

热力学与统计物理

Thermodynamics and Statistical Physics

## 第三章 单元系的相变

# CH.3 Phase Transition of Single Simple Substance

刘世东

Shidong Liu

School of Physics and Physical Engineering  
Qufu Normal University



April 10, 2023

# 什么是相变?

What is Phase Transition/Change?

- 物质从一个态 (气态, 液态, 固态) 变成另一个态.
- 相变只是物理改变 (Physical Change), 并不存在化学组成的变化.
- 何谓相: 物理性质均匀的部分, 不同相之间存在明显的分界面, 如冰水混合物.
- 元: 元素??? 成分.
- 单元系: 化学组成一样的分子组成的物质系统; 反之为多元系.
- 单元复相系, 多元复相系等等

---

之前, 涉及的都是闭合系统 (单元单相); 以后, 接触开系 (涉及相变, 必然与开系打交道)

# 本章目录

- 1 热动平衡判据
- 2 开系的热力学基本方程
- 3 单元系的复相平衡条件
- 4 单元复相系的平衡性质
- 5 临界点和气液两相的转变
- 6 液滴的形成 \*
- 7 相变的分类
- 8 临界现象和临界指数 \*
- 9 朗道连续相变理论
- 10 本章总结

# 如何判断系统的平衡状态

How?

# 如何判断系统的平衡状态

How?

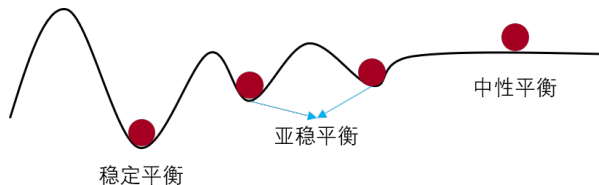
## 是否存在粒子流和热流

一般无外场的情况下：同时达到热平衡，力学平衡和化学平衡的系统处于平衡态。

换句话说：非平衡态系统内部存在某个或某些宏观量的梯度。

## 平衡态分类

稳定平衡，亚稳平衡，中性平衡



若小球是你，曲线是人生；不完美的你如何确定你处于人生巅峰还是低谷？

# 热动平衡熵判据

## Entropy Criterion of Thermodynamic Equilibrium

对于孤立系统, 经过足够长的时间后, 总是要达到平衡态.

---

<sup>1</sup>热力学第二定律  $dS \geq dQ/T$

# 热动平衡熵判据

## Entropy Criterion of Thermodynamic Equilibrium

对于孤立系统, 经过足够长的时间后, 总是要达到平衡态.

熵增加原理: 孤立系统的熵永不减少. 故当孤立系统达到平衡后, 其熵必然为最大值.

$$dS \geq \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \rightarrow dS \geq 0 \quad (1)$$

换言之, 熵达到最大时, 孤立系统达到平衡态——熵判据<sup>1</sup>.

每一个判据都有适用范围 → 约束条件 (Constraint Condition), 上面采用的是孤立条件 (具体是什么?).

熵判据是最基本的判据.

不同的约束条件有不同的判据, 如自由能判据, 吉布斯函数判据等.

---

<sup>1</sup>热力学第二定律  $dS \geq dQ/T$

# 熵判据的数学表述

## Mathematical Description of Entropy Criterion

**虚变动**: 指系统在时间保持不变, 且满足约束条件的情况下假想的一个无穷小的变动 (类比分析力学中的虚位移).

约束条件: 对于孤立系, 若只考虑体积功, 相当于内能  $U$  和体积  $V$  保持不变.

设系统的熵为  $S_0$ , 虚变动引起的**熵增**为  $\Delta S (S - S_0)$ , 当**任意虚变动**引起的熵增满足

$$\Delta S < 0 \quad (2)$$

时, 系统的熵  $S_0$  是极大值, 根据熵判据, 此时系统处于平衡态.

(2)式系统处于平衡态的**充要条件**.

注: **当熵有多个极大值时, 熵值最大的是稳定平衡, 其他则对应亚稳平衡**. 目前不在我们考虑的范围內.

问题: 给出熵的数学表达式, 如何判断  $\Delta S < 0$  或者  $S$  处于极大值?



# 熵判据的数学表述

## Mathematical Description of Entropy Criterion

**虚变动**: 指系统在时间保持不变, 且满足约束条件的情况下假想的一个无穷小的变动 (类比分析力学中的虚位移).

约束条件: 对于孤立系, 若只考虑体积功, 相当于内能  $U$  和体积  $V$  保持不变.

设系统的熵为  $S_0$ , 虚变动引起的**熵增**为  $\Delta S (S - S_0)$ , 当**任意虚变动**引起的熵增满足

$$\Delta S < 0 \quad (2)$$

时, 系统的熵  $S_0$  是极大值, 根据熵判据, 此时系统处于平衡态.

(2)式系统处于平衡态的**充要条件**.

注: **当熵有多个极大值时, 熵值最大的是稳定平衡, 其他则对应亚稳平衡**. 目前不在我们考虑的范围內.

问题: 给出熵的数学表达式, 如何判断  $\Delta S < 0$  或者  $S$  处于极大值?

答: 求导或者泰勒级数展开

将  $S$  在做泰勒级数展开, 取二级近似有<sup>2</sup>

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S \quad (3)$$

$$\delta S = \sum_{i=1} \left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_0 \delta x_i \quad (4)$$

$$\delta^2 S = \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \delta x_i \delta x_j \quad (5)$$

根据微积分的知识, 当  $\delta S = 0$  时, 熵具有极值; 当  $\delta^2 S < 0$  时, 熵具有极大值.

故稳定平衡条件:

$$\boxed{\delta S = 0; \quad \text{and} \quad \delta^2 S < 0.} \quad (6)$$

<sup>2</sup> $\Delta$  表示虚变动引起的变化量,  $\delta$  表示无穷小量, 其上标  $x$  表示  $x$  阶无穷小; 同时也表示自变量虚变动.

# 附录：多自变量泰勒级数

## Appendix: Taylor series in several variables

设某函数  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , 使其在  $a_1, a_2, \dots, a_n$  附近展开, 从而有

$$\begin{aligned}
 f(x_1, x_2, \dots, x_n) &= f(a_1, \dots, a_n) \\
 &+ \sum_{j=1}^n \frac{\partial f(a_1, \dots, a_n)}{\partial x_j} (x_j - a_j) \\
 &+ \frac{1}{2!} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2 f(a_1, \dots, a_n)}{\partial x_j \partial x_k} (x_j - a_j)(x_k - a_k) \\
 &+ \frac{1}{3!} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{\ell=1}^n \frac{\partial^3 f(a_1, \dots, a_n)}{\partial x_j \partial x_k \partial x_\ell} (x_j - a_j)(x_k - a_k)(x_\ell - a_\ell) \\
 &+ \dots
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

# 自由能判据

## Free Energy Criterion

等温等容条件下, 系统的自由能永不增加, 即等温等容条件下的热力学过程, 总是使自由能减少, 减少至自由能最小时, 系统达到平衡.

数学表述

$$\Delta F > 0 \quad (8)$$

泰勒展开, 准确至二级近似有

$$\Delta F = \delta F + \frac{1}{2} \delta^2 F \quad (9)$$

故稳定平衡条件:

$$\delta F = 0; \quad \text{and} \quad \delta^2 F > 0. \quad (10)$$

根据热力学第一定律和热力学第二定律 ( $TdS$  方程) 以及自由能的定义可以证明此判据.

# 吉布斯函数判据

## Gibbs Function Criterion

在等温等压条件下, 系统的吉布斯函数永不增加, 即平衡态下吉布斯函数值最小.

数学表述

$$\Delta G > 0 \quad (11)$$

泰勒展开, 准确至二级近似有

$$\Delta G = \delta G + \frac{1}{2} \delta^2 G \quad (12)$$

故稳定平衡条件:

$$\delta G = 0; \quad \text{and} \quad \delta^2 G > 0. \quad (13)$$

根据热力学第一定律和热力学第二定律 ( $TdS$  方程) 以及吉布斯函数的定义可以证明此判据.

# 其他判据

## Other Criteria

- 在熵和体积不变的情况下, 系统的内能永不增加;
- 在熵和压强不变的情况下, 系统的焓永不增加.

联合自由能判据和吉布斯函数判据及以上两个可知 (归纳总结?), 只要涉及能量的判据, 均以能量最小为平衡. (类比最小能量原理: 高能量总是不稳定)

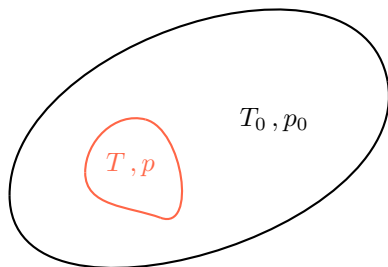
- ...
- 习题 3.1 (See is cheap, do it)

依据热力学第二定律  $dS \geq dQ/T$  证明.

所有判据的物理基础: 热力学第二定律.

# 判据的应用：稳定平衡条件的获得

Applications: To Obtain Conditions of Stable Equilibrium



设有一孤立简单均匀系统, 内有一子系统,  $T, p$  表示温度和压强, 子系统之外 (介质) 的量以下标 0 区别. 如图所示.

现利用熵判据判断稳定平衡条件. 根据  $TdS$  方程, 熵为内能  $U$  和体积  $V$  的函数.

如前原因, 以内能  $U$  和体积  $V$  作为自变量 (以最基本的方程出发或者熟悉的微分表达式出发证明), 作虚变动  $\delta U$  和  $\delta V$ , 介质的变动分别为  $\delta U_0$  和  $\delta V_0$ ; 与虚变动对应的熵变分别为  $\Delta S$  和  $\Delta S_0$ , 故有总熵变

$$\begin{aligned}\Delta S_t &= \Delta S + \Delta S_0 \\ &= \left( \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S \right) + \left( \delta S_0 + \frac{1}{2} \delta^2 S_0 \right) \\ &= (\delta S + \delta S_0) + \frac{1}{2} (\delta^2 S + \delta^2 S_0)\end{aligned}\quad (14)$$

熵判据要求平衡时:  $\delta S + \delta S_0 = 0$ . 根据  $TdS : TdS = dU + p dV$  方程有

$$\begin{aligned}\delta S &= \frac{\delta U + p \delta V}{T} \\ \delta S_0 &= \frac{dU_0 + p_0 \delta V_0}{T_0}\end{aligned}\quad (15)$$

即要求

$$\frac{\delta U + p \delta V}{T} + \frac{\delta U_0 + p_0 \delta V_0}{T_0} = \left( \frac{\delta U}{T} + \frac{\delta U_0}{T_0} \right) + \left( \frac{p \delta V}{T} + \frac{p_0 \delta V_0}{T_0} \right) = 0 \quad (16)$$



对孤立系 (约束条件) 有:

$$\begin{aligned}\delta U + \delta U_0 &= 0 \\ \delta V + \delta V_0 &= 0\end{aligned}\tag{17}$$

将(17) 代入(16)得

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \delta U + \left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0}\right) \delta V = 0\tag{18}$$

要求上式对任何虚变动都满足, 从而要求

$$T = T_0; \quad \text{and} \quad p = p_0.\tag{19}$$

达到平衡时要求系统的**温度和压强处处相等**——平衡条件<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup>系统是否达到平衡由强度量决定...

熵判据又要求  $\delta^2 S + \delta^2 S_0 < 0$ . 考虑到子系统远远小于整个系统, 因此  $\delta^2 S + \delta^2 S_0 < 0$  (近似) 等价于  $\delta^2 S < 0$ . 同理根据  $TdS$  方程和泰勒级数展开有

$$\delta^2 S = \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta U \delta V + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 \right] < 0 \quad (20)$$

以  $T, V$  为自变量, 通过二次型化为平方和得

$$\delta^2 S = -\frac{C_V}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 < 0 \quad (21)$$

欲使上式对任意虚变动恒成立, 须有

$$C_V > 0; \quad \text{and} \quad \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (22)$$

以上为均匀系统达到平衡的稳定条件.

(20)  $\rightarrow$  (21) 证明参看教材.

附录: (20)  $\rightarrow$  (21) 的证明

$$\begin{aligned}
\delta^2 S &= \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta U \delta V + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 \right] \\
&= \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) \delta V \right] \delta U + \\
&\quad \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta V \right] \delta V \\
&= \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) \delta V \right] \delta U + \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{p}{T} \right) \delta V \right] \delta V
\end{aligned}$$

将  $\frac{1}{T}$  和  $\frac{p}{T}$  视作  $U, V$  的函数, 则上式变为

$$\delta^2 S = \delta \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \delta \left( \frac{p}{T} \right) \delta V$$

以  $T, V$  为自变量, 则根据  $dU = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$

$$\begin{aligned}
 \delta^2 S &= \delta \left( \frac{1}{T} \right) \left\{ C_V \delta T + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta V \right\} + \delta \left( \frac{p}{T} \right) \delta V \\
 &= -\frac{\delta T}{T^2} \left\{ C_V \delta T + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta V \right\} + \\
 &\quad \left\{ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V + \frac{1}{T^2} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta T \right\} \delta V \\
 &= -\frac{1}{T^2} C_V (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2
 \end{aligned}$$

证毕!

---

可将  $\delta$  (*Function*) 看作正常的微分运算.

上面的推导认为子系统远远小于整个系统, 得到(22)式, 如果子系统与整个系统相当怎么办?!

# 开 (放) 系 (统)

Open System

## 定义

与外界不但存在能量交换, 还存在物质交换的系统.

在复相系中, 如果将某个相看作要研究的热力学系统, 则此相就是一个开系<sup>4</sup>(因相与相之间存在相变).

研究开系常用的热力学函数为化学势  $\mu$ .

<sup>4</sup>例如冰水混合物系统中的冰, 冰融化成水后, 相当于冰的质量或者物质的量减少.

# 开系的吉布斯函数与化学势

## Gibbs Function and Chemical Potential of Open Systems

对于均匀 (单相系) 闭系, 其吉布斯函数的全微分

$$dG = -SdT + Vdp \quad (23)$$

对于开系, 吉布斯函数应变为

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (24)$$

其中  $\mu$  称为化学势 (与分子间作用力有关), 表征增加  $dn$  (物质的量) 物质时, 系统的吉布斯函数改变. 由此

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m \quad (25)$$

化学势等于摩尔吉布斯函数—适用于单元系 (多元系需要加权); 故  $\mu$  为  $T, p$  的函数, 其全微分

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (26)$$

# 我的瞎扯：另一种更易接受的引入化学势的方法

My nonsense: An easy way to bla bla

已知改变系统状态/能量的方法有三种，即热传递，做功和物质交换。

向系统内增加物质，需要外界付出能量，可以将这一部分视作一种‘功’。

于是热力学第一定律仍然具有原来的形式，即

$$dU = dQ + dW$$

$dQ$  仍是原来的意义，外界传递给系统的热量， $dW$  是更为广义的功，包含外界对系统作的功，同时包含改变系统物质的量需要付出的能量。对于  $p, V$  系统，可以将上式改写为

$$dU = dQ - pdV + \mu dn \quad (27)$$

$\mu$  表示系统增加单位物质的量的粒子，外界要付出的能量或者功，是一个**强度量**，称之为化学势。

# 为什么用吉布斯函数引入化学势, 而非更熟悉的内能

Why use  $G$ , not  $U$

其实用吉布斯函数引入化学势是我们熟悉的陌生的方式.

相变, 生活中很常见. 相变前后, 物质的量会发生变化, 相变前后分子 '排列' 方式也会发生变化, 相应的分子之间的作用 (势) 也会发生变化.

又, 一般情况下, 相变都是在等温等压情况下进行的, 而吉布斯函数在等温等压情况下用不增加.

故用吉布斯函数引入化学势其实更方便, 是我们更容易接受的方式.

关于化学势引入的方式或者看法可看[这里](#). 跟焓一样, (大可) 不是特别需要附加明确的物理含义.



# 开系的热力学函数

## Thermodynamic Functions of Open Systems

吉布斯函数:  $G = G(T, p, n)$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (28)$$

焓:  $H = H(S, p, n)$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn \quad (29)$$

自由能:  $F = F(T, V, n)$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn \quad (30)$$

内能:  $U = U(S, V, n)$

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (31)$$

(31) 式为开系的**热力学基本方程** (闭系:  $dU = TdS - pdV$  ).

- 以上微分方程对应特性函数的微分方程.
- $G, H, F, U$  之间的关系不变.

# 巨热力势

## Grand Thermodynamic Potential

### 定义

$$\begin{aligned}
 J &= F - \mu n \\
 &= F - G \\
 &= -pV
 \end{aligned} \tag{32}$$

### 巨热力势的全微分

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu \tag{33}$$

是一个特性函数, 在统计物理的巨正则系综理论中常用.

$$S = - \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad p = - \left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad n = - \left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{V, T}$$

## 三变量的麦氏关系

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

每式对应三个 ( $C_3^2 = 3$ ), 共有 12 个麦氏关系.

# 三变量麦氏关系

## Maxwell Relations with three variables

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,n}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{n,V}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{V,S} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{n,s}$$

upU  $\propto$  belowH

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,n}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{n,p}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{n,s}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{n,V}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{n,T}$$

upF  $\propto$  belowG

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{n,p}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{n,T}$$

# 相平衡

## Phase Equilibrium

气液平衡是最熟悉最容易理解的相平衡。

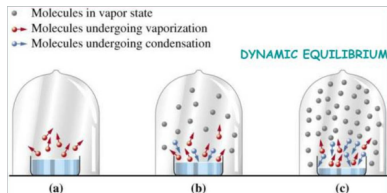


图 1: 气液平衡示意图. 不同的状况下的相平衡必定不一样. 图源[\[1\]](#)

每个相是一个开系, 两个相整体而言是孤系. 相平衡的条件是什么?

## 单元二相系的平衡条件

只考虑单元二相系.

设两个相分别是  $\alpha, \beta$ . 使用**熵判据**进行**平衡条件**的分析. 根据**开系的热力学基本方程**, 开系的熵是  $U, V, n$  的函数, 于是以  $U, V, n$  对系统进行描述.

根据熵判据,  $\alpha, \beta$  构成的系统平衡时须<sup>5</sup>

$$\delta S = \delta S^\alpha + \delta S^\beta = 0 \quad (34)$$

根据开系的热力学基本方程  $(dU + pdV - \mu dn)/T = dS$  得

$$\delta S = \left( \frac{\delta U^\alpha}{T^\alpha} + \frac{\delta U^\beta}{T^\beta} \right) + \left( \frac{p^\alpha}{T^\alpha} \delta V^\alpha + \frac{p^\beta}{T^\beta} \delta V^\beta \right) - \left( \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} \delta n^\alpha + \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \delta n^\beta \right) \quad (35)$$

对于孤系 (即  $\alpha, \beta$  两相构成的整个系统),

$$\begin{aligned} \delta U^\alpha + \delta U^\beta &= 0 \\ \delta V^\alpha + \delta V^\beta &= 0 \\ \delta n^\alpha + \delta n^\beta &= 0 \end{aligned} \quad (36)$$

<sup>5</sup>右上角的  $\alpha, \beta$  相标之用

联立(34), (35)和(36)式得

$$\delta S = \delta U^\alpha \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) + \delta V^\alpha \left( \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) - \delta n^\alpha \left( \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) = 0 \quad (37)$$

欲使上式对任意虚变动成立, 须

$$\begin{cases} \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0 \\ \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} = 0 \\ \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} = 0 \end{cases} \quad (38)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0 \\ \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} = 0 \\ \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} T^\alpha = T^\beta & (\text{热学平衡}) \\ p^\alpha = p^\beta & (\text{力学平衡}) \\ \mu^\alpha = \mu^\beta & (\text{相变平衡}) \end{cases} \quad (39)$$

$$\delta S = \delta U^\alpha \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) + \delta V^\alpha \left( \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) - \delta n^\alpha \left( \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) = 0$$

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta & (\text{热学平衡}) \\ p^\alpha = p^\beta & (\text{力学平衡}) \\ \mu^\alpha = \mu^\beta & (\text{相变平衡}) \end{cases}$$

上式为单元复相系的平衡条件.

根据熵增加原理, 平衡条件未满足时, 相变将朝着使整个系统的熵增大的方向进行.

- 当温度未平衡时, 热量将从高温相传到低温相;
- 当压强未平衡时, 压强大的相将膨胀, 压强小的相将被压缩;
- 当化学势未平衡时, 物质将由化学势高的相转移到化学势低的相.

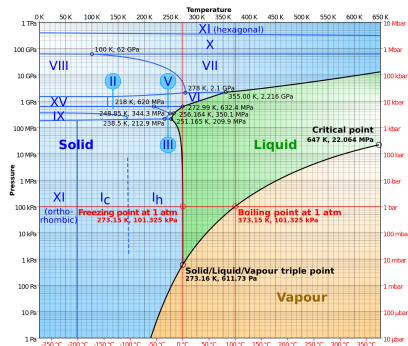


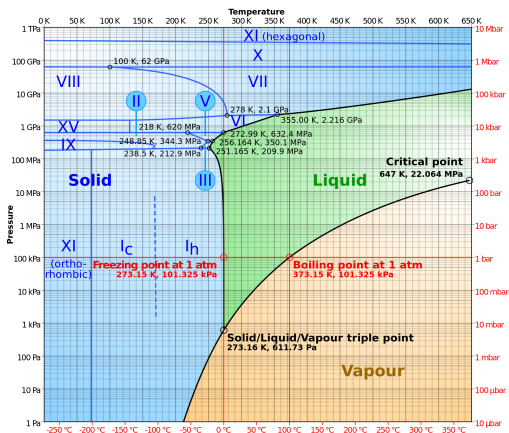
# 相图

## Phase Diagram

A type of chart used to show conditions (pressure, temperature, volume, etc.) at which thermodynamically distinct phases occur and coexist at equilibrium. Common components of a phase diagram are lines of equilibrium or phase boundaries, which refer to lines that mark conditions under which multiple phases can coexist at equilibrium. Phase transitions occur along lines of equilibrium.

最简单的相图为单元系的  $p - T$  图。例如水的相图





(相) 平衡曲线:

汽化线—液相 vs 气相;

熔解线—固相 vs 液相;

升华线—固相 vs 液相.

曲线上, 两相可以平衡共存.

三相点: 三线交点, 三相可平衡共存. 对于特定物质来说, 三相点的温度和压强是确定的.

临界点: 汽化线终点 (临界温度和临界压强); 当温度高于临界温度时, 液相不存在.

一般地, 发生相变时, 系统的温度和压强保持不变 (单元系的复相平衡条件所决定的), 某些变量存在突变 (如熵, 体积, 热容等).

# 三维相图

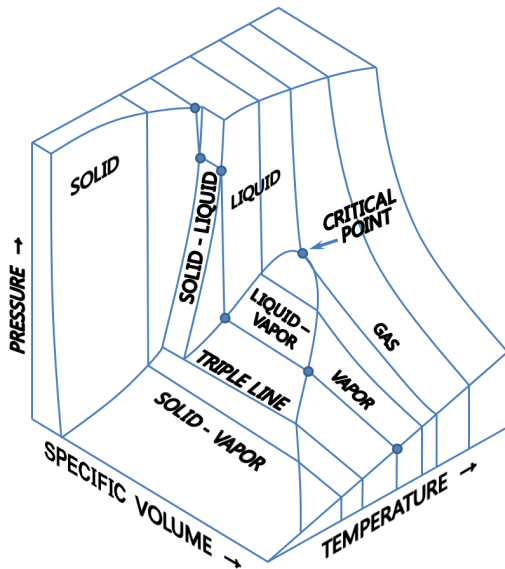
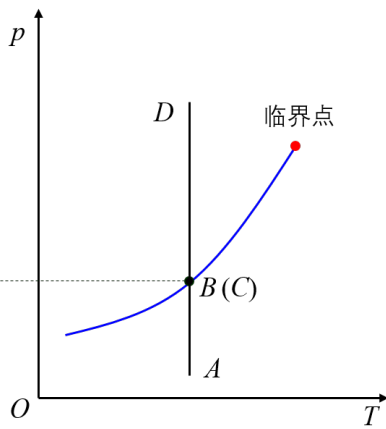
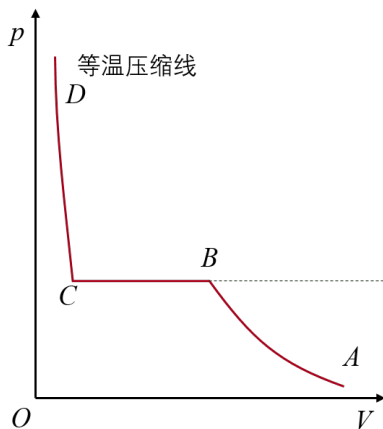


图 2: 三维相图

# (等温) 气液相变过程

Isothermal Phase Transitions between Liquids and Gases



# 气液相平衡的热力学解释

## Thermodynamic Interpretations of the Gas-Liquid Phase Equilibrium

根据吉布斯函数判据, 等温等压条件下, 平衡系统的吉布斯函数  $G$  最小. 知

$$\mu = \mu(T, p) \quad (40)$$

若某温度和压强下,  $\alpha$  相的化学势高, 则  $\alpha$  相往  $\beta$  相转变, 直至完全变成  $\beta$  相而单独存在. 例如一个大气压下,  $-0.2^\circ\text{C}$  下, 冰的化学势比水的化学势低, 水最终全部结成冰.

单元二相系的平衡条件

$$T^\alpha = T^\beta; p^\alpha = p^\beta; \mu^\alpha = \mu^\beta$$

在相平衡时, 两相的化学势一定是最小值且相等, 两相物质可以任意比例混合. 化学势相等导致自变量  $T, p$  中只有一个独立变量 (这就是为什么三相点的温度和压强是确定的).

# 推导克拉珀龙方程

## To Deduce Clapeyron Equation

在相平衡曲线上, 两相化学势  $\mu$  相等, 即有

$$\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p) \rightarrow d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta} \quad (41)$$

根据化学势全微分  $d\mu = -S_m dT + V_m dp$  得

$$-S_m^{\alpha} dT + V_m^{\alpha} dp = -S_m^{\beta} dT + V_m^{\beta} dp \quad (42)$$

整理得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^{\alpha} - S_m^{\beta}}{V_m^{\alpha} - V_m^{\beta}} \quad (43)$$

考虑到相变潜热 (Latent Heat)  $L_m$  ( $\alpha$  到  $\beta$  的相变潜热) 与熵变之间的关系  $L_m = T(S_m^{\beta} - S_m^{\alpha})$ , 带入得克拉珀龙方程——描述相平衡曲线斜率.

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T(V_m^{\beta} - V_m^{\alpha})}} \quad (44)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T (V_m^\beta - V_m^\alpha)}$$

其中  $L_m = \Delta H_m$

注意:

- 1 对于汽化线和升华线, 斜率永远是正值, 即  $dp/dT > 0$ ;
- 2 对于熔解线, 大部分情况下, 斜率为为正值, 极少数情况下为负值. 这是因为有些时候, 固体的比体积大于液体的比体积, 如冰与水.
- 3 应用:
  - 求算熔点, 沸点等随压强的变化关系;
  - 求算蒸气压方程.
  - 加红加粗: 一般认为气相比体积远远大于凝聚相 (液相和固相) 的比体积.

# 蒸气压力方程

## Equation of Vapor Pressure

与凝聚相 (液相和固相) 达到平衡的蒸气为饱和蒸气, 相应的气压为饱和蒸气压. 饱和蒸气压不是很大的情况下, 可视作理想气体.

根据克拉伯龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T (V_m^\beta - V_m^\alpha)} \quad (45)$$

一般, 蒸气的比体积远大于凝聚相的比体积, 故  $V_m^\beta \gg V_m^\alpha$ , 且有  $pV_m^\beta = RT$ , 此时克拉伯龙方程变为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{pL_m}{RT^2} \quad (46)$$

设相变潜热  $L_m$  与温度无关<sup>6</sup>, 视为常数, 则上式可解析

$$\boxed{\ln p = -\frac{L_m}{RT} + A} \quad (47)$$

<sup>6</sup>证明  $L_m$  随温度  $T$  的变化关系



# 相变潜热与温度的变化关系

## Temperature Dependence of Latent Heat

根据相变潜热的定义  $L_m = T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$  (或者  $L_m = H_m^\beta - H_m^\alpha$ ) 得

$$\begin{aligned}\frac{dL_m}{dT} &= (S_m^\beta - S_m^\alpha) + T \frac{d(S_m^\beta - S_m^\alpha)}{dT} \\ &= \frac{L_m}{T} + T \left( \frac{dS_m^\beta}{dT} - \frac{dS_m^\alpha}{dT} \right)\end{aligned}\quad (48)$$

设  $S_m = S_m(T, p)$ , 有

$$\frac{dS_m}{dT} = \left( \frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} = \frac{C_{p,m}}{T} - \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT} \quad (49)$$

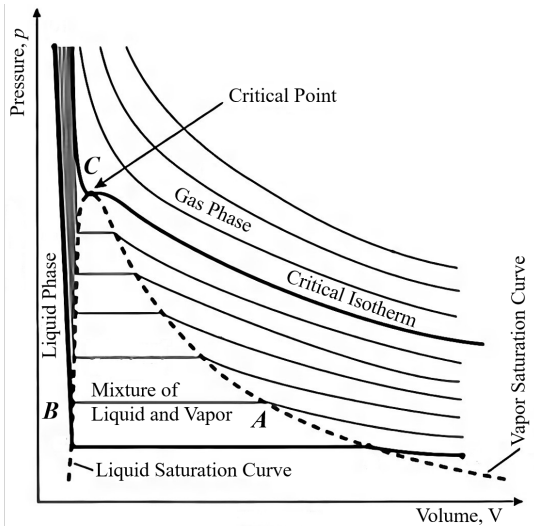
将(49)代入(48)得

$$\frac{dL_m}{dT} = C_{p,m}^\beta - C_{p,m}^\alpha + \frac{L_m}{T} - \left[ \left( \frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T} \right)_p \right] \cdot \frac{L_m}{V_m^\beta - V_m^\alpha} \quad (50)$$

I just wanna show the difference between  $\frac{d}{d}$  and  $\frac{\partial}{\partial}$ .

# 临界点

## Critical Point



临界点: 水平线—相变线, 对应 PT 图中汽化线上的一个点, 两相共存. 温度升高时, 线段变短, 直至成为一点, 即临界点 C(临界温度, 压强).

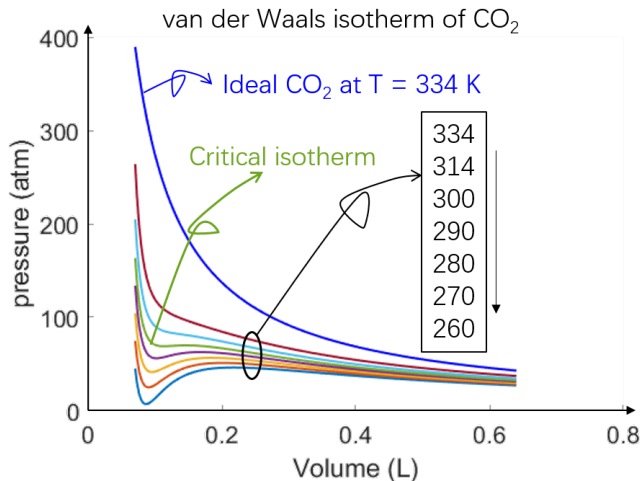
处于临界点及以上的物质, 气液不分, 以下为气态. 临界温度以上, 物质只能处于气态.

端点 (A, B) 对应气相和液相饱和时的比体积 (气相最小, 液相最大—随温度升高, 两者比体积接近), 混合物比体积为

$$v = xv_{\ell} + (1 - x)v_g$$

# 范氏气体等温线

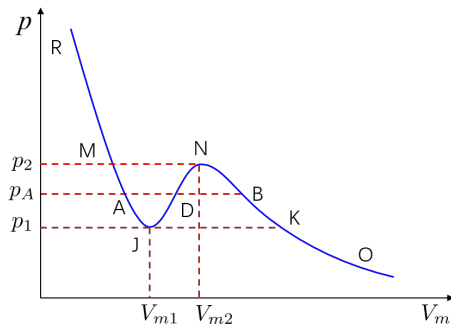
## Van Der Waals Gases Isotherm



范氏方程  $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$  可以描述气液相变。

# 稳定平衡态讨论

## Discussions of Stable Equilibrium



根据熵判据, 系统处于稳定平衡的条件必须满足  $C_V > 0$ , and  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ , 显然

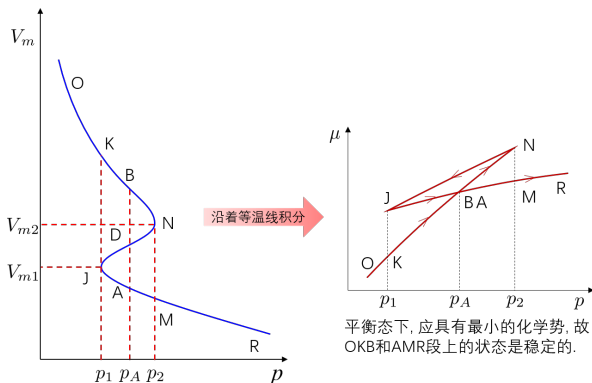
$V_{m1} - V_{m2}$  区间内, 系统不可能处于稳定平衡态, 即处在该区间的系统不可能以均匀系存在, 必然存在相变.

根据吉布斯函数判据, 系统处于平衡态时具有最小的吉布斯函数, 对于摩尔物质, 相当于具有最小的化学势  $\mu$ . 已知

$$d\mu(T, p) = -S_m dT + V_m dp \quad (51)$$

等温条件下, 化学势  $\mu$  的积分表达式为

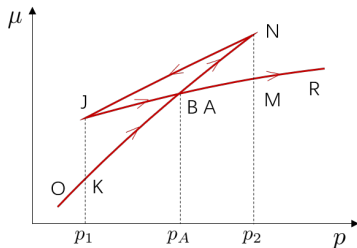
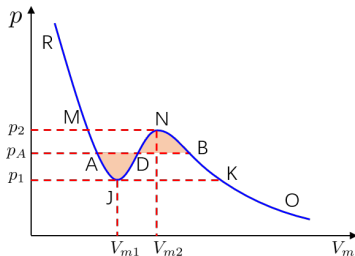
$$\mu = \int_{p_0}^p V_m dp + \mu_0 \quad (52)$$



平衡态下, 应具有最小的化学势, 故 OKB 和 AMR 段上的状态是稳定的.

# (麦克斯韦) 等面积法则

## Maxwell Equal Area Rule



因为 AB 两点的化学势相等, 即

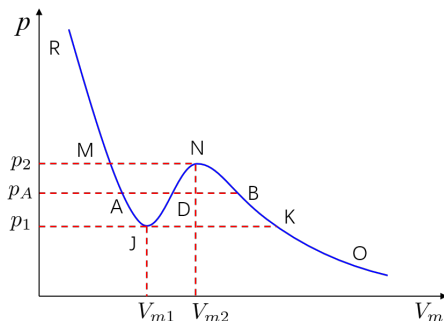
$$\mu_A = \mu_B$$

根据含义可知, 面积

$$\text{Area}_{AJD} = \text{Area}_{BND}$$

此即 (麦克斯韦) 等面积法则 (Maxwell Equal Area Rule).

# 亚稳态—过热液体与过饱和蒸汽



JDN 段不满足  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ , 故不可能作为均匀系存在, 必然发生相变.

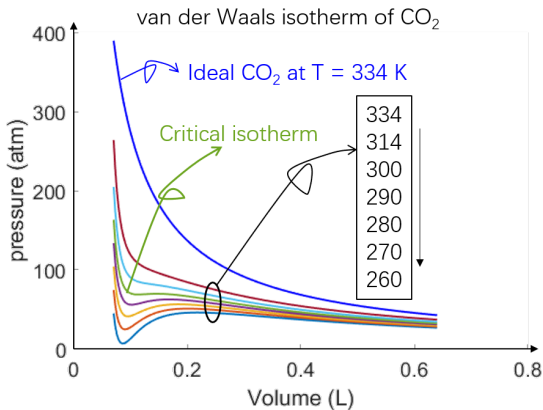
AJ 与 NB 段, 虽然满足  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ , 但其化学势高于两相平衡的化学势, 可以作为亚稳态存在, 分别对应过热液体和过冷蒸气 (过饱和蒸气).

过热液体: 液体温度达到或超过沸点时, 并不沸腾—缺少汽化核或者汽化核半径太小...

过饱和蒸气: 蒸气压强超过外界压强时并不凝结 (液化)—缺少凝结核或者凝结核太小...

# 临界点状态参量

## State Variables of Critical Points



随着温度的升高, 范氏等温线上的极大值点和极小值重合, 从而有

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = 0; \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_T = 0 \end{cases} \quad (53)$$

利用范氏方程解得

$$\begin{cases} T_c = \frac{8a}{27Rb} \\ p_c = \frac{a}{27b^2} \\ V_{mc} = 3b \end{cases} \quad (54)$$



# 临界系数与对比方程

## Critical Factor and Reduced Equation of State

将无量纲比值

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

称为临界系数, 是一个与物质属性无关的量. 但实验测量的临界系数因物质不同而差异—从侧面反映范氏方程是一个近似方程.

引入对比量 (约化量)

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

范氏方程化为范氏对比物态方程

$$\left( p^* + \frac{3}{v^{*2}} \right) \left( v^* - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} t^* \quad (55)$$

方程不含与物质属性有关的参数, 普适度更高!

# 临界态的平衡稳定性条件

## Conditions of Stable Equilibrium at Critical Point

已知一般情况下, 稳定平衡的条件是温度和压强处处相等, 具有正的热容且

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (56)$$

然, 当物质处在临界点时,

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

, 显然不符合要求, 但是临界点却又是一个稳定态, (先前得到的结论是在取熵差二级近似的情况下). 因此, 对于临界态这种特殊状态需要另找其他平衡条件.

虚变动引起的熵变可以写作

$$\Delta S_m = \delta S_m + \frac{1}{2!} \delta^2 S_m + \frac{1}{3!} \delta^3 S_m + \frac{1}{4!} \delta^4 S_m + \dots \quad (57)$$

平衡态的充要条件为  $\Delta S_m < 0$ , 已知平衡时  $\delta S_m = 0$ , 且有

$$\delta^2 S_m = -\frac{C_{,m}}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T (\delta V_m)^2 \quad (58)$$

等温情况下 (相当于约束条件), 要求虚变动  $\delta T = 0$ , 从而

$$\delta^2 S_m = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T (\delta V_m)^2 \quad (59)$$

因此在等温情况下,

$$\delta^3 S_m = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_T (\delta V_m)^3 \quad (60)$$

若取二级近似, 处于临界点的物质状态的虚变动引起的熵变 (因  $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0$ )

$$\Delta S_m = 0 \quad (61)$$

无法满足稳定平衡条件, 同理取三级近似时仍是如此 (因  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$ ), 因此需要继续取第四级近似进行考察判断. 即

$$\delta^4 S_m = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^3 p}{\partial V_m^3} \right)_T (\delta V_m)^4 \quad (62)$$

若物质处于稳定平衡则要求

$$\left( \frac{\partial^3 p}{\partial V_m^3} \right)_T < 0 \quad (63)$$

故临界态物质稳定平衡条件为

$$\delta S_m = 0, \left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial^3 p}{\partial V_m^3} \right)_T < 0 \quad (64)$$

**需要特别特别注意**, 上面对临界态稳定平衡条件的论证的逻辑关系是错误的, 因为范氏方程是‘假’的, BUT ‘假’的结论不一定假 (例如 (前) 卡诺定理基石—热质说). 根据范式方程对气液相变的描述, 我们得知临界态时物质状态满足

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

从而在讨论临界态稳定平衡时条件时将虚变动引起的熵变取至四级近似而获得稳定平衡条件.

但实际上,  $(\partial p / \partial V_m)_T = 0$  是临界态特性要求的 (即处于临界态的物质必定满足此要求, 而不是范氏方程  $p$ - $V$  图中曲线极大值的要求, 证明参看教材).

$(\partial^2 p / \partial V_m^2)_T = 0$  来自于稳定平衡的要求, 因等温时  $\delta^3 S_m = \frac{1}{T} (\partial^2 p / \partial V_m^2)_T \cdot (\delta V_m)^3$ , 此式指出临界态物质是否处于平衡依赖于物质体积膨胀还是压缩, 显然不符合认知的, 因此只能是  $(\partial^2 p / \partial V_m^2)_T = 0$ .

$\delta S_m = 0$  就是熵函数  $S$  具有极值的要求, 就是普通的含义.

# 相变分类

## Classifications of Phase Transitions

### 依据

化学势  $\mu$  (或者吉布斯函数  $G$ ) 自身及其偏导数的连续性

- 1 一级相变  
化学势连续, 但是其一级偏导数不连续;
- 2 二级相变  
化学势自身和其一级偏导数均连续, 但是二级偏导数不连续;
- 3 依次类推...

# 一级相变

## First-order Phase Transition

化学势连续, 但是其一级偏导数不连续, 即

$$\begin{cases} \mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) \\ \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} \end{cases} \quad (65)$$

根据  $d\mu = -S_m dT + V_m dp$  知  $\frac{\partial \mu}{\partial T} = S_m$ ,  $\frac{\partial \mu}{\partial p} = V_m$ , 因此上式等价于一级相变要求两相的熵和比体积在相变点存在突变. 因相变是在等温下进行的, 从而有相变潜热  $L_m = T(S_m^{(2)} - S_m^{(1)})$ . 故一级相变的特点为: 存在相变潜热和比体积突变.

存在相变潜热和比体积突变的相变  $\leftrightarrow$  一级相变.

## 二级相变

### Second-order Phase Transition

化学势自身和其一级偏导数均连续, 但是二级偏导数不连续.

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) \\ \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} = \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} = \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} \\ \frac{\partial^2 \mu^{(1)}}{\partial T^2} \neq \frac{\partial^2 \mu^{(2)}}{\partial T^2}, \quad \frac{\partial^2 \mu^{(1)}}{\partial p^2} \neq \frac{\partial^2 \mu^{(2)}}{\partial p^2}, \quad \frac{\partial^2 \mu^{(1)}}{\partial p \partial T} \neq \frac{\partial^2 \mu^{(2)}}{\partial p \partial T} \end{array} \right. \quad (66)$$

突变量为: 定压热容  $C_{p,m}$ , 定压膨胀系数  $\alpha$  和等温压缩系数  $\kappa$ .

埃伦费斯特公式—描述二级相变点压强随温度的变化 (克拉珀龙方程描述一级相变点压强随温度的变化关系)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa^{(2)} - \kappa^{(1)}} \quad \text{or} \\ \frac{dp}{dT} = \frac{C_{p,m}^{(2)} - C_{p,m}^{(1)}}{TV_m(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})} \end{array} \right. \quad (67)$$



# 连续相变

## Continuous Phase Transitions

相变现代的分类为：一级相变和连续相变.

连续相变：除一级相变之外的所有相变的统称.

对于连续相变, 在相变点, 两相物质的热力学状态相同 (热力学函数  $u, h, f, g$ ) 以及  $T, p, v, s$ , 不存在两相共存现象.

目前, 自然界中, 人们只观察到一级和二级相变.

# 序参量

## Order-parameters

为定量描述连续相变, 朗道 (Landau) 提出序参量的概念, 认为连续相变的特征是:

物质有序程度的改变及与之相伴随的物质对称性质的变化. 在临界温度以下的相有序度高, 序参量非零, 对称性差; 在临界温度以上的相有序度低, 序参量为零, 对称性高.

## 序参量

描述系统有序程度的物理量, 是一个宏观量.

朗道对连续相变的描述属于一种唯象理论 (Phenomenological Theory)—经验性研究或者描述实验现象的理论.

我们以铁磁物质为例了解朗道连续相变理论 (Landau Theory of Continuous Phase Transitions).

# 铁磁物质的性质

## Properties of Ferromagnetic Materials

顺磁性物质: 宏观上无磁性, 在外场作用下, 磁矩具有规则取向, 物质显示 (较弱的) 磁性.

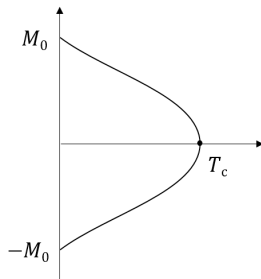
对于铁磁物质 (含顺磁性物质), 其内部的原子具有永久固有磁矩, 一般而言, 两相邻原子在其磁矩平行时相互作用能量较小, 根据能量最小原理, 物质具有小能量时较稳定, 故一般铁磁物质因为具有宏观磁矩 (磁化强度  $M$ ) 而具有磁性.

如果将铁磁物质放入温度较高的环境中, 当温度高到一定值时, 磁化强度  $M$  将为 0 (热运动是杂乱无章的运动, 剧烈的热运动会完全扰乱原子磁矩取向), 此时铁磁物质不显示磁性, 变成完全顺磁体 (发生了相变). 这个使铁磁物质完全变成顺磁体的温度值称之为**临界温度**.

对于铁磁物质, 可以选磁化强度  $M$  为序参量. 在临界温度以下,  $M$  不为 0, 说明铁磁物质有序度高, 序参量非零, 对称性差; 在临界温度以上,  $M$  为 0, 说明此时铁磁物质有序度低, 序参量为零, 对称性高.

## 单轴各向异性铁磁体

具有一个容易磁化的晶轴, 原子磁矩的取向只能平行或者反平行于此晶轴. 规定  $M$  平行晶轴时为正, 反之为负, 且正负取向是等概率的.



在绝对零度时, 磁化强度最大, 即序参量最大 (或正或负). 温度大于临界温度  $T_c$  时, 磁化强度或者序参量  $M$  为 0 (对应顺磁物质).

# 朗道连续相变理论

## Landau Theory of Continuous Phase Transitions

根据第二章的知识, 铁磁物质的自由能是温度  $T$  和磁化强度  $M$  的函数, 朗道认为, 序参量  $M$  在  $T_c$  附近为小量, 故铁磁物质的自由能可以写为 (只取四级近似)

$$F(T, M) = F(T, M=0) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 \quad (68)$$

公式中不含奇数项是因为铁磁物质对变换  $M \rightarrow -M$  是对称的.

根据自由能判据—等温等容下, 系统的自由能永不增加, 于是稳定平衡条件转化为

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial M} = M(a + bM^2) \leftarrow F \text{ 具有极值;} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = a + 3bM^2 > 0 \leftarrow F \text{ 具有极小值} \end{cases} \quad (69)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial M} = M(a + bM^2) \leftarrow F \text{ 具有极值;} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = a + 3bM^2 > 0 \leftarrow F \text{ 具有极小值} \end{cases}$$

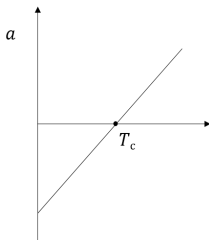
根据第一式,

$$\begin{cases} M = 0 \leftarrow \text{无序态, 对应 } T > T_c \\ M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}} \leftarrow \text{有序态, 对应 } T < T_c \end{cases} \quad (70)$$

根据(70)式和第二式可知

$T > T_c, a > 0; T < T_c, a < 0; T = T_c, a = 0$ , 可简单假设

$$\begin{cases} a = a_0 \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right) = a_0 t \\ b = \text{const} > 0 \end{cases} \quad (71)$$

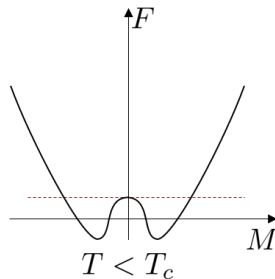
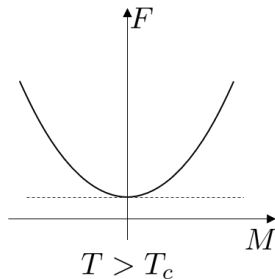


# 最小自由能

## Minimum Free Energy

$$\begin{cases} M = 0 \leftarrow \text{无序态, 对应 } T > T_c \\ M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}} \leftarrow \text{有序态, 对应 } T < T_c \end{cases}$$

根据上式, 可以判断铁磁物质在  $T > T_c$  时的最小值为  $F_{min} = F(T, 0)$ , 而在  $T < T_c$  时有最小值  $F = F(T, 0) - \frac{a^2}{4b}$ .



# 本章总结

本章的出发点仍然是热力学第一定律和第二定律.

考察系统如何能处于平衡状态: 思路是利用热力学第二定律: 热力学过程具有方向性, 系统的最终结局必然是平衡态; 即:  $dS \geq dQ/T \rightarrow$  孤系的熵用不减少, 从而得到熵判据.

判据的数学描述是泰勒级数展开或极值计算, 并联合相应的约束条件(孤立系 — 总内能, 总体积不变); 据此得到均匀系统的平衡条件为  $T, p$  均匀, 稳定性条件  $C_V > 0, (\partial p / \partial V)_T < 0$ .

为描述非均匀系统 (内部子系统为开系), 引入化学势, 表示为  $\mu = G_m = (\partial G / \partial n)_{T, p}$ , 得到开系的基本热力学方程  $dU = T dS - p dV + \mu dn$ .

利用熵判据得单元复相系 (不均匀系) 的平衡条件:  $T, p$  处处均匀,  $\mu^\alpha = \mu^\beta$ . 据此在  $p$ - $T$  图得到相平衡曲线, 依靠数学工具可得到克拉伯龙方程, 做一些近似可以得到蒸气压方程. 利用相图, 结合实际图像, 定性分析等温气液相变过程, 分析临界点的稳定性.