, 但其二阶导数不连续;
- ◎ 依此类推

除一级相变外, 其他相变又统称为连续相变. 气液固之间的相变均是一级相变.

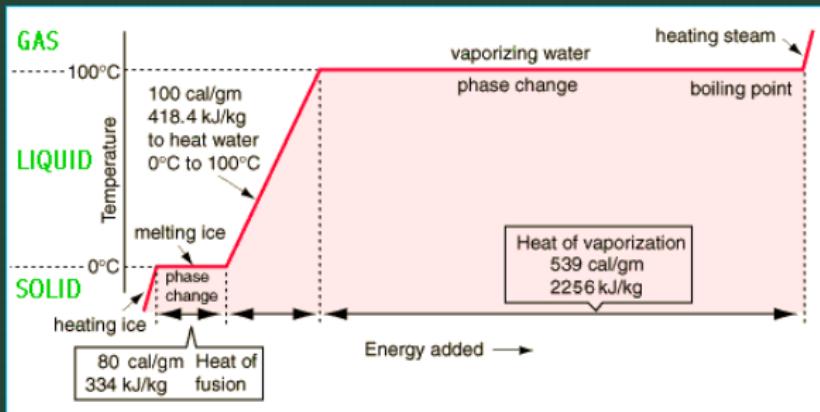
我们只研究平衡相变中的单元一级相变中的气液相变.

⁵也叫一类相变



单元系一级相变的普遍特征

由温度引起, 且在一定的温度和压强下进行的.



单元系一级相变的特点:

1. 体积发生变化;
2. 伴有吸放热 — 相变潜热 ℓ .

存在这两个特点的相变, 称之为一级相变.



体积变化和相变潜热

① 体积变化

气液相变时, 气体的体积总是大于液体的体积;

固液相变时, 多数情况下, 液体体积大于固体体积; 但是……如冰与水.

② 相变潜热

相变时, 温度和压强通常保持不变. 因此相变潜热

$$\begin{aligned}\ell &= h_2 - h_1 \\&= (u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1) \\&= (s_2 - s_1) T\end{aligned}$$

$(u_2 - u_1)$ 成为内潜热; $p(v_2 - v_1)$ 则为外潜热; $s_2 - s_1$ 表示熵差.





汽化和凝结

物质从液态变为气态的过程为**汽化**, 有两种方式: **蒸发**和**沸腾**, 需要吸收热量 — **汽化热**;

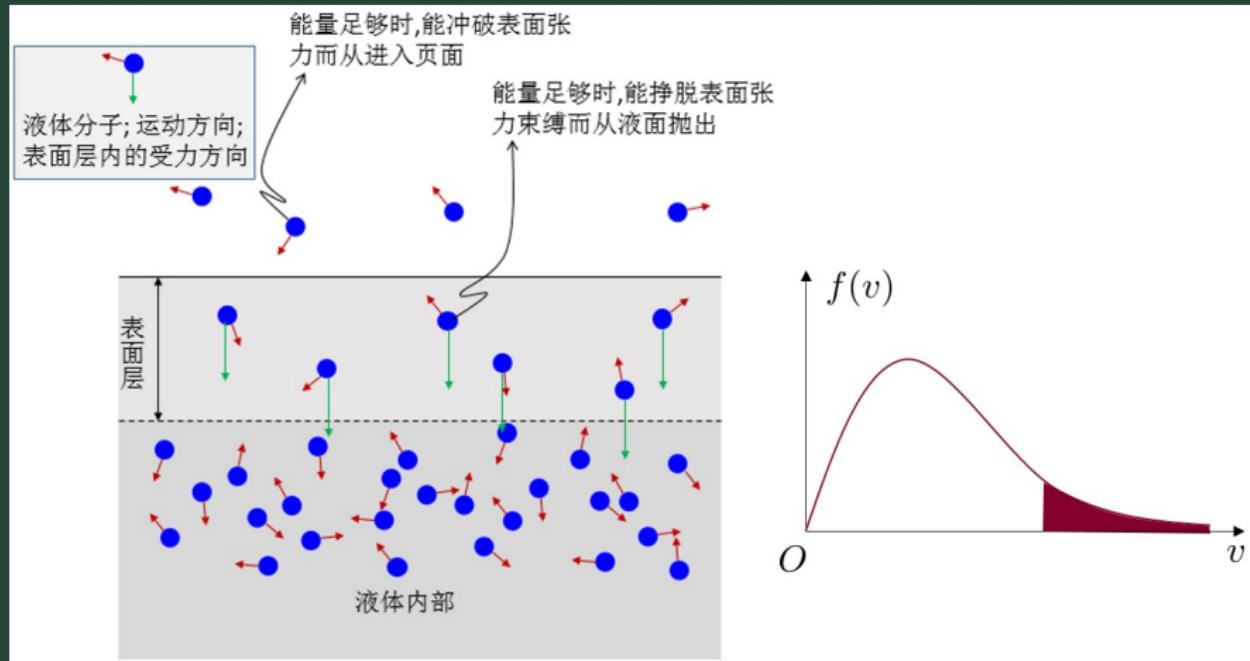
蒸发只发生在液体表面, 在任何温度下都能进行, 是一个缓慢过程.

沸腾在液体表面和内部同时发生, 但是只能在特定温度 — **沸点**下发生, 是一个剧烈过程.

物质从气态到液态的过程为**凝结**或者**液化**, 需要放出热量 — **凝结热**.



蒸发的微观原因



影响蒸发的因素有哪些?!



影响蒸发的因素

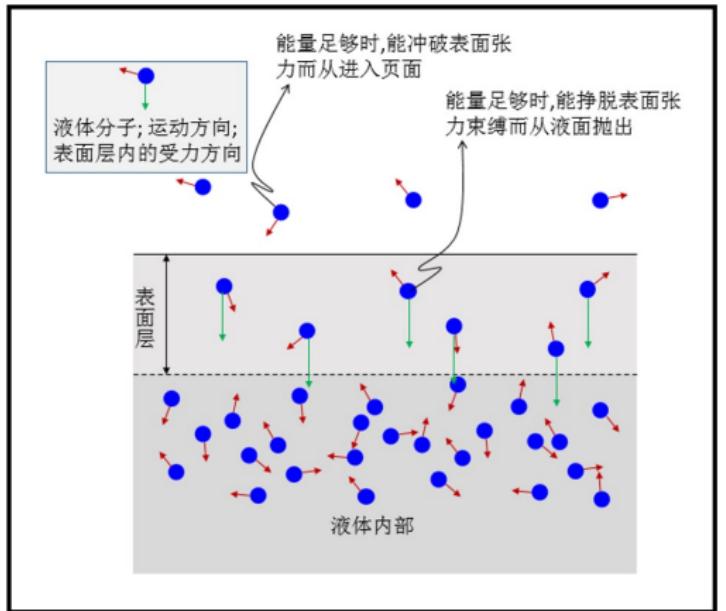
1. 温度: 温度高, 动能高于某一值的分子数增多.
烘烤加快物体干燥
2. 表面积: 表面积大时, 表面层大, 有机会蒸发出去的分子数增多;
晾衣服要展开
3. 通风: 风蒸发出去的液体分子"吹"跑, 回不来;
晾衣服要再通风处

试想: 如果把盛装液体的容器是密闭的会发生什么?



饱和蒸汽与饱和蒸气压

密闭容器

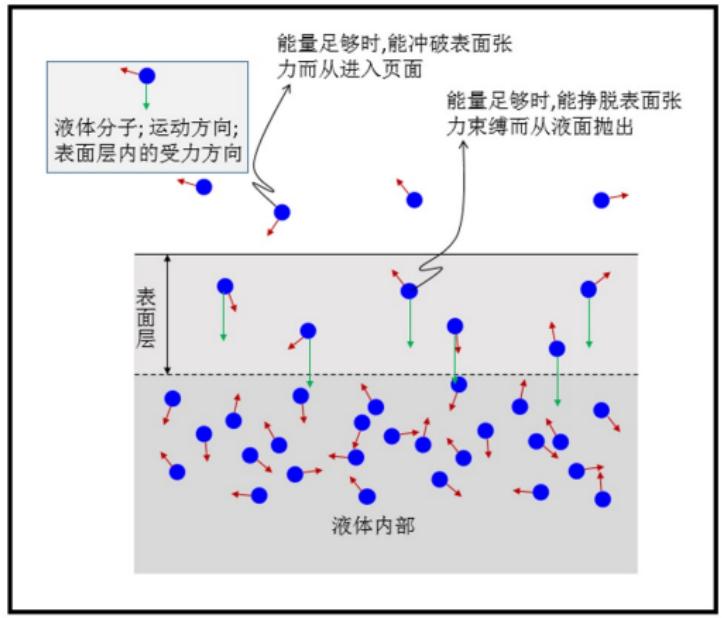


影响饱和蒸气的因素

当出去的分子数和进入液面的分子数相等时, 达到动态平衡

饱和蒸汽与饱和蒸气压

密闭容器



当出去的分子数和进入液面的分子数相等时, 达到动态平衡

影响饱和蒸气的因素

1. 蒸发的难易程度
2. 温度
3. 液面形状 (凹液面的小, 凸液面的大.)
4. 体积无关性

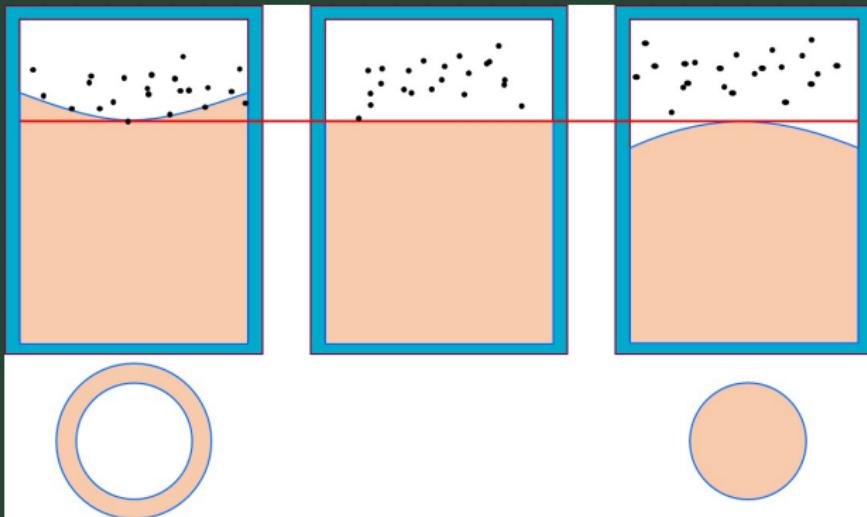
一般饱和蒸气压不大 (水的饱和蒸气压在 10^3 Pa 量级), 故可以将饱和蒸气当作理想气体处理.

实验证明: 在一定温度下, 同一物质的饱和蒸气压是一定的.



饱和蒸气压与液面形状的关系的定性解释

凹液面的饱和蒸气压小, 凸液面的饱和蒸气压大.





沸腾

- ◎ 标况下水的沸点: 100°C . (沸点是一个温度)
水的沸点与压强有关 — 高山上的水 ‘烧不开’，饭煮不熟等；
不同液体的沸点不同 — 分馏法；
- ◎ 沸腾是一种剧烈的汽化方式，因液体沸腾时吸收的热量全部用于液体的汽化，故沸腾时液体的温度不变；
久经煮沸的水不可能煮沸 — 沸腾需要汽化核，液体内部的小气泡充当汽化核；
密闭容器内的水煮不沸。





沸腾 vs 蒸发

蒸发

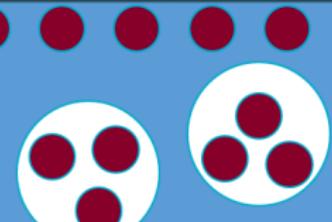
水分子从表面飞走



水分子

沸腾

气泡上升到液面后破碎，里面的液体分子飞走

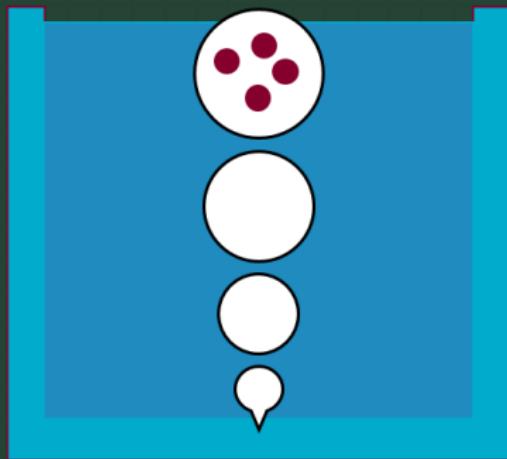


液体内部气泡



沸腾的条件

沸腾的条件: 气泡内饱和蒸气压等于或超过液体上方气体压强.



原气泡内空气 v , 液面附近压强为 p_0 ,
气泡内的饱和蒸气压为 p_s , 根据附加
压强有

$$\frac{vRT}{V} + p_s = p_0 + \rho gh + \frac{2\sigma}{r} \quad (14)$$

与 p_0 相比, ρgh 非常小, 可以忽略!

$$\frac{vRT}{V} + p_s = p_0 + \frac{2\sigma}{r} \quad (15)$$

温度升高后, 体积 V 增大, 饱和蒸气压 p_s 增大, 当浮力达到一定程度之后,
'挣脱' 掉, 上升到表面破碎! 产生剧烈的 '蒸发' — 沸腾.





沸腾的条件

1. 液体内部有汽化核 — 小气泡/或者能产生小气泡的条件
久经煮沸的水，冷掉后不能煮沸就是因为缺少气泡。
2. 气泡内的饱和蒸气压等于或大于液体上方气体压强
密闭容器中的液体煮不沸。

过热液体 — 一种亚稳态：

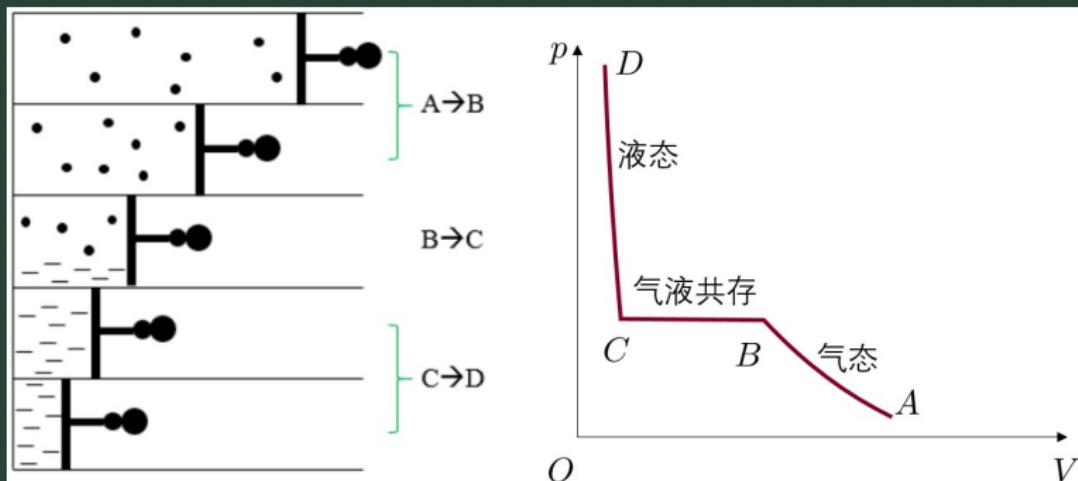
当液体内部缺少汽化核时，即便将液体加热到沸点以上温度，液体也不会沸腾，此时的液体称之为过热液体。过热液体容易产生爆炸 — 锅炉师傅烧水时，往往在炉中加入瓦罐碎片等存有多孔的材料或者往锅炉内添加凉水等方式防止爆炸。



真实气体等温线: 等温相变 — 气体液化

使气体液化的方法

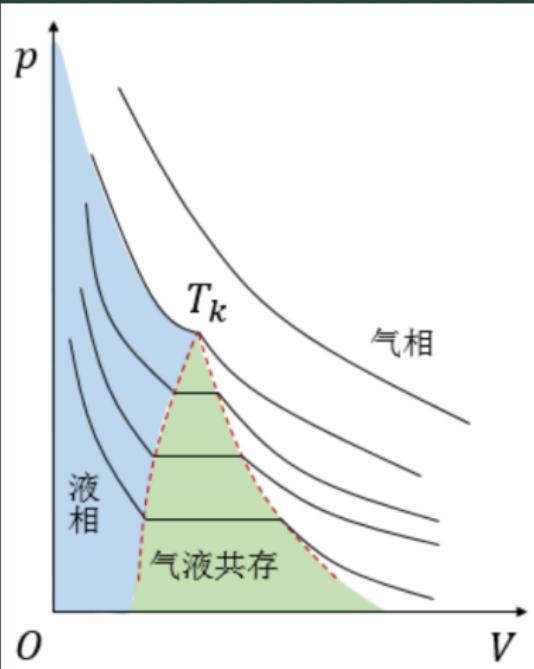
1. 降温
2. 压缩



液体的压缩很陡峭, 是因为液体分子紧密排列.

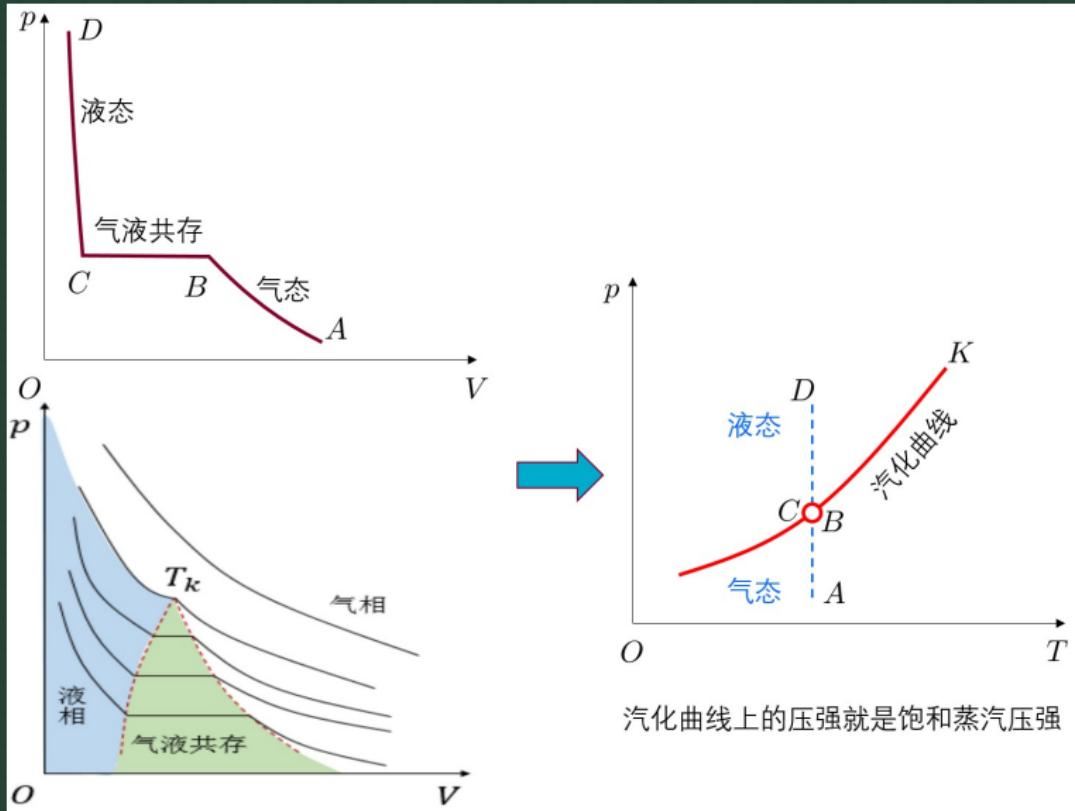
高温气体压缩

- ◎ 温度越高，分子的热运动越剧烈，分子聚集在一起越困难。因此温度越高，同种物质的气态比体积和液态比体积越接近。
- ◎ 可以想象，温度高于某个值 T_k 后，任何物质都是气态，不可能通过等温压缩使气态液化。此温度 T_k 称之为临界温度，相应的等温线称之为临界等温线。对应的拐点称之为临界点（临界压强 — 饱和蒸汽的最大限度，临界体积 — 液体的最大比体积）



欲使用等温压缩使气体液化，必须先将气体温度降到临界温度 T_k 以下。

气液二相图

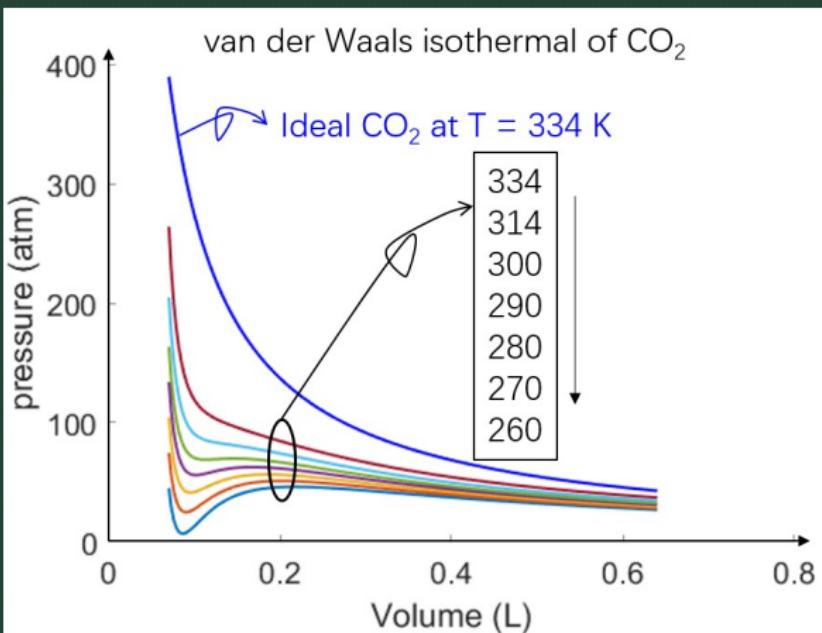


范德瓦尔斯等温线

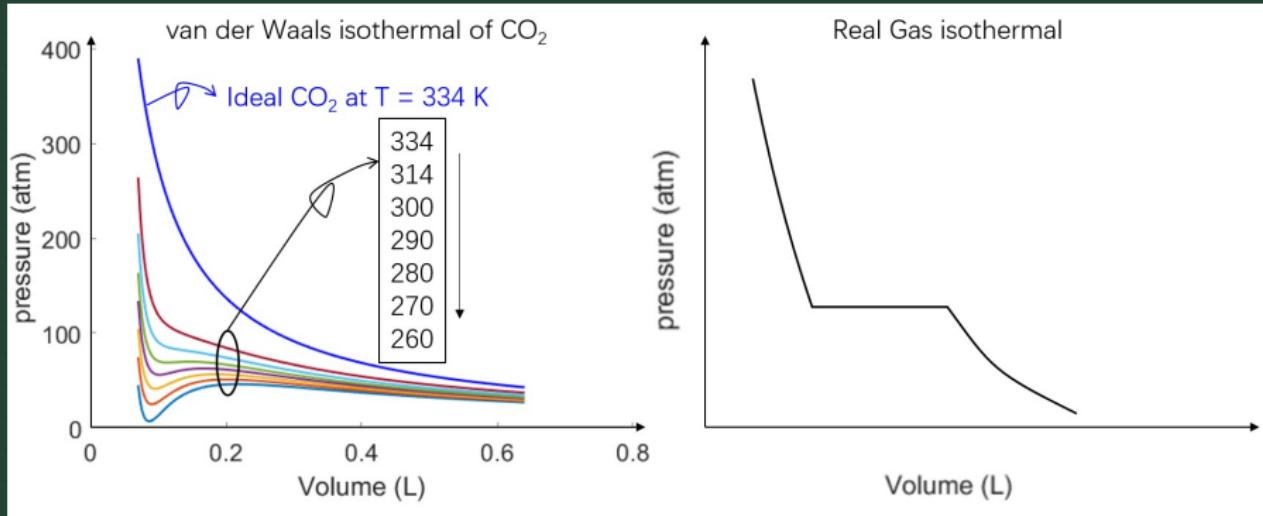
范德瓦尔斯方程比理想气体物态方程更接近实际气体 (无论何时).

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

当 $p \rightarrow 0$ 或 $V_m \rightarrow \infty$ 时, 范式方程变为理想气体物态方程 $pV_m = RT$

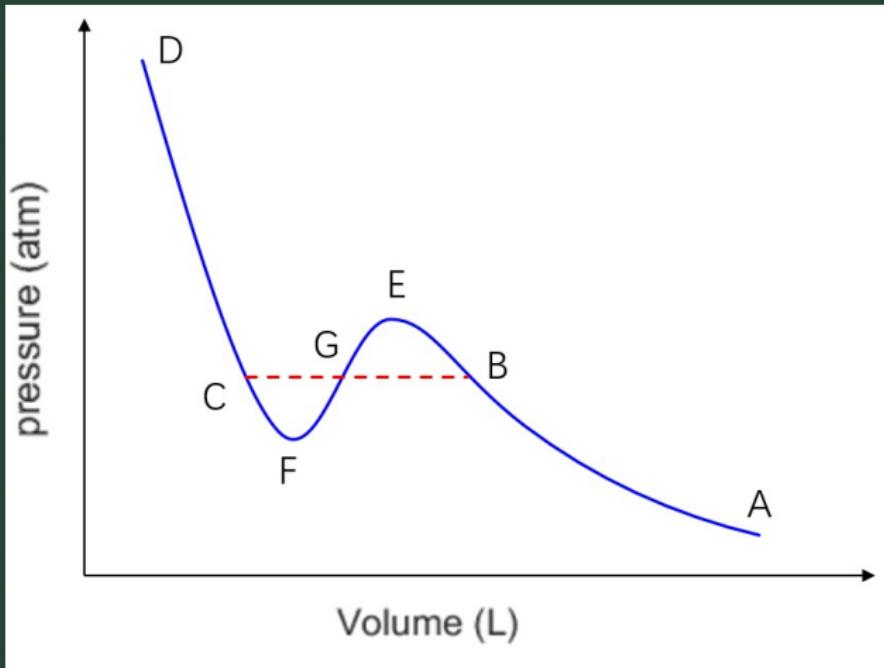


真实气体等温线 vs 范德瓦尔斯等温线



范氏方程在一定程度上可以描述气, 液体以及气液相变的性质.

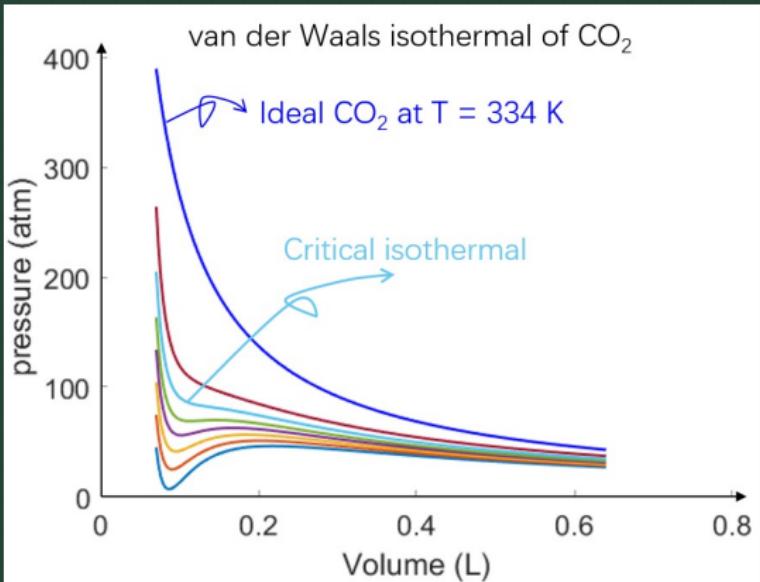
等面积法则



BC 直线应使两边的面积相等.

了解: BE 相当于过饱和蒸汽/过冷蒸汽; CF 相当于过热液体.

临界点



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



临界点状态参量

$$\begin{cases} T_k = \frac{8a}{27bR} \\ V_{mk} = 3b \\ p_k = \frac{a}{27b^2} \end{cases}$$

临界点的状态参量 (p_k, V_{mk}, T_k) 与气体的 a, b 常数可以互相求算.

三者存在如下关系

$$\frac{RT_k}{p_k V_{mk}} = \frac{8}{3} = 2.667$$

理论上与气体种类无关. 但是实验上测得不同的气体, 数值不同, 体现范式方程的近似性.



Section 5

固 – 液, 固 – 气相变, 相图



固液相变

熔化 vs 结晶/凝固

存在熔点 — 一个相变时确定不变的温度, 对应熔化热 — 熔化热用来破坏晶体点阵结构.

然而只有晶体熔化时才有确定不变的温度, 非晶体在熔化时温度不断改变, 如玻璃.

与凝结类似, 使溶液结晶必须有晶核, 然后晶体围绕晶核生长, 即生核与晶体生长两个过程, 这两个过程同时进行.

晶体 (自发) 生长完成时其表面积总是最小.

晶核的来源有两个: 杂质和溶液原子自身形成.



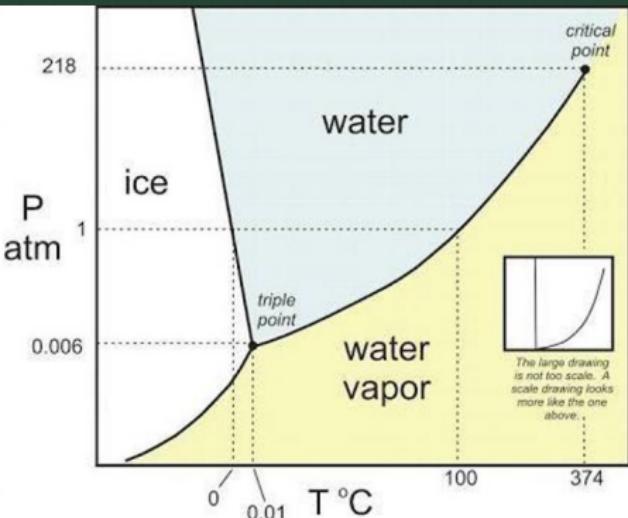
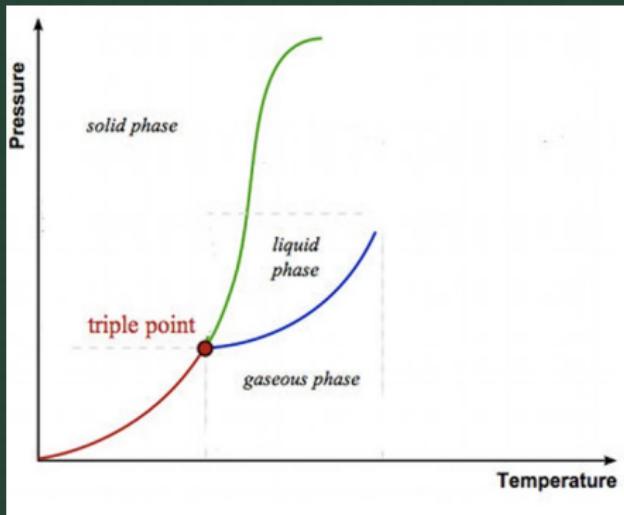


固气相变

升华 vs 凝华

升华热等于汽化热 + 熔化热.

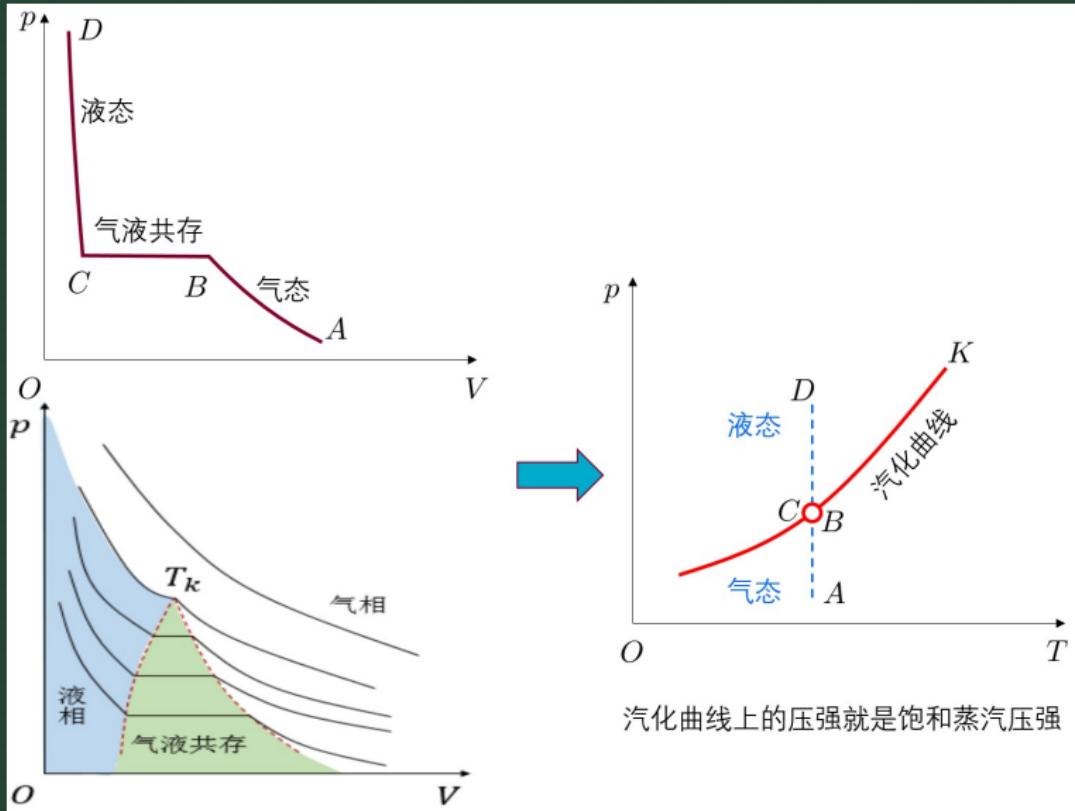
三相图



三条曲线同时相交的点 — 三相点, 是一个固液气共同存在的唯一状态.

三相点的温度不依赖于压强, 因此经常用来作为温标的固定点.

克拉伯龙方程：气液二相图

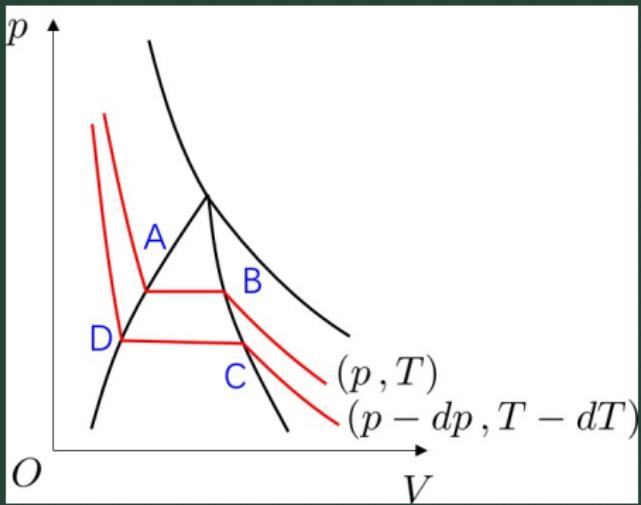




克拉伯龙方程

已经知道的是：水的沸点随压强发生变化 — 说明沸点和压强之间存在函数关系.

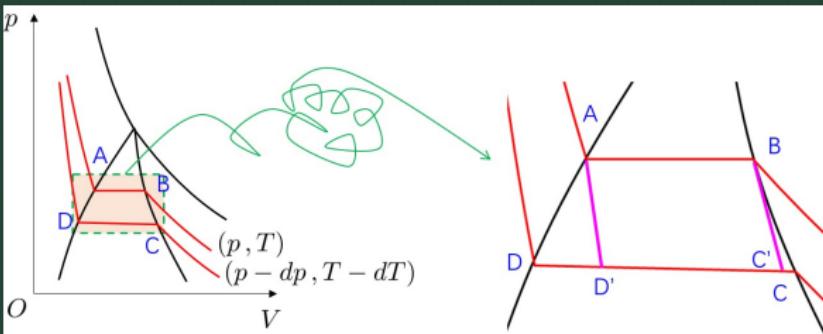
克拉伯龙方程： $P-T$ 相图中相平衡曲线的斜率 $\frac{dp}{dT}$ 的表达式. 利用卡诺定理推导克拉伯龙方程，在 $P-V$ 图中建立如下微小的可逆循环.





克拉伯龙方程的推导

将微小的可逆循环 $ABCD$ 用可逆卡诺循环 $ABC'D'$ 代替。设 A 相到 B 相的相变潜热为 L_{AB} , 对应的体积分别为 V_A 和 V_B



根据卡诺定理, 循环 $ABC'D'$ 的热机效率可表示如下

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{dT}{T} \quad (16)$$

对外做的功 W 为面积 $ABC'D'$, 吸收的热量 Q_1 为 A 相到 B 相的相变潜热 $L_{A \rightarrow B}$

$$\eta = \frac{(V_B - V_A) dp}{L_{A \rightarrow B}} = \frac{dT}{T} \quad (17)$$

故克拉伯龙方程为

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L_{A \rightarrow B}}{T(V_B - V_A)} = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}}{T(\nu_2 - \nu_1)} = \frac{s_2 - s_1}{\nu_2 - \nu_1}} \quad (18)$$





沸点与压强的关系

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{12}}{T(v_2 - v_1)}}$$

对于同物质的气体和液体来说，总有 $V_{\text{液}} < V_{\text{气}}$ ，汽化时总是吸收热量，固有 ℓ_{12} 和 $v_2 - v_1$ 总是同种符号。因此总有

$$\frac{dT}{dp} > 0$$

从而有液体的沸点总是随着压强的增大而增大，压强的减小而减小。





熔点与压强的关系

虽然推导克拉伯龙方程用的是气液相变,但是根据卡诺定理可知,它适用于一切工作物质,因此同样适用于液体和固体相变.

固态到气态总是吸收热量,但是同种物质的固态和液态的比体积大小不一样,有时固态的大于液态的(如水和冰),有时液态的大于固态的(一般情况下液态的大于固态的).

根据克拉伯龙方程,冰的熔点随压强的增大而减小.

冬天玩冰雪时,手握的越用力越容易化.

例题 6.2 和 6.3 是关于熔点和沸点随高度变化的问题.





蒸气压方程

描述液-气以及固-气的饱和蒸气压随温度变化的方程称为蒸气压方程.

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{12}}{T(\nu_2 - \nu_1)}}$$

近似处理: 1) 认为相变潜热 ℓ_{12} 是常量; 2) 气体的比体积远大于液体或固体的比体积, 即 $\nu_2 \gg \nu_1$, 故 $\nu_2 - \nu_1 \approx \nu_2$; 3) 将饱和蒸气压视作理想气体, 故 $p\nu = \frac{RT}{M}$.

据此有

$$\frac{dp}{p} = \frac{L_{12}}{R} \frac{1}{T^2} dT \quad (19)$$

其中 $L_{12} = \ell_{12} M$, 从而解得饱和蒸气压为

$$\boxed{p = p_0(T_0) \exp\left(-\frac{L_{12}}{RT}\right)} \quad (20)$$





本章作业

题号 — 作业考察点

T6.3.2 — 表面张力/附加压强

T6.3.7 — 表面能

T6.4.1 — 相变潜热

T6.4.5 — 相变潜热与熵

T6.5.1 — 克拉伯龙方程

本章结束

物理楼 421