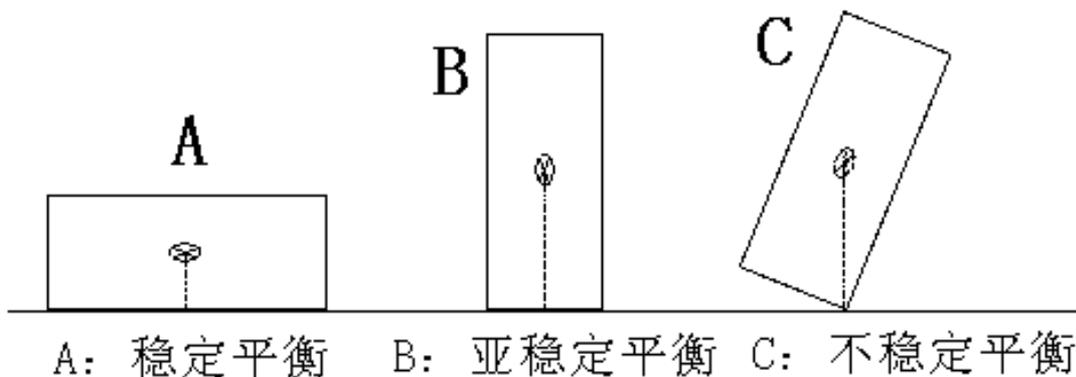


第三章 单元系的相变

§ 3.1 平衡和平衡判据

热力学中常见的平衡： 力学平衡、热学平衡、相平衡、化学平衡

1. 力学平衡及其判据



稳定平衡： 若出现一个小的扰动，系统自发地恢复到原来的状态。

亚稳定平衡： 若出现一个小的扰动，系统自发回到原来的状态；若出现一个足够大的扰动，系统将不能回到原来的状态。

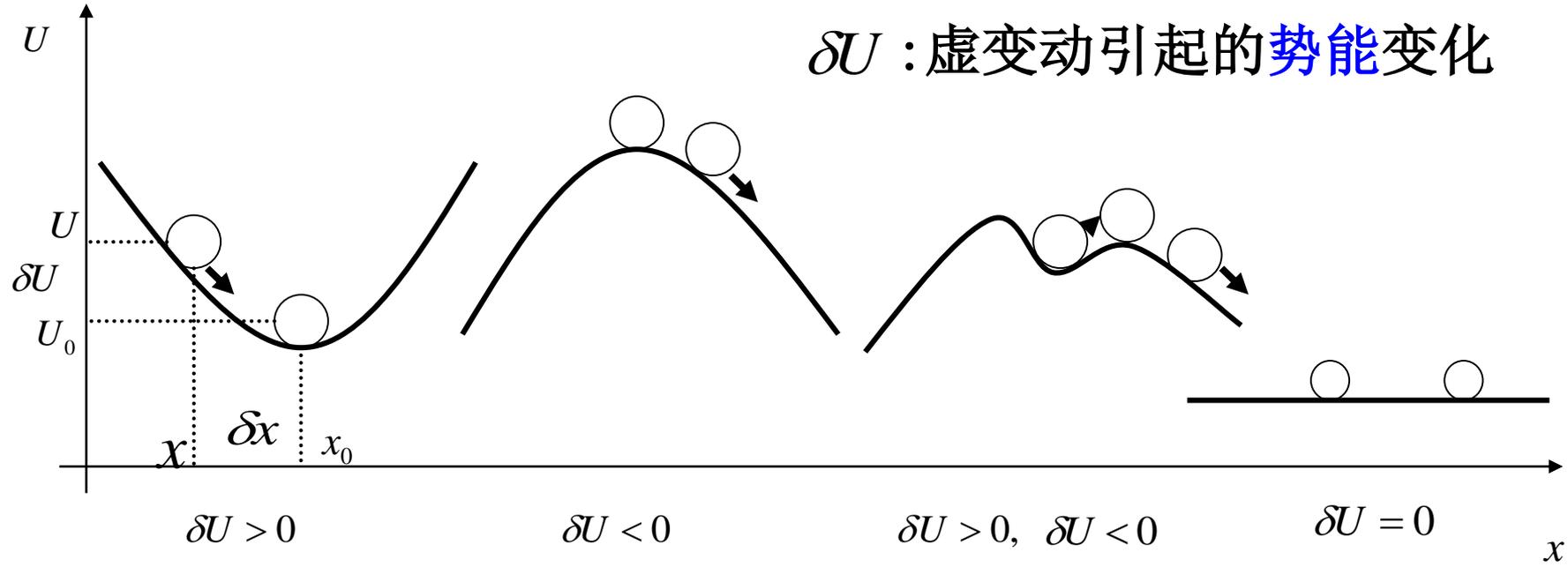
不稳定平衡： 一旦出现一个小的扰动，系统将偏离原有的状态，不能恢复。

中性平衡（随遇平衡）： 如果物体在外界作用下，它的平衡状态不随时间和位置的变化而改变

●从势能角度来说

δx : 虚变动

δU : 虚变动引起的势能变化



极值点 → 平衡条件;

$\delta U < 0$ → 不稳平衡;

$\delta U > 0$ → 稳定平衡;

{ $\delta U > 0$
 $\delta U < 0$ } → 亚稳平衡;

$\delta U = 0$ → 随遇(中性)平衡;

将势能 U 作泰勒展开：

$$\Delta U = \frac{dU}{dx} \delta x + \frac{1}{2} \frac{d^2U}{dx^2} (\delta x)^2 + \dots$$

平衡条件： $\frac{dU}{dx} = 0$

平衡的稳定性条件：

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2U}{dx^2} > 0 \quad \rightarrow \text{稳定/亚稳定平衡} \\ \frac{d^2U}{dx^2} < 0 \quad \rightarrow \text{不稳定平衡} \\ \frac{d^2U}{dx^2} = 0 \quad \rightarrow \text{随遇（中性）平衡} \end{array} \right.$$

2. 热力学平衡及其判据

一、熵判据

孤立系统的熵永不减少。



①基本规律: $dS \geq 0$

②约束条件: $dU = 0, dV = 0$

③平衡条件

虚变动: 假想的满足约束条件的可能的变动, 未必能实现。

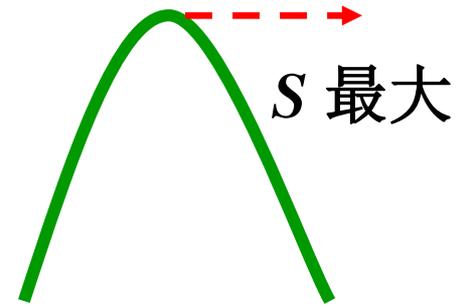
当孤立系统的状态产生微小虚变动时, 对熵的虚变动做泰勒展开

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S$$

所以有

$\delta S = 0$ —— 平衡的必要条件

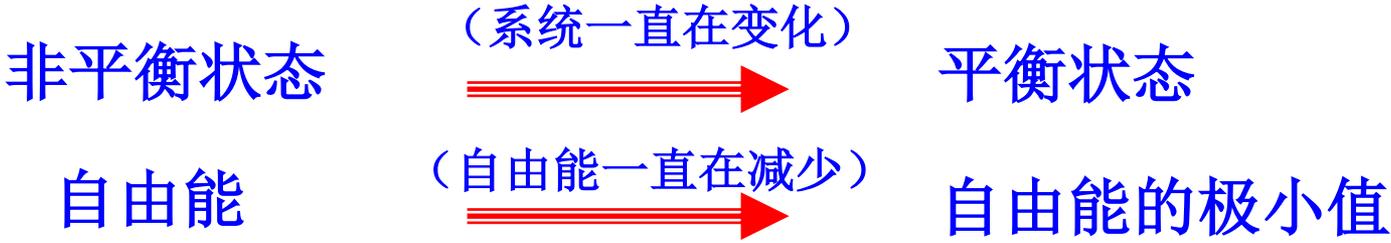
$$\left\{ \begin{array}{l} \delta^2 S < 0 \rightarrow \Delta S < 0 \text{ —— 稳定平衡} \\ \delta^2 S > 0 \rightarrow \Delta S > 0 \text{ —— 不稳定平衡} \\ \delta^2 S = 0 \rightarrow \Delta S = 0 \text{ —— 随遇平衡} \end{array} \right.$$



➤ 如果熵函数的极大值不止一个，则其中最大的极大值对应于稳定平衡，其他极大值对应于亚稳定平衡。

二、自由能判据

在等温等容条件下，系统的自由能永不增加。



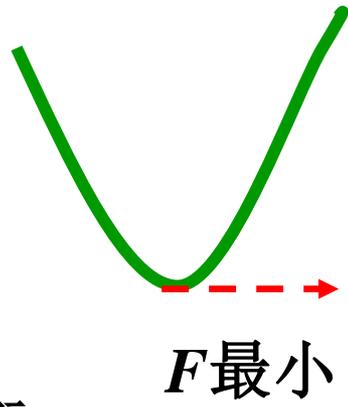
①基本规律: $dF \leq -SdT - pdV$

②约束条件: $dT = 0, dV = 0$

③平衡条件

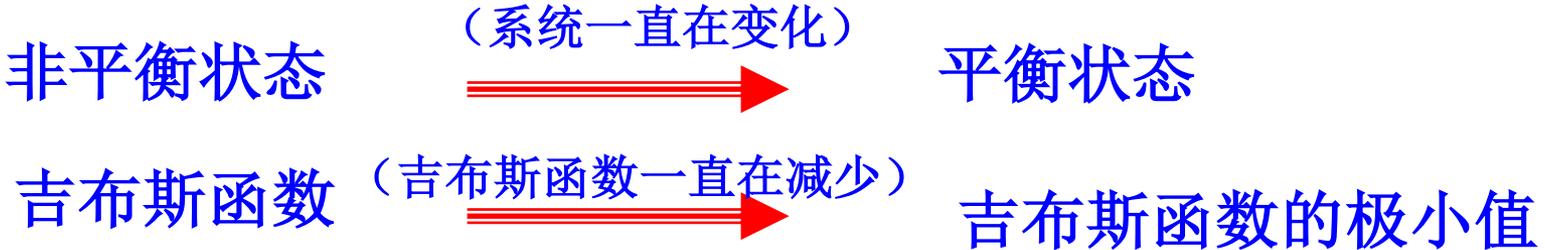
$\delta F = 0$ ——平衡的必要条件

- $\delta^2 F > 0 \rightarrow \Delta F > 0$ ——稳定平衡
- $\delta^2 F < 0 \rightarrow \Delta F < 0$ ——不稳定平衡
- $\delta^2 F = 0 \rightarrow \Delta F = 0$ ——随遇平衡



三、吉布斯函数判据

在等温等压条件下，系统的吉布斯函数永不增加。



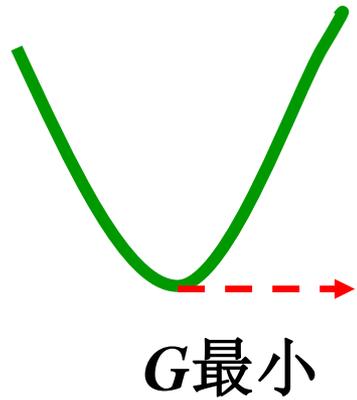
①基本规律: $dG \leq -SdT + Vdp$

②约束条件: $dT = 0, dp = 0$

③平衡条件

$\delta G = 0$ —— 平衡的必要条件

- $\delta^2 G > 0 \rightarrow \Delta G > 0$ —— 稳定平衡
- $\delta^2 G < 0 \rightarrow \Delta G < 0$ —— 不稳定平衡
- $\delta^2 G = 0 \rightarrow \Delta G = 0$ —— 随遇平衡



由热力学基本方程还可以推出其他判据

特性函数	独立变量	平衡判据	适用条件
S (最大值)	U, V	$\delta^2 S < 0$	$dU=0,$ $dV=0$
F (最小值)	T, V	$\delta^2 F > 0$	$dT=0,$ $dV=0$
G (最小值)	T, p	$\delta^2 G > 0$	$dT=0,$ $dp=0$
U (最小值)	S, V	$\delta^2 U > 0$	$dS=0,$ $dV=0$
H (最小值)	S, p	$\delta^2 H > 0$	$dS=0,$ $dp=0$

回顾:

➤ 磁介质系统热力学函数的全微分和麦氏关系

热力学基本方程:

$$dU = TdS + \mu_0 \mathcal{H} dm \xleftarrow{p \leftrightarrow -\mu_0 \mathcal{H}, V \leftrightarrow m} dU = TdS - pdV$$



$$\left(\frac{\partial T}{\partial m} \right)_S = \mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S} \right)_m$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_S = -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial S} \right)_\mathcal{H}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_m, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_\mathcal{H}$$

➤ 绝热去磁制冷

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_S = -\frac{\mu_0 T}{C_\mathcal{H}} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_\mathcal{H} = \frac{CV}{C_\mathcal{H} T} \mu_0 \mathcal{H} > 0$$

顺磁介质（居里定律）:

$$m = \frac{CV}{T} \mathcal{H}$$

绝热去磁致冷效应:在绝热条件下减小磁场时, 将引起顺磁介质的温度将降低。

➤ 热辐射的热力学理论

✓ 物态方程 $p = \frac{1}{3}u(T)$ $u(T)$ 能量密度

✓ 内能 $u = aT^4, U = u(T)V = aVT^4$ a 为积分常数

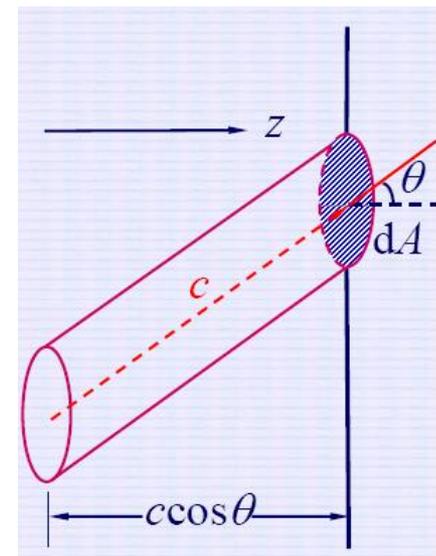
✓ 熵 $S = \frac{4}{3}aVT^3$

✓ 自由能 $F = U - TS = -\frac{1}{3}aT^4V$

✓ 吉布斯函数 $G = U - TS + pV = 0$

✓ 辐射通量密度: 平衡状态下, 单位时间内通过单位面积, 向一侧辐射的总辐射能量。

$$J_u = \frac{1}{4}cu$$



➤ 热力学平衡及其判据

✓ 熵判据

约束条件(孤立系统): $dU = 0, dV = 0$

平衡的必要条件: $\delta S = 0$

稳定性条件: $\delta^2 S < 0 \rightarrow \Delta S < 0$

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S$$

✓ 自由能判据

约束条件(等温等容): $dT = 0, dV = 0$

平衡的必要条件: $\delta F = 0$

稳定平衡性条件: $\delta^2 F > 0$

✓ 吉布斯函数判据

约束条件(等温等压): $dT = 0, dp = 0$

平衡的必要条件: $\delta G = 0$

稳定平衡性条件: $\delta^2 G > 0$

● 数学补充：函数 $z=f(x,y)$ 取极值的条件

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial x} \delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \delta y + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} (\delta x \delta y) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} (\delta y)^2$$

$$(1) \quad \delta f = \frac{\partial f}{\partial x} \delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \delta y = 0$$

$$(2) \quad D_1 = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \quad D_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \end{vmatrix}$$

$$\triangleright D_2 > 0 \quad \begin{cases} D_1 < 0 \text{ 时取极大值} \\ D_1 > 0 \text{ 时取极小值} \end{cases}$$

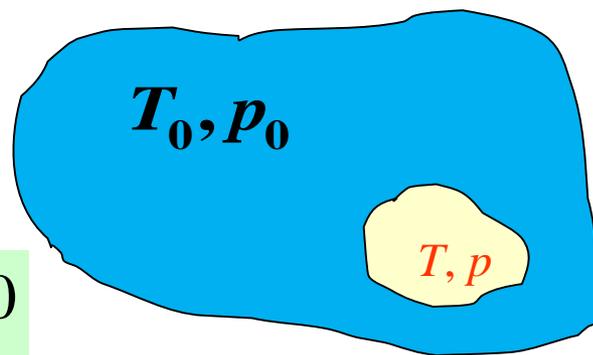
$\triangleright D_2 < 0 \rightarrow$ 非极值； $D_2 = 0 \rightarrow$ 不定

3. 均匀系统的热动平衡条件和平衡稳定性条件

考虑由系统和环境（煤质）组成的孤立系统

由于整个系统是孤立系统，满足约束条件

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



虚变动将引起熵的变化:

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S, \quad \Delta S_0 = \delta S_0 + \frac{1}{2} \delta^2 S_0$$

► 系统的平衡条件

$$\delta \tilde{S} = \delta S + \delta S_0 = 0$$

根据热力学基本方程

$$\delta S = \frac{\delta U + p \delta V}{T}, \quad \delta S_0 = \frac{\delta U_0 + p_0 \delta V_0}{T_0} = - \frac{\delta U + p_0 \delta V}{T_0}$$

代入平衡条件得到:

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

由于虚变动 δU 、 δV 可任意变化，故要求：

$$T = T_0, \quad p = p_0$$

达到平衡时整个系统的温度和压强是均匀的！

➤ 稳定平衡条件

$$\delta^2\tilde{S} = \delta^2 S + \delta^2 S_0 \approx \delta^2 S < 0 \quad (\text{可以证明 } |\delta^2 S_0| \ll |\delta^2 S|)$$

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

$$\because TdS = dU + pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

$$\longrightarrow D_1 = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V}$$

$$\begin{aligned}
 D_2 &= \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{vmatrix} = \frac{\partial \left[\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V, \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \right]}{\partial(U, V)} \\
 &= \frac{\partial \left[\frac{1}{T}, \frac{p}{T} \right]}{\partial(U, V)} = \frac{\partial \left[\frac{1}{T}, \frac{p}{T} \right] / \partial \left(\frac{1}{T}, V \right)}{\partial(U, V) / \partial \left(\frac{1}{T}, V \right)} \\
 &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T} \right) \right)_T / \left(\frac{\partial U}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_V = -\frac{1}{T^3 C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T
 \end{aligned}$$

平衡稳定条件:

$$\begin{cases} D_1 = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0 \\ D_2 = -\frac{1}{T^3 C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > 0 \end{cases} \quad \longrightarrow \quad \begin{cases} C_V > 0 \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \end{cases}$$

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

● 讨论

- ✓ 当子系统的 T 高于媒质时, $\delta\tilde{S} > 0 \Rightarrow \delta U < 0$, 热量从子系统传向媒质, 而 $C_V > 0$, 使得子系统的温度降低, 恢复平衡。
- ✓ 子系统的 p 高于媒质时, $\delta\tilde{S} > 0 \Rightarrow \delta V > 0$, 子系统体积增大, 而 p 对 V 的偏导数 < 0 , 使得子系统的压强降低, 恢复平衡。

方法二:

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

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

$$+ \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta V \right] \delta V$$

$$\because TdS = dU + pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

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

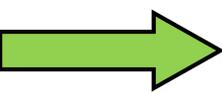
$$= d \left(\frac{1}{T} \right) \delta U + d \left(\frac{p}{T} \right) \delta V$$

以 T, V 为自变量

$$\delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \delta V = C_V \delta T + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta V$$

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

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


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

故可得平衡的稳定条件为

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

§ 3.2 开系的热力学基本方程

1. 基本概念

相：热力学系统中物理和化学性质均匀的部分。

例如：水、汽——不同的相；铁磁、顺磁——不同的相。

单元系：只含一种化学组分的化学纯物质系统。

例如： H_2 , O_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 三元混合气体。

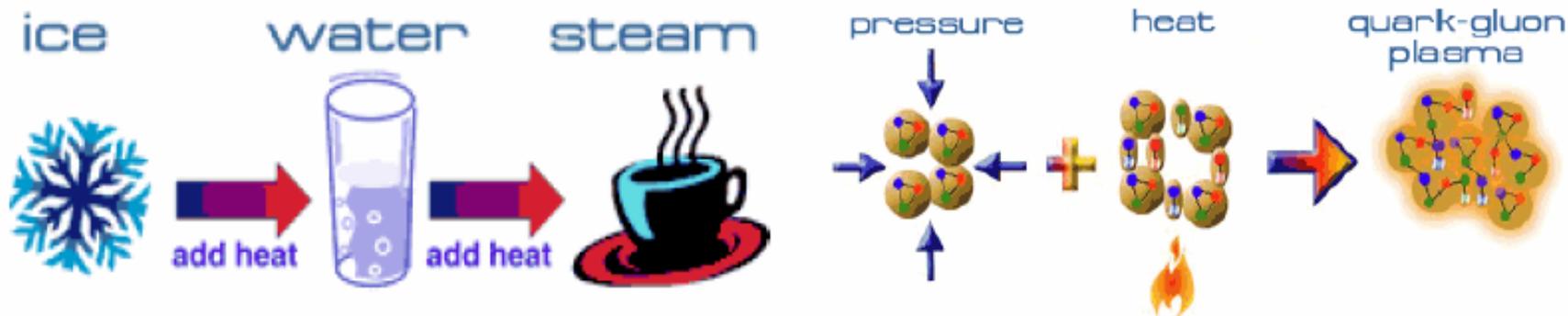
单相系(均匀系)：一个系统的各部分的(物理和化学)性质完全一样。

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：水和水蒸气组成单元二相系(无明确界面)；
未饱和的盐的水溶液是二元单相系。

●单元复相系的描述

- ①每一相的平衡态由自身的状态参量表示，状态函数为自身的状态参量的函数。
- ②平衡时，各相之间存在约束。
- ③物质可以由一个相变到另一个相，每个相的物质的量是变化的，故每一相可视为**开放系**。



1. 开放系的热力学基本方程

封闭系统的摩尔数不发生改变，它的吉布斯函数的全微分为

$$dG = -SdT + Vdp$$

吉布斯函数是一个广延量。当摩尔数发生变化时，吉布斯函数显然也将发生变化，它的改变量应正比于摩尔数改变量。所以对于开放系，上式应推广为

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

μdn ：摩尔数改变引起的吉布斯函数的改变，或者增加 dn 摩尔的物质时，外界所做的功。

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \text{——化学势}$$

化学势 μ 等于在温度和压力不变的条件下，增加1摩尔物质时吉布斯函数的改变。

➤ 化学势 μ 的物理含义

吉布斯函数是广延量，系统的吉布斯函数等于摩尔数 n 乘以摩尔吉布斯函数 $G_m(T, p)$ ：

$$G(T, p, n) = nG_m(T, p)$$

 $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} = G_m$ ：摩尔吉布斯函数

化学势 μ 等于摩尔吉布斯函数，**这个结论适用于单元系。**

已知特性函数 $G(T, p, n)$ ，可求得：

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

➤ 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：

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

其他热力学基本方程有：

(a) 自由能 $F(T, V, n) \equiv G - pV$

全微分： $dF = -SdT - pdV + \mu dn$

➤ 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：

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

(b) 焓 $H(S, p, n) \equiv G + TS$

全微分: $dH = TdS + Vdp + \mu dn$

➤ 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:

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

(c) 内能 $U(S, V, n) \equiv G + TS - pV$

全微分: $dU = TdS - pdV + \mu dn$

➤ 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:

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

(d) 巨热力学势 $J(T, V, \mu) \equiv F - \mu n$

全微分: $dJ = -SdT - pdV - nd\mu$

➤ 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:

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

➤ 巨热力学势 J 也可表为:

$$\begin{aligned} J &= F - G \\ &= (U - TS) - (U - TS + pV) \\ &= -pV \end{aligned}$$

$$G = nG_m = n\mu$$

还有其他热力学函数么？

- 对化学势和摩尔数做勒让德变换：

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

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

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

- 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，但是它恒等于0！

小结: 开系的热力学方程

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

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

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

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

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

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

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

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

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu$$

2. 化学势再讨论

疑问：化学势是摩尔内能吗？

➤ 化学势是摩尔吉布斯自由能。

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

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 $U = n\mu$ ？

➤ 首先看关于 G 的方程，以 (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

$$G(T, p, n) = n\mu(T, p)$$

➤接着再看关于 U 的方程，注意自变量是 (S, V, n)

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

注意这时化学势与摩尔数 n 有关，积分不是简单相乘，所以显然有

$$U \neq n\mu$$

同理可得 $H \neq n\mu$, $F \neq n\mu$

➤由于 U , H , F 是广延量，当然可以写成如下形式：

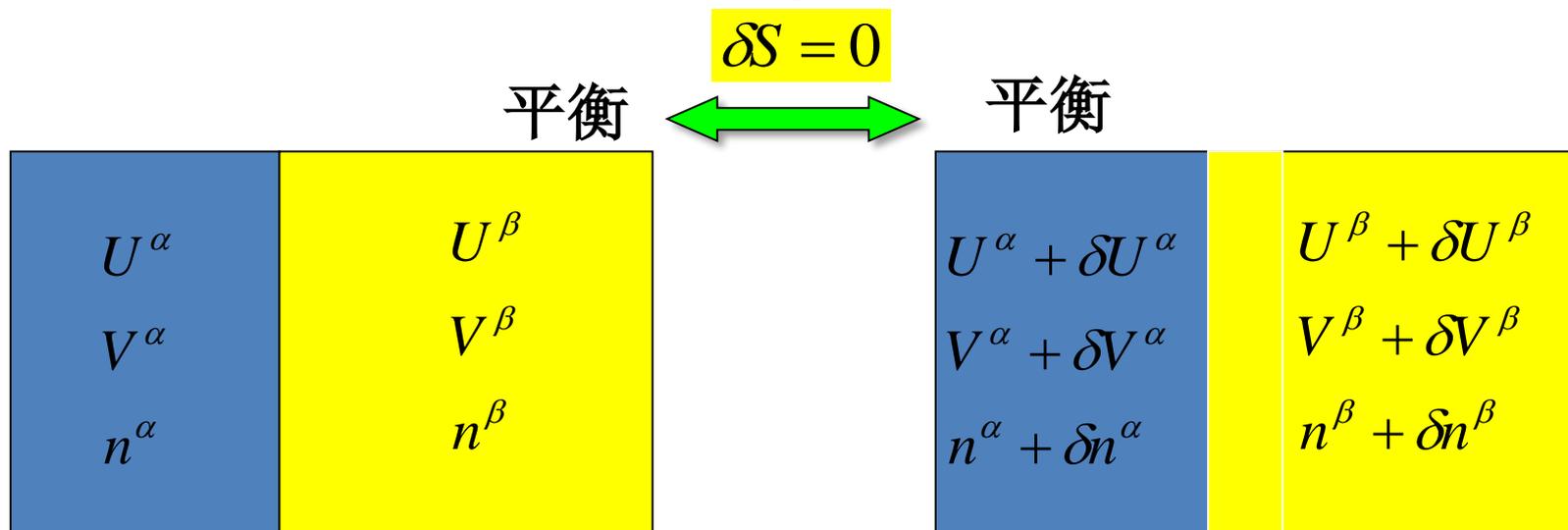
$$U = nU_m, \quad H = nH_m, \quad F = nF_m$$

✓注意这要求以摩尔数 n 和强度量为自变量

§ 3.3 单元系的复相平衡条件

1. 平衡条件

以单元二相系为例，用指标 α 和 β 表示两个相，构成一个孤立系。



该系统与外界

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： $n^\alpha + n^\beta = \text{const}$

设想系统发生一个虚变动，则有

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

由开系的热力学方程

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

可知两相的熵变分别为

$$\delta S^\alpha = \frac{\delta U^\alpha + p^\alpha \delta V^\alpha - \mu^\alpha \delta n^\alpha}{T^\alpha}, \quad \delta S^\beta = \frac{\delta U^\beta + p^\beta \delta V^\beta - \mu^\beta \delta n^\beta}{T^\beta}$$

根据熵的广延性质，整个系统的熵变是

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

整个系统达到平衡时，总熵有极大值，故有 $\delta S = 0$ ，所以

$$\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0, \quad \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} = 0, \quad \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} = 0$$

由此可得

$$\left\{ \begin{array}{l} T^\alpha = T^\beta \quad \text{——热平衡条件} \\ p^\alpha = p^\beta \quad \text{——力学平衡条件} \\ \mu^\alpha = \mu^\beta \quad \text{——化学平衡条件} \end{array} \right.$$

整个系统达到平衡时，两相的温度、压力和化学势必须相等。这就是单元复相系达到平衡所要满足的平衡条件。

2. 趋向平衡的方向

如果平衡条件未能满足，复相系将发生变化，变化是朝着熵增加的方向进行的，



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

① $p^\alpha = p^\beta, \mu^\alpha = \mu^\beta$, 但热动平衡条件不满足, 则变化将朝着

$$\delta U^\alpha \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) > 0$$

的方向进行。

$$T^\alpha > T^\beta \longrightarrow \delta U^\alpha < 0$$

能量将从高温的相传递到低温的相去

② $T^\alpha = T^\beta$, $\mu^\alpha = \mu^\beta$, 但力学平衡条件不满足, 则变化将朝着

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

的方向进行。

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

$$p^\alpha > p^\beta$$



$$\delta V^\alpha > 0$$

压强大的相体积膨胀, 压强小的相将被压缩

③ $p^\alpha = p^\beta$, $T^\alpha = T^\beta$, 但化学平衡条件不满足, 则变化将朝着

$$\delta n^\alpha \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) < 0$$

的方向进行。

$$\mu^\alpha > \mu^\beta$$



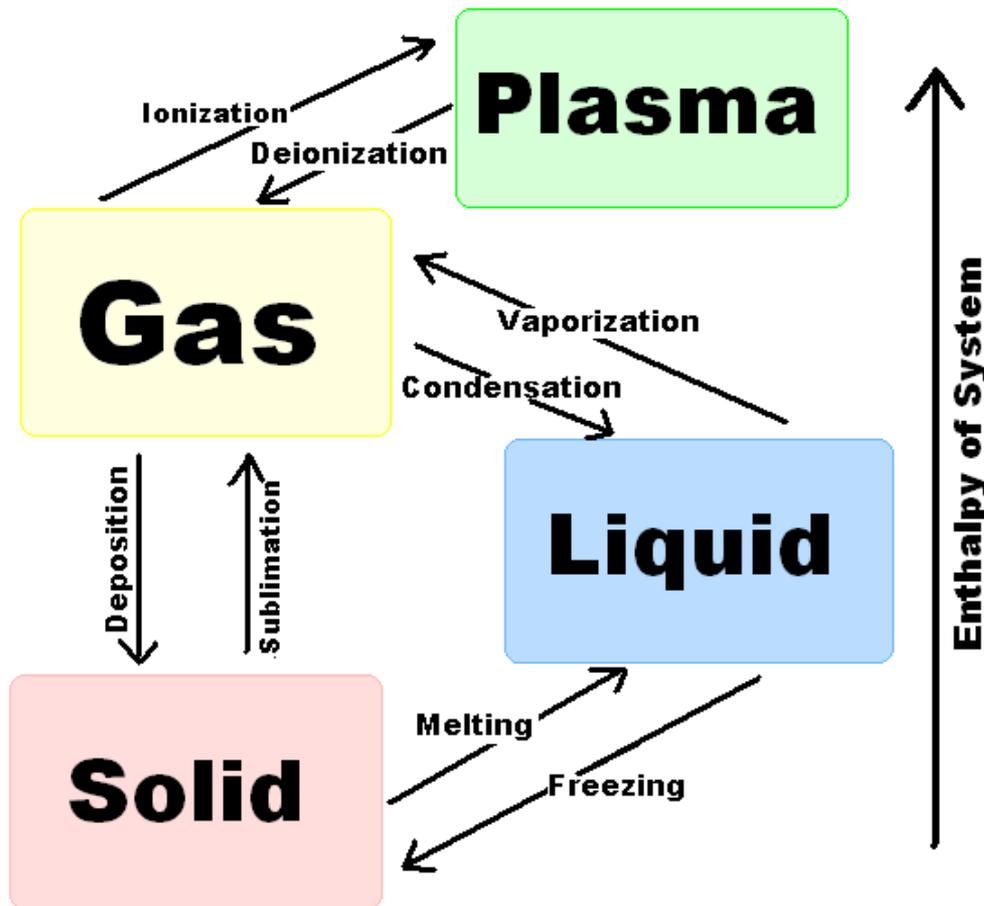
$$\delta n^\alpha < 0$$

物质将由化学势高的相转变到化学势低的相去。这是 μ 被称为化学势的原因。

§ 3.4 单元复相系的平衡性质

1. 相图

实验发现，在不同的温度和压强范围内，一个单元系可以分别处在气相、液相或固相。有些物质的固相还可以具有不同的晶格结构，不同的晶格结构也是不同的相。



基本的问题是：物质的状态用温度 T ，压力 p 和体积 V 等宏观参数来描述。这些参数一定时，物质究竟处于什么状态？

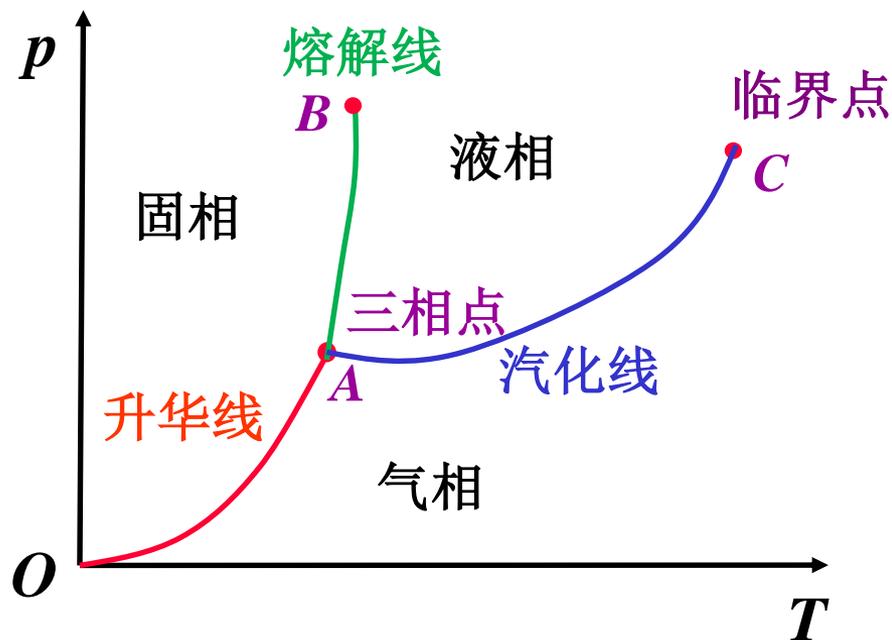
相图：用**温度和压强**作为直角坐标可以画出单元系的各相单独存在的温度和压强的变化范围及相与相共存时温度和压强的变化所在的曲线。称为**相图**。

➤ **单相区域：**三条曲线将相平面分为三个区域，分别是固相、液相和气相所在的温度和压强范围，在各自的区域内，**温度和压强可以单独改变**。

AC:汽化线，液气共存

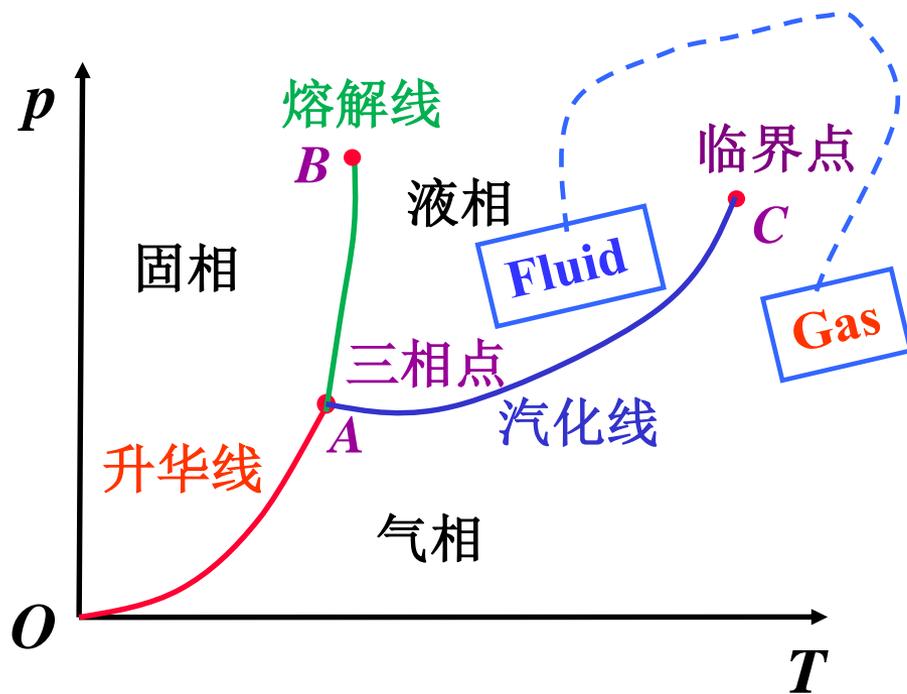
AB:溶解线，固液共存

OA:升华线，固气共存



➤ **三相点：**汽化线、熔解线和升华线交于一点A，称为三相点。在三相点，固，液，气三相可以平衡共存。三相点的温度和压强是完全确定的，例如水的三相点温度为273.16K，压强为610.9Pa。

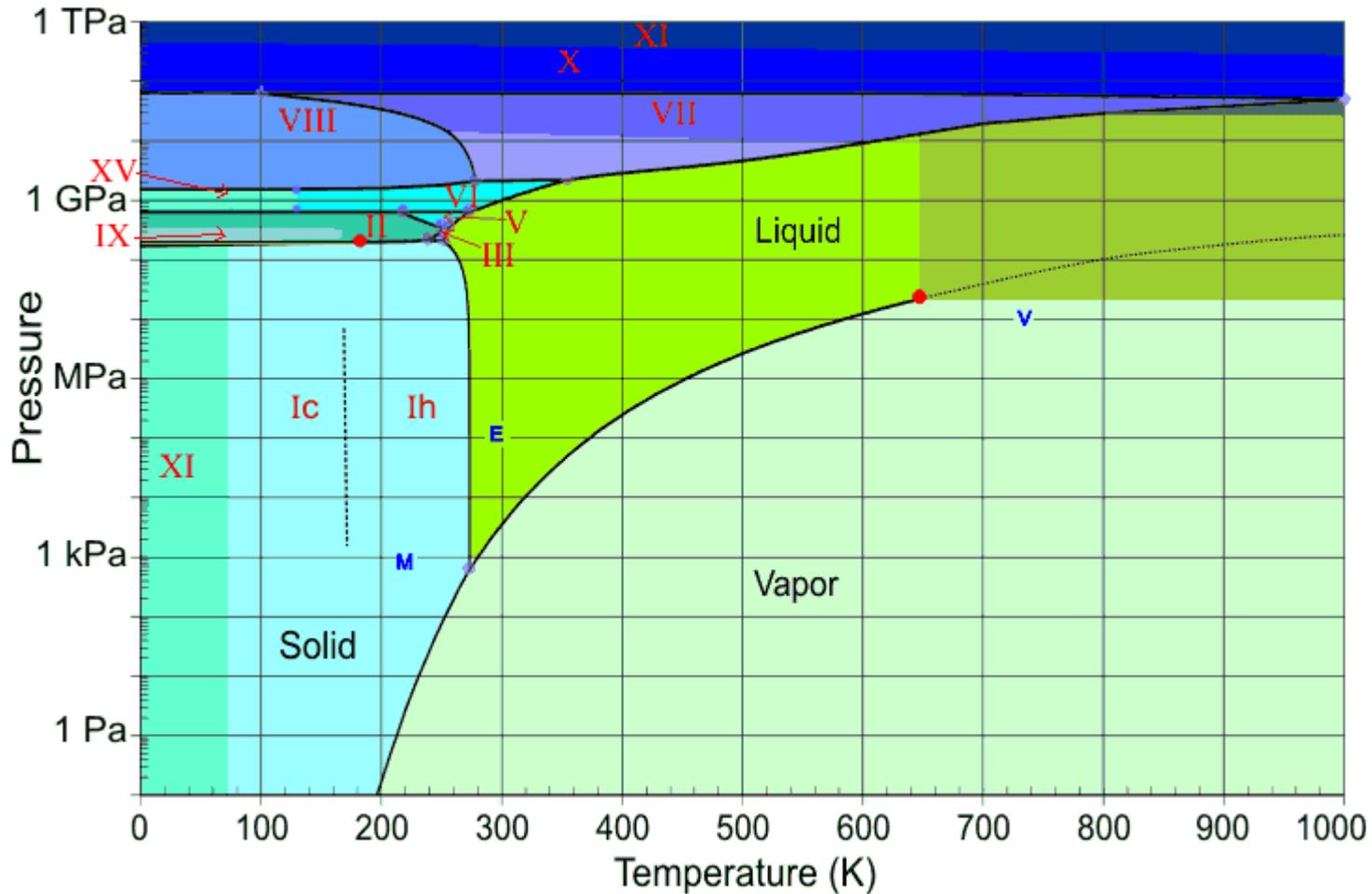
➤ **临界点：**汽化线终点C，当温度高于C的温度时，液相不存在。



➤在临界点处的潜热等于零。由于临界点的存在，可以经绕过临界点的任意路径连续使物质从液态连续地变到气态，而无需经过相分离（或两相共存）的状态。

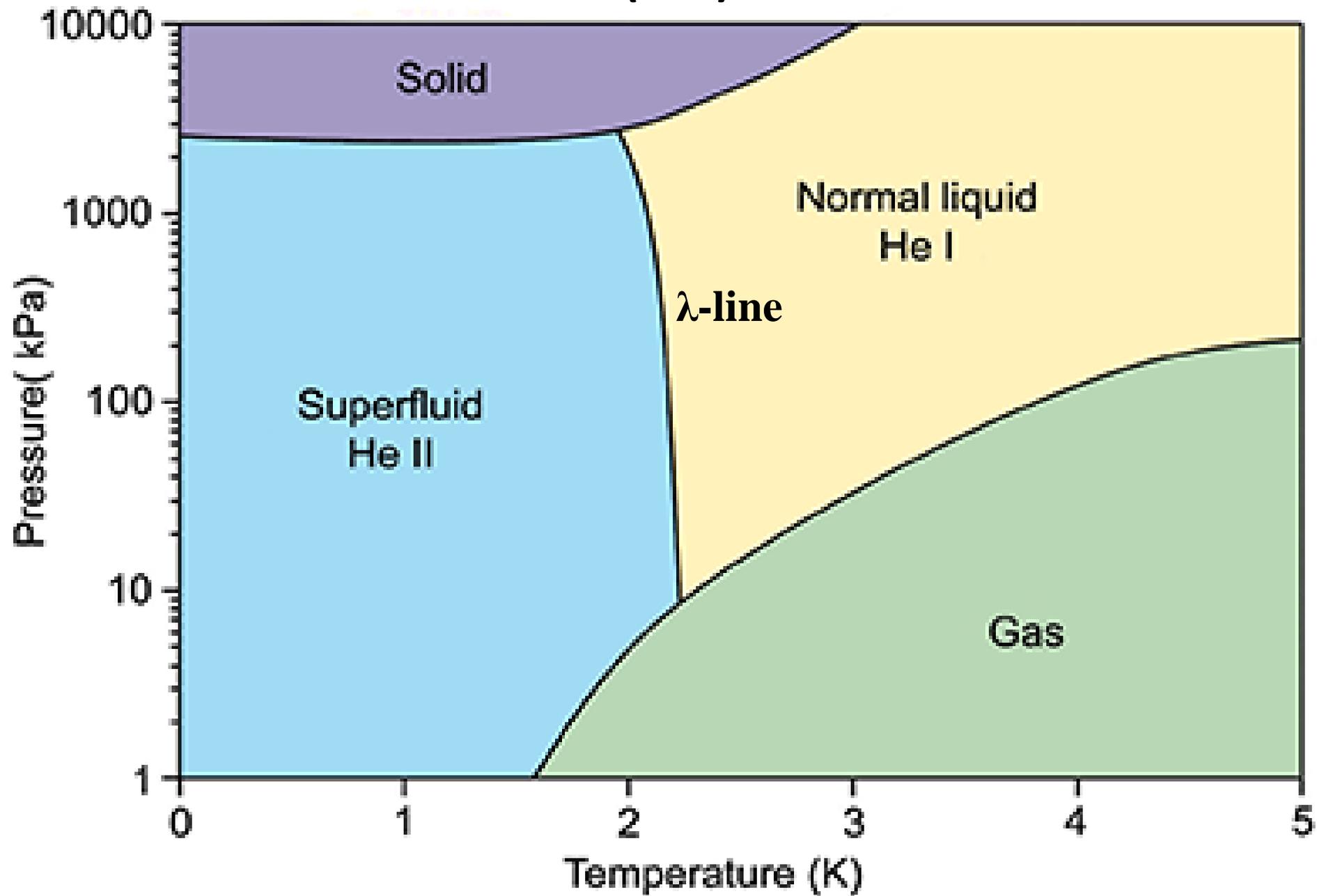
➤临界点处相应的相应的温度和压强为临界温度和临界压强，例如：水的临界温度是 647.05 K ，临界压强是 $22.09 \times 10^6\text{ Pa}$ 。

水的相图

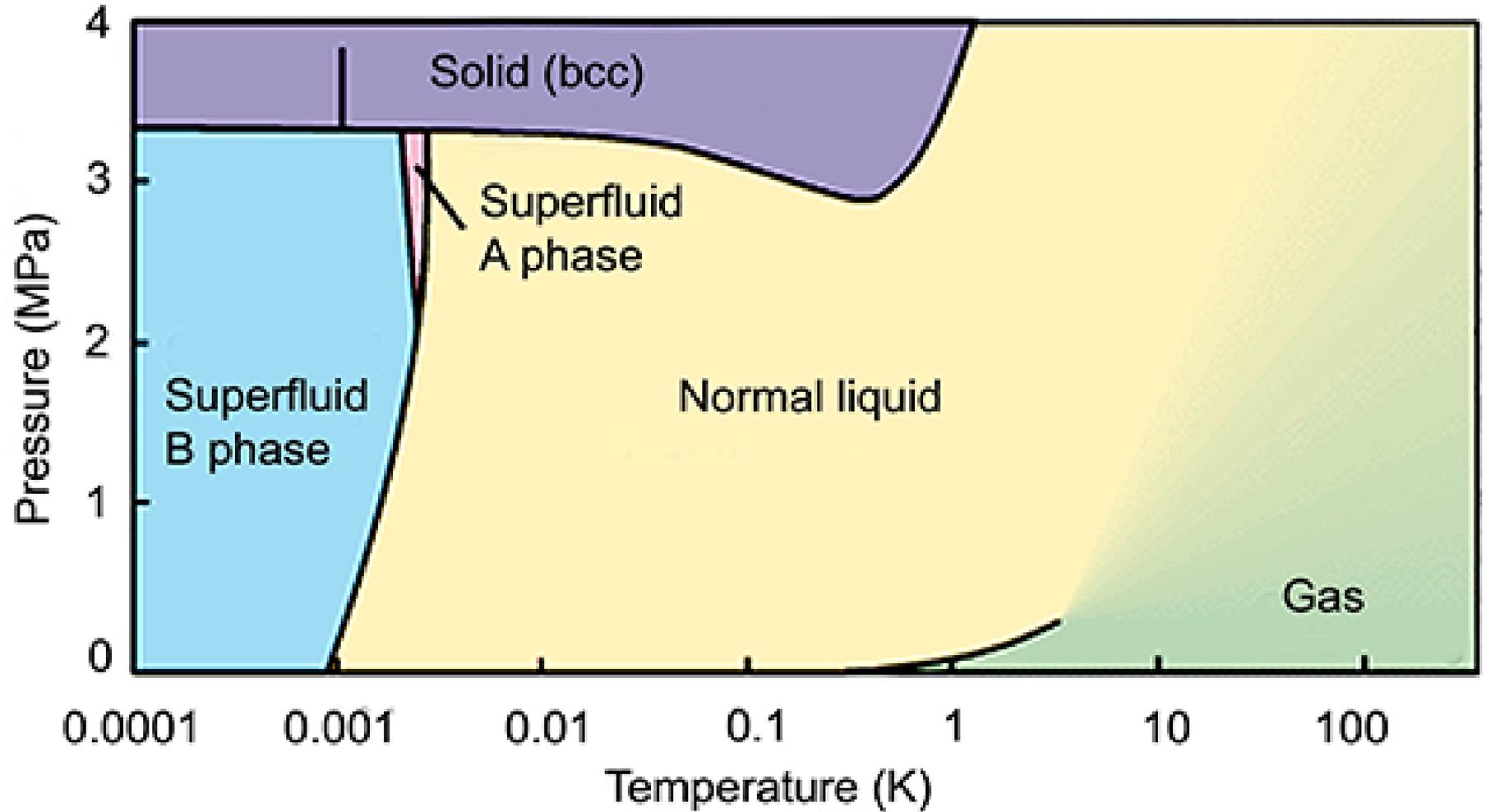


此图引自：<http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>，可以在该网页上看到它的详细说明。

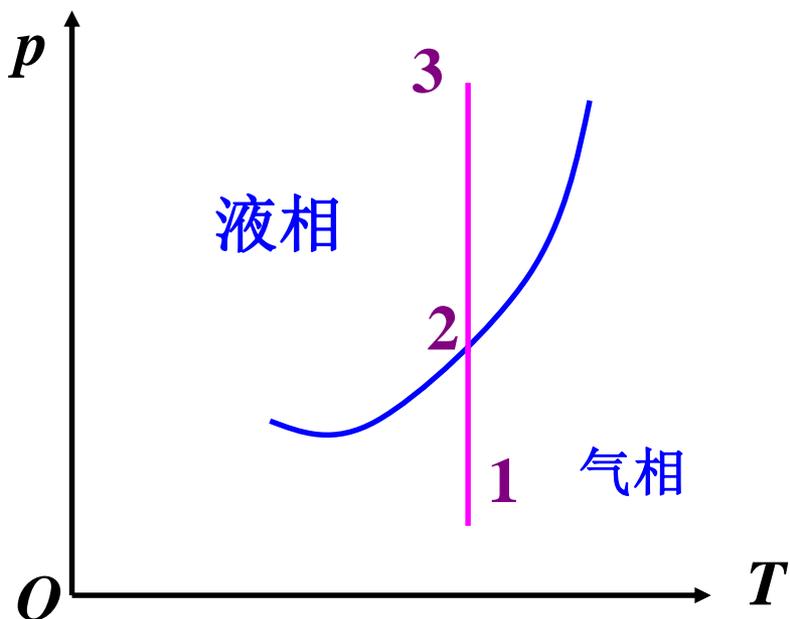
氦(^4He)的相图



氦(^3He)的相图



●两相间的转变——以气液转变为例



➤系统开始时在由点1代表的气相，如果维持温度不变，缓慢的增加外界的压强，系统的体积将被压缩，压强增大。系统的状态沿直线1-2变化。

➤当系统到达状态2时，将有液体凝结，并放出热量（相变潜热），此时气液两相平衡共存。如果系统放出的热量不断被外界吸收，物质将不断由气相转变为液相，而保持其温度和压强不变。

➤系统全部变成液相后，如果仍等温加压，系统的压强将相应增大，状态沿2-3变化。

2. 相图的热力学分析

①单相区域

根据吉布斯函数判据，如果在某一温度和强度范围， α 相的化学势 $\mu^\alpha(T, p)$ 较其他相的 $\mu(T, p)$ 更低，则系统将以 α 相单独存在，相应的 T 、 p 范围就是 α 相的**单相区域**。即决定 α 相单相区域的公式为

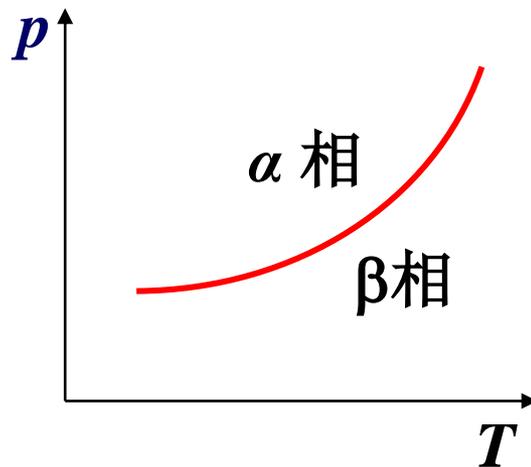
$$\mu^\alpha(T, p) < \mu^i(T, p), \quad i \text{ 为其他相}$$

②相平衡曲线

相平衡曲线： T - p 图上所描述的两相共存曲线。

单元两相系平衡共存时，必须满足下面三个平衡条件：

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta = T \\ p^\alpha = p^\beta = p \\ \mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) \rightarrow \text{相平衡曲线} \end{cases}$$



➤在平衡曲线上:

- (1) 两个参量 T, p 中只有一个可以独立改变;
- (2) 两相的化学势相等, 所以两相可以以任意比例共存, 整个系统的吉布斯函数都是相等的, 系统处于随遇(中性)平衡;
- (3) 当系统缓慢从外界吸收或放出热量时, 物质将由一相变到另一相, 而系统始终保持在平衡状态. 称为平衡相变。

③三相点

单元系三相平衡共存时, 三相的温度、压强、化学势都必须相等, 即:

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = T \\ p^\alpha = p^\beta = p^\gamma = p \\ \mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) = \mu^\gamma(T, p) \rightarrow \text{三相点的温度和压强} \end{cases}$$

回顾:

➤ 热动平衡判据

平衡条件: $T = T_0, p = p_0$

稳定性条件: $C_V > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$

➤ 开系的热力学基本方程

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

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

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

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

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu$$

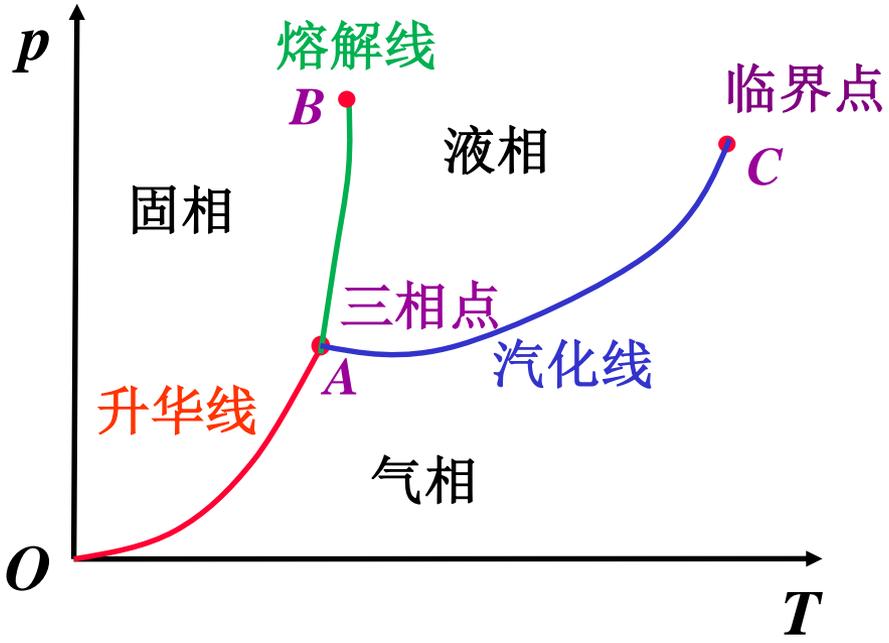
$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m$$

单元系的化学势 μ 等于摩尔吉布斯函数。

单元复相系的平衡条件

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta & \text{——热平衡条件} \\ p^\alpha = p^\beta & \text{——力学平衡条件} \\ \mu^\alpha = \mu^\beta & \text{——化学平衡条件} \end{cases}$$

相图



补充：开系热力学基本方程的推导

用下标 m 表示1mol物质的状态函数，则

$$U = nU_m, \quad V = nV_m, \quad S = nS_m$$


$$\begin{cases} dU = ndU_m + U_m dn \\ dV = ndV_m + V_m dn \Rightarrow ndV_m = dV - V_m dn \\ dS = ndS_m + S_m dn \Rightarrow ndS_m = dS - S_m dn \end{cases}$$

对1mol物质（物质数量是固定的），热力学基本方程为

$$dU_m = TdS_m - pdV_m$$

于是有

$$dU = ndU_m + U_m dn$$

$$= n(TdS_m - pdV_m) + U_m dn$$

$$= nTdS_m - npdV_m + U_m dn$$

$$= T(dS - S_m dn) - p(dV - V_m dn) + U_m dn$$

$$= TdS - pdV + (U_m - TS_m + pV_m)dn = TdS - pdV + \mu dn$$

$$\mu \equiv U_m - TS_m + pV_m = G_m$$

补充：化学势 μ 的一般公式

化学势 μ 可以根据实验测定的物态方程和热容的知识来确定。

由化学势 μ 满足的热力学基本方程

$$d\mu = dG_m = -S_m dT + V_m dp \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m$$

设物态方程由实验确定，对上式积分可得

$$\int_{p_0}^p \left(\frac{\partial \mu(T, p)}{\partial p} \right)_T dp = \int_{p_0}^p V_m(T, p) dp$$

这里 (T) 表示积分时保持温度不变 T (即作为参变量)，得

$$\mu(T, p) = \int_{p_0}^p V_m(T, p) dp + \mu(T, p_0)$$

$\mu(T, p_0)$ 仍是未知的 T 的函数，需进一步确定。利用

$$C_{p,m} = T \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p$$

当保持 $p=p_0$ 不变时，有

$$C_{p,m}(T, p_0) = -T \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p \Big|_{p=p_0} = -T \frac{d^2 \mu(T, p_0)}{dT^2}$$

积分一次可得

$$\frac{d\mu(T, p_0)}{dT} = -\int C_{p,m}(T, p_0) \frac{dT}{T} + C_1$$

再积分一次可得

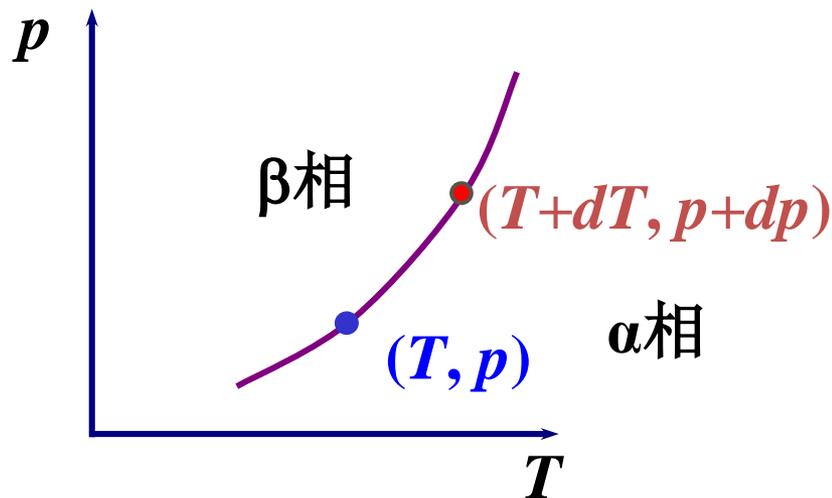
$$\mu(T, p_0) = -\int dT \int C_{p,m}(T, p_0) \frac{dT}{T} + C_1 T + C_0$$

其中 C_0 和 C_1 均为积分常数。所以化学势 μ 的一般表达式为

$$\begin{aligned} \mu(T, p) &= \int_{p_0}^p V_m(T, p) dp + \mu(T, p_0) \\ &= \int_{(T)p_0}^p V_m(T, p) dp - \int dT \int C_{p,m}(T, p_0) \frac{dT}{T} + C_1 T + C_0 \end{aligned}$$

3. 克拉珀龙 (Clapeyron) 方程

实际上相图上的平衡曲线是由实验直接测定的。但是可以根据热力学理论——[克拉珀龙方程](#)求出两相平衡曲线的斜率。



设 (T, p) 和 $(T+dT, p+dp)$ 是两相平衡曲线上邻近的两点，在这两点上，两相的化学势都相等：

$$\begin{cases} \mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) \\ \mu^\alpha(T + dT, p + dp) = \mu^\beta(T + dT, p + dp) \end{cases}$$

两式相减，得

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

化学势的全微分为

$$d\mu = dG_m = -S_m dT + V_m dp, \quad S_m \text{ 和 } V_m \text{ 是摩尔熵和摩尔体积}$$

所以有

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

以 L 表示 1mol 物质由 α 相转变到 β 相时所吸收的热量, 称为 **相变潜热**, 则

$$L \equiv T(S_m^\beta - S_m^\alpha) \quad \longrightarrow \quad \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}} \quad \text{——克拉珀龙方程}$$

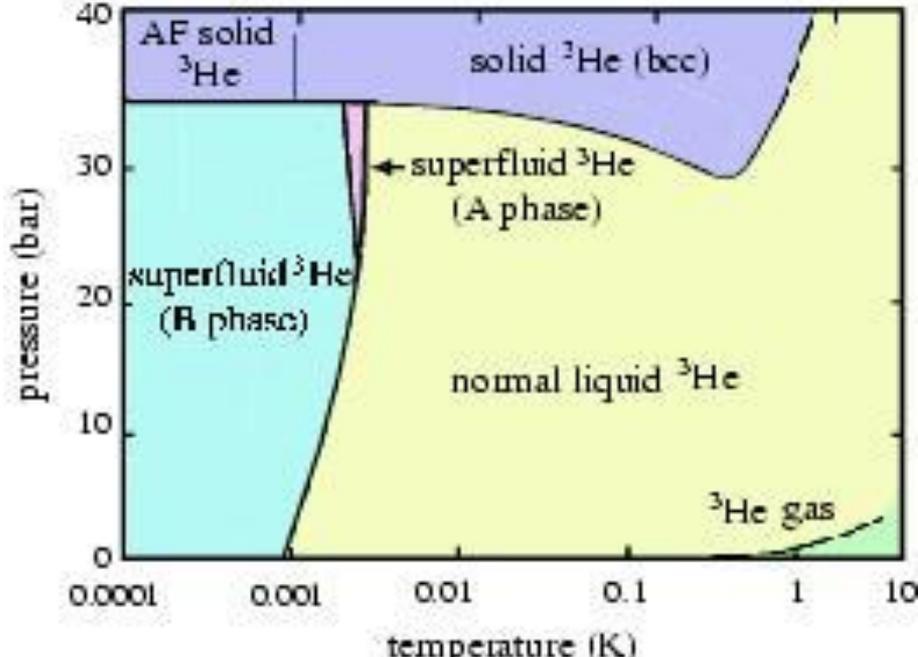
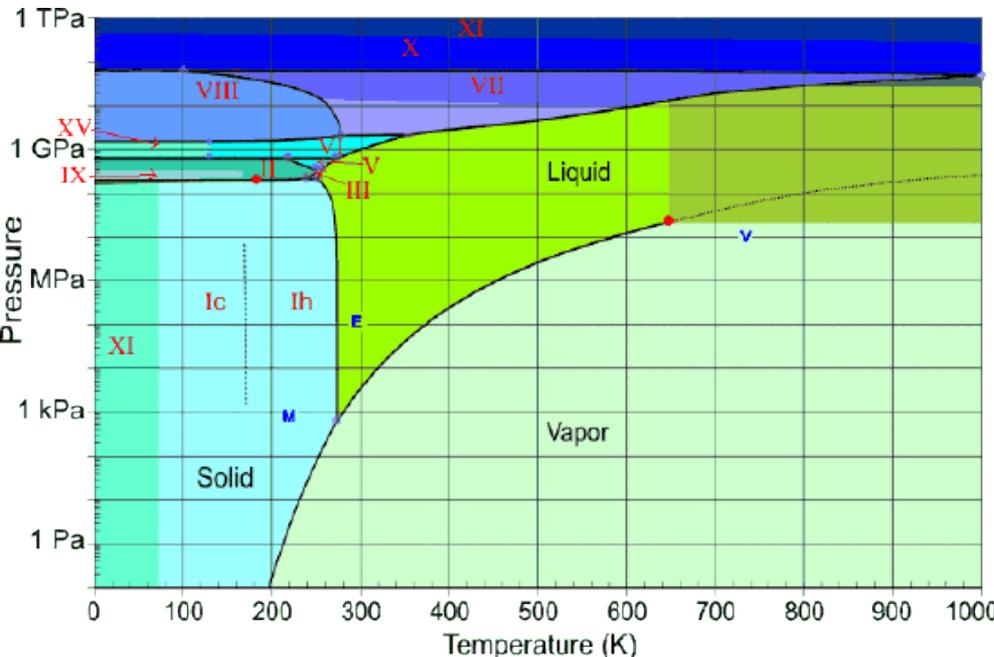
它给出两相平衡曲线的斜率。克拉珀龙方程与实验结果符合得很好, 为热力学的正确性提供了一个直接的实验验证。

➤当物质发生蒸发或升华时，比容增大，且相变潜热是正的，因此汽化线和升华线的斜率总是正的 $\frac{dp}{dT} > 0$ 。

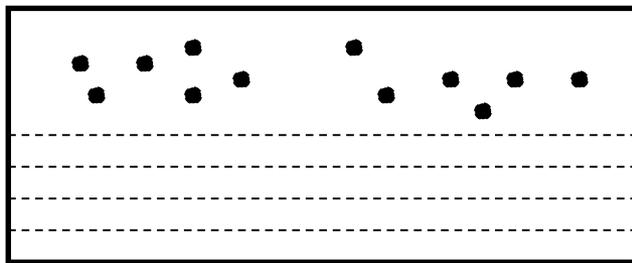
➤大部分物质的溶解线的斜率是正的，但也有少数物质，例如冰的溶解线和³He在0.3K以下的溶解线的斜率是负的 $\frac{dp}{dT} < 0$ 。

冰的溶解： $\Delta S_m > 0, \Delta V_m < 0$

³He在0.3K以下溶解： $\Delta S_m < 0, \Delta V_m > 0$



●饱和蒸汽压方程



饱和蒸气：与凝聚相（液相或固相）达到平衡的蒸气。

蒸气压方程：描述饱和蒸气压与温度的关系的方程。

α : 凝聚相

β : 气相，近似看成理想气体

$$V_m^\alpha \ll V_m^\beta$$

$$pV_m^\beta = RT$$

应用克拉伯龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)} \approx \frac{L}{TV_m^\beta} = \frac{Lp}{RT^2}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow d \ln p = d \left(-\frac{L}{R} \frac{1}{T} \right)$$

如果更进一步近似认为相变潜热与温度无关，积分得

$$p = p_0 e^{-\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

饱和蒸气压随着温度的上升而增大

例1: 三相点附近，固态氨的蒸汽压方程为 $\ln p = 27.92 - \frac{3754}{T}$ ，液氨的蒸汽压方程为 $\ln p = 24.38 - \frac{3063}{T}$ ，试求氨三相点的温度和压强，氨的汽化热、升华热及在三相点的熔解热。已知压强的单位为帕斯卡，温度的单位是开尔文。

解：在三相点处，固态和液态的蒸气压方程同时成立

$$\begin{cases} \ln p = 27.92 - \frac{3754}{T} \\ \ln p = 24.38 - \frac{3063}{T} \end{cases}$$

可解得

$$T_c = 195.2\text{K}, \quad p_c = 5943\text{Pa}$$

与标准蒸汽压方程 $\ln p = -\frac{L}{RT} + A$ 比较可得

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln p = -\frac{L}{RT} + A \rightarrow \text{标准蒸气压方程} \\ \ln p = 27.92 - \frac{3754}{T} \rightarrow \text{固氨蒸气压方程} \\ \ln p = 24.38 - \frac{3063}{T} \rightarrow \text{液氨蒸气压方程} \end{array} \right.$$

升华热为:

$$\frac{L_{\text{升华}}}{R} = 3754 \Rightarrow L_{\text{升华}} = 3754 \times 8.31 = 3.12 \times 10^4 \text{J}$$

汽化热为:

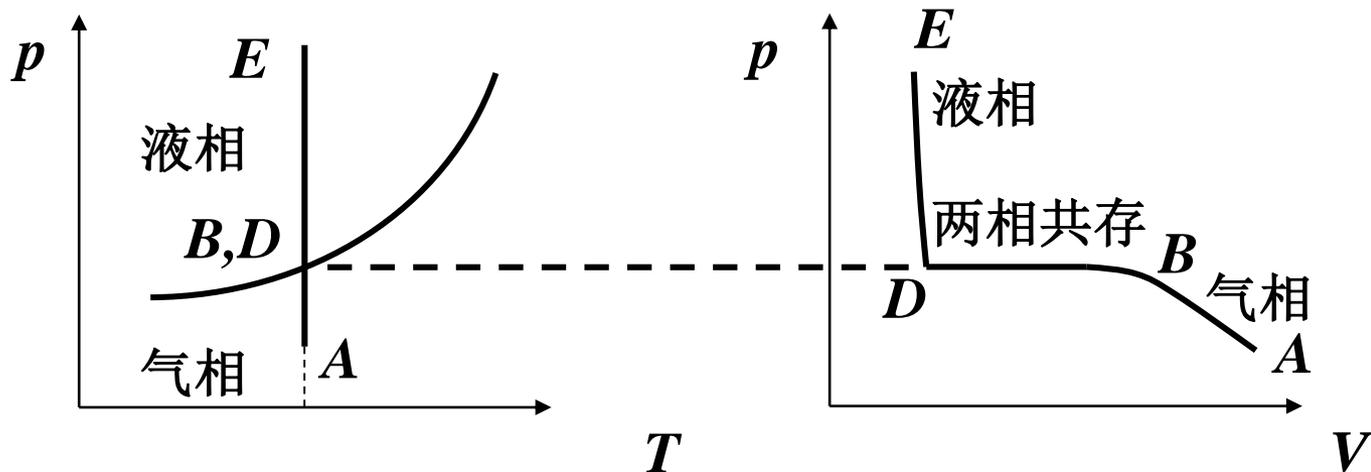
$$\frac{L_{\text{汽化}}}{R} = 3063 \Rightarrow L_{\text{汽化}} = 3063 \times 8.31 = 2.545 \times 10^4 \text{J}$$

在三相点的熔解热 (T 不变)

$$L_{\text{溶解}} = L_{\text{升华}} - L_{\text{汽化}} = 0.575 \times 10^4 \text{J}$$

§ 3.5 临界点和气液两相的转变

1. 气、液等温转变的实验曲线



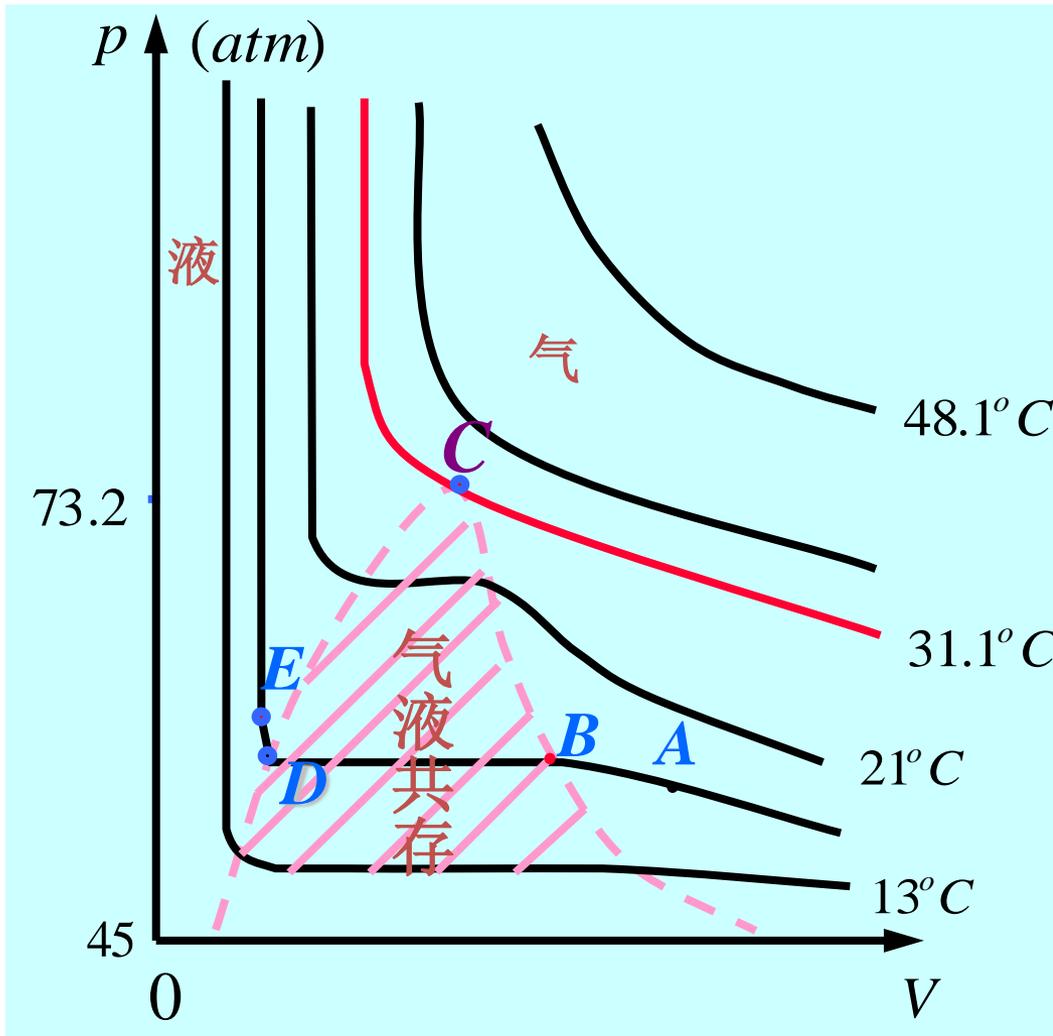
- AB 段表示气态被压缩的过程，气体被压缩，压力逐渐增加，达到 B 点时气体开始凝结；
- BD 段表示气液两相转变的过程，从 B 点开始凝结的液体逐渐增多，直到 D 点，气体全部液化。此过程中气液两相平衡共存；
- DE 段表示液体被等温压缩。

●气液等温转变的实验曲线

①在临界温度 31.1°C 以上等温线的形状与玻意耳定律给出的双曲线近似，是气相的等温线。

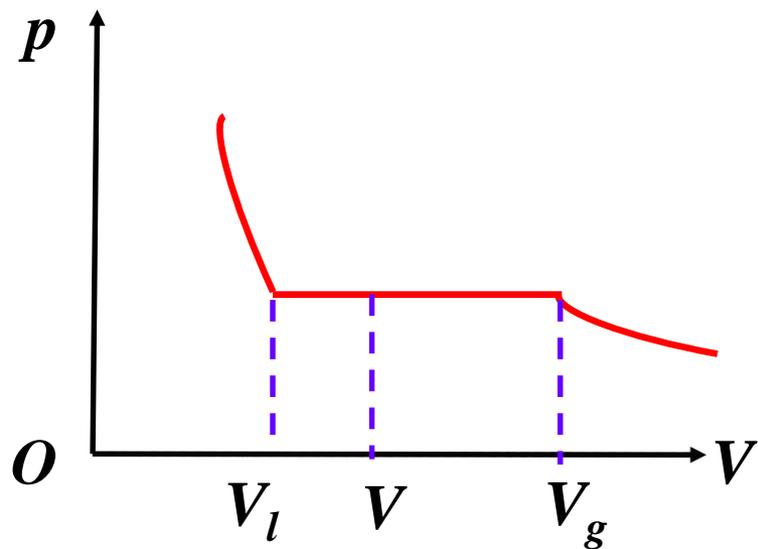
②临界温度以下的等温线可分为3段：左边段几乎与 p 轴平行的为液相；右边段为气相；中间段与 V 轴平行的直线为气液共存状态，此段随温度的升高而缩短。

③在临界等温线 T_c 上，
 $p < p_c$ 时，物质处于气相；
 $p > p_c$ 时，物质处于气液不分的状态。



安住斯于1869年得到的 CO_2 在高温下的等温线

④临界等温线在临界点的切线沿水平方向： $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$



对于单位质量的物质，这段直线左端的横坐标就是液相的比容 V_l ，右端的横坐标是气相的比容 V_g 。直线中体积为 V 的一点，相应的液相比例 x 和气相比例 $(1-x)$ 的关系为：

$$V = xV_l + (1-x)V_g$$

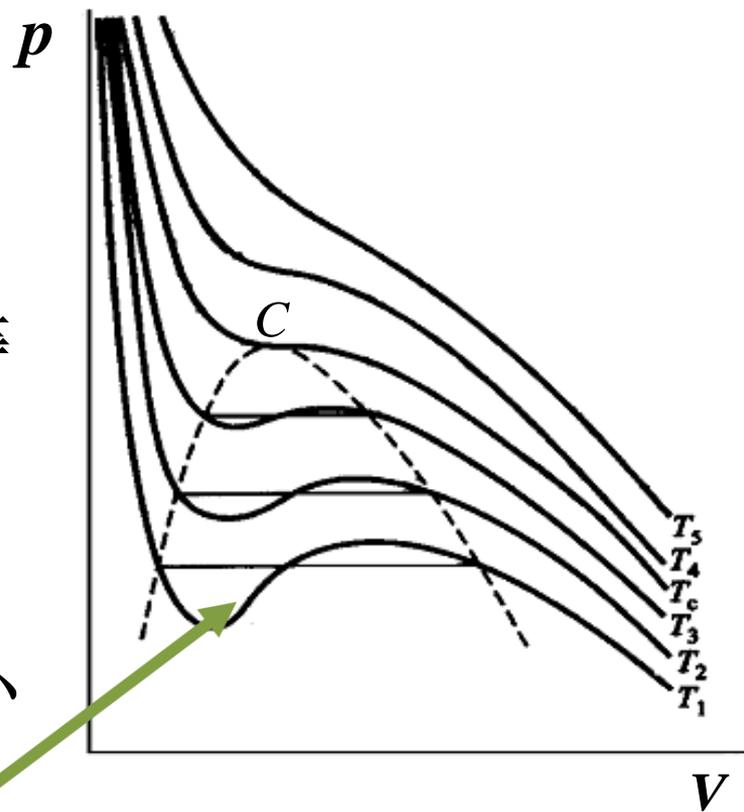
✓当温度达到某一极限温度时，水平段的左右两端重合。这时两相的比容相等，物质处于液气不分状态。

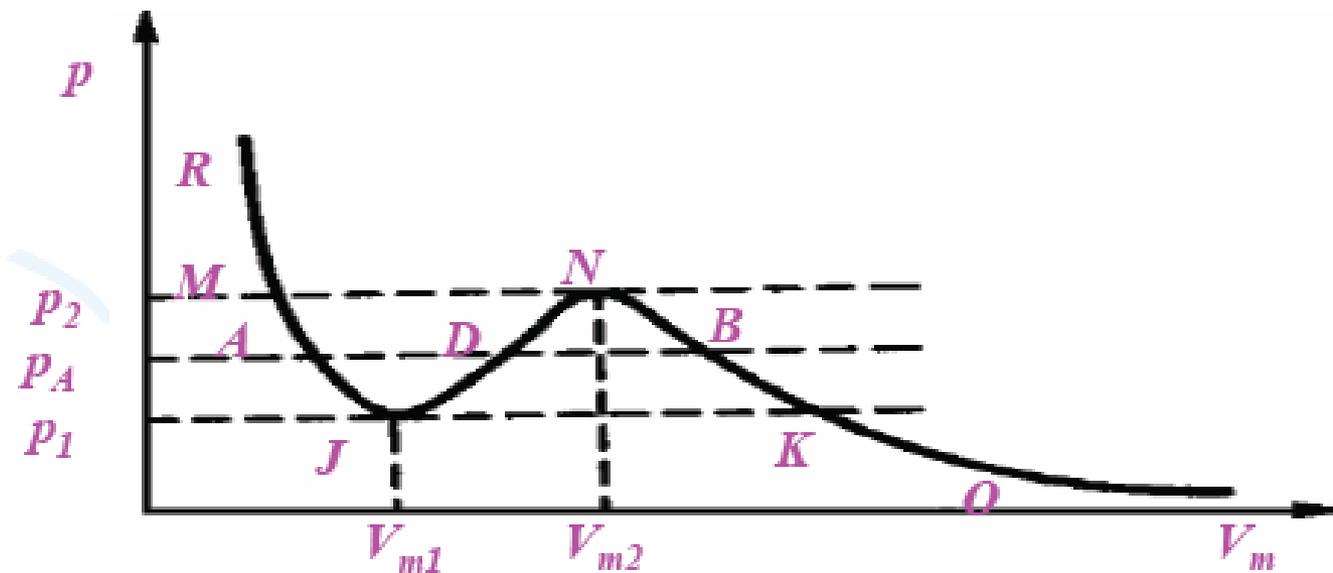
2. 范德瓦尔斯等温曲线

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

范氏等温线的特点：

- 当 $T > T_c$ 时，曲线类型似于理想气体等温线（双曲线）；
- 当 $T = T_c$ 时，曲线在 C 点外有一个拐点；
- 当 $T < T_c$ 时，曲线的中间一段有一极小值点和一级大值点；
- 范氏方程的等温线在此部分与实际不符。根据实验结果，应
为一条直线。





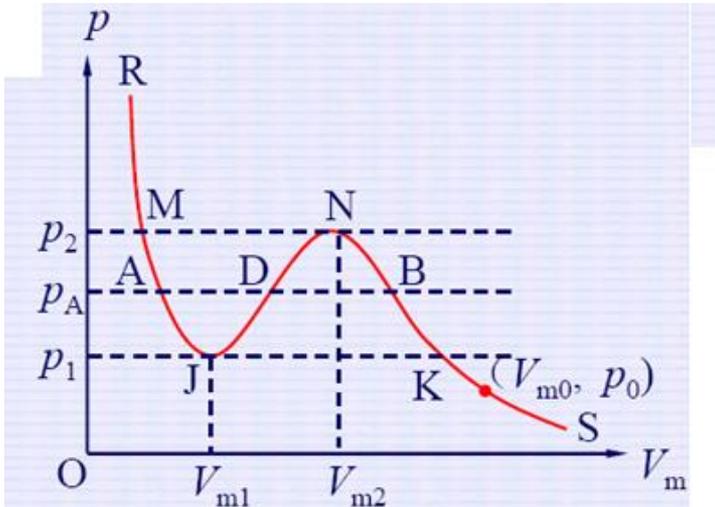
- 在 $p_1 < p < p_2$ 的范围内，对应于一个 p 值有三个可能的 V_m 值；
- 曲线 AMR 段几乎与 p 轴平行，即 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T$ 很小，这正代表了液相的特点；
- 曲线 OKB 段接近理想气体的等温线，且 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T$ 很大，因而这段曲线代表了气相。
- 曲线 JDN 段： $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T > 0$ ，不满足平衡稳定性条件。

●范氏等温线热力学分析

化学势的全微分： $d\mu = -S_m dT + V_m dp$

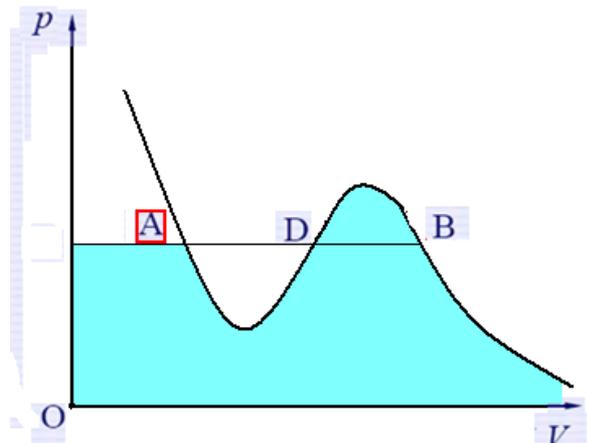
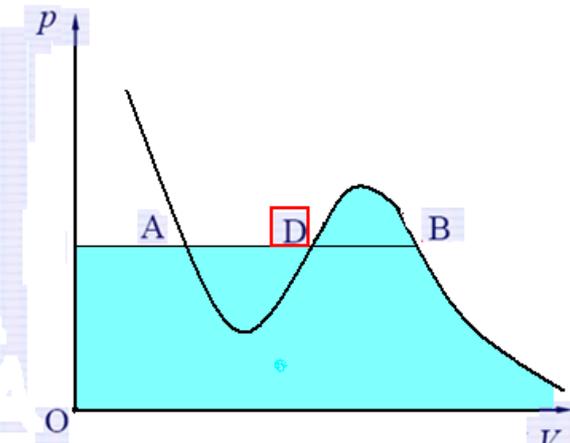
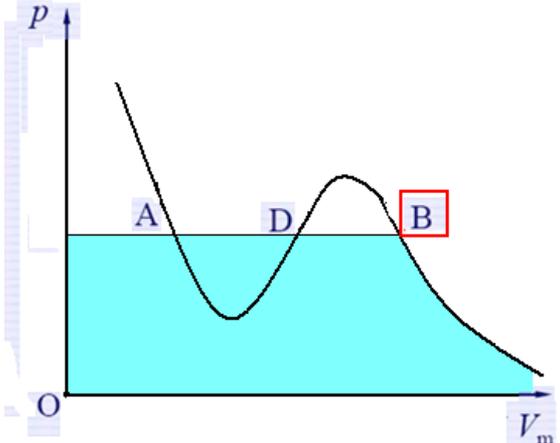
等温条件： $d\mu = V_m dp$

➔ $\mu - \mu_0 = \int_{p_0}^p V_m dp$ —— 化学势等于曲线与p轴所围成的面积



• 在 $p_1 < p < p_2$ 之间，对应每一个 p 值， μ 有三个可能值。

$\mu_A = \mu_B \Rightarrow S_{BND} = S_{DJA}$



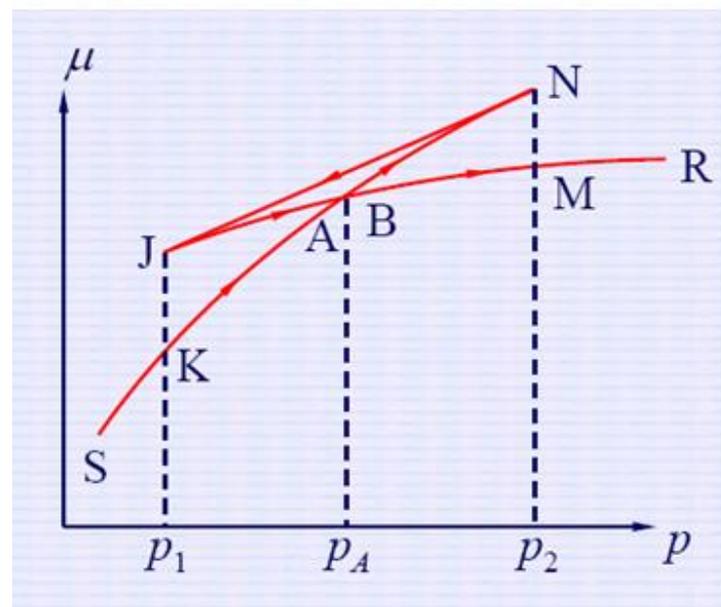
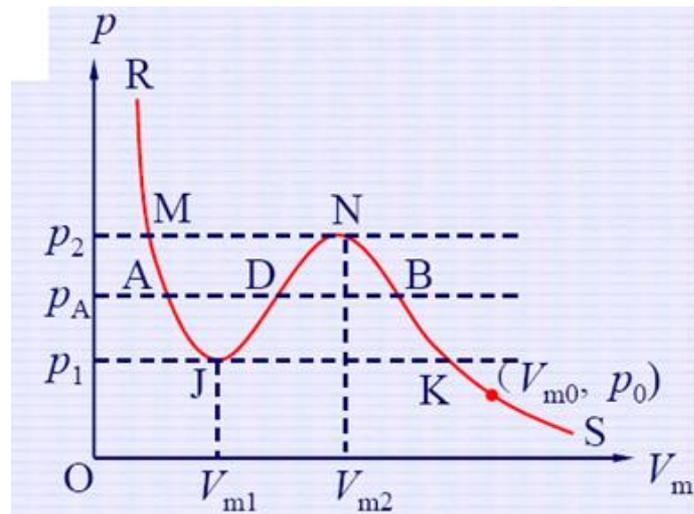
$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

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

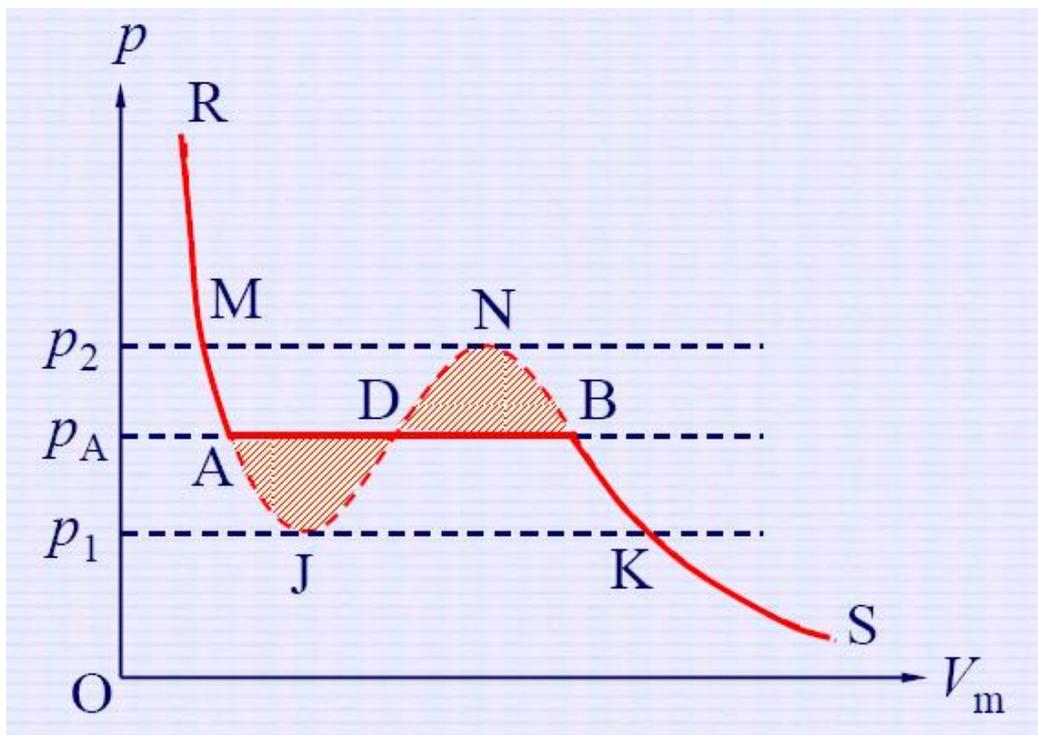
➤ **SKB**与**AMR**段，化学势最小，为稳定平衡态。**SKB**段为气态，**AMR**段为液态。

➤ **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，但是分别与**AM**和**BK**相比，其化学势更大，为亚稳定状态，对应**过饱和蒸气**和**过热液体**。



结论:



① 稳定平衡条件下，等温压缩应沿着 $SKBAMR$ 线段

② 麦克斯韦等面积法则： $\mu_A = \mu_B \Rightarrow \int_{BNDJA} V_m dp = 0$



$$S_{BND} = S_{DJA}$$

●范氏方程的临界点

范德瓦耳斯等温线存在着极大值和极小值。随着温度的升高靠拢，极大和极小点逐渐靠拢时。当 $T=T_c$ 时，**两点重合，形成拐点**，

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

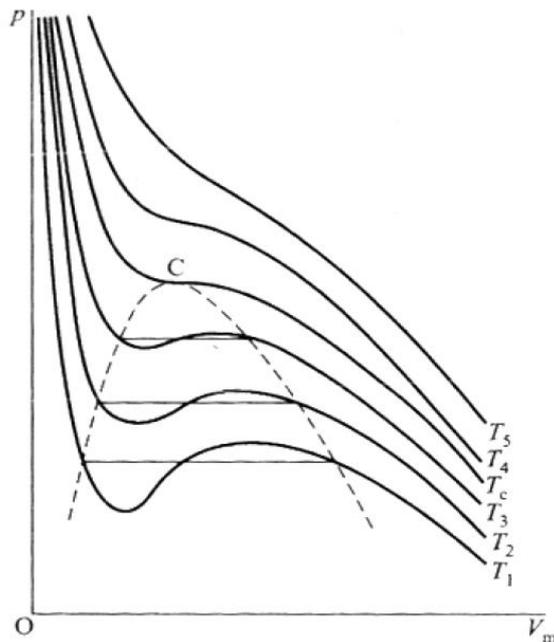
范氏方程：
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$\Rightarrow p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}$$

联立上面三个方程得到

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



临界系数：
$$\frac{RT_c}{p_c V_{mc}} = \frac{8}{3} = 2.667$$

与实验测量结果有误差，临界点附近范德瓦耳斯方程不太适用
(He 3.28, H₂ 3.27, Ne 3.43, Ar 3.42, O₂ 3.42)

气体	He	H ₂	Ne	N ₂	Ar	O ₂
$RT_c / (p_c V_{mc})$	3.28	3.27	3.25	3.43	3.42	3.42

引进新变量：
$$\tilde{T} \equiv \frac{T}{T_c}, \quad \tilde{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \tilde{V}_m \equiv \frac{V_m}{V_{mc}}$$

范氏方程成为

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}_m^2} \right) (3\tilde{V}_m - 1) = 8\tilde{T} \quad \text{——范氏对比方程}$$

对应态定律：一切物质在相同的对比压强和对比温度下，就有相同的对比体积，即采用对比变量，各种气（液）体的物态方程是完全相同的。

§ 3.6 液滴的形成



气液平衡时，两相的压强、温度、化学势相等，这只是在气液的分界面是平面或分界面的曲率半径足够大时才成立。

当蒸气开始凝结成液滴时，它的半径很小，于是曲率半径和表面张力对凝结过程发生作用，因此曲率半径和表面张力对凝结过程的作用不能忽略。

1. 表面相对相平衡的影响

设液滴为 α 相，蒸汽为 β 相，表面为 γ 相。

三相的热力学基本方程分别为

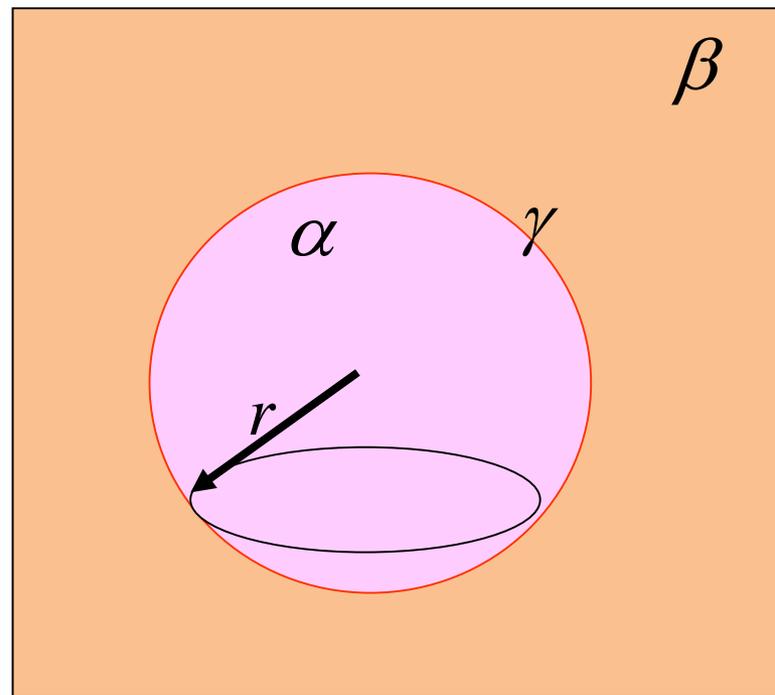
$$\begin{cases} dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \mu^\alpha dn^\alpha \\ dU^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \mu^\beta dn^\beta \\ dU^\gamma = T^\gamma dS^\gamma + \sigma dA \end{cases}$$

✓在热力学中我们把表面理想化为几何面。因此表面的摩尔数 $n^\gamma = 0$ ，在基本方程中不含 dn^γ 的项。

✓系统的热平衡条件为三相温度相等，即

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

➤我们以自由能判据推导系统的力学平衡条件和相变平衡条件，设想在温度和总体积不变的情况下，系统发生一个虚变动，相应物质的量、体积和面积的变化为：



$$\delta n^\alpha, \delta V^\alpha, \delta n^\beta, \delta V^\beta, \delta A$$

发生虚变动时，系统的总物质的量和总体积保持不变，则有

$$\delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0, \quad \delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0$$

在这虚变动中，三相自由能的变化分别为（ T 不变）：

$$\left. \begin{array}{l} dF = -SdT - pdV + \mu dn \\ \delta T^\alpha = \delta T^\beta = \delta T^\gamma = 0 \end{array} \right\} \longrightarrow \begin{cases} \delta F^\alpha = -p^\alpha \delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha \\ \delta F^\beta = -p^\beta \delta V^\beta + \mu^\beta \delta n^\beta \\ \delta F^\gamma = \sigma \delta A \end{cases}$$

在三相温度相等的条件下，整个系统的自由能是三相的自由能之和。因此整个系统的自由能变化是

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

假定液滴是球形，则有：

$$V^\alpha = \frac{4\pi}{3} r^3, \quad A = 4\pi r^2 \quad \Rightarrow \quad \delta V^\alpha = 4\pi r^2 \delta r, \quad \delta A = 8\pi r \delta r = \frac{2}{r} \delta V^\alpha$$

所以系统的自由能变化是

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

根据自由能判据，在温度和总体积不变的情况下，平衡态的自由能最小，必有 $\delta F=0$ ，于是可得

力学平衡条件：
$$p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r}$$

这一部分是曲面的表面张力所产生的附加压强

化学平衡条件：
$$\mu^\alpha(T, p^\alpha) = \mu^\beta(T, p^\beta)$$

讨论：

- 由于表面张力有使液滴收缩的趋势，液滴的压强必须大于蒸汽的压强才能维持力学平衡。
- 当两相分界面是平面时(即 $r \rightarrow \infty$)，两相的力学平衡条件为两相的压强相等，即 $p^\alpha = p^\beta$ 。

回顾:

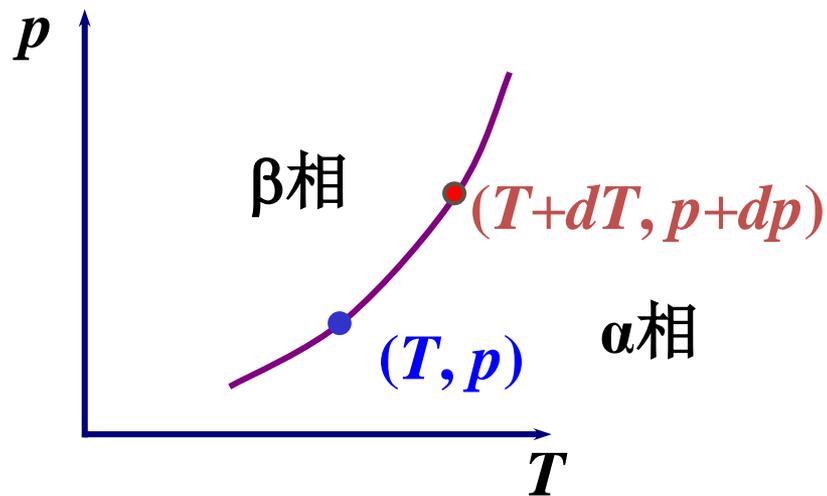
➤ 克拉珀龙 (Clapeyron) 方程

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

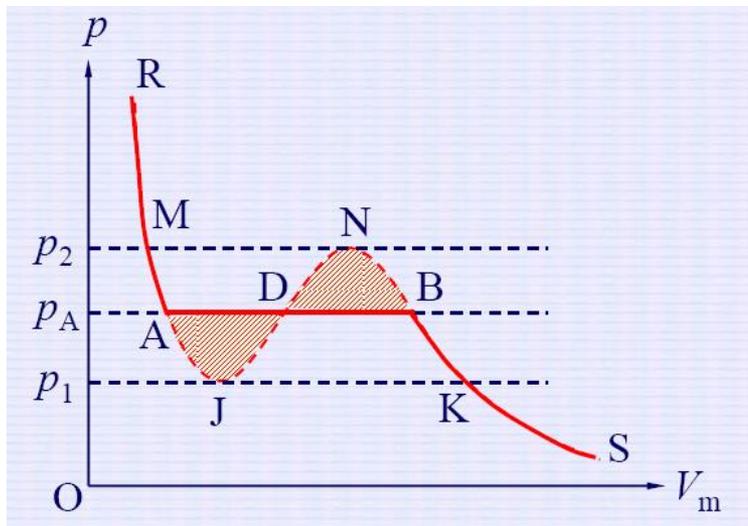
$$L \equiv T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$$

✓ 饱和蒸汽压方程

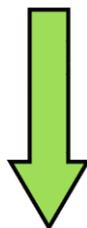
$$p = p_0 e^{-\frac{L}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})}$$



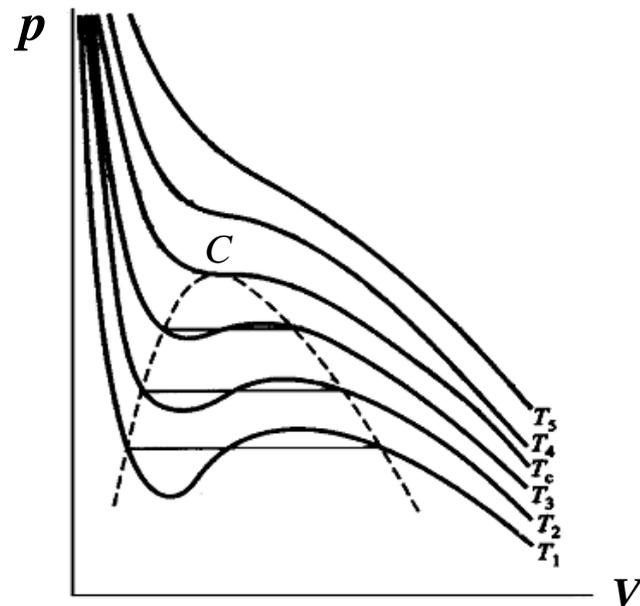
➤ 范德瓦尔斯等温曲线



$$\mu_A = \mu_B$$

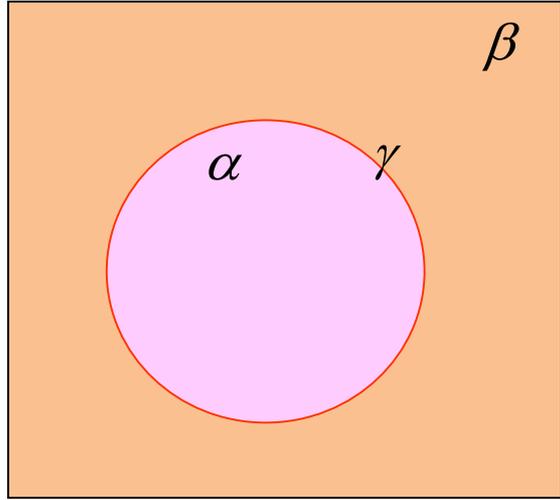


$$S_{\text{BND}} = S_{\text{DJA}}$$



➤ 液滴形成满足的平衡条件

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta = T^\gamma & \text{——热平衡条件} \\ p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r} & \text{——力学平衡条件} \\ \mu^\alpha(T, p^\alpha) = \mu^\beta(T, p^\beta) & \text{——化学平衡条件} \end{cases}$$



2. 表面上的蒸汽压与平面上的饱和蒸汽压的关系

➤当液面为平面时，力学平衡条件是两相的压强相等。以 p 表示这时两相的压强。相变平衡条件为

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) \quad \longrightarrow \quad f(p, T) = 0 \quad \text{——饱和蒸汽压方程}$$

➤在液面为曲面的情形下，设气、液两相平衡时蒸汽的压强为 p' 。相变平衡条件为

$$\mu^\alpha\left(T, p' + \frac{2\sigma}{r}\right) = \mu^\beta(T, p') \quad \longrightarrow \quad f(p', T, r) = 0$$

因压强改变时，液体的性质变化很小，可将液滴的化学势 μ^α 按压强展开，取线性项得下式：

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

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

若将蒸汽看作理想气体，则满足 $pV_m = RT$

在等温过程中： $d\mu = V_m dp$

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

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

代入曲面的相变平衡条件，可得

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

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

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

实际问题中，通常有 $p' - p \ll \frac{2\sigma}{r}$ ，所以上式可近似成

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

$$\Rightarrow p' > p$$

例如：当温度为 $T=291\text{K}$ 时，水的表面张力系数和摩尔体积分别为

$$\sigma=0.073\text{N} / \text{m}, \quad V_m^\alpha = 1.8016 \times 10^{-5} \text{m}^3 / \text{mol}$$

由此可得，

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

由上述数据可见，水滴越小，水滴达到平衡所需的蒸汽压越大。

在一定的蒸气压强下，与蒸汽达到平衡时的液滴半径为

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



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

称为**中肯半径**或者**临界半径**

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

①当液滴半径大于中肯半径时： $r > r_c$

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

$\therefore \mu^\alpha < \mu^\beta$ ，物质由化学势高的相自发地向化学势低的相转移，即液滴将继续凝结而变大

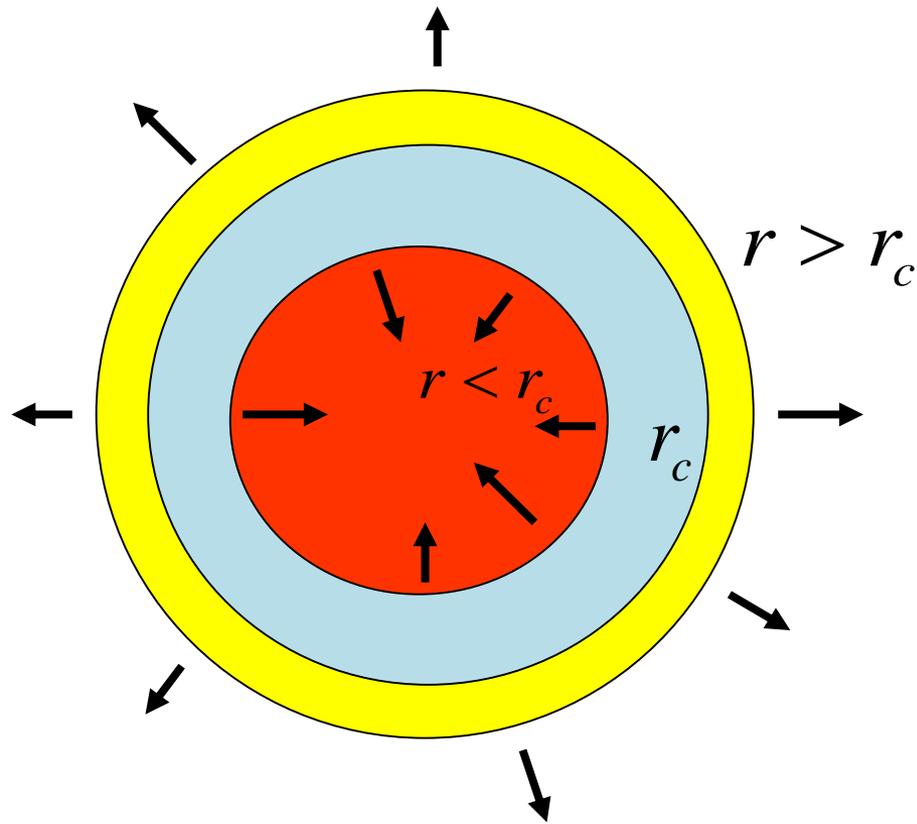
②当液滴半径小于中肯半径时： $r < r_c$

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

$\therefore \mu^\alpha > \mu^\beta$ ，液滴将汽化而消失

③当液滴半径等于中肯半径时 $r = r_c$

此时 $\mu^\alpha = \mu^\beta$ ，液气两相可以任意比例共存



蒸汽中出现微小液滴是由于：①蒸汽中存在有凝结核(例如：尘埃或带电粒子等)；②蒸汽中分子的碰撞结合(即由涨落形成的微小液滴)。但是，后者形成的液滴往往太小，不仅不能增大，而且会蒸发以至消失。因此，在非常干净的蒸汽中，由于几乎没有凝结核，蒸汽的压强可以超过饱和蒸汽压而不凝结，形成**过饱和蒸汽**。

3. 液体中气泡和平衡条件

液体中的气泡可以同样考虑，任然令 α 相表示液相， β 相表示气相。

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，

即可得气泡形成时的平衡条件

$$\begin{cases} p^\beta = p^\alpha + \frac{2\sigma}{r} & \text{力学平衡条件: 气泡内压强} > \text{液体压强} \\ \ln \frac{p}{p'} = \frac{2\sigma V_m^\alpha}{RT r} & \text{相变平衡条件: 气泡内压强} < \text{同温度的饱和蒸气压} \end{cases}$$

➤ **沸腾**：一般情况下，由于液体内部往往溶有空气，器壁上更有许多空气吸附其上，这些气泡的半径都有足够的大，可以近似认为气液分界面是平面。这时，只要气泡中的蒸汽压强约等于液体压强，即发生**沸腾**。

➤ **过热液体**：如果液体中和器壁上均没有空气泡，由于液体内部分子运动的涨落而形成的微小气泡太小，气液分界面是很小的曲面，这时，尽管液体的温度已经到达正常的沸点温度，但液体并不会发生沸腾。

当达到正常沸点温度时，即平面饱和蒸汽压等于液体的压强时 $p=p^{\alpha}$

力学平衡条件：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

只有当液体温度高于沸点温度，相应的饱和蒸汽压 $p > p^{\alpha}$ ，平衡条件才能同时满足，形成**过热液体**。

§ 3.6 相变的分类

1. 一级相变

水的气相、液相、固相之间的转变：

① 1atm, 0°C时, 1kg冰熔化为水要吸收 $3.33 \times 10^4 \text{J}$ 热量, 但温度并没有变化。

② 1atm, 100°C时, 1kg水转化为100°C水蒸气要吸收 $2.25 \times 10^6 \text{J}$ 热量。

一级相变具有两个特征：

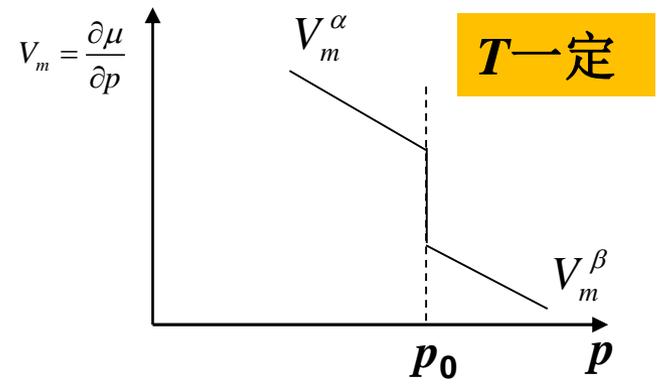
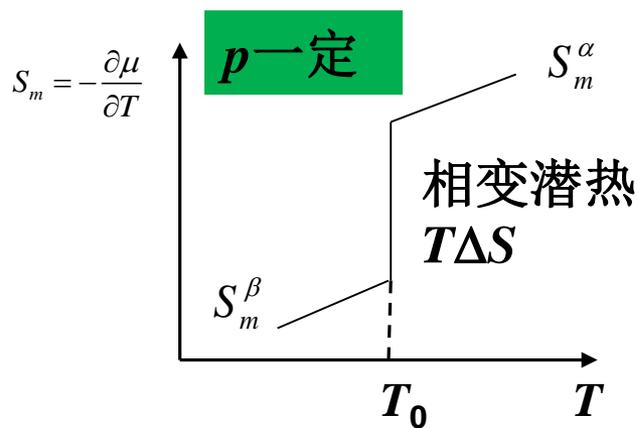
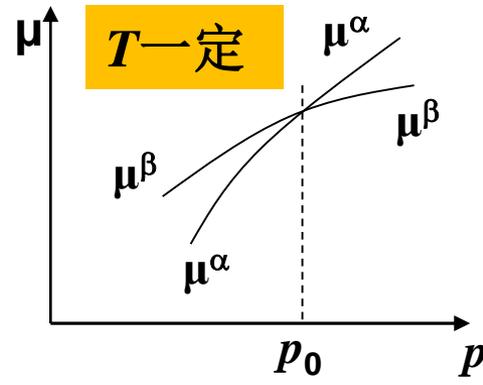
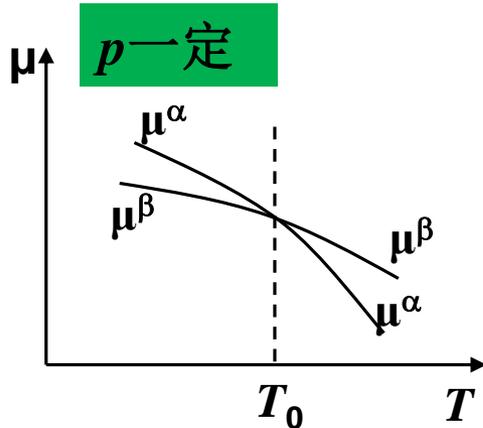
两个特征 { 体积发生变化 (水→水蒸气体积增大1000多倍)
伴有相变潜热 (相变时单位质量或每摩尔物质吸收或放出的热量)

$$d\mu = dG_m = -S_m dT + V_m dp \quad \longrightarrow \quad S_m = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p, \quad V_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$$

相平衡时，两相的化学势相等： $\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$

一级相变过程中存在相变潜热： $L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha) \Rightarrow \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu^\beta}{\partial T}$

一级相变过程中比体积突变： $\Delta V_m = V_m^\beta - V_m^\alpha \Rightarrow \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu^\beta}{\partial p}$



✓在相变点两侧，化学势低的相是稳定相；
化学势高的相可以作为亚稳态存在。

2. 二级相变与爱伦费斯特方程

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

一级导数：
$$S_m = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p, \quad V_m = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T$$

二级导数：
$$c_{p,m} = T\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p = T\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}, \quad \alpha = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V_m}\frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial p}, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_m}\frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}$$

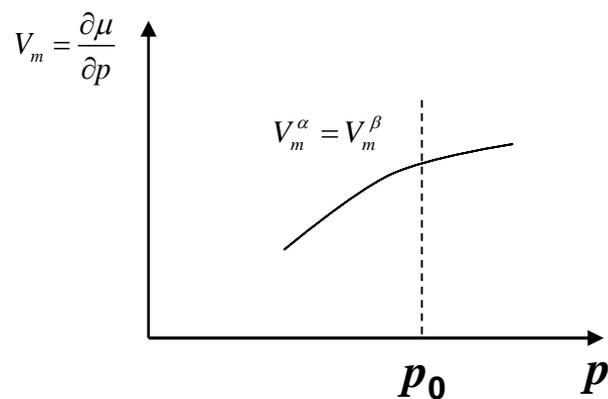
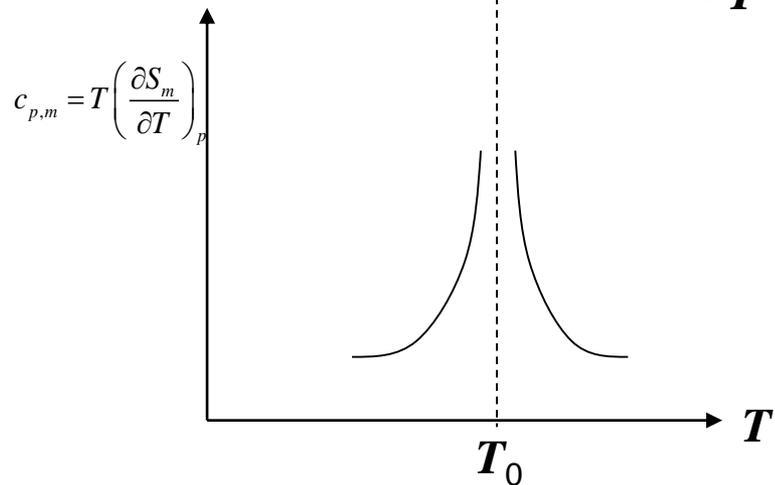
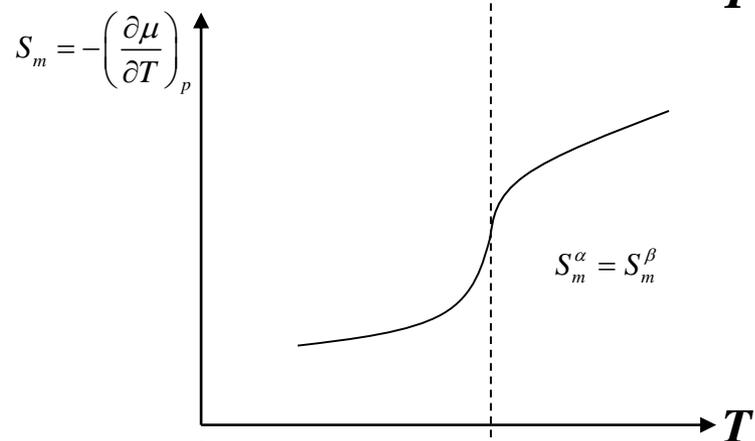
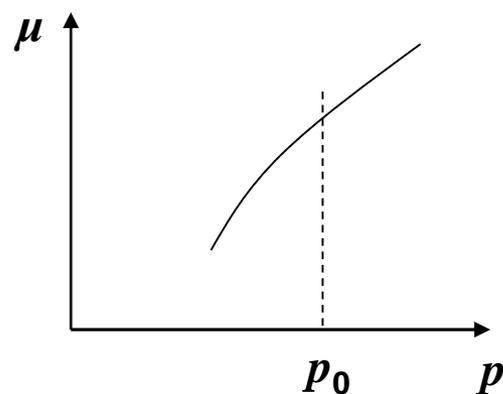
二级相变：

特征：相变时两相的化学势和化学势的一阶偏导数连续，化学势的二阶偏导数存在突变。表现在相变点上两相的定压比热 c_p ，定压膨胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 均不相等。

$$\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial T} = \frac{\partial\mu^\beta}{\partial T}, \quad (S_m^\alpha = S_m^\beta) \qquad \frac{\partial\mu^\alpha}{\partial p} = \frac{\partial\mu^\beta}{\partial p}, \quad (V_m^\alpha = V_m^\beta)$$

$$\frac{\partial^2\mu^\alpha}{\partial T^2} \neq \frac{\partial^2\mu^\beta}{\partial T^2}, \quad \frac{\partial^2\mu^\alpha}{\partial T\partial p} \neq \frac{\partial^2\mu^\beta}{\partial T\partial p}, \quad \frac{\partial^2\mu^\alpha}{\partial p^2} \neq \frac{\partial^2\mu^\beta}{\partial p^2},$$
$$\left(c_{p,m}^\alpha \neq c_{p,m}^\beta\right) \qquad \left(\alpha^\alpha \neq \alpha^\beta\right) \qquad \left(\kappa_T^\alpha \neq \kappa_T^\beta\right)$$

二级相变



在相变点两相的热力学状态相同，态函数 U, S, H, F, G 相等，不存在两相共存不存在亚稳态；但热容等有跃变。

n 级相变：相变时两相的化学势和化学势的一级，二级，直到 $n-1$ 级偏导数都连续，但化学势的 n 级偏导数存在突变，则称为 n 级相变。

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

$$\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} = \frac{\partial \mu^\beta}{\partial T}, \quad \frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 \mu^\beta}{\partial T^2}, \quad \dots \quad \frac{\partial^{n-1} \mu^\alpha}{\partial T^{n-1}} = \frac{\partial^{n-1} \mu^\beta}{\partial T^{n-1}}$$

$$\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} = \frac{\partial \mu^\beta}{\partial p}, \quad \frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial p^2} = \frac{\partial^2 \mu^\beta}{\partial p^2}, \quad \dots \quad \frac{\partial^{n-1} \mu^\alpha}{\partial p^{n-1}} = \frac{\partial^{n-1} \mu^\beta}{\partial p^{n-1}}$$

.....

但是
$$\frac{\partial^n \mu^\alpha}{\partial T^n} \neq \frac{\partial^n \mu^\beta}{\partial T^n}, \quad \frac{\partial^n \mu^\alpha}{\partial p^n} \neq \frac{\partial^n \mu^\beta}{\partial p^n}, \dots$$

人们习惯上把二级以上(包括二级)的相变称为**连续相变**。

●爱伦费斯特方程

克拉珀龙方程给出了一级相变中平衡曲线的斜率。由于二级相变不存在相变潜热,又没有比容的突变,克拉珀龙氏方程就失去了作用。

二级相变点压强随温度变化的斜率公式

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

或者

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_{p,m}^\beta - c_{p,m}^\alpha}{TV_m(\alpha^\beta - \alpha^\alpha)}$$

称为爱伦费斯特方程。

证明: 由二级相变不存在相变潜热和体积突变,在邻近的相变点 (T, p) 和 $(T+dT, p+dp)$ 两相的摩尔熵和摩尔体积相等,即

$$V_m^\alpha = V_m^\beta \Rightarrow dV_m^\alpha = dV_m^\beta$$

$$S_m^\alpha = S_m^\beta \Rightarrow dS_m^\alpha = dS_m^\beta$$

因为

$$\begin{aligned}dV_m &= \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T dp \\&= V_m \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dT - V_m \frac{-1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T dp \\&= \alpha V_m dT - \kappa_T V_m dp\end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p,$$
$$\kappa_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T$$


$$\alpha^\alpha V_m^\alpha dT - \kappa_T^\alpha V_m^\alpha dp = \alpha^\beta V_m^\beta dT - \kappa_T^\beta V_m^\beta dp$$


$$\alpha^\alpha dT - \kappa_T^\alpha dp = \alpha^\beta dT - \kappa_T^\beta dp$$


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

同理

$$dS_m = \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T dp$$

$$= \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp$$

$$= \frac{c_{p,m}}{T} dT - \alpha V_m dp$$

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$$


$$\frac{c_{p,m}^\alpha}{T} dT - \alpha^\alpha V_m^\alpha dp = \frac{c_{p,m}^\beta}{T} dT - \alpha^\beta V_m^\beta dp$$


$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_{p,m}^\beta - c_{p,m}^\alpha}{TV_m(\alpha^\beta - \alpha^\alpha)}$$

$$V_m^\alpha = V_m^\beta \equiv V_m$$

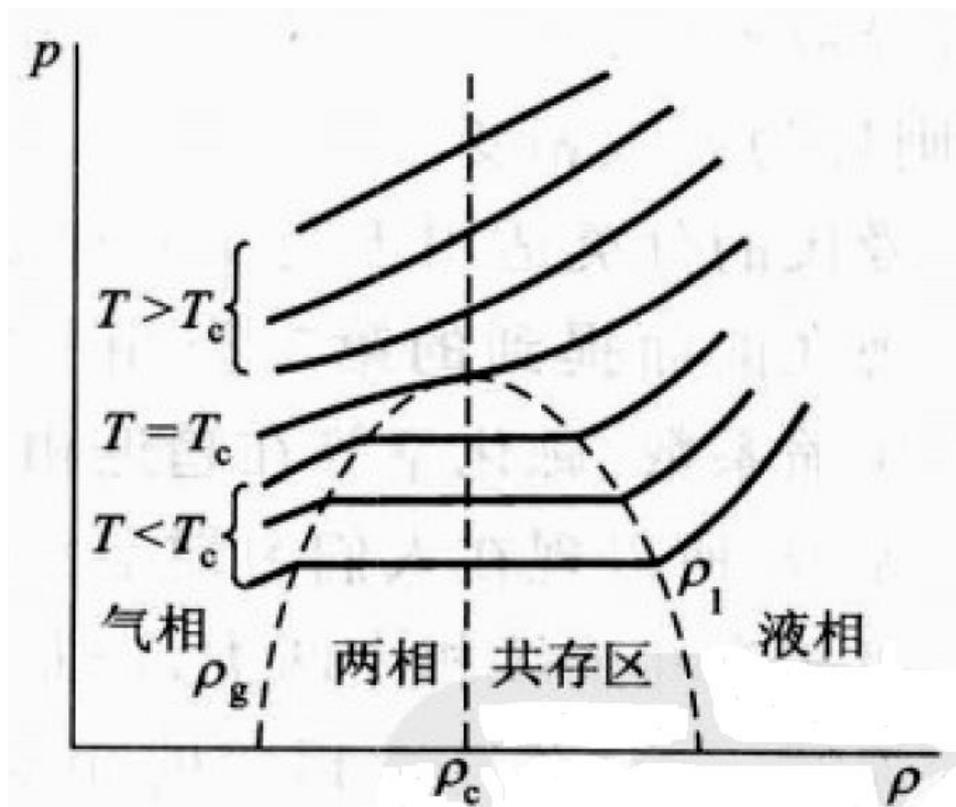
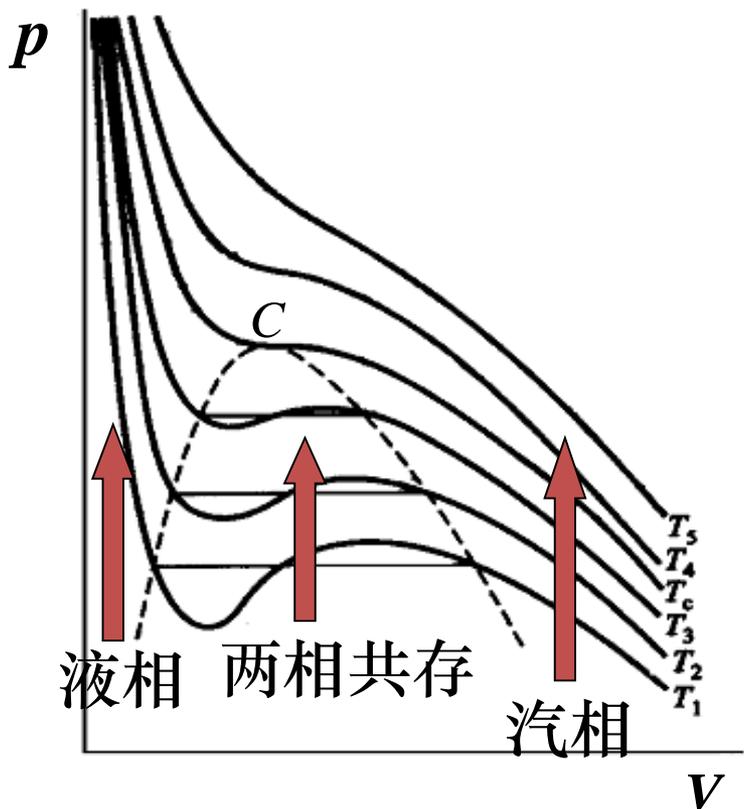
§ 3.8 临界现象和临界指数

临界点 (critical point)：连续相变的相变点。

临界现象：物质在连续相变临界点邻域的行为。

临界指数：人们用幂函数表述一些热力学量在临界点邻域的特性，其幂次（或负幂次）称为临界指数。表征发散的快慢程度。

1. 汽液相变



在临界点的邻域存在如下的几个实验规律：

$$t \equiv \frac{T - T_C}{T_C}, \quad \begin{cases} a > 0, & (-t)^{-a} \xrightarrow{t \rightarrow -0} \infty \\ a > 0, & t^a \xrightarrow{t \rightarrow +0} 0 \end{cases}$$

① $\rho_l - \rho_g \propto (-t)^\beta, \quad t \rightarrow -0$ 实验数据: $\beta \approx 0.34$

② $\begin{aligned} \kappa_T &\propto (t)^{-\gamma} & t \rightarrow +0, \\ \kappa_T &\propto (-t)^{-\gamma'} & t \rightarrow -0. \end{aligned}$ 实验数据: $1.2 \leq \gamma \leq 1.3, \quad 1.1 \leq \gamma' \leq 1.2$

③ $p - p_c \propto \pm |\rho - \rho_c|^\delta,$ 实验数据: $4.6 \leq \delta \leq 5.0$

④ $\begin{aligned} c_V &\propto (t)^{-\alpha} & t \rightarrow +0, \\ c_V &\propto (-t)^{-\alpha'} & t \rightarrow -0 \end{aligned}$ 实验数据: $0.1 \leq \alpha, \alpha' \leq 0.2$

2. 铁磁—顺磁相变

铁磁物质存在一个临界温度 T_c 。在 T_c 以下，物质处在**铁磁状态**。铁磁物质的特征是在外磁场为零时，物质的磁化强度不为零，称为**自发磁化强度**。当温度达到临界温度 T_c 时，自发磁化强度为零，物质转变为**顺磁状态**，其自发磁化强度为零。

在临界点的邻域，铁磁物质存在以下的实验规律：

① 自发磁化强度 $M \propto (-t)^\beta, \quad t \rightarrow -0$ 实验数据: $\beta \approx 1/3$

② 磁化率 $\chi \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_T$ $\chi \propto (t)^{-\gamma} \quad t \rightarrow +0,$ 实验数据: $1.2 \leq \gamma \leq 1.4,$
 $\chi \propto (-t)^{-\gamma'} \quad t \rightarrow -0$ $1.0 \leq \gamma' \leq 1.2$

③ $M \propto \mathcal{H}^{1/\delta}, \quad t = 0$ 实验数据: $4.2 \leq \delta \leq 4.8$

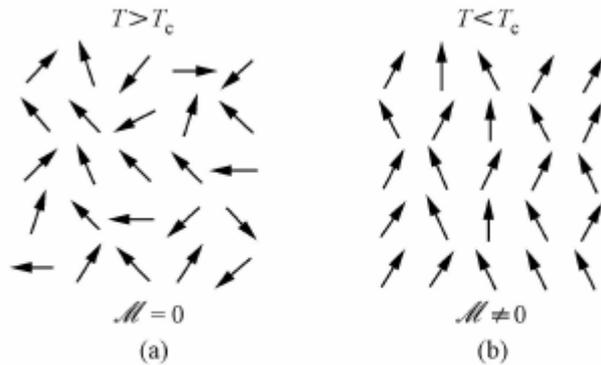
④ $c_{\mathcal{H}} \propto t^{-\alpha}, \quad t \rightarrow +0,$ 实验数据: $0.0 \leq \alpha, \alpha' \leq 0.2$
 $c_{\mathcal{H}} \propto (-t)^{-\alpha'}, \quad t \rightarrow -0$

相似性: $\rho_l - \rho_g \leftrightarrow M$ $\kappa_T \leftrightarrow \chi$ $p - p_c \leftrightarrow \mathcal{H}$  **普适性**

§ 3.8 朗道连续相变理论

1937年朗道试图对连续相变进行统一的描述，朗道提出了**序参量**的概念，他认为**连续相变的特征是物质有序程度的改变及与之相伴的物质对称性质的变化。**

连续相变：变对称性	序参量=0	对称性 高 临界温度
由序参量变化表示	序参量>0	对称性 低	

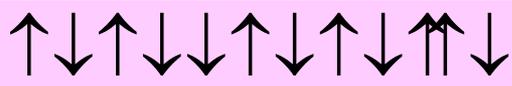


(a) 顺磁相(或无序相); (b) 铁磁相(或有序相)

对于三维各向同性的铁磁体，由于铁磁物质的原子具有固有磁矩，相邻原子磁矩平行时能量最低。低温最有序，温度升高有序程度降低。可以用自发磁化强度 M 作为序参量来描述有序程度。

例：铁磁体

序参量：
自发磁化强度 M 。



$M = 0$

球对称，顺磁



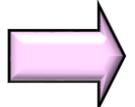
$M > 0$

临界温度

轴对称，铁磁

磁矩间作用—磁矩同向。
热运动—改变磁矩方向。

温度高，热运动强烈，
磁矩翻转变变化厉害  $M = 0$ 。

温度低，热运动弱，
磁矩趋向相同方向  $M > 0$ 。



$M = 0$

对称性高



$M > 0$

对称性低



对称破缺
Higgs

几种二级相变的序参量

相变	序参量	实例
气-液	$\rho_l - \rho_g$	H_2O
铁磁	磁化强度	Fe
反铁磁	子晶格磁化	FeF_2
铁电	电极化强度	KH_2PO_4
液 4He 超流	He 原子的量子力学几率幅	液 4He
超导	电子对的量子力学几率幅	Pb
二元溶液	$\rho_1 - \rho_2$	$CCl_4-C_7F_{14}$
二元合金	$\frac{W_1 - W_2}{W_1 + W_2}$	CuZn

2. 朗道理论

在临界点 T_c 附近，序参量 M 是一个小量。可以将朗道自由能在 T_c 附近按 M 展开（外磁场 $H=0$ ，忽略体积的变化）

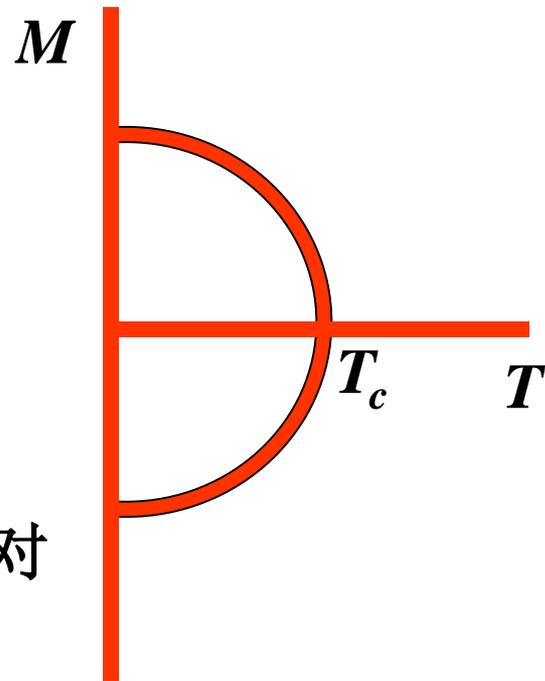
$$F(T, M) = F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots$$

由于系统具有上下对称性，即对 $M \rightleftharpoons -M$ 是对称的，展开式中不含 M 的奇次幂。

在稳定的平衡状态， F 具有极小值，应有

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial M} = M(a + bM^2) = 0, \\ \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = a + 3bM^2 > 0 \end{cases}$$

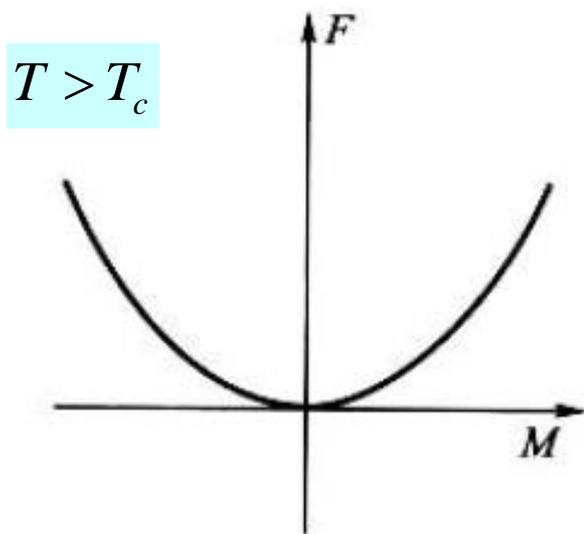
方程有三个解



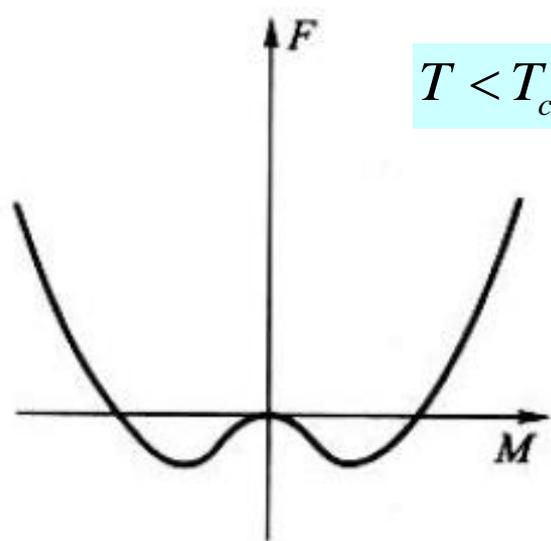
无序态: $M = 0, a(T) > 0$ —— $T > T_c$

有序态 $M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}, a(T) < 0, b(T) > 0$ —— $T < T_c$

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



(a)



(b)

极小值: $M = 0, F_{\min} = F_0$

极小值: $M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}, F_{\min} = F_0 - \frac{a^2}{4b}$

► 系数 $b(T) > 0$, 否则朗道自由能最小值出现在 M 值为无穷大的时候, 没有物理意义。

3. 朗道相变理论的临界指数

在临界点的附近可以简单地假设

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

① 临界指数 β

将 a, b 代入 M 的表达式, 得在临界点的邻域, M 为

$$\begin{cases} M = 0, & t > 0 \\ M = \pm \left(\frac{a_0}{b} \right)^{1/2} (-t)^{1/2}, & t < 0 \end{cases}$$

$$\text{又 } M \propto (-t)^\beta, \quad t \rightarrow -0$$



$$\beta = \frac{1}{2}$$

②铁磁体零场比热容

在临界点附近的自由能为

$$F = \begin{cases} F_0(T), & T > T_c \\ F_0(T) - \frac{a^2(T)}{4b(T)}, & T < T_c \end{cases}$$

根据定义 $c = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$ 可得在 $T = T_c$ 两边比热容之差为

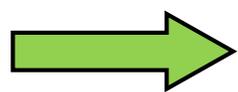
$$c(t \rightarrow -0) - c(t \rightarrow +0) = \frac{a_0^2}{2bT_c} > 0$$

可见在 $t = 0$ 处比热容的突变是有限的，与 t 无关，所以临界指数 $\alpha = \alpha' = 0$ 。

③临界指数 δ

外磁场不为零时(忽略体积变化), 铁磁体自由能的自然变量是温度 T 和磁化强度 M , 自由能满足的基本热力学方程是

$$dF = -SdT + \mu_0 V \mathcal{H} dM$$



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

当 $T = T_c$ 时, $a = 0$, 所以

$$\mathcal{H} = \frac{bM^3}{\mu_0 V}$$

又 $\mathcal{H} \propto M^\delta (T = T_c)$



$$\delta = 3$$

④磁化率

系统达到平衡时满足 $\mu_0 V \mathcal{H} = M(a + bM^2)$

将上式两边同时对 \mathcal{H} 求偏导数，可得磁化率

$$\chi \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = \frac{\mu_0 V}{a + 3bM^2} = \begin{cases} \frac{\mu_0 V}{a} = \frac{\mu_0 V}{a_0} t^{-1}, & t \rightarrow +0 \\ \frac{\mu_0 V}{-2a} = \frac{\mu_0 V}{2a_0} (-t)^{-1}, & t \rightarrow -0 \end{cases}$$

又

$$\begin{cases} \chi \propto t^{-\gamma}, & t \rightarrow +0 \\ \chi \propto (-t)^{-\gamma'}, & t \rightarrow -0 \end{cases} \longrightarrow \gamma = \gamma' = 1$$

几点说明：

- 朗道理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；
- 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**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）：

$$\alpha = 0.110, \beta = 0.325, \gamma = 1.241, \delta = 4.815$$

- 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。
- 尽管朗道理论在定量上不正确，但是它在探索物质在临界点邻域的定性图象上具有很大的价值。面对新问题时，可以先用朗道理论作初步分析。