

# 第四章

## 单元系的相变

# 单元复相系:

## 单元系

只含一种化学组分的化学纯物质系统.

例如  $O_2, H_2, H_2O$  .....

## 多元系

含有两种以上化学组分的系统.

例如  $O_2, CO, CO_2$  的三元混合气体.

## 单相系(均匀系)

一个系统的各部分的(物理和化学)性质完全一样.

## 复相系

若一系统不均匀,但可分为若干个均匀的部分,每个由(物理和化学)性质相同的物质组成的部分,称为一个相.

例:

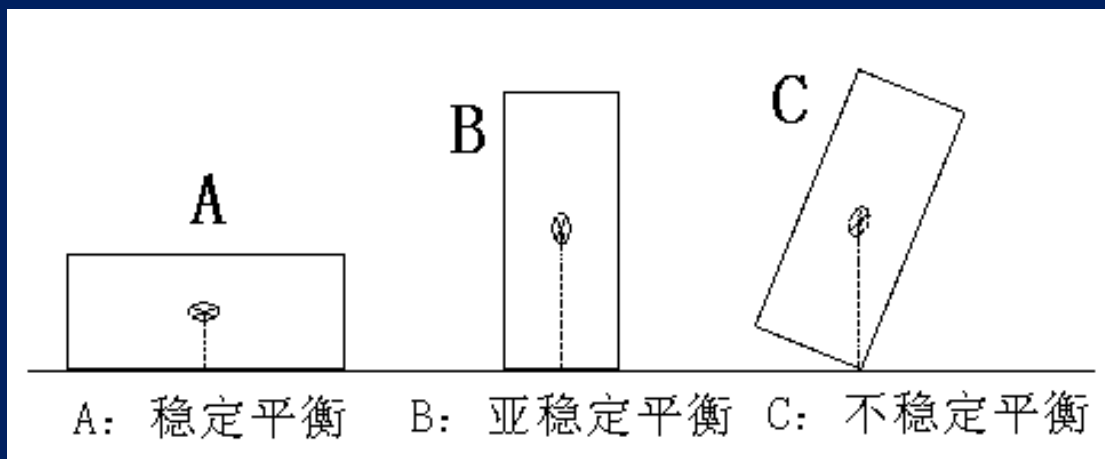
水和水蒸气  $\longrightarrow$  单元二相系(无明确界面)

未饱和的盐的水溶液  $\longrightarrow$  二元单相系.

# 1 平衡、平衡判据

# 1.1 力学体系

- 力学体系的平衡态可能出现三种情况



稳定平衡：很大的扰动平衡才能被破坏  
亚稳定平衡：小的扰动平衡被破坏  
不稳定平衡：有扰动则平衡被破坏

从势能角度来说

稳定平衡：处于势能谷中，最小值

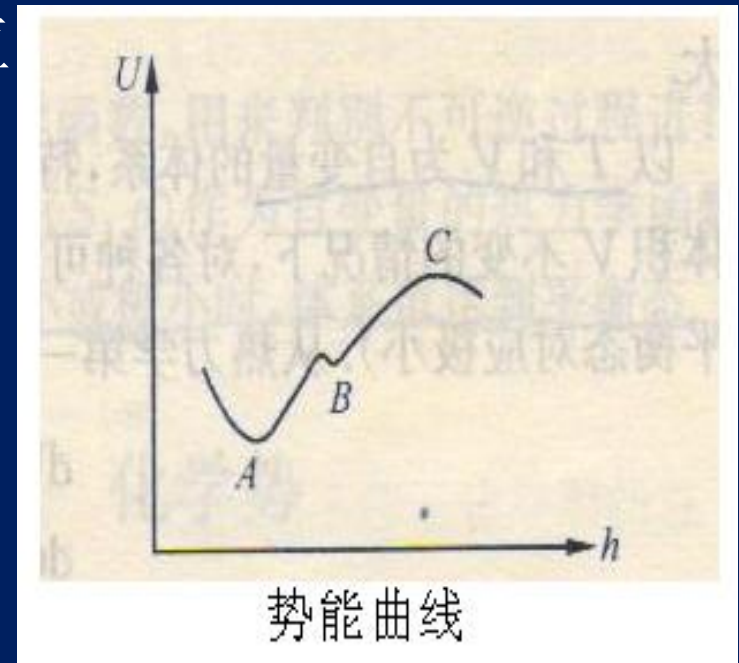
亚稳定平衡：有一个小势垒，极小值

不稳定平衡：处于极大值

$$\frac{\partial U}{\partial h} = 0 \quad \text{极值，平衡位置}$$

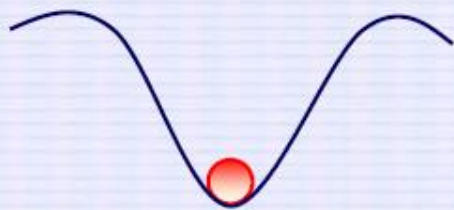
$$\frac{\partial^2 U}{\partial h^2} > 0 \quad \text{极小值，稳定/亚稳定平衡}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial h^2} < 0 \quad \text{极大值，不稳定平衡}$$

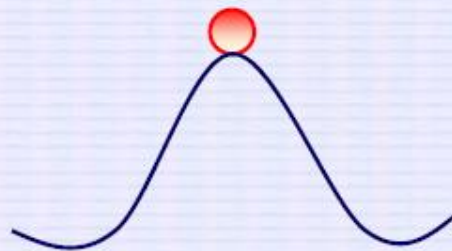


### •力学平衡判据：

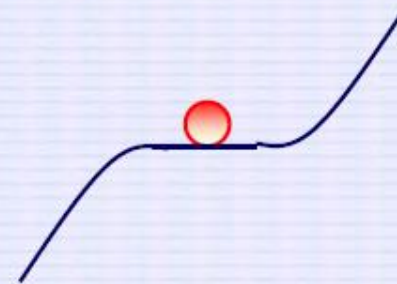
在保守力场中，对各种可能的扰动，稳定平衡态能量最低。



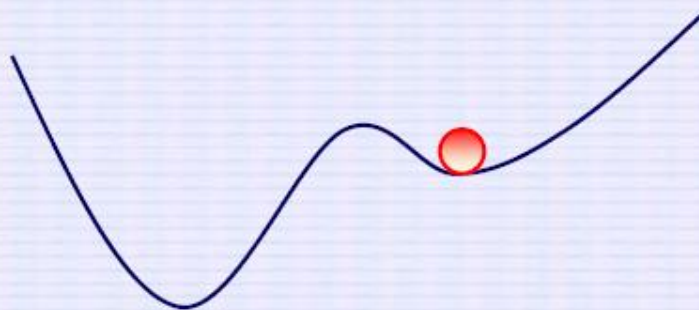
稳定平衡



不稳定平衡



中性平衡



亚稳定平衡

## 1.2 热力学体系

- 热力学平衡必须满足的四个条件：

**力学平衡，热平衡，相平衡，化学平衡**

- 只有稳定平衡和亚稳定平衡可以出现在热力学体系中；因为小的扰动在热力学体系中总是存在的（能量总有涨落），**不稳定平衡不可能出现。**

亚稳定平衡举例

过冷蒸汽。

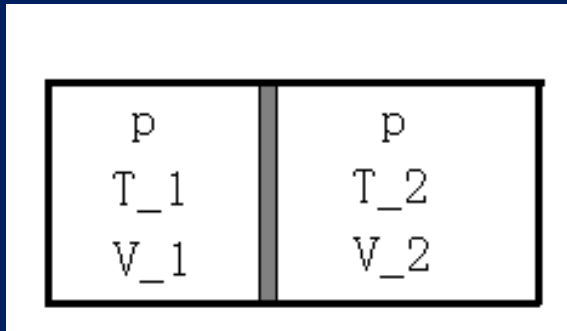
如水蒸汽，假如很干净，在  $t < 100^\circ\text{C}$  时，仍不液化，为气态。如果加入尘粒，蒸气会变成液滴，如液滴小，仍能挥发在气体，但尘粒较大，蒸气就要变成液体了。

✓ 任何一个过冷、过热过程都是亚稳定平衡。

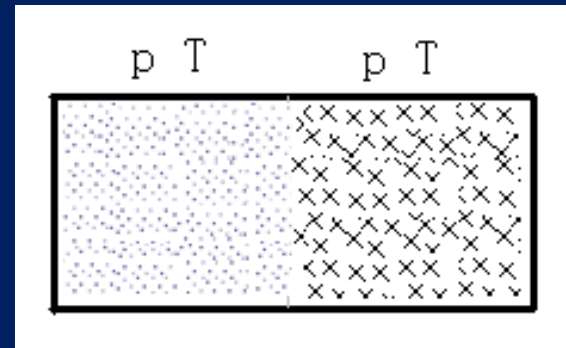


# • 热力学平衡判据

看下面例子



两边  $p$  相等,  $T$  不同, 达到力学平衡, 但热平衡未达到。



力学平衡、热学平衡达到了, 但还要扩散, 最后是充分混合。

不能单用力学平衡作判据, 对一个热力学体系, **平衡判据必须从热一、热二定律得到。**

例子中系统从非平衡态到平衡态, 熵增加, 下面讲可以用熵作为判据, 还可以用其它热力学函数作为判据。

# 熵判据

体系在**内能  $U$  和体积  $V$  不变**的情况下，对假想的、满足外加约束条件的各种可能的变动（虚位移，实际不一定存在）来说，**稳定平衡态熵最大**。

✓ 注意虚实关系

$$\delta Q = dU - \delta W \quad \delta Q \leq TdS$$

$$\Rightarrow TdS \geq dU - \delta W = dU + pdV$$

$U, V$  不变

$$\Rightarrow dS \geq 0$$

平衡态， $S$  取极大值，稳定平衡态  $S$  取最大值。

U,V 不变的体系，当系统的状态产生微小虚变动时，对熵增作泰勒展开

$$\Delta S = S - S_0 = \delta' S + \frac{1}{2!} \delta^2 S + \dots$$

$$\delta' S = 0 \quad \text{平衡条件}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta^2 S < 0 \rightarrow \Delta S < 0 \quad \text{——稳定平衡} \\ \delta^2 S > 0 \rightarrow \Delta S > 0 \quad \text{——不稳定平衡} \\ \delta^2 S = 0 \rightarrow \Delta S = 0 \quad \text{——中性平衡} \end{array} \right.$$

$$\delta^2 S < 0 \quad \text{稳定条件}$$

## 自由能判据

体系在  $T$  和  $V$  不变的情况下，稳定平衡态自由能最小。

$$\delta Q = dU - \delta W \quad \delta Q \leq TdS$$

$$\Rightarrow TdS \geq dU - \delta W = dU + pdV$$

$T, V$  不变

$$\Rightarrow dF = d(U - TS) \leq 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \delta' F = 0 & \text{平衡条件} \\ \delta^2 F > 0 & \text{稳定条件} \end{cases}$$

## 吉布斯函数判据

体系在  $T$  和  $p$  不变的情况下，稳定平衡态吉布斯函数最小。

$$\delta Q = dU - \delta W \quad \delta Q \leq TdS$$

$$\Rightarrow TdS \geq dU - \delta W = dU + pdV$$

$T, p$  不变

$$\Rightarrow dG = d(U - TS + pV) \leq 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \delta' G = 0 & \text{平衡条件} \\ \delta^2 G > 0 & \text{稳定条件} \end{cases}$$

还可以推出：

$V, S$  不变，稳定平衡态内能 $U$ 最小；

$p, S$  不变，稳定平衡态焓 $H$ 最小。

$(U, V)$   $S$  最大

$(T, V)$   $F$  最小

$(T, p)$   $G$  最小

$(V, S)$   $U$  最小

$(p, S)$   $H$  最小

（亚）稳定平衡态时熵（极）最大，  
其它态函数（极）最小。

对‘其它’态函数，固定的变量可由正方形图（Good physicists ...）记忆。

## 1.2 热动平衡条件和稳定平衡条件 (均匀系)

### 热动平衡条件

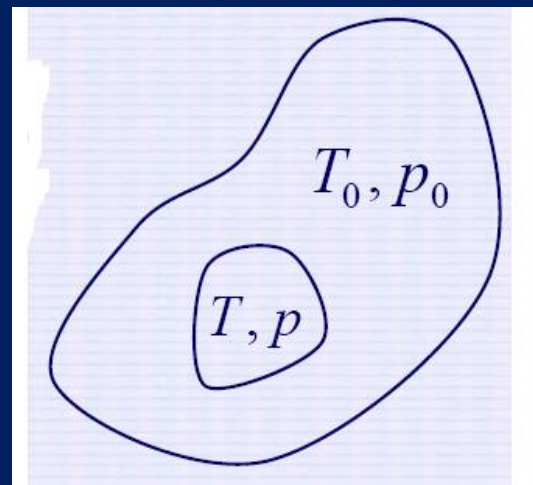
$$\begin{cases} \tilde{U} = U + U_0 = \text{const.} \\ \tilde{V} = V + V_0 = \text{const.} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \delta U + \delta U_0 = 0 \\ \delta V + \delta V_0 = 0 \end{cases}$$

$$\delta S = \frac{\delta U + p\delta V}{T}$$

$$\delta S_0 = \frac{\delta U_0 + p_0\delta V_0}{T_0} = \frac{-\delta U - p_0\delta V}{T_0}$$

孤立系平衡态条件:  $\delta\tilde{S} = \delta S + \delta S_0 = 0$

$$\delta U \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \delta V \left( \frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0} \right) = 0 \rightarrow \begin{cases} T = T_0 \\ p = p_0 \end{cases}$$



## 稳定平衡条件

$$\delta^2 \tilde{S} = \delta^2 S + \delta^2 S_0 \approx \delta^2 S$$

(可以证明:  $|\delta^2 S_0| \ll |\delta^2 S|$ )

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

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

(证明见课后作业)

稳定平衡条件:

$$\begin{cases} -\frac{C_V}{T^2} < 0 \\ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \end{cases}$$

$$\rightarrow \begin{cases} C_V > 0 \\ \kappa_T > 0 \end{cases}$$



## 2 化学势、相平衡条件

## 2.1 开放系的热力学基本方程

- 对于可与外界交换粒子的系统，如在复相系中由于相的转化每一个相的摩尔数是变化的，即为**开系**。
- 基本方程：

$$dU = TdS + pd(-V) + \mu dN = \sum_i Y_i dX_i$$

- 第三项是由于粒子数的改变而引起的内能改变

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

- **化学势**是固定熵和体积条件下，增加一个粒子引起的内能增加。

# 化学势的讨论

- ✓ 教材中将化学势定义为  $\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}$ ，与我们这里差一个  $N_A$  因子。
- ✓ 研究物质零温性质时，化学势即表示加入一个粒子引起的能量变化（或所需要的能量）。
- ✓ 粒子数的变化可由扩散、化学反应、相变等因素引起，在化学中常常研究与化学势有关的活度 (Activity) 或逸度 (Fugacity):

$$f = f^0 \exp\left(\frac{\mu - \mu^0}{kT}\right)$$

## 2.2 开放系的热力学函数

### a) 内能 $U(S, V, N)$

$$dU = TdS + pd(-V) + \mu dN$$

- 一阶导数:

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

- 二阶导数:

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

## 2.2 开放系的热力学函数

### b) 焓 $H(S, p, N)$

$$dH = TdS - (-V)dp + \mu dN$$

- 一阶导数:

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

- 二阶导数:

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

## 2.2 开放系的热力学函数

### c) 自由能 $F(T, V, N)$

$$dF = -SdT + pd(-V) + \mu dN$$

- 一阶导数:

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

- 二阶导数:

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

## 2.2 开放系的热力学函数

### d) 吉布斯自由能 $G(T, p, N)$

$$dG = -SdT - (-V)dp + \mu dN$$

- 一阶导数:

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

- 二阶导数:

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

## 2.2 开放系的热力学函数

e) 巨热力学势  $J(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = F - \mu N$

$$dJ = -SdT + pd(-V) - Nd\mu$$

- 一阶导数:

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

- 二阶导数:

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



- 还有别的热力学函数么？
- 对其他变量做勒让德变换：

$$\Phi_1(S, V, \mu) = U - \mu N$$

$$\Phi_2(S, p, \mu) = U + pV - \mu N = H - \mu N$$

$$\Phi_3(T, p, \mu) = U - TS + pV - \mu N = G - \mu N$$

- 前两个不常用，但可以有
- 第三个是对内能中所有变量都做勒让德变换，我们将会看到它恒等于0！

## 2.3 欧拉(Euler)方程

### a) 广延量与强度量

- 把系统加倍，则广延量加倍，强度量不变
- 若描述系统的自变量是广延量，看下面两个例子

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N) = \alpha U(S, V, N)$$

$$T(\alpha S, \alpha V, \alpha N) = T(S, V, N)$$

上面用到了内能是广延量而温度是强度量的条件

- 我们可以看出：
  - 所有广延量都是其他广延量的**1次齐次函数**
  - 所有强度量都是广延量的**0次齐次函数**
- ✓ 注意，这里并没有用到热力学定律

## 2.3 欧拉(Euler)方程

### b) 欧拉方程的推导

- 系统作一无限小变化，并泰勒展开：

$$\begin{aligned} & U((1+\varepsilon)S, (1+\varepsilon)V, (1+\varepsilon)N) \\ &= U(S, V, N) + \frac{\partial U}{\partial S} \varepsilon S + \frac{\partial U}{\partial V} \varepsilon V + \frac{\partial U}{\partial N} \varepsilon N \\ &= U(S, V, N) + \varepsilon(TS - PV + \mu N) \end{aligned}$$

- 又由广延量的要求：

$$U((1+\varepsilon)S, (1+\varepsilon)V, (1+\varepsilon)N) = (1+\varepsilon)U(S, V, N)$$

- 两式对比，立即得到：

$$U = TS - PV + \mu N$$

## 2.3 欧拉(Euler)方程

### c) 吉布斯自由能与化学势的关系

- 由吉布斯自由能的定义以及欧拉方程：

$$G = U - TS + pV = N\mu$$

- 吉布斯自由能是广延量，所以化学势就可以理解为每个粒子的吉布斯自由能。
- 注意，按教材的定义有  $G = n\mu$ ，化学势是摩尔吉布斯自由能。
- ✓ 既然我们有  $\mu = \frac{G}{N}$ ，这给测量化学势提供了可能
- ✓ 表面系统与辐射系统（光子气体）化学势为0。

## 2.3 欧拉(Euler)方程

### d) 吉布斯—杜哈姆(Gibbs - Duhem)关系

- 对欧拉方程微分

$$dU = TdS + SdT - PdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu$$

- 与单元开放系基本方程对比得到:

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

- ✓ 强度量并不是完全彼此独立的，因此可写  $\mu = \mu(T, p)$ .
- ✓ 给出三个广延量，例如(S, V, N)，只能确定两个独立的强度变量(S/N, V/N)，(T, p,  $\mu$ )都可以用这两个强度变量表示，从这里也可以理解强度量间的不独立性。

## 2.4 化学势再讨论

化学势是**每个粒子的内能**？

- 化学势是**每个粒子的吉布斯自由能**。

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

- 我们已经得到  $G = N\mu$ ，比较上边两个方程，能不能从右边的方程得出  $U = N\mu$  ？
- 我们先看看关于G的方程，(T, p, N)为自变量

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

- 最后一个等号用到了前面得到的  $\mu = \mu(T, p)$ ，积分后便得到  $G(T, p, N) = N\mu(T, p)$

## 2.4 化学势再讨论

- 现在再看看关于U的方程，注意自变量是(S, V, N)

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

- 注意这时化学势与N有关，积分不是简单相乘
- 所以显然有  $U \neq N\mu$  !

✓ 同理， $H \neq N\mu$ ,  $F \neq N\mu$

- ✓ 由于U, H, F是广延量，当然可以写成如下形式：

$$U = Nu, \quad H = Nh, \quad F = Nf$$

或 
$$U = nU_m, \quad H = nH_m, \quad F = nF_m$$

- ✓ 注意这要求以N和强度量为自变量

# 描述单元开放系自变量的个数

由于粒子数可变，描述开系的自变量数相比闭系多一个，需要**3个自变量**，比如热力学函数：

$U(S, V, N)$ 、 $H(S, p, N)$ 、 $F(T, V, N)$ 、 $G(T, p, N)$ 、 $J(T, V, \mu)$

并不是任意**3个自变量**都可以完全描述系统：

给出系统的温度、压强和密度，并不能得到体积或粒子数

✓ **自变量不能都是强度量，至少需要一个广延量表示系统的大小**



### 3 单元系的复相平衡条件

## 3.1 平衡条件

以单元二相系为例,由 $\alpha$ ,  $\beta$ 表示两个组,构成一个孤立系,则由于外界

无能量交换:  $U^\alpha + U^\beta = \text{Const.}$

无相互作用:  $V^\alpha + V^\beta = \text{Const.}$

无物质交换:  $n^\alpha + n^\beta = \text{Const.}$

作虚变动，则有

$$\begin{cases} \delta U^\alpha + \delta U^\beta = 0 \\ \delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0 \\ \delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0 \end{cases}$$

又开系的热力学基本方程

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

对每一个相  $i$  ( $i = \alpha, \beta$ )

$$\delta S^i = \frac{1}{T^i} [\delta U^i + p^i \delta V^i - \mu^i dn^i]$$

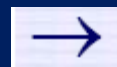
由熵的广延性质，整个系统的熵变为：

$$\delta S = \delta S^\alpha + \delta S^\beta$$

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

当复相系统平衡时，总熵满足极大值，故恒有 $\delta S=0$ 。

考虑到变动过程中， $\delta U^\alpha, \delta V^\alpha, \delta n^\alpha$  为相互独立的变量。



热平衡条件	$T^\alpha = T^\beta$
力学平衡条件	$p^\alpha = p^\beta$
相平衡条件	$\mu^\alpha = \mu^\beta$

## 3.2 扰动趋势

若平衡条件不满足,则体系演变的大趋势是熵增加的方向.

1) 若热动平衡条件不满足 (设  $T^\alpha > T^\beta$ ), 但

$$\delta V^\alpha = \delta n^\alpha = 0$$

$$\Rightarrow \delta S = \delta U^\alpha \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) > 0 \quad \Rightarrow \quad \delta U^\alpha < 0$$

2) 若力学条件不满足, (设  $p^\alpha > p^\beta$ ), 但

$$\delta U^\alpha = \delta n^\alpha = 0$$

$$\Rightarrow \delta S = \delta V^\alpha \left( \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) > 0 \quad \Rightarrow \quad \delta V^\alpha > 0$$

3) 若相平衡条件不满足, (设  $\mu^\alpha > \mu^\beta$ ), 但

$$\delta U^\alpha = \delta V^\alpha = 0$$

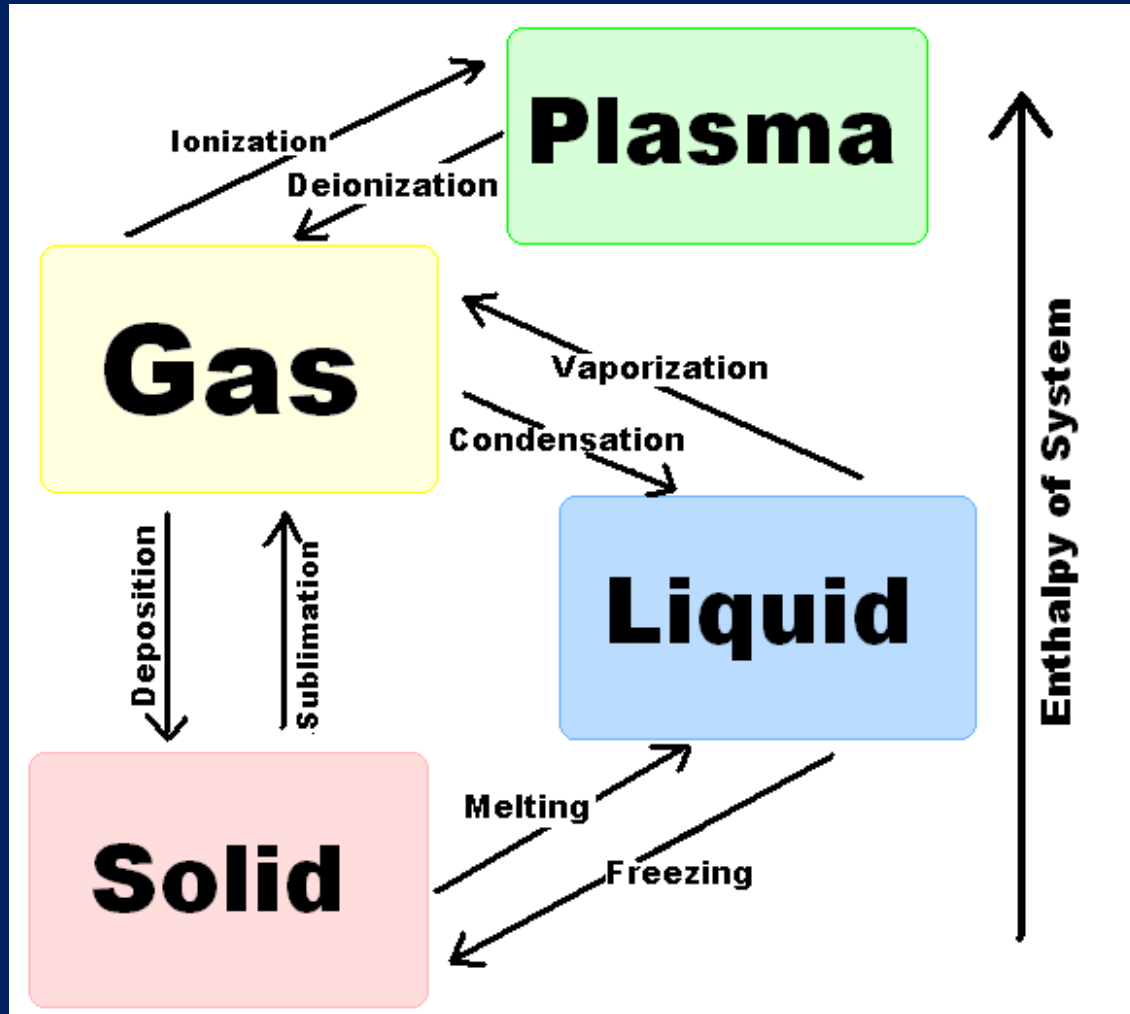
$$\Rightarrow \delta S = -\delta n^\alpha \left( \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) > 0$$

$$\Rightarrow \delta n^\alpha < 0$$

即物质从化学势高的地方转移到化学势低的地方。

## 4 单元复相系的平衡性质

## 4.0 物质的状态、相变





# 固体

是物质存在的一种状态。固体里的粒子是紧紧相扣，不易进行运动。与液体和气体相比，固体有**固定的体积和形状**，质地也较坚硬。

一般来说，一个物体要达到一定的大小才能被称为固体，但对这个大小没有明确的规定。一般来说固体是宏观物体，除一些特殊的低温物理学的现象如超导现象、超固现象外固体作为一个整体不显示量子力学的现象。

当有外力对物质施加作用时，固体形态会可以被扭曲，引致永久性变形。尽管任何固体都会有热能量，粒子可以振动，此粒子运动却相对不那么剧烈，并不容易靠感觉来观察。

通过其组成部分之间的相互作用，固体的特性可以与组成它的粒子的特性有很大的区别。

固体可以分为**晶体和非晶体**。

## 纪录

世界上最轻的固体是气凝胶。最轻的气凝胶密度只有 **$1.9 \text{ mg/cm}^3$** ，即  $1.9 \text{ kg/m}^3$ （约相等于水的 $1/530$ ）。

# 液体

没有确定的形状，但有一定体积，具有移动与转动等对称性。

## 特性：

- 没有确定形状，是流动的，往往受容器影响。容器是什么形状，注入液体，液体就呈什么形状。
- 具有一定体积。液体的体积在压力及温度不变的环境下，是固定不变的。
- 很难被压缩。

# 气体

气体与液体一样是流体：它可以流动，可变形。与液体不同的是气体可以被压缩。假如没有限制（容器或力场）的话，气体可以扩散，其体积不受限制，没有固定。气态物质的原子或分子相互之间可以自由运动。气态物质的原子或分子的动能比较高。

**理想气体**为假想的气体。

其特性为：

- 气体分子间无作用力（除去碰撞瞬间）
- 气体分子本身不占有体积
- 气体分子与容器器壁间发生完全弹性碰撞

## 等离子体

物质的第四态，是由电子、离子等带电粒子及中性粒子组成的混合气体。

宏观上表现出准中性，即正负离子的数目基本相等，整体上呈现电中性，但在小尺度上具有明显的电磁性质。等离子体还具有明显的集体效应，带点粒子之间的相互作用是长程库仑作用，单个带点粒子的运动状态受到其它许多带电粒子的影响，又可以产生电磁场，影响其它粒子的运动。

等离子体存在广泛：受控核聚变、空间等离子体、等离子体天体、低温等离子体等等。

# 相变

	To			
From	Solid	Liquid	Gas	Plasma
Solid	Solid-Solid Transformation	Melting/ Fusion (熔解)	Sublimation	N/A
Liquid	Freezing	N/A	Boiling/ Evaporation	N/A
Gas	Deposition	Condensation	N/A	Ionization
Plasma	N/A	N/A	Recombination /Deionization	N/A

## 4.1 相图

### 问题的提出

均匀系（单相系）：

$T$ 、 $p$ 可独立变化。

两相共存系：

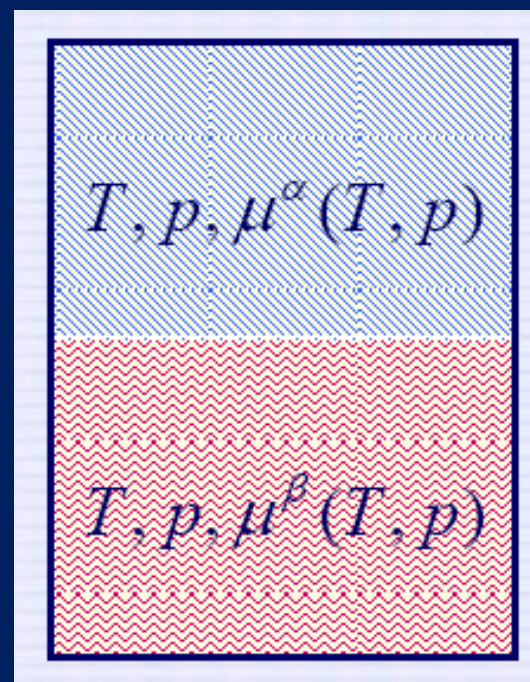
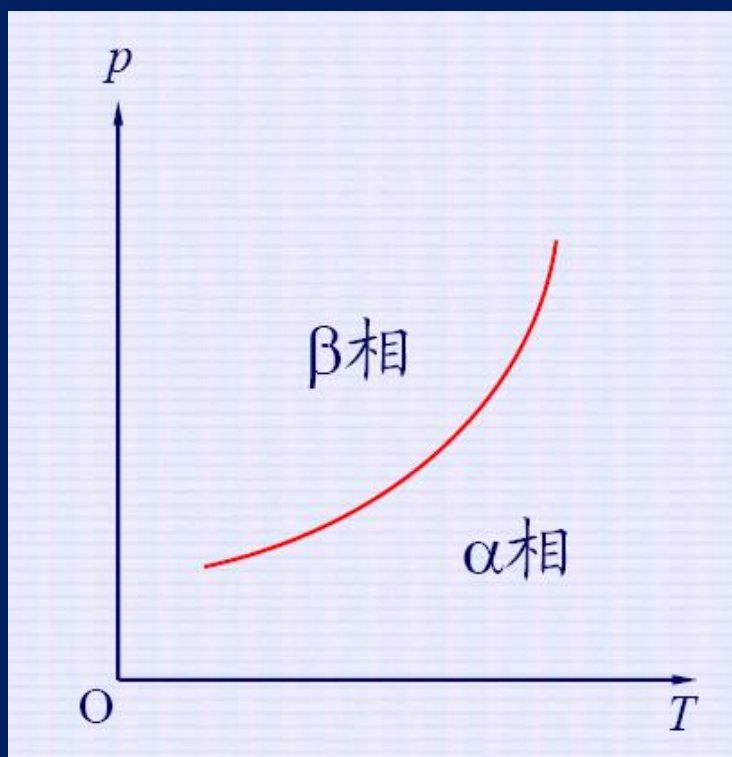
平衡条件为：

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta \equiv T \\ p^\alpha = p^\beta \equiv p \\ \mu^\alpha = \mu^\beta \end{cases}$$

$T$ 、 $p$ 要满足： $\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$

## 相图:

在 $p \sim T$ 图中，表示复相系统平衡时系统的压强 $p$ 和温度 $T$ 的关系曲线。



# 单元系气、液、固之间相变的相图

➤ 曲线上各点（A点除外）所表示的状态为两相共存态；

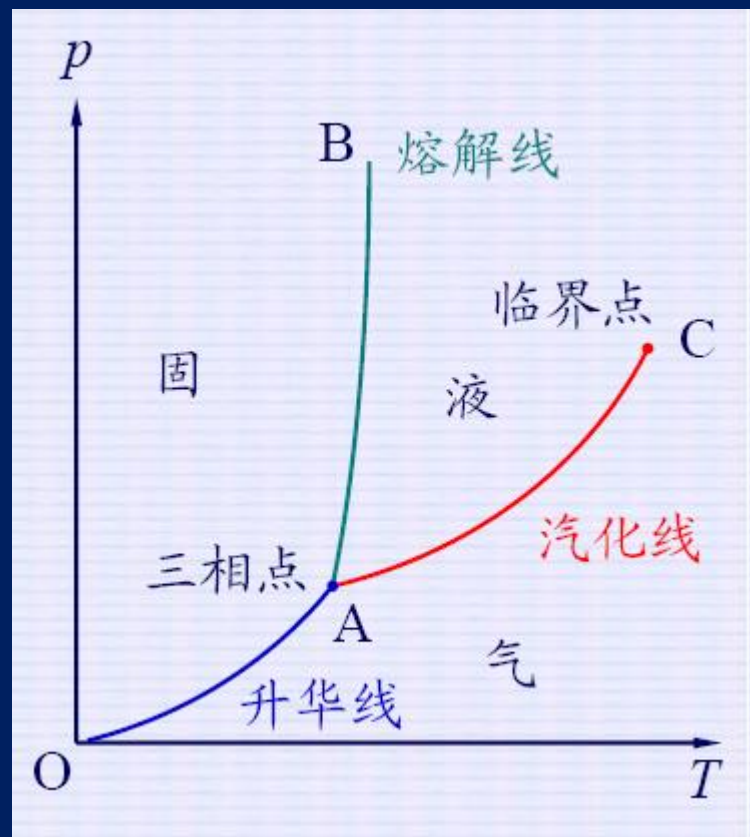
**AC:** 汽化线，液气共存

**AB:** 熔解线，固液共存

**OA:** 升华线，固气共存

➤ A点所表示的状态为气、液、固三相共存态，A点称为**三相点**。三相点有一定的温度和压强。例如水的三相点温度为273.16K，压强为610.9Pa。

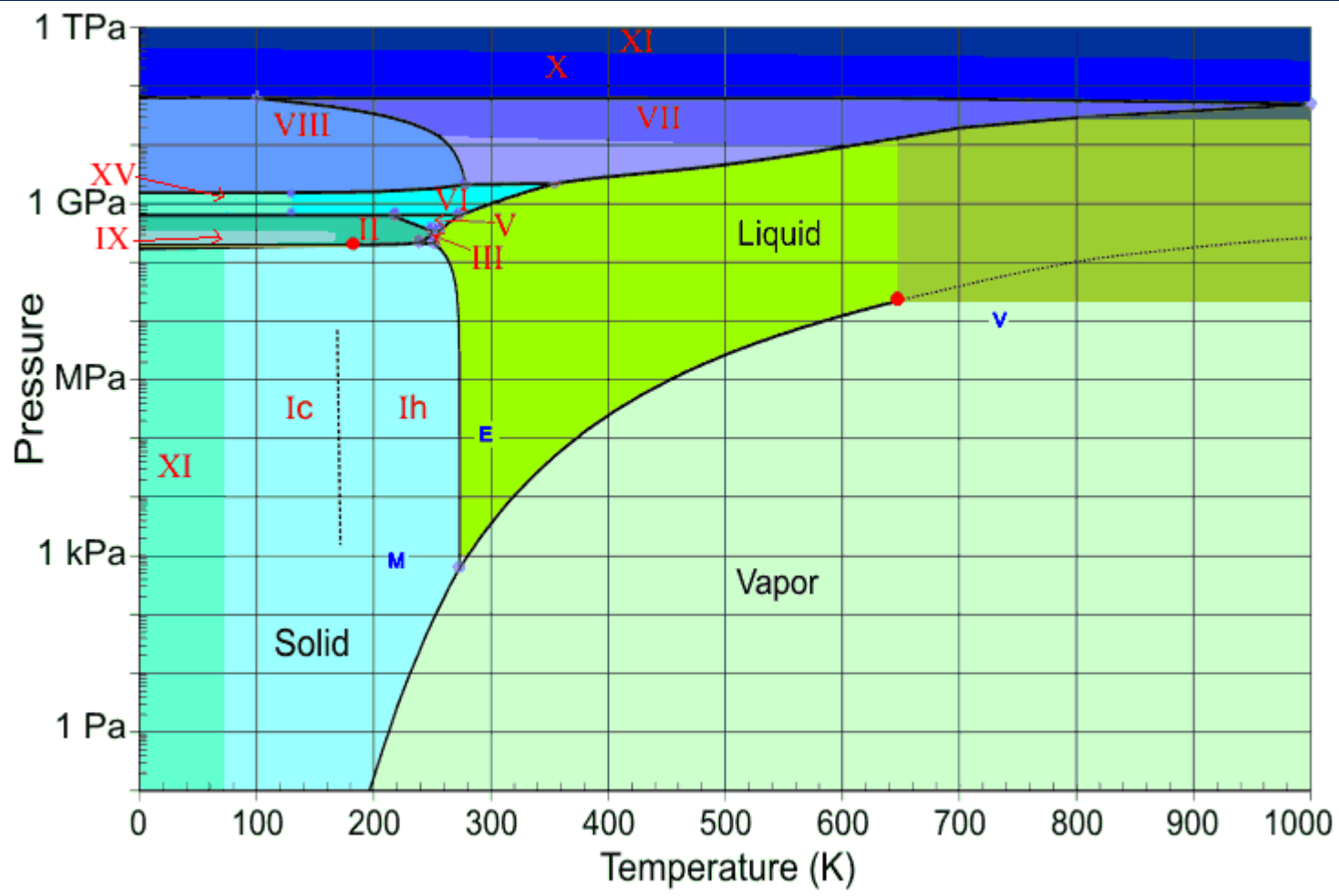
➤ C点为**临界点**，当温度高于C的温度液相和气相的区别消失



注：水的相图（见下页）中AB曲线斜率为负



# 水的相图

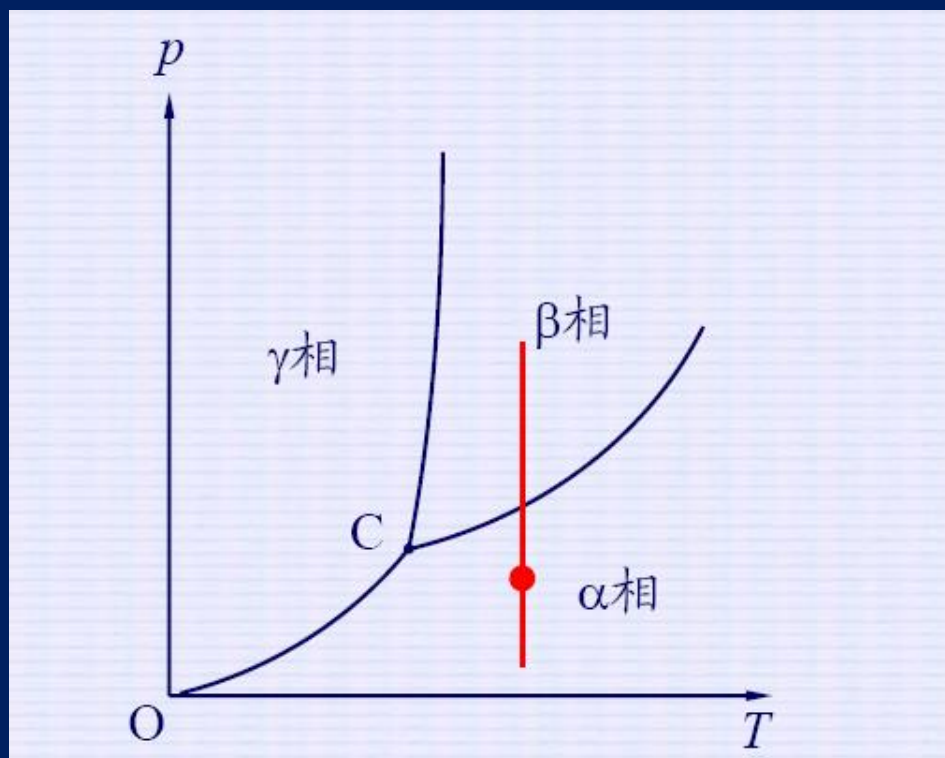


✓此图引自：<http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>，可以在该网页上看到它的详细说明。

## 4.2 相图的热力学分析

$$\mu^i = \mu^i(T, p) \quad i = \alpha, \beta, \gamma, \dots$$

## 单相区



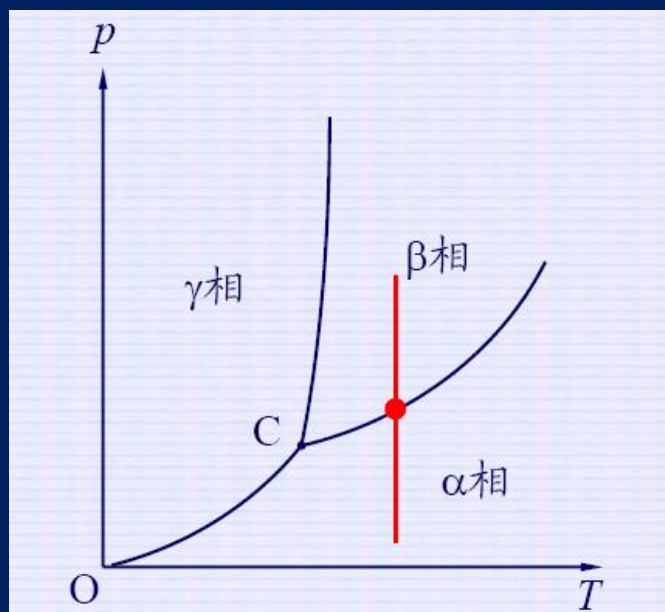
如果在某一温度和压强范围， $\alpha$  相的  $\mu^\alpha(T, p)$  较其他相的  $\mu^i(T, p)$  更低，则系统将以  $\alpha$  相单独存在，相应的  $T$ 、 $p$  的范围就是相的单相区域。

## 相平衡曲线

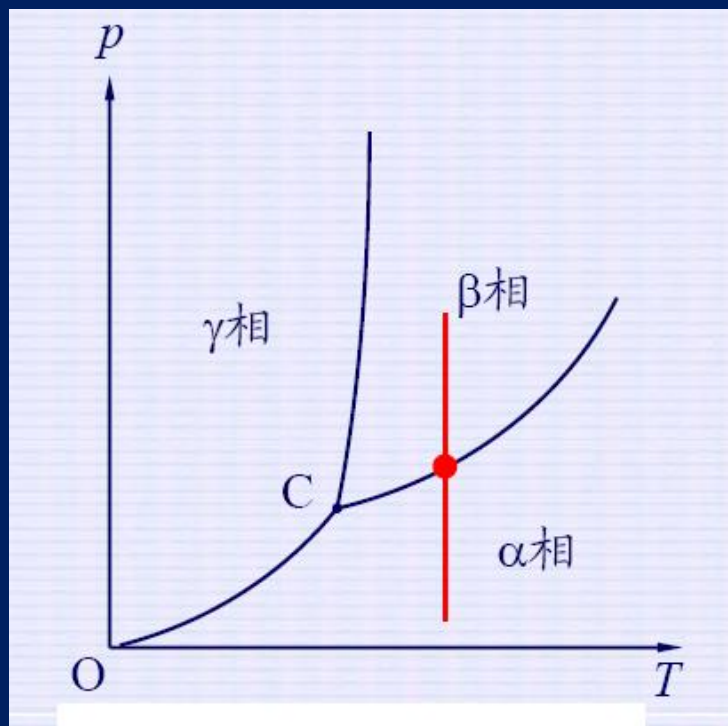
如果某温度和压强下，有两相的化学势相等，

$$\text{即 } \mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p)$$

则系统处于两相共存的平衡态。由 $\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p)$ 所得到的 $p \sim T$ 间的关系曲线称为相平衡曲线。



➤ 在平衡曲线上:

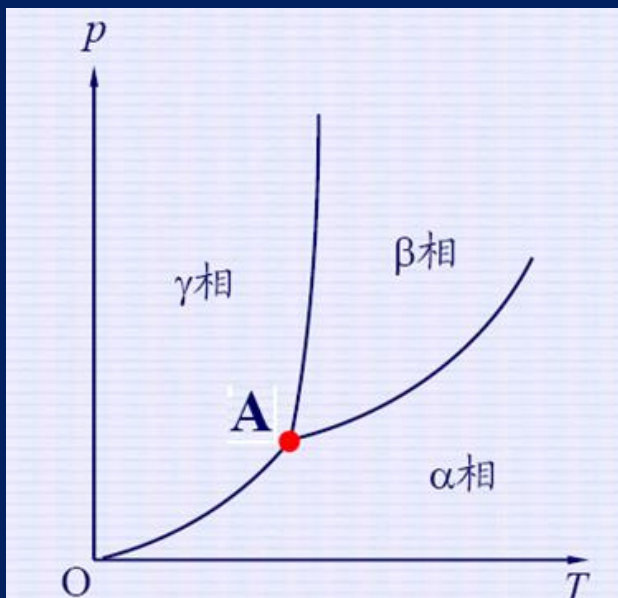


(1) 参量  $p$ 、 $T$  中只有一个可独立改变;

(2) 两相的化学势相等, 所以两相可以以任意比例共存;

(3)  $G(T,p)=\text{const.}$ ,  $\delta^2 G=0$ , 系统处在中性平衡。

## 三相点



➤ 给定物质的三相点的温度和压强是一定的。例如水的三相点温度为273.16K，压强为610.9Pa。

如果某一温度和压强下，三相的化学势相等，

$$\text{即 } \mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) = \mu^\gamma(T, p)$$

则系统处于三相共存的平衡态。由 $\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) = \mu^\gamma(T, p)$ 得到的唯一解 $(T_A, p_A)$ 所对应的 $p \sim T$ 图上的一个点A称为**三相点**。

## 4.3 克拉珀龙 (Clapeyron) 方程

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$$

$$\mu^\alpha(T + dT, p + dp) = \mu^\beta(T + dT, p + dp)$$

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta$$

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

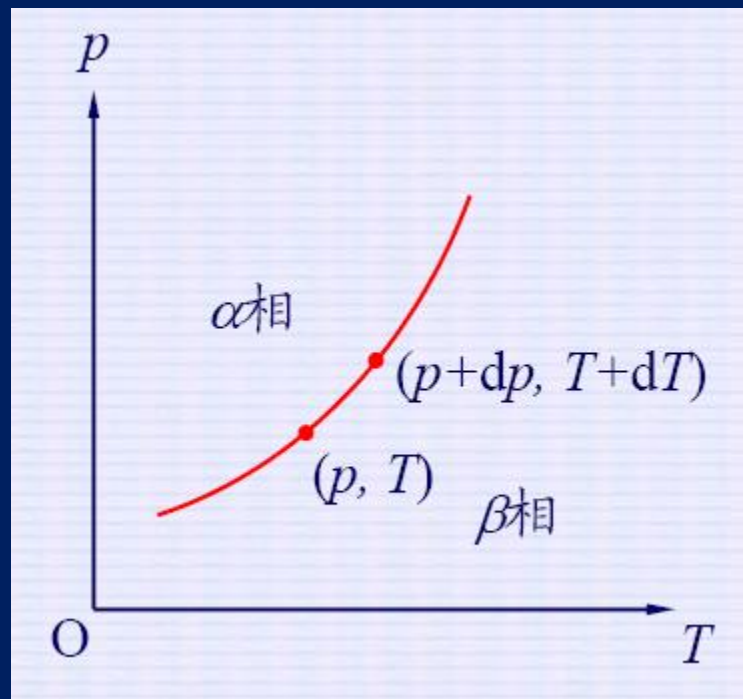
$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

$$L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha) \quad \text{——相变潜热}$$

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

——克拉珀龙(Clapeyron)方程



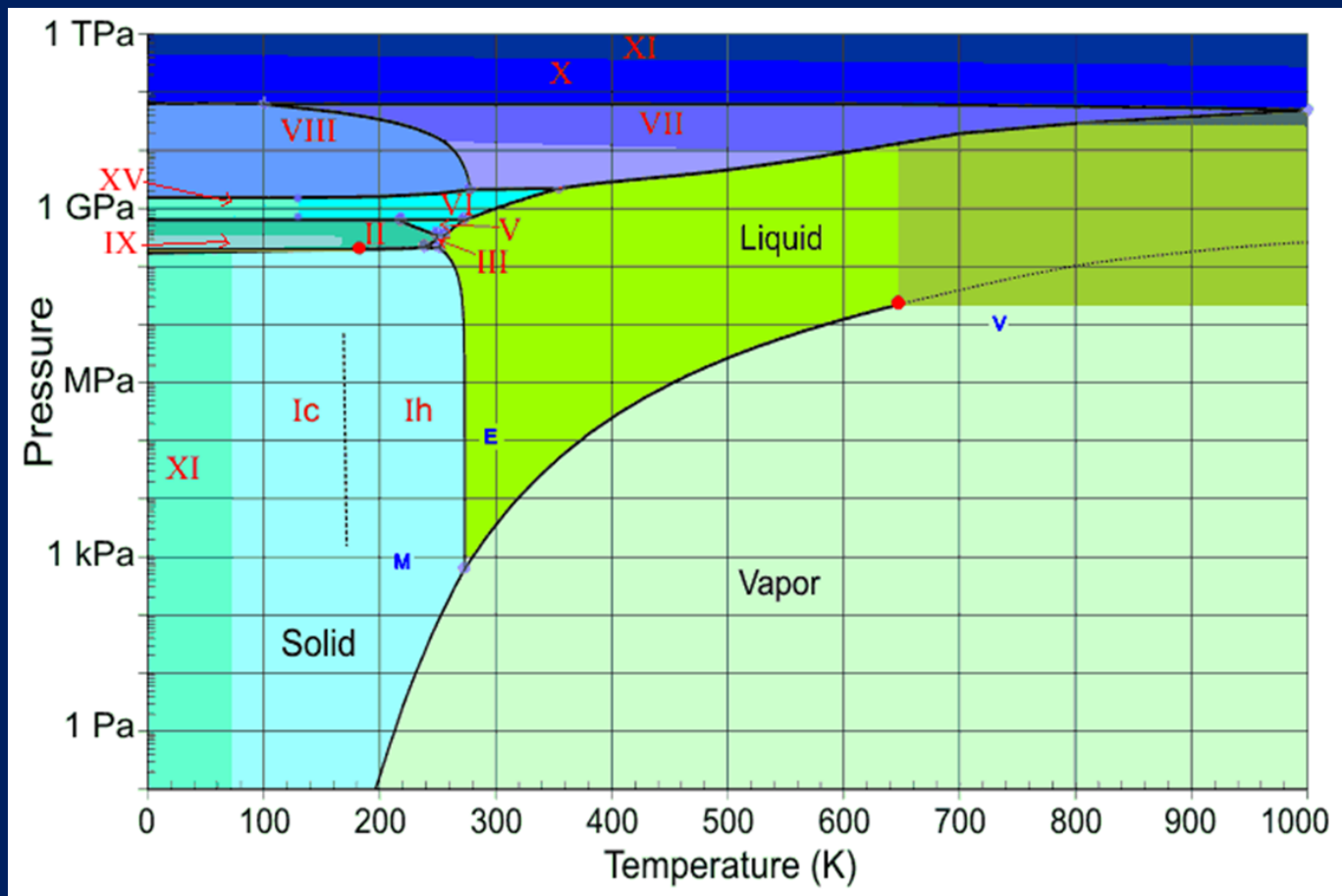
➤ 汽化线和升华线的斜率总是正的:  $\frac{dp}{dT} > 0$

➤ 大部分物质的的溶解线的斜率是正的:  $\frac{dp}{dT} > 0$

但也有些物质, 例如冰, 溶解线的斜率是负的:  $\frac{dp}{dT} < 0$



- 水的相图
- ✓ 升华线与汽化线的斜率为正，熔化线的斜率为负
- ✓ 三相点附近熔化线斜率很大



- ✓ 随温度增加，汽化线斜率减小
- ✓ 低温时固体之间的相变线斜率几乎为0

热力学第三定律  $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta S}{\Delta V} = 0$

**例 1** 计算冰的熔点随压力的改变。已知在 1atm 下，冰的熔点为 273.15K，冰的熔解热为  $L = 3.35 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，冰的比容为  $v^\alpha = 1.09070 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ，水的比容为  $v^\beta = 1.00013 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

**解：**

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dp} &= \frac{T(v^\beta - v^\alpha)}{L} = -\frac{273.15\text{K} \times 0.09057 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}{3.35 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}} \\ &= -0.0075 \text{ K} \cdot \text{atm}^{-1} \end{aligned}$$

结果与实验观测值符合。

**例 2** 计算水的沸点随压力的改变。已知在 1atm 下，水的沸点 373.15K，水的汽化热为  $L = 2.257 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，水的比容为  $v^\alpha = 1.043 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ，水蒸气的比容为  $v^\beta = 1673 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

**解：**

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{L}{T(v^\beta - v^\alpha)} = \frac{2.257 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}}{373.15 \text{ K} \times 1672 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} \\ &= 0.0357 \text{ atm} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

结果与实验观测值  $0.0356 \text{ atm} \cdot \text{K}^{-1}$  符合。

$$\frac{dT}{dp} = 28 \text{ K/atm}$$

**例3** 蒸气压方程：推导饱和蒸气的压强与温度的关系。

(饱和蒸气：与凝聚相（固相或液相）达到平衡时的蒸气)

**解：**

设 $\alpha$ 相为凝聚相， $\beta$ 相为气相。显然  $V_m^\alpha \ll V_m^\beta$

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

$$pV_m^\beta = RT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2}$$

$L = \text{const.}$

$$p = p_0 e^{-\frac{L}{RT}}$$

饱和蒸气压随温度的上升而增大。

## 5 临界点与气液两相的转变

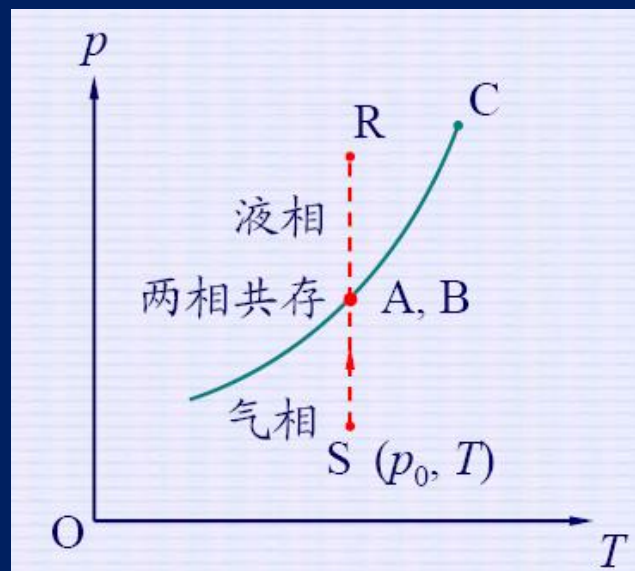
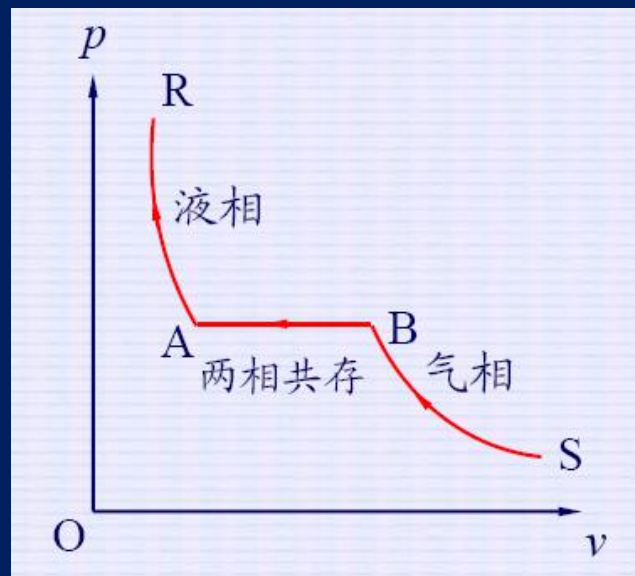
# 5.1 气体液化过程

## 气体等温压缩液化

**SB段:**气态被压缩的过程，气体被压缩，压力逐渐增大，达到B点时气体开始凝结；

**BA段:**气、液两相转变的过程，从B点开始，凝结的液体逐渐增多，直到A点，气体全部液化。此过程气、液两相平衡共存。

**AR段:**液体被等温压缩。

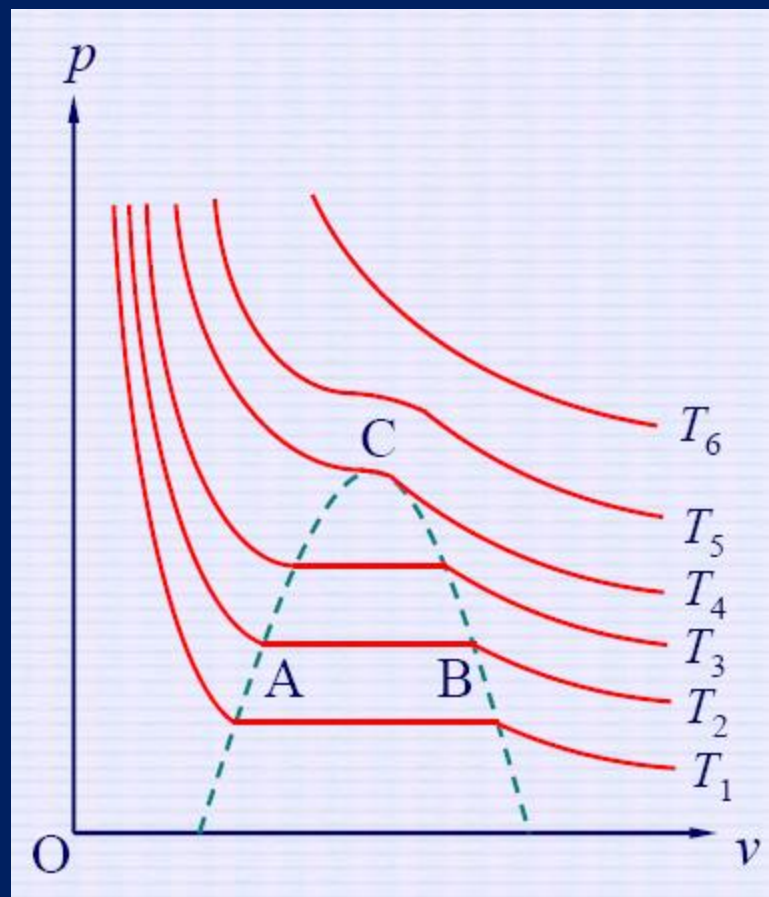


## 不同温度下气体的等温压缩液化

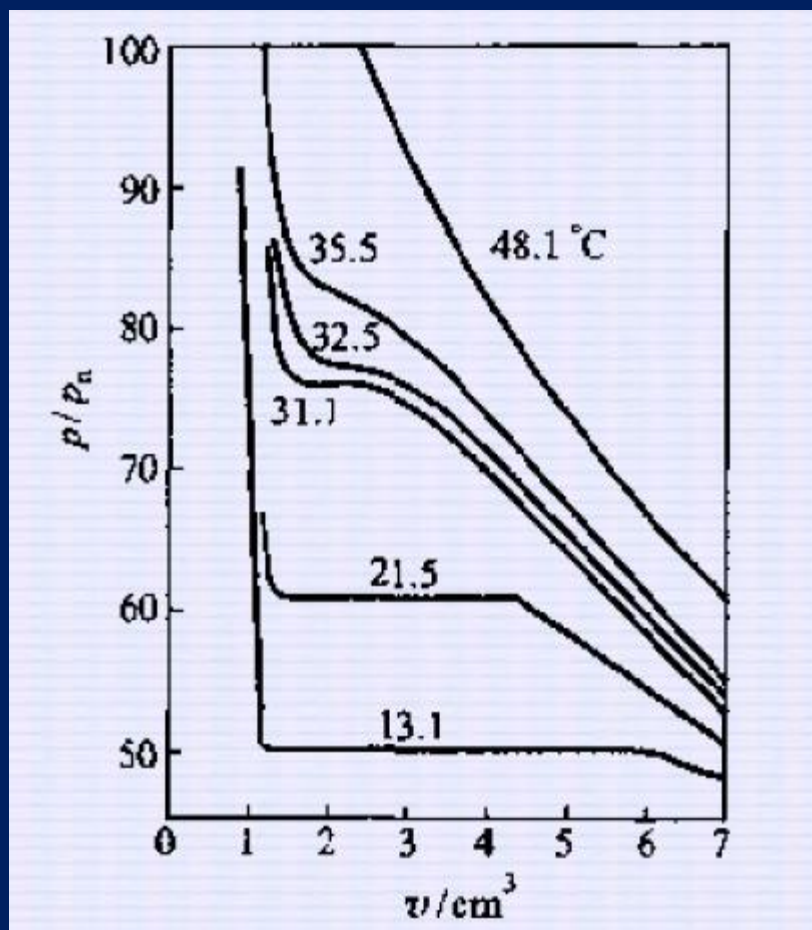
➤ 随着温度的升高，A、B两点逐渐靠近，气液两相的比容差逐渐缩小。

➤ 当温度升高到 $T_4 = T_C$ 时，A、B两点重合于C点，C点称为**临界点**， $T_C$ 称为临界温度，C点所对应的压强 $p_C$ 和比容 $v_C$ 分别称为临界压强和临界比容。在临界点，饱和蒸气和液体之间的一切差别消失。

➤ 当温度 $T > T_C$ 时，系统始终处于气态。



## 气、液等温转变的实验曲线



安住斯1869年得到的二氧化碳在高温下的等温线。

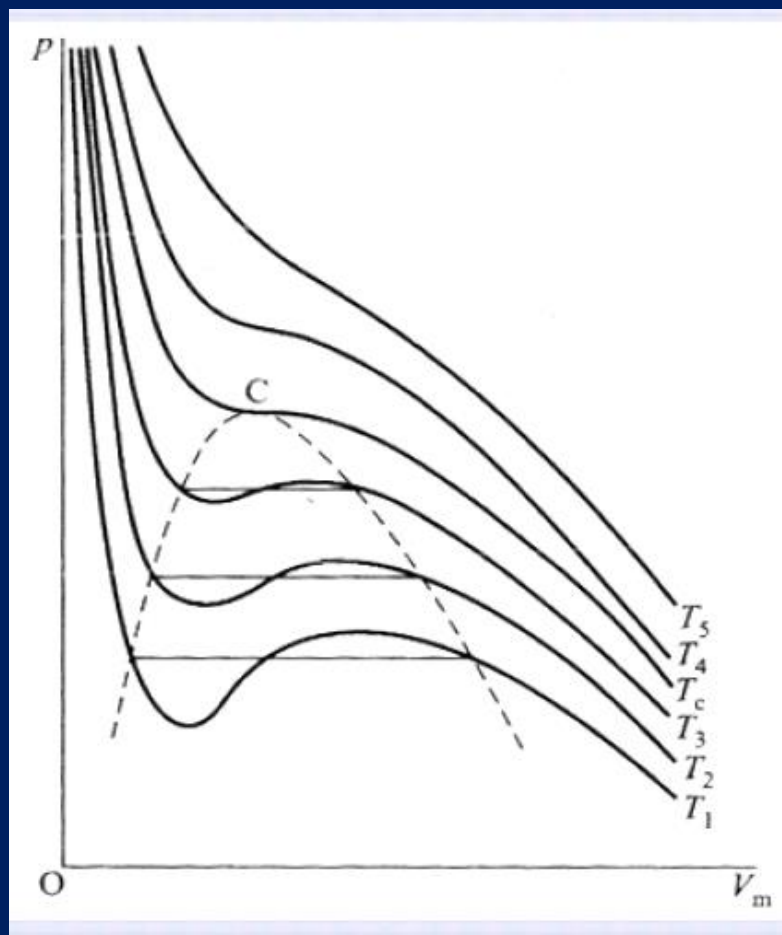


## 5.2 范德瓦尔斯等温曲线

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

### 范氏等温线特点

- $T > T_c$  时，曲线类似于理想气体等温线。
- $T = T_c$  时，曲线在 C 点有一拐点。
- $T < T_c$  时，曲线的中段有一极小值点和一极大值点。



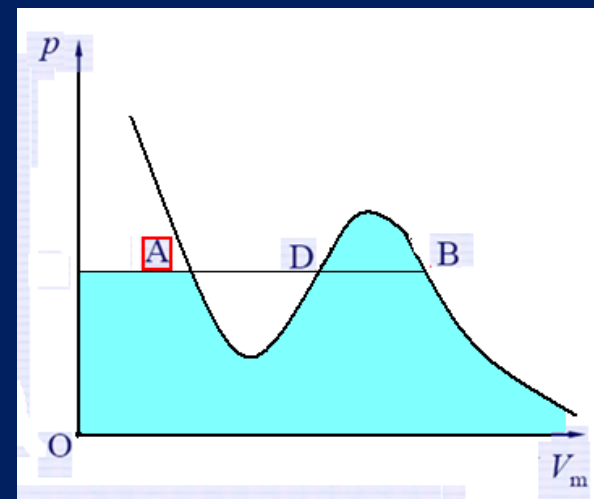
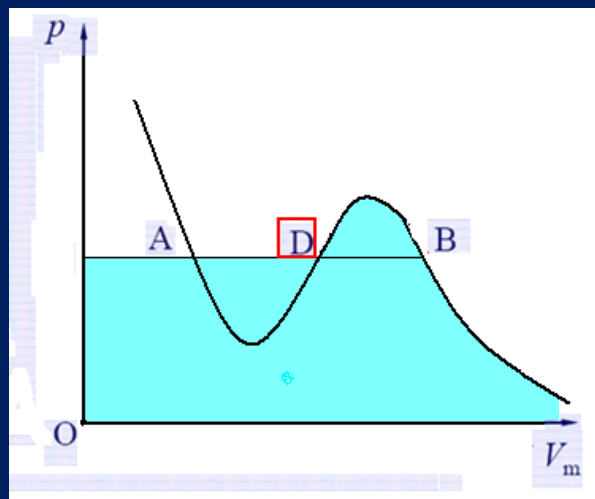
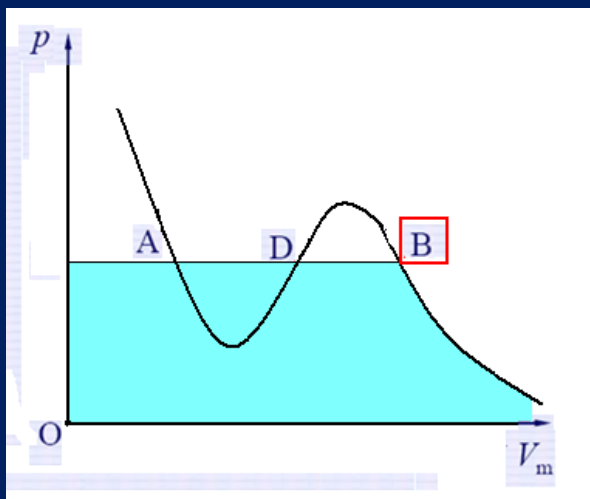
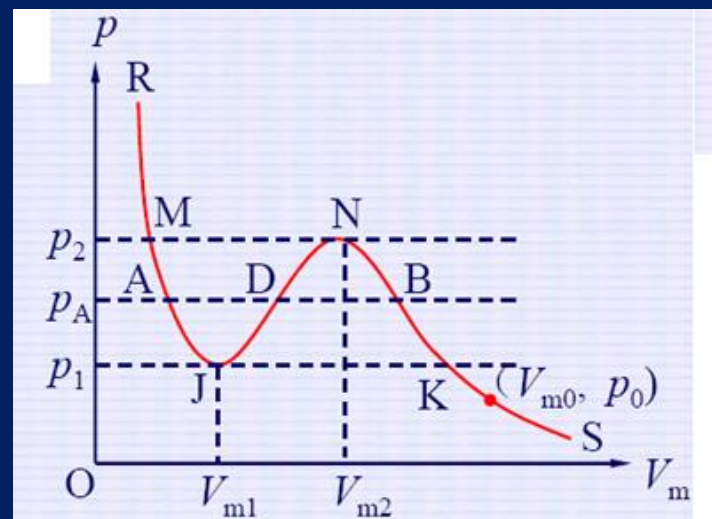
# 范氏等温线热力学分析

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

$$\mu = \mu_0 + \int_{p_0}^p V_m dp$$

——化学势等于曲线与 $p$ 轴所夹面积。

➤ 在  $p_1 < p < p_2$  之间，对应每一个  $p$  值， $\mu$  有三个可能值 ( $p=p_A$  除外)。



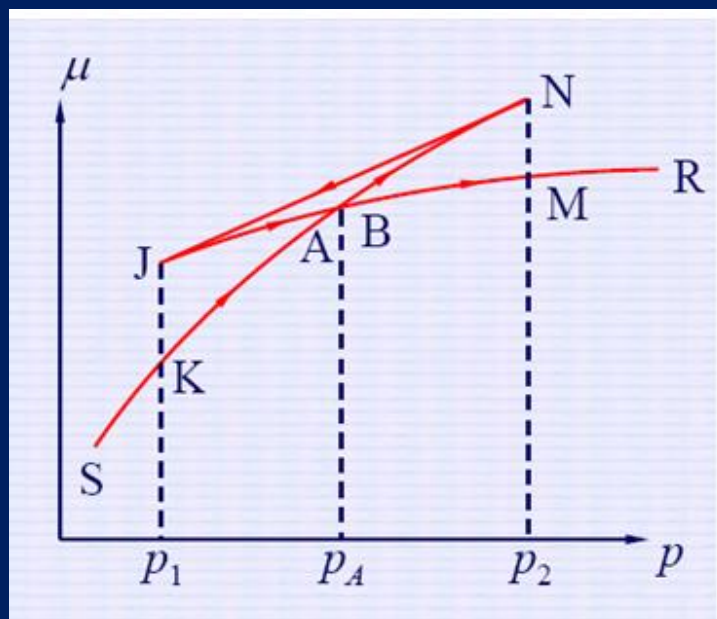
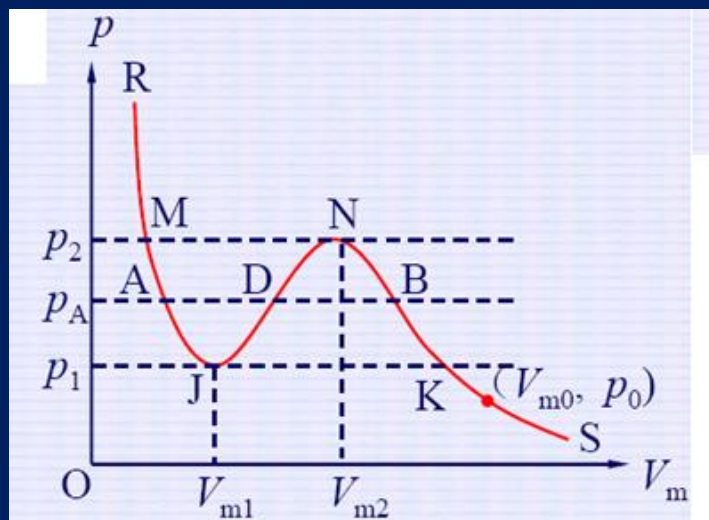
$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

$$\mu = \mu_0 + \int_{p_0}^p V_m dp$$

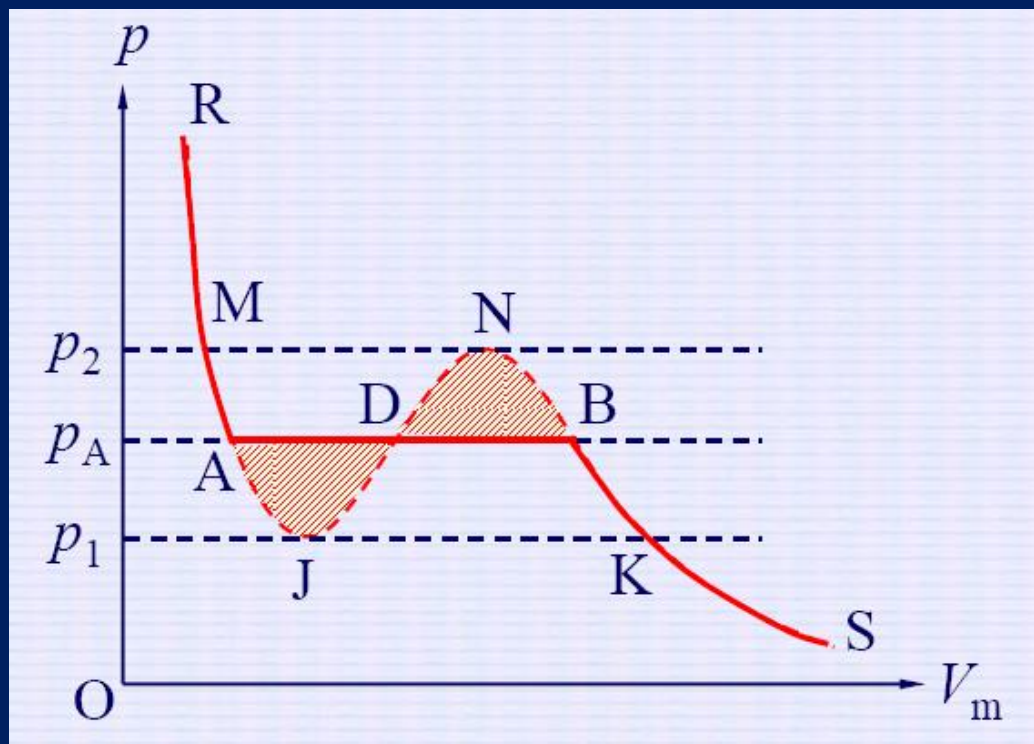
➤ SKB 与 AMR 段，化学势最小，为稳定平衡状态。SKB 为气态，AMR 段为液态。

➤ NJ 段， $(\partial p / \partial V_m)_T > 0$ ，化学势最大，不满足稳定平衡条件，不可能存在。

➤ BN 和 JA 段，满足稳定平衡条件，可能存在，但分别与 AM 和 BK 相比，其化学势更大，为亚稳定状态。



## 结论:



1) 稳定平衡条件下，等温压缩应沿SKBAMR线段

2) 等面积法则： $\mu_A = \mu_B \rightarrow \int_{\text{BNDJA}} V_m dp = 0$

$$S_{\text{BND}} = S_{\text{DJA}}$$

## 临界点

临界点 $T_c$ 和 $p_c$ 满足:

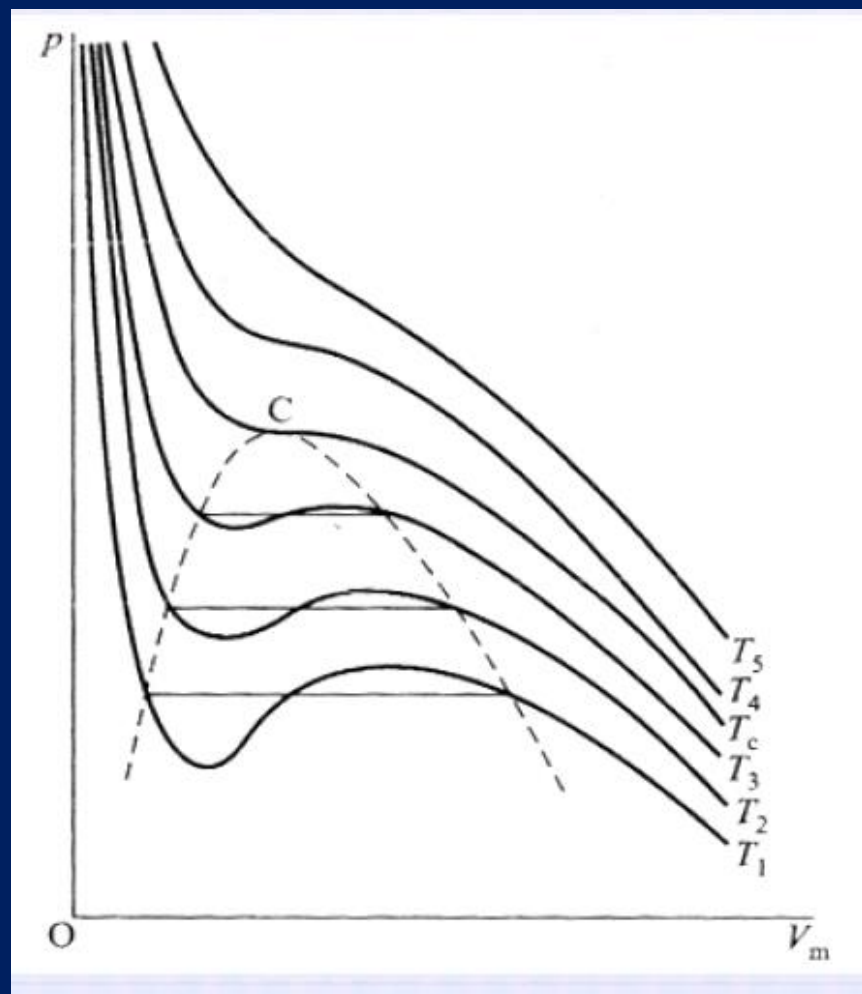
$$\left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0$$

将范氏方程代入得:

$$\begin{cases} \frac{-RT_c}{(V_{mc} - b)^2} + \frac{2a}{V_{mc}^3} = 0 \\ \frac{2RT_c}{(V_{mc} - b)^3} - \frac{6a}{V_{mc}^4} = 0 \end{cases}$$

根据上式加上范氏方程可得:

$$V_{mc} = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$



令：

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

范氏方程可表为：

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

——范氏对比方程

# 6 液滴的形成

- 6.1 存在表面效应的相平衡条件
- 6.2 气体中液滴的形成和平衡条件
- 6.3 液体中气泡的形成和平衡条件
- 6.4 过热现象的原因

## 6.1 存在表面效应的相平衡条件

当系统的表面曲率很大时,表面效应将显现出来. 令液滴— $\alpha$ 相, 蒸汽— $\beta$ 相, 表面— $\gamma$ 相  
由开系的热力学基本方程:



$$\begin{cases} dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \mu^\alpha dn^\alpha \\ dU^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \mu^\beta dn^\beta \\ dU^\gamma = T^\gamma dS^\gamma + \sigma dA \end{cases}$$

✓在热力学中我们把表面理想化为几何面, 因此表面相的物质的量  $n^\gamma = 0$ , 在基本方程中不含  $dn^\gamma$  项。

由于三相达到热平衡, 故它们的温度相等 (热力学第零定律), 于是有:

$$T^\alpha = T^\beta = T^\gamma$$



下面求 $T, V$ (总)不变时的力学和相变平衡条件.

设任意一虚变动, 为  $(\delta n^\alpha, \delta V^\alpha), (\delta n^\beta, \delta V^\beta), \delta A$

$$\because \delta T = 0$$



$$\begin{cases} \delta F^\alpha = -p^\alpha \delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha \\ \delta F^\beta = -p^\beta \delta V^\beta + \mu^\beta \delta n^\beta \\ \delta F^\gamma = \sigma \delta A \end{cases}$$

$$\therefore \delta F = \delta F^\alpha + \delta F^\beta + \delta F^\gamma$$

$$\text{又 } -\delta n^\alpha = \delta n^\beta$$

$$-\delta V^\alpha = \delta V^\beta$$



$$\delta F = -(p^\alpha - p^\beta) \delta V^\alpha + (\mu^\alpha - \mu^\beta) \delta n^\alpha + \sigma \delta A$$

设液滴是球形的，半径为 $r$ ，则

$$V^\alpha = \frac{4\pi}{3}r^3 \quad A = 4\pi r^2$$

$$\therefore \delta V^\alpha = 4\pi r^2 \delta r,$$

$$\delta A = 8\pi r \delta r = \frac{2}{r} 4\pi r^2 \delta r = \frac{2}{r} \delta V^\alpha$$

$$\Rightarrow \delta F = -\left( p^\alpha - p^\beta - \frac{2\sigma}{r} \right) \delta V^\alpha + (\mu^\alpha - \mu^\beta) \delta n^\alpha$$

平衡态自由能取极小值

由于  $\delta V^\alpha$  与  $\delta n^\alpha$  任意且相互独立。

$$p^\alpha - p^\beta - \frac{2\sigma}{r} = 0$$

→ 力学平衡条件

$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

→ 相变平衡条件

讨论：

1) 由  $p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r}$  可知液滴的压强必须大于蒸汽的压强才能维持力学平衡。

2) 当  $r \rightarrow \infty$  时,  $p^\alpha = p^\beta$ 。

## 6.2 气体中液滴的形成和平衡条件

气液两相分界面为曲面时:  $\mu^\alpha(p' + \frac{2\sigma}{r}, T) = \mu^\beta(p', T)$

气液两相分界面为平面时:  $\mu^\alpha(p, T) = \mu^\beta(p, T)$

- 液滴部分:

所以, 当液体的压强改变时, 其性质改变很小, 对  $\mu^\alpha$  在  $p$  点泰勒展开:

$$\mu^\alpha\left(p' + \frac{2\sigma}{r}, T\right) = \mu^\alpha(p, T) + \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right) \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial p^2} \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right)^2 + \dots$$

From  $d\mu = -S_m dT + V_m dp$



$$\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} = V_m^\alpha;$$

只取到线性项：

$$\mu^\alpha\left(p' + \frac{2\sigma}{r}, T\right) = \mu^\alpha(p, T) + \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right)V_m^\alpha$$

• 蒸汽部分：

若将蒸汽看作理想气体，则满足  $pV_m = RT$

在等温过程中：  $d\mu = V_m dp$

$$\therefore \mu^\beta(p, T) = \int V dp = RT \int \frac{dp}{p} = RT \ln p + \varphi(T)$$

$$\Rightarrow \mu^\beta(p', T) = \mu^\beta(p, T) + RT \ln \frac{p'}{p}$$

代入曲面的相变平衡条件，得：

$$\mu^{\alpha}(p, T) + \left( p' + \frac{2\sigma}{r} - p \right) V_m^{\alpha} = \mu^{\beta}(p, T) + RT \ln \frac{p'}{p}$$

$$\Rightarrow \left( p' + \frac{2\sigma}{r} - p \right) V_m^{\alpha} = RT \ln \frac{p'}{p}$$

在一般情况下  $p' - p \ll \frac{2\sigma}{r}$

所以，上式可近似为：

$$\ln \frac{p'}{p} = \frac{2\sigma V_m^{\alpha}}{RT r}$$

可见，水滴半径越小，平衡所需要的压强就越高。



$$\left\{ \begin{array}{ll} r = 10^{-7} \text{ m} & \frac{p'}{p} = 1.011 \\ r = 10^{-8} \text{ m} & \frac{p'}{p} = 1.115 \\ r = 10^{-9} \text{ m} & \frac{p'}{p} = 2.966 \end{array} \right.$$

当 $p'$ 一定时，当蒸汽达到平衡时的液滴半径为：

$$r_c = \frac{2\sigma V^r}{RT \ln \frac{p'}{p}}$$

称为**中肯半径**

## 讨论:

1) 当  $r > r_c$  时, 由

$$\mu^\alpha \left( p' + \frac{2\sigma}{r_c}, T \right) = \mu^\beta (p', T)$$

$$\mu^\alpha \left( p' + \frac{2\sigma}{r}, T \right) < \mu^\alpha \left( p' + \frac{2\sigma}{r_c}, T \right) = \mu^\beta (p', T)$$

$\therefore \mu^\alpha < \mu^\beta$ . 物质由化学势高的相自发地向化学势低的相转移, 即液滴增大。

2) 当  $r < r_c$  时,  $\mu^\alpha > \mu^\beta$  液滴将汽化而消失。

3)

**过饱和蒸汽:** 蒸汽中不存在凝结核  $\rightarrow$  液滴过小不能生长  $\rightarrow$  当蒸汽压超过饱和蒸汽压时, 不能有效凝结  $\rightarrow$  过饱和蒸汽

**饱和蒸汽:** 能与液相固相达到两相平衡共存时的蒸汽 (且气液两相的分界面近似为平面)



## 6.3 液体中气泡的形成和平衡条件

同理由： $\alpha$  —— 液相， $\beta$  —— 气相

则只要将 
$$\begin{cases} p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r} \\ \ln \frac{p'}{p} = \frac{2\sigma V_m^\alpha}{RT r} \end{cases}$$
 中的  $r$  由  $-r$  来代替，

即得气泡形成时的平衡条件：

$$\begin{cases} p^\beta = p^\alpha + \frac{2\sigma}{r} \\ \ln \frac{p}{p'} = \frac{2\sigma V_m^\alpha}{RT r} \end{cases}$$

**力学平衡条件：**

气泡内压强 > 液体压强

**相变平衡条件：**

气泡内压强 < 同温饱和蒸汽压

## 6.4 过热现象的原因

1) 液体在正常沸点温度时,饱和蒸汽压 $p =$ 液体的压强 $p^\alpha$ ,没有过热现象.

2) 只有在液体温度高于正常沸点时,饱和蒸气压 $p >$ 液体的压强 $p^\alpha$

(液体温度  $\neq$  气体温度, 热平衡不满足)

此时若液体中没有足够的现存的空气泡作核,形成过热:

{ 力学平衡: 液体的压强 $p_\alpha <$ 蒸汽压强 $p'$   
{ 相变平衡: 蒸汽压强 $p' <$ 饱和蒸气压 $p$

在汽相  $\rightarrow$  液相: 存在突然的凝结过程

在液相  $\rightarrow$  汽相: 存在突然的汽化过程

相当危险!

# 7 相变的分类

## 7.1 n级相变

若在相变点两相化学势的一级,二级直到n-1级偏导连续,但化学势的n级偏导存在突变,则称n级相变.

若两相分别标为1, 2, 则有

$$\mu_1 = \mu_2;$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T}; \quad \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2}; \quad \dots \quad \frac{\partial^{n-1} \mu_1}{\partial T^{n-1}} = \frac{\partial^{n-1} \mu_2}{\partial T^{n-1}};$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial p} = \frac{\partial \mu_2}{\partial p}; \quad \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p^2} = \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2}; \quad \dots \quad \frac{\partial^{n-1} \mu_1}{\partial p^{n-1}} = \frac{\partial^{n-1} \mu_2}{\partial p^{n-1}};$$

但  $\frac{\partial^n \mu_1}{\partial T^n} \neq \frac{\partial^n \mu_2}{\partial T^n}; \quad \frac{\partial^n \mu_1}{\partial p^n} \neq \frac{\partial^n \mu_2}{\partial p^n}.$

✓二级或二级以上相变叫**连续相变**

## 7.2 一级相变

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{但} \quad S_{m1} \neq S_{m2} \quad \text{即} \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu_2}{\partial T}$$
$$V_{m1} \neq V_{m2} \quad \text{即} \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu_2}{\partial p}$$

即出现**相变潜热**

$$L = T(S_2 - S_1)$$

和**体积突变**

$$\Delta V_m = (V_{m2} - V_{m1})$$

且可能出现亚稳态

过饱和蒸汽

过热液体

## 7.3 二级相变

$$\because d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

$$\Rightarrow \mu_1 = \mu_2$$

$$\begin{cases} S_{m1} = S_{m2} \\ V_{m1} = V_{m2} \end{cases}$$

$$\text{但} \because \begin{cases} C_P = T \left( \frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_P = -T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \\ \alpha = \frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} \\ K_T = -\frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{T} \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \end{cases}$$

$\therefore$  在相变点  $C_p, \alpha, K_T$  突变!

# 8 临界现象和临界指数

## 8.1 基本概念

### 临界点:

连续相变的相变点.

### 临界现象:

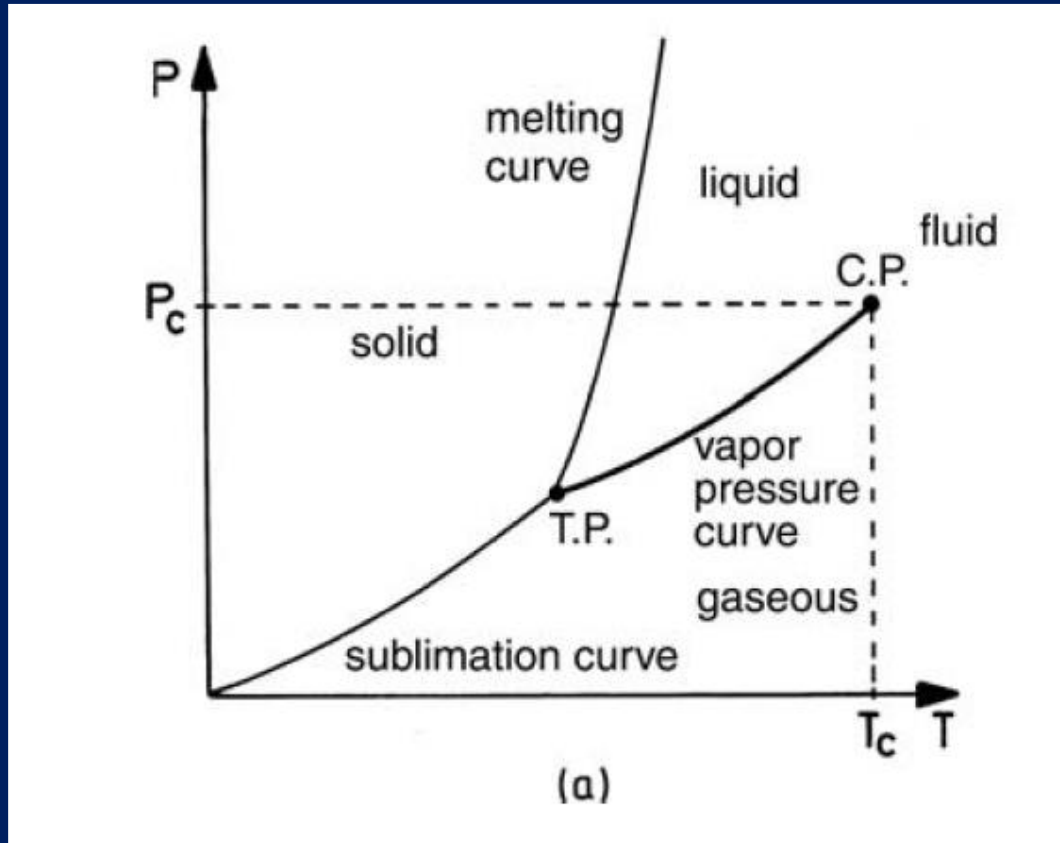
物质系统在连续相变临界点邻域的行为.

### 临界指数:

用幂指数来描述一些热力学量在临界点邻域显现的非解析(奇异)特性.



## 8.2 临界现象和临界指数



- Let  $\rho_c$  denote the density at the critical point, along the curve, observations show that for very small  $T_c - T$

$$\rho_L - \rho_c \propto (T_c - T)^\beta$$

$$\rho_c - \rho_G \propto (T_c - T)^\beta$$

- If  $\rho - \rho_c$  is measured along a line through the critical point, one finds

$$\rho - \rho_c \propto (p - p_c)^{1/\delta}$$

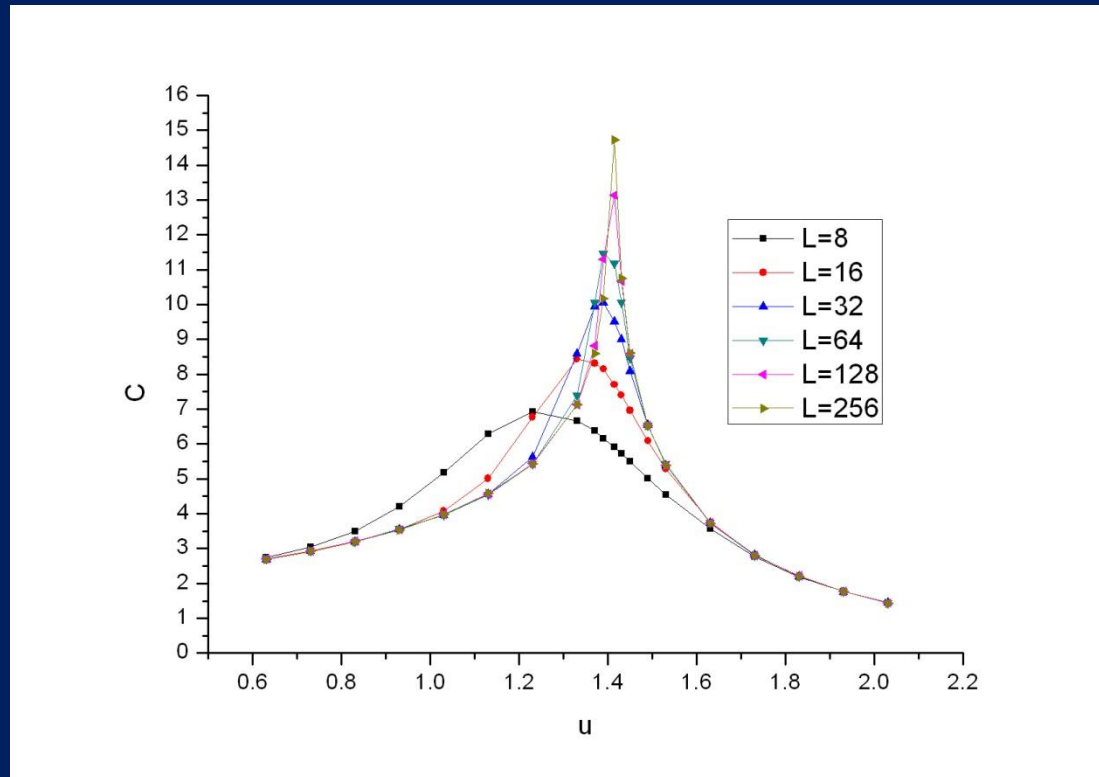
- For compressibility  $K = (\partial\rho / \partial p)_T$

$$K \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (T > T_c)$$

$$\propto (T - T_c)^{-\gamma'} \quad (T < T_c)$$

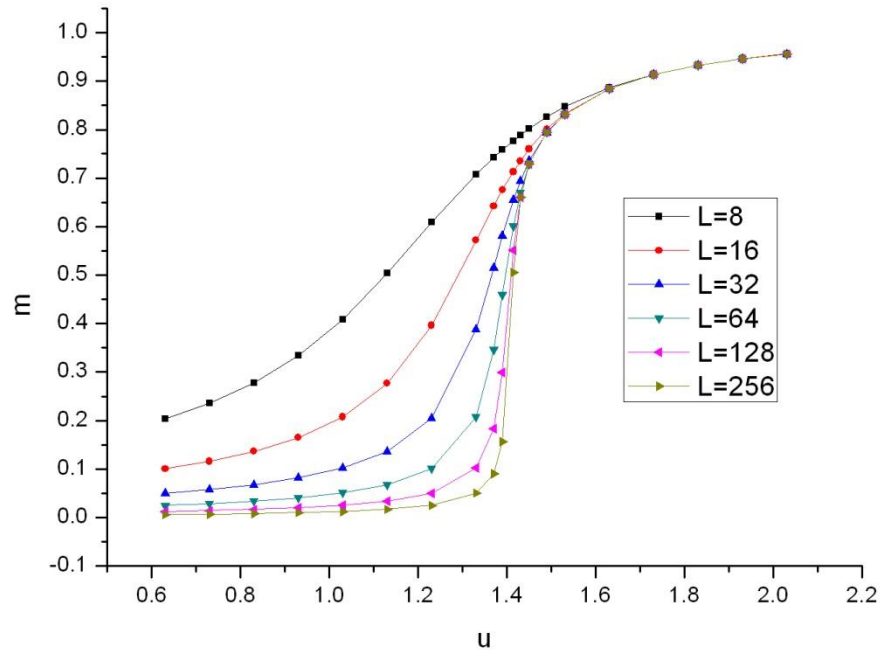
- For ferromagnetism, When  $T$  is approaching the Curie temperature, the specific heat  $C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$  typically has a power law behavior:

$$C \propto (T - T_c)^{-\alpha}$$



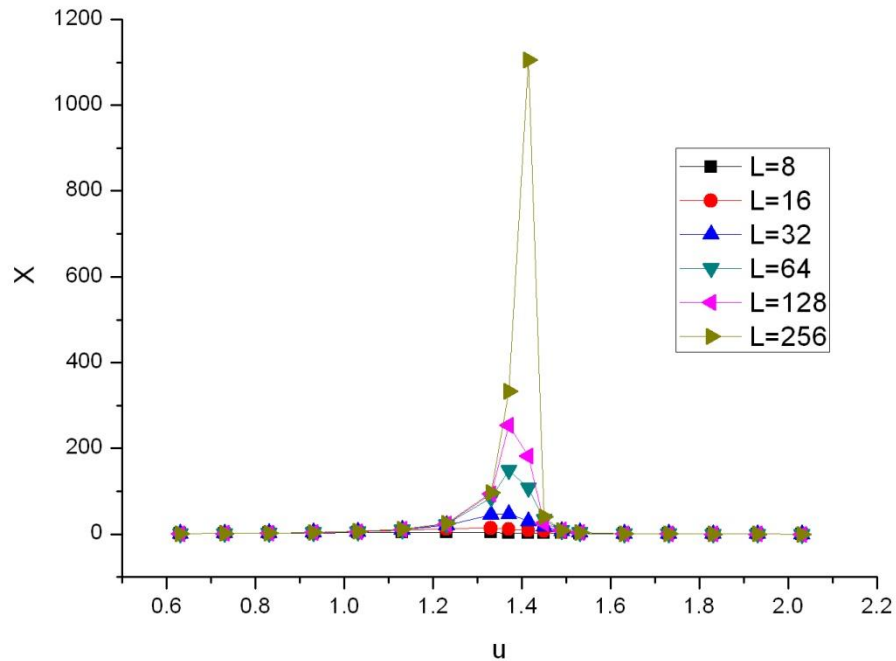
For magnetization  $m = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial h}$

$$m \propto (T - T_c)^\beta \quad (T < T_c)$$



For magnetic susceptibility  $\chi = \frac{\partial M}{\partial h}$

$$\chi \propto |T - T_c|^{-\gamma}$$



# Critical exponent (In the language of Ising model)

$$m \propto (T - T_c)^\beta \quad (T < T_c)$$

$$m \propto h^{\frac{1}{\delta}} \quad (T = T_c)$$

$$\chi \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (T > T_c)$$

$$\propto (T - T_c)^{-\gamma'} \quad (T < T_c)$$

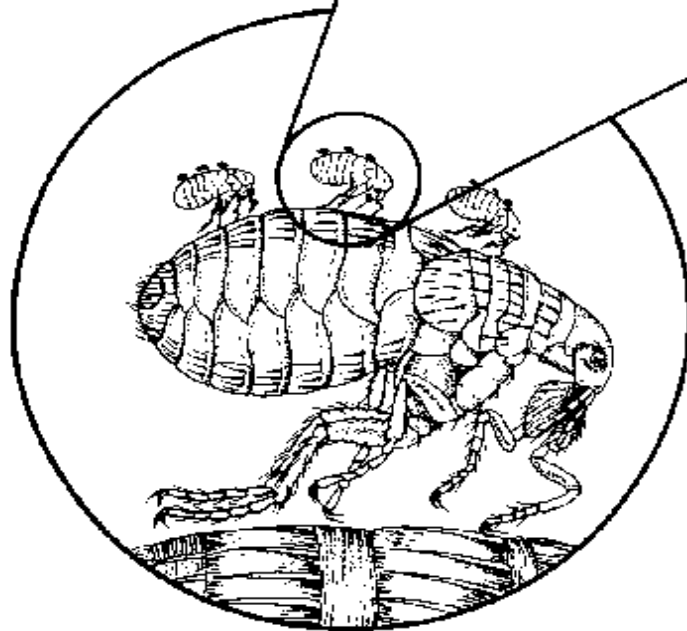
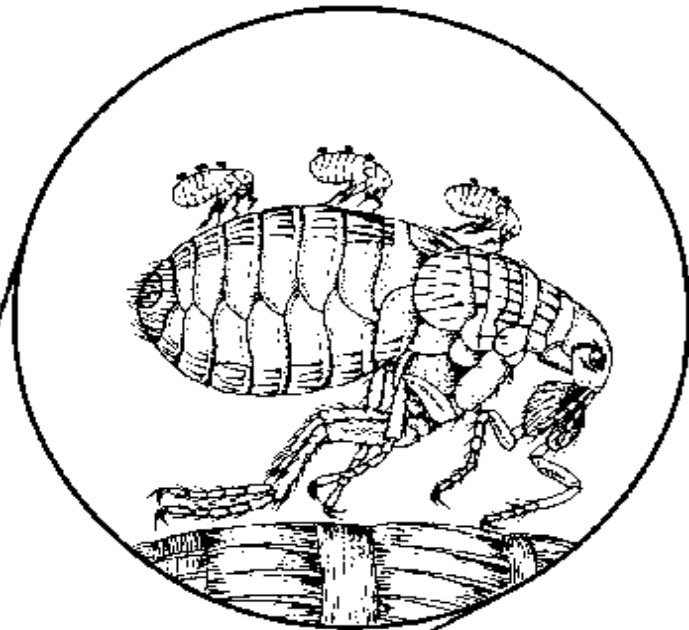
$$\gamma = \gamma'$$

$$C \propto (T - T_c)^{-\alpha} \quad (T > T_c)$$

$$\propto (T - T_c)^{-\alpha'} \quad (T < T_c)$$

$$\alpha = \alpha'$$

- The significance of the critical exponents lie in their **universality**. As experiments have shown, widely different systems, with critical temperatures differing by orders of magnitudes, approximately share the **same critical exponents**.



Great fleas have lesser fleas  
Upon their backs to bite 'em.  
And lesser fleas have lesser still.  
And so *ad infinitum*

*Johnathan Swift*



# 9 朗道连续相变理论

1937年，朗道试图对连续相变提供一个统一的描述，提出了**序参量**的概念，认为连续相变的特征是有**序程度**的改变以及与之伴随的物质**对称性**的变化。通常在临界温度以下的相，对称性较低，有序度较高，序参量非零；临界温度以上的相，对称性较高，序参量为零。随着温度的降低，序参量在临界点从零变到非零。

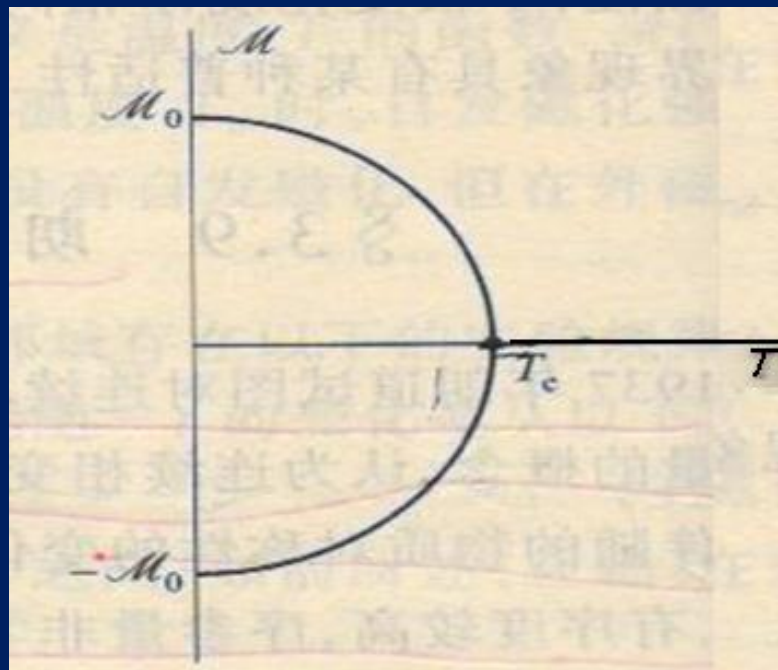
# 单轴各向异性铁磁体的性质

铁磁物质的原子具有固有磁矩。两个相邻的原子在其磁矩平行时具有较低的相互作用能量。在绝对零度下系统处在能量最低的状态，所有原子的磁矩取向都相同，是完全有序的状态。温度升高时，热运动有减弱有序取向的趋势。只要温度不太高，仍有多数原子磁矩沿某一取向。这就是铁磁物质存在自发磁化强度  $M$ ，且  $M$  随温度升高而减小的原因。

可以用  $M(T)$  作为序参量来描述铁磁物质的有序程度。当温度升高到临界温度  $T_c$ ，物质转变为顺磁状态， $M(T)$  减小为零。

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反平行于这个轴，即  $M(T)$  只能沿着这个轴。序参量  $M(T)$  维数为 1。

设  $M$  取正值对应于磁矩向上，取负值对应于磁矩向下，取值正负由偶然的因素决定。 $M=0$  时两个状态是等价的。系统由  $M$  为零的顺磁态转变为  $M$  非零的铁磁态时， $M$  只能在上、下两个方向中选择一个，对称性降低，称作**自发对称破缺**。 $M$  随温度的变化见下图。



## 序参量的其它例子

液—气系统      密度差  $\rho_l - \rho_g$       维数 1

超导和超流系统      波函数  $\psi = \psi_0 e^{i\varphi}$       维数 2

## 以单轴铁磁体为例，讲述朗道相变理论

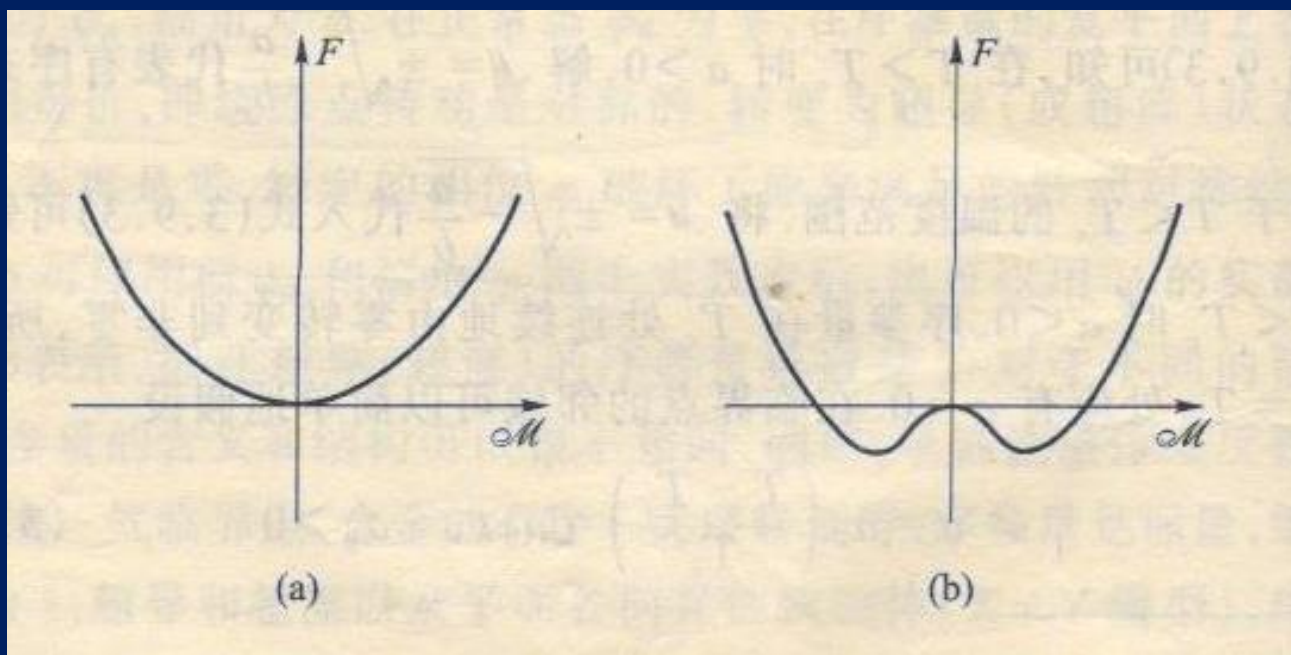
- ✓ 下面讨论适用于序参量维数为 1 的系统，可以推广到维数大于 1 的系统

在临界点  $T_c$  附近，序参量  $M$  是一个小量。可以将朗道自由能  $G(T)$  在  $T_c$  附近按  $M$  展开（外场  $H=0$ ）

$$G = G_0(T) + \frac{1}{2} a(T) M^2 + \frac{1}{4} b(T) M^4 + \dots$$

式中  $G_0(T)$  是  $M=0$  时的朗道自由能，由于系统对  $M \leftrightarrow -M$  是对称的，展开式中不含  $M$  的奇次幂。

下图画出了朗道自由能在临界点以上 [图(a)] 和临界点以下 [图(b)] 随  $M$  的变化曲线。 $T > T_c$  时，朗道自由能的极小在  $M=0$  处， $T < T_c$  时有两个极小，物质处在哪个极小由偶然因素决定。



若  $b(T) < 0$ ，则朗道自由能最小值出现在  $M$  值为无穷的时候，没有物理意义，所以  $b(T) > 0$

在稳定的平衡状态， $G$ 具有极小值，应有

$$\frac{\partial G}{\partial M} = M(a + bM^2) = 0 \quad \frac{\partial^2 G}{\partial M^2} = a + 3bM^2 > 0$$

等式有三个解

$$M = 0, \quad M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}$$

$M=0$  代表无序态，相应于  $T > T_c$  的范围，将  $M=0$  代入不等式可知，在  $T > T_c$  时， $a > 0$ 。解  $M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}$  代表有序态，相应于  $T < T_c$  的范围，在  $T < T_c$  时  $a < 0$ 。

序参量在  $T_c$  处连续地由零转变到非零，所以在  $T = T_c$  处  $a = 0$ 。



在临界点的临域可以简单地假设

$$a = a_0 \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right) = a_0 t, \quad a_0 > 0 \qquad b(T) = b \text{ (const.)}$$

将  $a, b$  代入  $M$  的表达式, 得在临界点的邻域,  $M$  为

$$M = 0, \quad t > 0$$

$$M = \pm \left( \frac{a_0}{b} \right)^{1/2} (-t)^{1/2}, \quad t < 0$$

$$\text{又 } M \propto (-t)^\beta \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{2}$$

- 零场比热

据前面演算，我们有

$$G = G_0, \quad T > T_c$$

$$G = G_0 - \frac{a^2}{4b}, \quad T < T_c$$

利用公式  $c = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$  得在  $T=T_c$  两处比热之差为

$$c(t \rightarrow -0) - c(t \rightarrow +0) = \frac{a_0^2}{2bT_c}$$

又  $C \propto |t|^{-\alpha}$ ，上面的比热突变有限，所以  $\alpha=0$ 。

外场不为零时，考虑线性影响， $G$ 中多一项  $-\mu_0 HM$

同样考虑平衡态判据：

$$\frac{\partial G}{\partial M} = 0$$

有：  $\mu_0 H = aM + bM^3$

再将上式对  $H$  求偏导数，可得磁化率

$$\chi = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu_0}{(a + 3bM^2)}$$

$$= \begin{cases} \frac{\mu_0}{a_0} t^{-1}, & t > 0 \\ \frac{\mu_0}{2a_0} (-t)^{-1}, & t < 0 \end{cases}$$

✦ 左侧利用了

$$M = 0, \quad t > 0$$

$$M = \pm \left( \frac{a_0}{b} \right)^{1/2} (-t)^{1/2}, \quad t < 0$$

又  $\chi \propto |t|^{-\gamma} \Rightarrow \gamma = 1$

$T=T_c$  时,  $a=0$

由  $\mu_0 H = aM + bM^3$

得  $H \propto M^3$

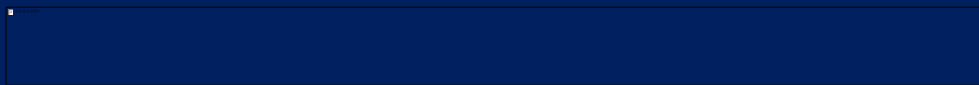
又  $h \propto M^\delta \quad (T = T_c)$

$\Rightarrow \delta = 3$

朗道连续相变理论导出了描述临界行为的关系式，但得到的序参量维数为 1 的系统的**临界指数在数值上与实验值存在较大差异**。

朗道平均场理论： $\alpha = 0, \beta = \frac{1}{2}, \gamma = 1, \delta = 3$

重整化群理论（与实验符合得较好）：



朗道理论是**平均场理论**，没考虑涨落，而在临界点附近涨落非常大，，因此它是不精确的。

面对新问题时，往往**先用朗道理论作初步（定性）分析**。

思考:

在前面用到的朗道自由能中加入  $M^3$  项, 即

$$G(T) = G_0(T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{3}b(T)M^3 + \frac{1}{4}c(T)M^4,$$

怎样唯象地解释一级相变?

# Ising model

$$H = -\frac{J}{kT} \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j = -\frac{2J}{kT} \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{s_i s_j} + C$$

$$K = \frac{2J}{kT}, \quad u = e^K - 1$$