

# 第四章 相变

- 4.1 平衡判据和稳定判据
- 4.2 化学势
- 4.3 相平衡条件
- 4.4 相图和相变分类
- 4.5 相图例子
- 4.6 一阶相变
- 4.7 亚稳平衡：过冷和过热现象
- 4.8 van der Waals 流体的相变
- 4.9 连续相变和临界现象
- 4.10 Landau 二阶相变理论

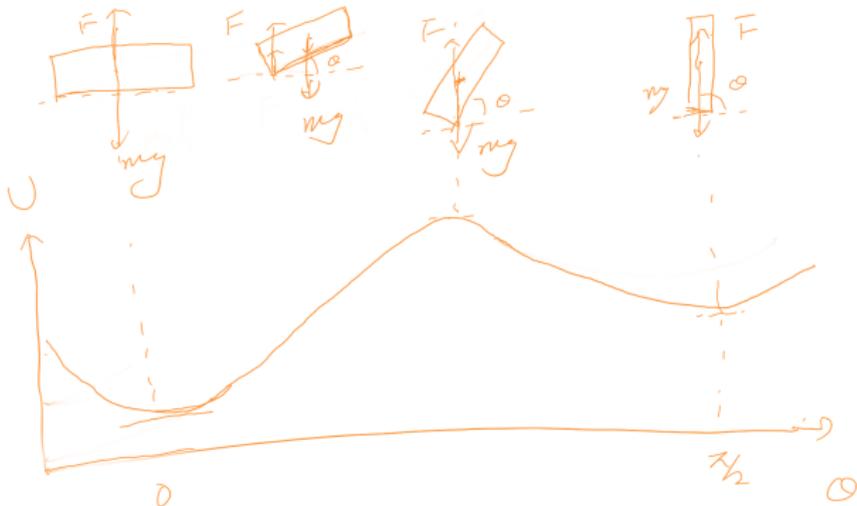
# 引言

- 迄今为止，我们讨论的系统都是空间均匀的系统。系统内部所有地方物质密度、能量密度都相同。
  - 在一些特殊情况下，可能会自发出现空间不均匀的情况。不同空间部分物质处于不同形态。比如冰水混合物；水和饱和蒸汽共存。
  - 热力学参数不同，物质可以处于不同的形态。  
例如：常压下，低于零度水凝结成冰；高于一百度时为蒸汽；介于二者为液体水
  - 为什么会改变形态？哪种形态更稳定？什么情况下可以多种形态共存？
- 🔍 热力学平衡判据和稳定判据

## 4.1 平衡判据和稳定判据

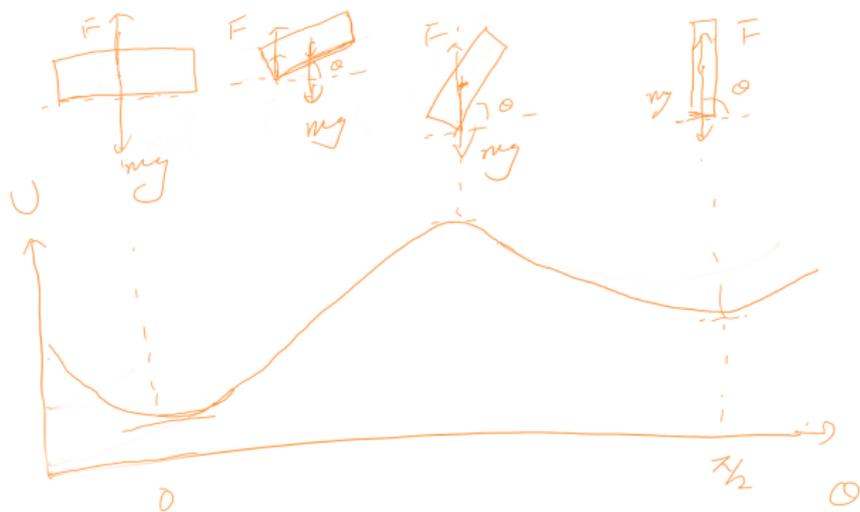
### 力学平衡判据

- 原始参量判据：总力 = 0，总力矩 = 0，...
- 高级参量：势能（或者总能量）最/极值点 ...



⇒ 二者等价，但是对于复杂系统数学上可能更加简单  
多个条件合并为一个

# 平衡判据：平衡分类



- 稳定平衡：能量最低，即使有很大的扰动也可恢复  
能量一阶导数为零，二阶导数大于零
- 不稳平衡：能量极大，无穷小扰动即破坏  
能量一阶导数为零，二阶导数小于零
- 亚稳平衡：能量极小但非最小，小扰动稳定，大扰动不稳  
能量一阶导数为零，二阶导数大于零
- 能量一阶导数、二阶导数都是都为零？大的涨落

# 热力学系统的平衡判据

- 原始参量判据
  - 力学平衡：压强均匀；
  - 热学平衡：温度均匀；
  - 化学平衡：密度均匀...
- 高级参量判据？

☞类似力学判据，可以利用热力学第二定律从特性函数的极值条件判断平衡和稳定

☞热力学系统里自发有小扰动（涨落），因此只有稳定平衡和亚稳平衡两类

☞大涨落情况？

# 孤立系统的平衡和稳定判据

- 热力学第二定律

宏观热力学过程不可逆  $\Rightarrow \Delta S = \Delta_e S$  (熵流) +  $\Delta_i S$  (熵产生)  
熵流  $\Delta_e S$  可正可负; 熵产生  $\Delta_i S$ : 可逆 = 0; 不可逆 > 0

- $\Rightarrow$  孤立系统里可以自发发生的所有过程熵不减小

$$\Delta S = \Delta_i S \geq 0$$

- 加强版的热力学第二定律:

孤立系统会自发的从非平衡态趋于平衡态, 伴随着熵变大, 直到熵达到某个极大值点附近, 系统达到稳定的平衡态

- ☞ 孤立系统的稳定平衡判据: 熵达到极大值

类似于力学平衡稳定判据:

- 平衡判据: 熵处于极值

虚拟变动导致的熵改变一阶项  $\Delta S = 0$

- 稳定判据: 熵处于极大

虚拟变动导致的熵改变二阶项  $\Delta^2 S < 0$

☞ 平衡判据和稳定判据是两个不同的判据, 不可混为一谈。

## 孤立系统的平衡判据

一孤立系统（未必是均匀的）有  $N_t$  摩尔物质，总内能  $U_t$ ，总体积  $V_t$

● 孤立系统  $\Rightarrow N_t, U_t, V_t$  始终保持不变

● 假设系统分为各自均匀的两个部分

$$N_1, U_1, V_1, T_1, p_1, S_1 = S_1(N_1, U_1, V_1);$$

$$N_2, U_2, V_2, T_2, p_2, S_2 = S_2(N_2, U_2, V_2)$$

$$U_t \equiv U_1 + U_2 \quad V_t \equiv V_1 + V_2$$

$$S = S_1(N_1, U_1, V_1) + S_2(N_2, U_2, V_2)$$

$$U_1 \rightarrow U_1 + \Delta U_1 = U_1 + \Delta U \quad V_1 \rightarrow V_1 + \Delta V_1 = V_1 + \Delta V$$

$$U_2 \rightarrow U_2 + \Delta U_2 = U_2 - \Delta U \quad V_2 \rightarrow V_2 + \Delta V_2 = V_2 - \Delta V$$

$$\Delta^1 S = S_1(N_1, U_1 + \Delta U_1, V_1 + \Delta V_1) - S_1(N_1, U_1, V_1)$$

$$+ S_2(N_2, U_2 + \Delta U_2, V_2 + \Delta V_2) - S_2(N_2, U_2, V_2)$$

$$= \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1} \Delta U_1 + \left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1} \Delta V_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2} \Delta U_2 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2} \Delta V_2$$

$$\Delta^1 S = \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \Delta U + \left[ \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right] \Delta V$$

均匀系统

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

## 孤立系统的平衡判据

- 假设系统分为各自均匀的两个部分  
 $N_1, U_1, V_1, T_1, p_1, S_1 = S_1(N_1, U_1, V_1);$   
 $N_2, U_2, V_2, T_2, p_2, S_2 = S_2(N_2, U_2, V_2)$

$$\Delta^1 S = \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \Delta U + \left[ \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right] \Delta V$$

平衡判据  $S$  极值  $\Rightarrow \Delta^1 S = 0$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_1 = T_2 \quad \text{热平衡}$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow p_1 = p_2 \quad \text{力学平衡}$$

- ☞ 没有要求两部分密度相同，可以平衡但  $N_1/V_1 \neq N_2/V_2$
- ☞ 可以把系统分为更多区间，同样可以得到热学平衡和力学平衡要求，也就是达到热力学平衡时，所有地方的温度和压强都相等。

## 均匀孤立系统的稳定判据

一孤立系统有  $N_t$  摩尔物质，总内能  $U_t$ ，总体积  $V_t$ 。假设系统是均匀，考虑这种均匀体系的稳定条件。

把系统分成相同的两部分，温度  $T$ ，压强  $p$  和密度  $N/V$  均一样  
 $N_1 = N_2 = N = N_t/2$ ， $U_1 = U_2 = U = U_t/2$ ， $V_1 = V_2 = V = V_t/2$ ，  
 $S_1 = S_2 = S(N, U, V) = S_t(N_t, U_t, V_t)/2$

$$U_1 \rightarrow U + \Delta U \quad V_1 \rightarrow V + \Delta V$$

$$U_2 \rightarrow U - \Delta U \quad V_2 \rightarrow V - \Delta V$$

$$\Delta S = S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) - S(U, V, N)$$

$$+ S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) - S(U, V, N)$$

$$= \boxed{\Delta^1 S = 0} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Delta V^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (-\Delta U)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} (-\Delta V)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} (-\Delta U)(-\Delta V) + \dots$$

$$\Delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V \leq 0$$

## 均匀孤立系统的稳定判据

$$\Delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V \leq 0$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 &\geq \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \right]_V = \left( \frac{\partial [1/T]}{\partial U} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \\ &= -\frac{1}{T^2} / \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow C_V \geq 0$$

稳定系统的等温热容非负

保持体积不变，吸热导致温度升高

## 均匀孤立系统的稳定判据

$$\begin{aligned}\Delta^2 S &= \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V \quad \leq 0 \\ \Rightarrow 0 &\geq \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \right]_U = \left( \frac{\partial [p/T]}{\partial V} \right)_U =? \\ &= \frac{\partial(p/T, U)}{\partial(V, U)} = \frac{\partial(p/T, U)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, U)} \\ &= \frac{1}{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V} \left[ \left( \frac{\partial p/T}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial p/T}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \\ &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T - \frac{1}{C_V} \left[ -\frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] \left[ -p + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] \\ \Rightarrow \left[ p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]^2 &\geq T C_V / \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{T C_V}{V \kappa_T} \\ \Rightarrow 0 &\geq \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 - \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} =?\end{aligned}$$

## 均匀孤立系统的稳定判据

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} &= \left( \frac{\partial p/T}{\partial V} \right)_U = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} = \left( \frac{\partial 1/T}{\partial V} \right)_V \\ \Rightarrow 0 &\geq \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 - \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \\ &= \left( \frac{\partial p/T}{\partial U} \right)_V \left( \frac{\partial 1/T}{\partial V} \right)_U - \left( \frac{\partial 1/T}{\partial U} \right)_V \left( \frac{\partial p/T}{\partial V} \right)_U \\ &= \frac{\partial(p/T, 1/T)}{\partial(U, V)} = \frac{\partial(p/T, 1/T)}{\partial(1/T, V)} \frac{\partial(1/T, V)}{\partial(U, V)} \\ &= -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \times \left[ -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \right] \\ &= -\frac{1}{T^3 V \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} \\ &= -\frac{1}{T^3 V \kappa_T C_V} \quad \Rightarrow \quad \kappa_T \geq 0\end{aligned}$$

## 内能极小判据

$$dU = dQ - dW = Td_e S - dW = TdS - Td_i S - dW \leq TdS - dW \\ \leq TdS - pdV$$

如果系统的熵和体积保持不变的话，那么实际发生过程使得  $\Delta U \leq T\Delta S - p\Delta V = 0 \Rightarrow$  实际发生过程内能减小

$\Rightarrow$  熵和体积不变的系统，平衡稳定判据为内能极小

用内能极小判据来判断平衡稳定条件：

总系统  $N_t, V_t, S_t$  保持不变。把系统分成各自均匀的两部分，

$$N_1, S_1, V_1, T_1, p_1, U_1 = U_1(S_1, V_1, N_1);$$

$$N_2, S_2, V_2, T_2, p_2, U_2 = U_2(S_2, V_2, N_2)$$

$$S_t \equiv S_1 + S_2 \quad V_t \equiv V_1 + V_2$$

$$U = U_1(S_1, V_1, N_1) + U_2(S_2, V_2, N_2)$$

$$S_1 \rightarrow S_1 + \Delta S_1 = S_1 + \Delta S \quad V_1 \rightarrow V_1 + \Delta V = V_1 + \Delta V$$

$$S_2 \rightarrow S_2 + \Delta S_2 = S_2 - \Delta S \quad V_2 \rightarrow V_2 + \Delta V_2 = V_2 - \Delta V$$

$$\Delta U = U_1(S_1 + \Delta S, V_1 + \Delta V, N_1) - U_1(S_1, V_1, N_1)$$

$$+ U_2(S_2 - \Delta S, V_2 - \Delta V, N_2) - U_2(S_2, V_2, N_2)$$

## 内能极小判据

$$dU = \cancel{dQ} - \cancel{dW} = Td_e S - \cancel{dW} = TdS - Td_i S - \cancel{dW} \leq TdS - \cancel{dW} \\ \leq TdS - pdV$$

$$\Delta U = U_1(S_1 + \Delta S, V_1 + \Delta V, N_1) - U_1(S_1, V_1, N_1) \\ + U_2(S_2 - \Delta S, V_2 - \Delta V, N_2) - U_2(S_2, V_2, N_2)$$

$$\Delta^1 U = \left[ \left( \frac{\partial U_1}{\partial S_1} \right)_{V_1} - \left( \frac{\partial U_2}{\partial S_2} \right)_{V_2} \right] \Delta S + \left[ \left( \frac{\partial U_1}{\partial V_1} \right)_{S_1} - \left( \frac{\partial U_2}{\partial V_2} \right)_{S_2} \right] \Delta V \\ = (T_1 - T_2)\Delta S - (p_1 - p_2)\Delta V = 0$$

$$\Rightarrow T_1 = T_2$$

热平衡

$$\Rightarrow p_1 = p_2$$

力学平衡

☞ 同样没有要求两部分密度相同

## 内能极小判据：均匀体系稳定判据

把系统分成相同的两个均匀系统

$$S_1 = S_2 = S = S_t/2, \quad V_1 = V_2 = V = V_t/2, \quad N_1 = N_2 = N = N_t/2$$

$$U_1 = U_2 = U(S, V, N) = U_t(S_t, V_t, N_t)/2$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$\Delta U = U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) - 2U(S, V, N)$$

$$\Delta^2 U = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V > 0$$

$$\Rightarrow 0 \leq \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right] = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = 1 / \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{C_V} \Rightarrow C_V > 0$$

$$\Rightarrow 0 \leq \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \left( \frac{\partial [-p]}{\partial V} \right)_S = -1 / \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = 1 / \left[ V(-) \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \right] = \frac{1}{V \kappa_S}$$

$$\Rightarrow \text{绝热压缩系数 } \kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \geq 0$$

$\Rightarrow$  绝热加压  $\Rightarrow$  体积减小

## 内能极小判据：均匀体系稳定判据

$$dU = TdS - pdV$$

$$\Delta^2 U = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V > 0$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 &\geq \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right]^2 - \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \\ &= \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial(-p)}{\partial S} \right)_V - \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial(-p)}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(V, S)} \\ &= \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, p)} \frac{\partial(S, p)}{\partial(S, V)} \\ &= \frac{T}{T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} \frac{1}{(-V) \frac{-1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S} = -\frac{T}{C_p V \kappa_S} \\ 0 &\leq \frac{T}{C_p V \kappa_S} \quad \Rightarrow \quad C_p > 0 \end{aligned}$$

## 自由能极小判据

$$dU = TdS - pdV - Td_iS \quad \Rightarrow$$

$$dF = -SdT - pdV - Td_iS \leq -SdT - pdV$$

☞ 保持温度和体积不变的系统稳定时自由能极小

平衡判据：把系统分成各自均匀的两个部分

$$N_1, V_1, T, p_1, F_1 = F_1(T, V_1, N_1); \quad N_2, V_2, T, p_2, F_2 = F_2(T, V_2, N_2)$$

$$V_1 \rightarrow V_1 + \Delta V, \quad V_2 \rightarrow V_2 - \Delta V \Rightarrow p_1 = p_2 \text{ 力学平衡}$$

☞ 只能把广延量分成两个不同部分，强度量  $T$  的平衡自动保证

稳定判据：分成两个完全相同的部分

$$\Delta^2 F = F(T, V + \Delta V, N) + F(T, V - \Delta V, N) - 2F(T, V, N) = \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \Delta V^2 \geq 0$$

$$\Rightarrow 0 \leq \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \left( \frac{\partial[-p]}{\partial V} \right)_T = 1 / \left[ V(-) \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] = \frac{1}{V\kappa_T}$$

☞ 等温压缩系数  $\kappa_T \geq 0$

☞ 等温加压  $\Rightarrow$  体积减小

# 系统稳定条件

利用不同特性函数极值条件，我们得到不同的系统的平衡判据，以及均匀系统的稳定判据。同一个系统这些判据都是对的。

- $C_V \geq 0$

- $\kappa_S \geq 0$

- $\kappa_T \geq 0$

- $C_p \geq C_V$

$$C_p = C_V + TV\alpha^2/\kappa_T \geq C_V$$

- $\kappa_S \geq \kappa_T$

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_S}{\kappa_T} \Rightarrow \kappa_S \geq \kappa_T$$

没有要求  $\alpha \geq 0$ ，也就是说热胀冷缩不是稳定判据，可以出现压强不变，温度升高，体积减小的情况。例如常压下 0–4°C 之间的水。

## Gibbs 自由能极小判据

$$dU = TdS - pdV - Td_iS$$

$$dG = -SdT + Vdp - Td_iS \leq -SdT + Vdp$$

$T, p$  保持不变的系统里，实际发生过程使得 Gibbs 自由能减小  
 $\Rightarrow$  稳定时 Gibbs 自由能极小

## 4.2 化学势

### 粒子数可变系统

- 热力学第一定律：简单系统——无化学反应  $\Rightarrow$  粒子数不变的系统——存在一个状态函数  $U$
- 推广：在粒子数可变时，内能仍然是一个状态函数，依赖于粒子数/组元的摩尔数， $U = U(S, V, N)$ 。

在粒子数可变的系统里，热力学基本表达式为

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

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \quad \text{和原定义相同}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \quad \text{化学势，保持熵和体积不变时  
粒子数改变导致的内能改变}$$

# 化学势

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

自由能:  $F = U - TS$

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

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

和原定义相同

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

$T, V$  不变时粒子数改变导致的自由能改变

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

自由能:  $G = U - TS + pV$

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

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

和原定义相同

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

$T, p$  不变时粒子数改变导致的 Gibbs 自由能改变

# 广延量和强度量

- 热力学函数

$$U = U(S, V, N) \quad \Rightarrow \quad dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$F = F(T, V, N) \quad \Rightarrow \quad dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$G = G(T, p, N) \quad \Rightarrow \quad dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

- 广延量  $\propto N^1$ :  $S, V, N, U, F, G$  等

强度量  $\propto N^0$ :  $T, p, \mu$

摩尔熵/内能/自由能/Gibbs 自由能:

$$s = \frac{S}{N}, \quad u = \frac{U}{N}, \quad f = \frac{U}{N}, \quad g = \frac{G}{N}$$

摩尔体积:  $v = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho} \Rightarrow$  粒子数密度  $\rho = \frac{N}{V}$

内能/自由能/Gibbs 自由能密度:  $U/V, F/V, G/V, \dots$

## Euler 齐次性

- 有  $N$  摩尔的物质，把系统分成  $N$  个等分  
每个等分完全相同，只依赖于摩尔数为 1 时的物理量
- 强度量可以写成只依赖于强度量的函数
- 广延量可以写成粒子数（或者体积） $\times$  强度量的函数

$$U = U(S, V, N) = U(Ns, Nv, N) = Nu(s, v)$$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = T(S, V, N) = T(Ns, Nv, N) = T(s, v) = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v$$

$$F = F(T, V, N) = F(T, Nv, N) = Nf(T, v)$$

$$G = G(T, p, N) = Ng(T, p)$$

摩尔 Gibbs 自由能

## Gibbs-Duhem 关系

$$\begin{aligned}dU &= d(Nu) = Ndu + u dN \\&= Td(Ns) - pd(Nv) + \mu dN \\&= NTds + TsdN - Npdv - pvdN + \mu dN \\&= N(Tds - pdv) + (Ts - pv + \mu)dN\end{aligned}$$

$$du = Tds - pdv \quad T = T(s, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \quad p = p(s, v) = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s$$

$$u = Ts - pv + \mu$$

$$\mu = u - Ts + pv$$

# 化学势 = 摩尔 Gibbs 自由能

- 化学势

$$N\mu = Nu - TNs + pNv = U - TS + pV = G = Ng$$

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

$$dG = d(N\mu) = Nd\mu + \mu dN$$

$$= -SdT + Vdp + \mu dN = N(-sdT + vdp) + \mu dN$$

$$d\mu = -sdT + vdp$$

可直接从  $du = Tds - pdv$  用 Legendre 变换得

- 把热力学关系完全写成强度量的函数可以减小一个变量  
⇒ 简化数学
- 此时粒子数/摩尔数  $N$  变为一个冗余的变量，  
 $N$  总量改变不影响强度量之间的相互依赖关系

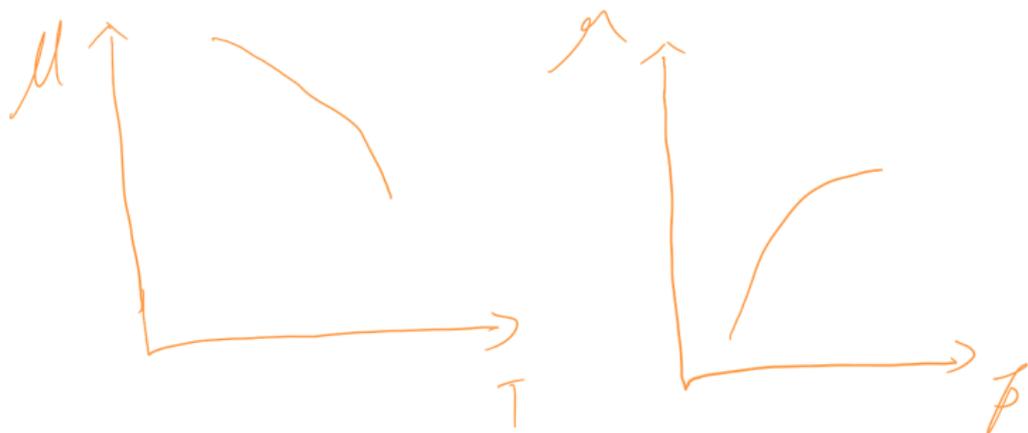
## 化学势和其他物理学量的关系

$$\mu = \mu(T, p) = \mu(T, v) = \mu(T, \rho)$$

$$d\mu = -s dT + v dp$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s < 0 \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} < 0$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v > 0 \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = (-v) \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -v \kappa_T < 0$$



## 化学势和其他物理学量的关系

$$\mu = \mu(T, p) = \mu(T, v) = \mu(T, \rho)$$

$$d\mu = -sdT + vdp$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)_T &= \frac{\partial(\mu, T)}{\partial(v, T)} = \frac{\partial(\mu, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(v, T)} \\ &= \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{v}{-v\kappa_T} = -\frac{1}{\kappa_T} < 0\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho}\right)_T = \left(\frac{\partial[v = 1/\rho]}{\partial\rho}\right)_T \left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{\rho^2\kappa_T} > 0$$

- 密度增加  $\Rightarrow$  化学势增加
- 粒子从高化学势趋于跑到底化学势区域  $\Rightarrow$  物质从高密度扩散到低密度区域

- 化学势差是物质扩散的驱动力
- 类似于温度差是热流的驱动力



## 粒子数不守恒系统的化学势

- 粒子数不守恒系统（例如光子气体 / 热辐射）的化学势为零。
- ☞ 粒子数不确定， $T, V$  确定时， $N$  可以改变，平衡时  $N = \bar{N}$ ，此时  $F(T, V, N)$  达到最大

$$F(T, V) = F(T, V, \bar{N})$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \Big|_{N=\bar{N}} = 0$$

## Exergy / $\boxed{F}$ : 可用能量

- 等温的简单系统，对外做功不超过自由能改变量

$$\begin{aligned}dU &= dQ - dW = Td_eS - pdV = T(dS - d_iS) - pdV \\ &= TdS - pdV - Td_iS \quad \Rightarrow dF = -SdT - pdV - Td_iS\end{aligned}$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN - Td_iS$$

$$dW = pdV$$

$$\begin{aligned}&= -dF - SdT \boxed{\text{等温} = 0} + \mu dN \boxed{\text{简单系统} = 0} - Td_iS \boxed{\geq 0} \\ &\leq -dF\end{aligned}$$

- Exergy / (火用): 可用能量——系统达到与环境平衡的过程对外最大做功量

$$E = U + p_R V - T_R S - \sum_i \mu_{iR} N_i$$

$$\Delta W \leq \Delta E$$

$p_R, T_R, \mu_{iR}$  环境参量。

## 4.3 相平衡条件

### 单相系统和多相共存系统

- 单相系统

系统中物质在空间中处处均匀

☞ 迄今我们研究的系统

- 多相共存系统

系统自发地分成几个不均匀的部分，每个部分内部是均匀的

☞ 每一个均匀的部分称为一个相

☞ 通常存在界面把两相分开

这些界面是独立的子系统

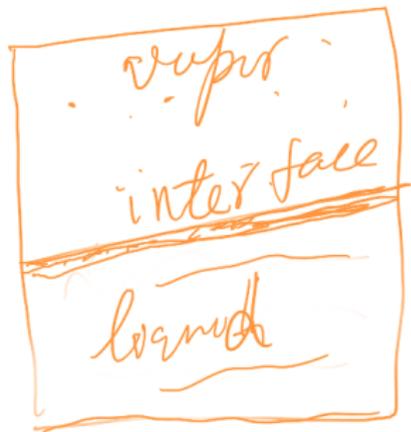
多数情况下，界面贡献较小

$$\propto L^2 \ll L^3 = V;$$

例外：两相很接近或者界面面积很大

- 什么情况下单相？什么样的单相？

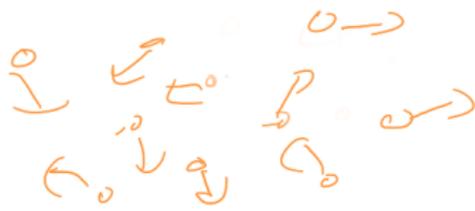
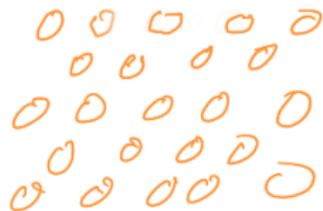
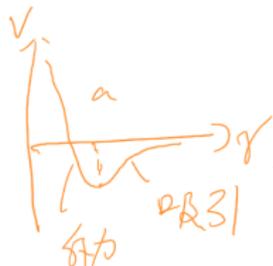
什么时候多相共存？平衡判据？



# 相变机理

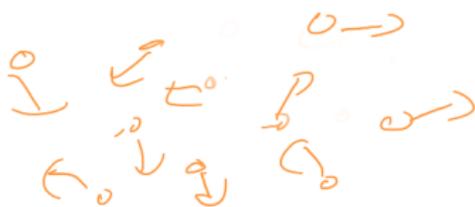
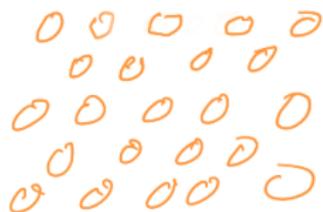
考虑在体积为  $V$  的容器里的  $N$  个粒子，每两个粒子距离很近时有强排斥，距离远时弱的吸引，距离为  $a$  时两粒子相互作用能最小。系统温度为  $T$ 。

- 平衡时自由能  $F = U - TS$  极小  
减小自由能有两种途径：内能  $U$  尽可能小；熵  $S$  尽可能大
- $U = K + V$  最小时：动能  $K = 0$ ，粒子有序地密堆排列，占据体积小
- 熵  $S$  和微观无序有关：  
粒子无序运动越厉害，占据空间越大，熵越大



# 能量和熵的竞争

- $U$  减小和  $S$  增大二者互相矛盾
- 低温时,  $S$  贡献比较小,  $U$  起主导作用  $\Rightarrow$  有序排列  $\Rightarrow$  晶体
- 高温时,  $S$  贡献起主导  $\Rightarrow$  无序, 占据所有可能空间  $\Rightarrow$  气体
- ☞ 内能和熵相互竞争, 导致在低温和高温时体现出不同的相
- ☞ 中间温度可能出现两相共存
- ☞ 更加复杂的系统可以有更加复杂的相



## 两相共存条件

两相共存：热学平衡、力学平衡

I 相：  $N_1, V_1, \mu_1, T_1 = T_2 = T, p_1 = p_2 = p$

II 相：  $N_2, V_2, \mu_2, T_2 = T_1 = T, p_2 = p_1 = p$

$T, p$  不变  $\Rightarrow$  Gibbs 自由能极小

实际过程使得 Gibbs 自由能减小

$$G = G_1(T, p, N_1) + G_2(T, p, N_2) \quad \text{不考虑界面}$$

$$N_1 \rightarrow N_1 + \Delta N \quad N_2 \rightarrow N_2 - \Delta N \quad \text{无化学反应, 总粒子数 } N_t \text{ 不变}$$

$$\Delta G = G_1(T, p, N_1 + \Delta N) + G_2(T, p, N_2 - \Delta N)$$

$$- G_1(T, p, N_1) - G_2(T, p, N_2)$$

$$= \mu_1 \Delta N - \mu_2 \Delta N = (\mu_1 - \mu_2) \Delta N \leq 0$$

- If  $\mu_1 < \mu_2 \Rightarrow \Delta N > 0$ , I 相粒子增多, II 相减小  
 $\Rightarrow$  直到  $N_1 = N_t, N_2 = 0 \Rightarrow$  稳定时系统处于 I 相
- If  $\mu_2 < \mu_1 \Rightarrow \Delta N < 0$ , I 相粒子减小, II 相增多  
 $\Rightarrow$  直到  $N_2 = N_t, N_1 = 0 \Rightarrow$  稳定时系统处于 II 相

## 两相共存条件

两相共存：热学平衡、力学平衡

I 相:  $N_1, V_1, \mu_1, T_1 = T_2 = T, p_1 = p_2 = p$

II 相:  $N_2, V_2, \mu_2, T_2 = T_1 = T, p_2 = p_1 = p$

$$\Delta G = \mu_1 \Delta N - \mu_2 \Delta N = (\mu_1 - \mu_2) \Delta N \leq 0$$

☞ 化学势不同时，系统为单相，稳定时处于化学势小的相

●  $\mu_1 = \mu_2$  时， $\Delta N$  可以任意

☞ 两相共存，两相粒子数改变不影响系统平衡、稳定

## 4.4 相图和相变分类

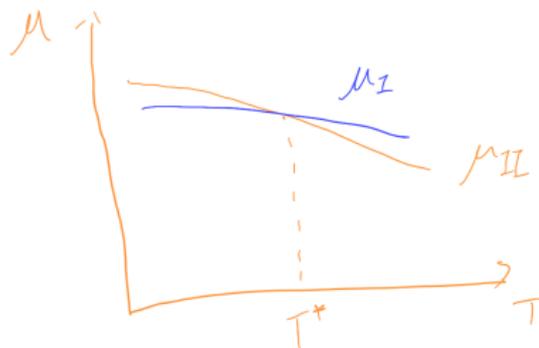
$$\mu = u - Ts + pv \quad d\mu = -sdT + vdp$$

- 低温相 (I): 有序 ( $s$  小), 低能 ( $u$  小), 高密度 ( $v$  小)
- 高温相 (II): 无序 ( $s$  大), 高能 ( $u$  大), 低密度 ( $v$  大)
- 低温时  $\mu_I < \mu_{II}$ , 低温相有序相更稳定
- 保持压强  $p$  不变, 温度升高, 两相的化学势均下降, 但高温无序相下降速度更快

$$T = T^* \text{ 时, } \mu_I(T^*, p) = \mu_{II}(T^*, p)$$

☞ 两相共存

- 温度升得高后,  $\mu_{II} < \mu_I$   
高温无序相更稳定



# 相变过程

以常压下 ( $p = 1\text{atm}$ ) 水-蒸汽相变为例

- $T < 100\text{ }^\circ\text{C}$  时, 处于液体相  
加热系统, 温度渐渐升高, 体积微小变化
- $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$  时, 开始发生相变  
加热系统, 温度保持不变, 水开始变成水蒸汽, 提供热量越多, 蒸汽的成分多, 直到所有水均变为蒸汽为止。  
☞ 系统吸热但是温度不变: 潜热  $L = T(s_{\text{蒸汽}} - s_{\text{水}})$

$$\begin{aligned}\Delta Q &= \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV) - V\Delta p = \Delta H = \Delta(G + TS) \\ &= \Delta G + T\Delta S = T\Delta S\end{aligned}$$

相变是等温、等压和等  $G$  过程

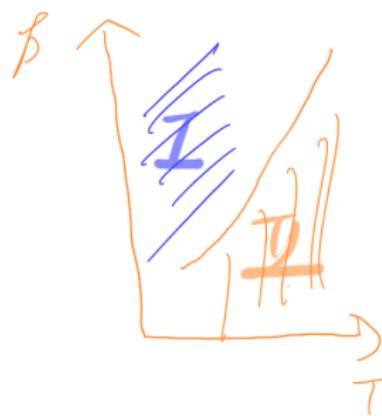
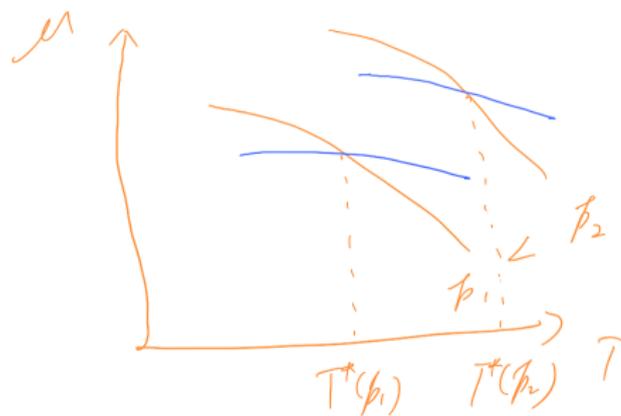
- 在同一个相里变化时, 系统物理量改变平缓; 发生相变时, 物理量发生巨大改变, 热力学函数出现奇异性

☞ 发生相变时, 系统的总热容:  $c_p = \frac{\Delta Q}{\Delta T}|_p \rightarrow \infty$

等温压缩系数:  $\kappa_T = -\frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta p}|_T \rightarrow \infty$

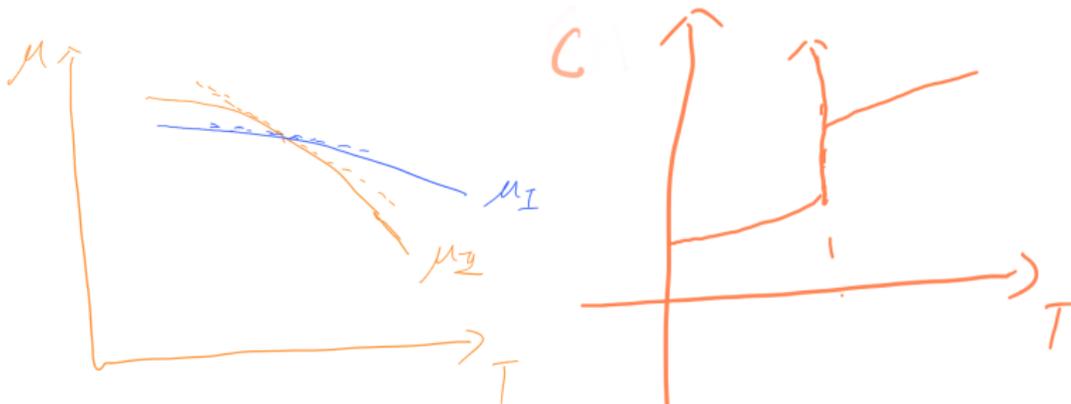
# 相图

- 相变温度:  $T = T^*(p)$   
冰点/熔点; 沸点...
- 相变压强:  $p = p^*(T)$   
饱和蒸气压...
- 改变  $p$ , 可以得到一系列的相变温度  $T^*$
- 在  $T-p$  图上,  $T^*(p)$  曲线把状态空间分开  
 $T^*(p)$  之下为相 II (低温有序相); 之上为相 I (高温无序相)  
⇒ 相图
- 相图对研究/利用物质性质有重要作用



# 相变分类

- 发生相变时，热力学函数出现奇异性/非解析行为
  - ☞ 1930年已经发现多种相变，Ehrenfest 提出可以按照化学势的导数出现奇异性情况把相变分类
  - ☞ 相变时，两相化学势相同，连续变化
- 一阶相变
  - 在相变两侧，两种相都可以稳定存在
  - 两相的化学势不同，其中一相为稳定相，另一相为亚稳相
  - 发生相变后，稳定相和亚稳相交换位置
  - **相变点处**，化学势一阶导数不连续

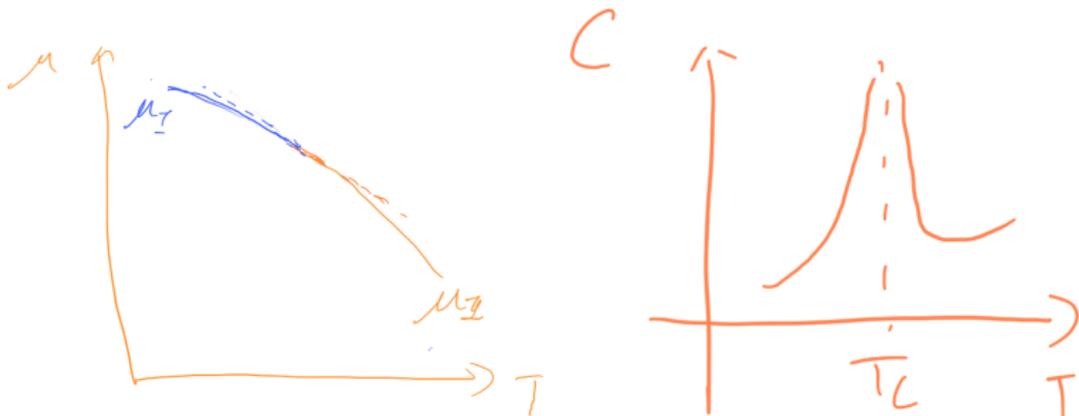


$$C = C_+ \Theta(T - T^*) + C_- \Theta(T^* - T) + C_0 \delta(T - T^*)$$

# 相变分类

- 二阶相变/连续相变

- 相变点一侧只有一个相是稳定的，另外一个相是不稳定的
- 相变点附近，化学势二阶导数奇异



$$C = B_{\pm} + A_{\pm}|T - T_c|^{-\alpha}$$

- 三阶或者高阶相变

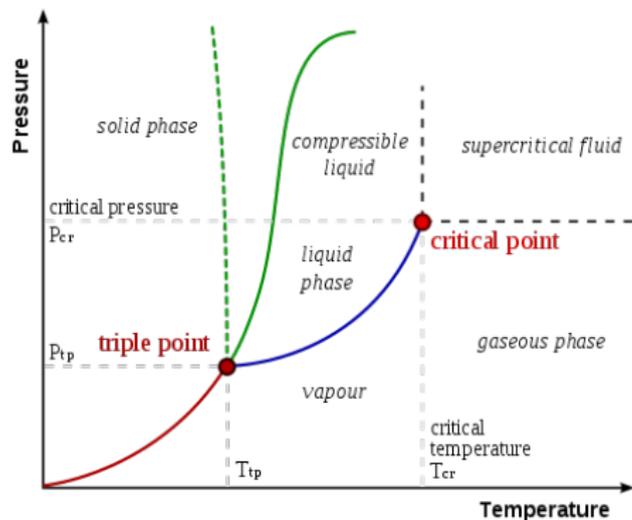
理论上可以存在，但实验上没有观测到。

☞ 曾经认为 Bose-Einstein 凝聚是三阶相变

目前一般认为是特殊的一阶相变。

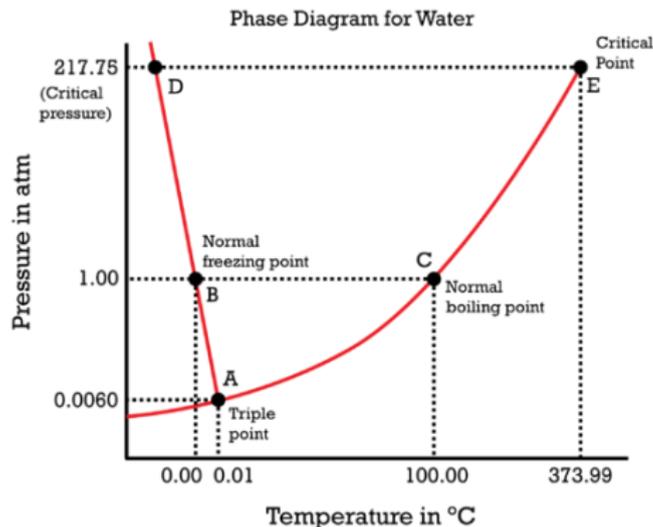
## 4.5 相图例子

### 一般固体/液体/气体相变的相图



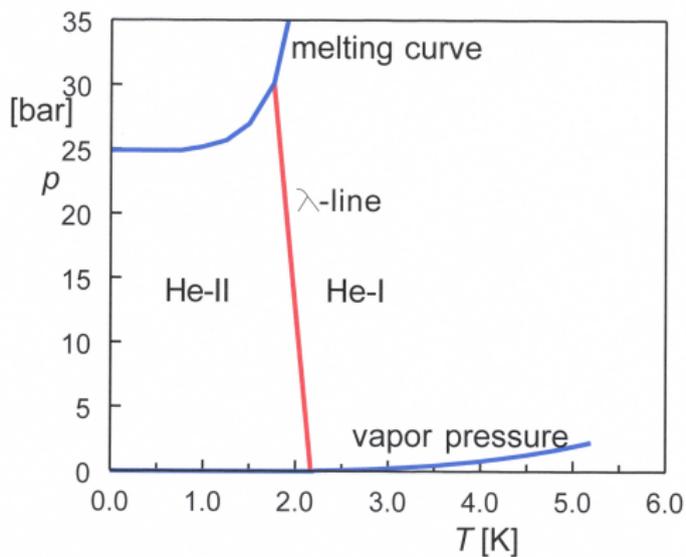
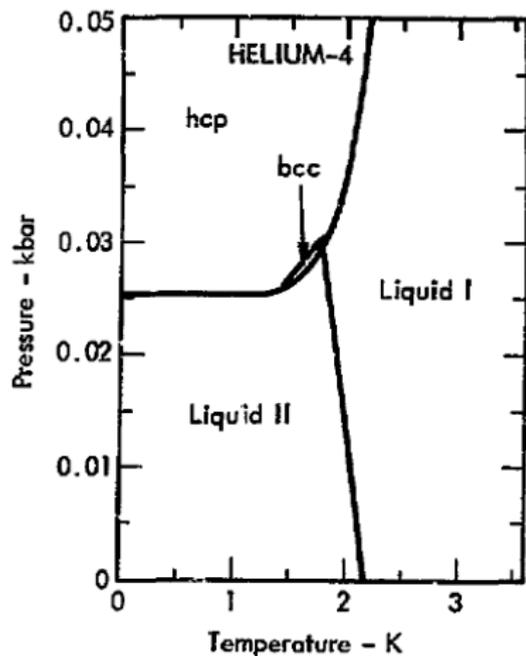
- 三相点
  - 一般情况下是一阶相变
  - 临界点  $(T_c, p_c)$  处为连续相变
  - 临界点之上气体/液体不能区分
- ☞ 超临界流体

# 水的相图



- 三相点:  $T_t = 0.01\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_t = 0.0006\text{ atm}$
- 临界点:  $T_c = 374\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_c = 218\text{ atm}$
- 冰的相图非常复杂

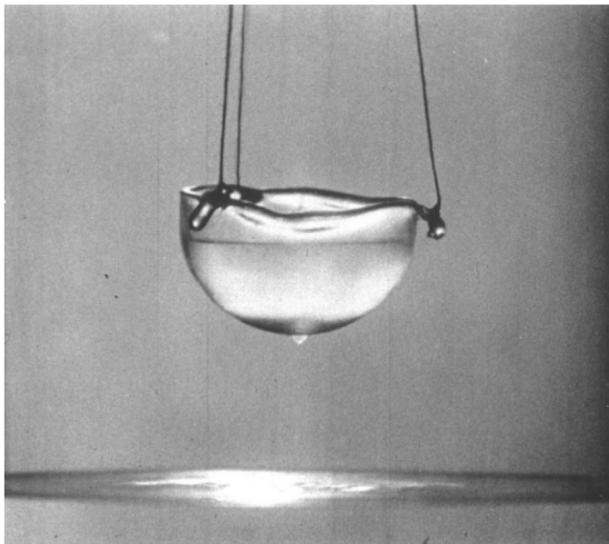
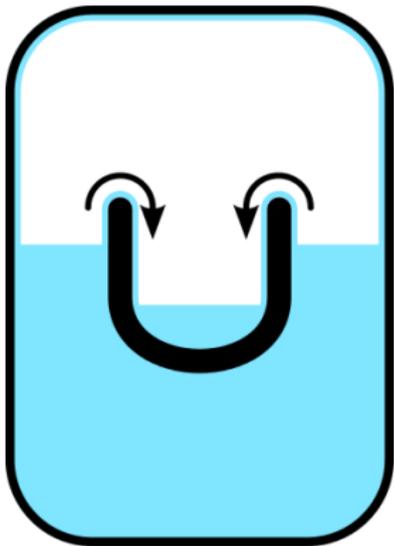
## $^4\text{He}$ 的相图



- 常压下无法变成固体 ⇨ 弱相互作用 + 强零点运动
- 临界点:  $T_c = 5.19 \text{ K}$ ,  $p_c = 2.24 \text{ atm}$
- 两种液体: LHe-I (正常液体), LHe-II (超流液体)  
 $\lambda$  相变: 连续相变;  $\lambda$ -点: 气体/LHe-I/LHe-II 三相点,  $T_\lambda = 2.17 \text{ K}$ ,  $p_\lambda = 0.05 \text{ atm}$

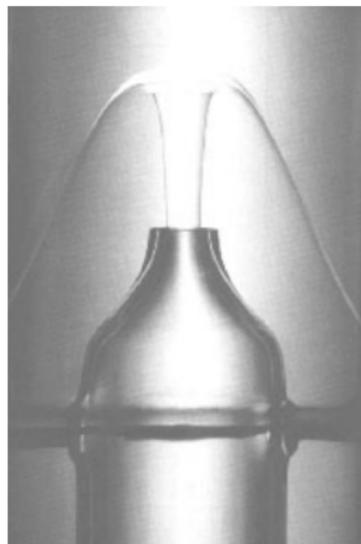
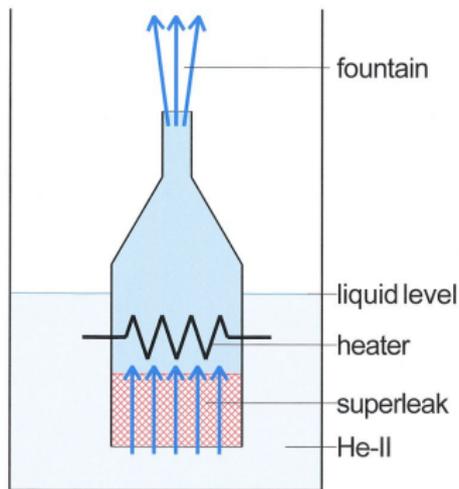
# 超流 $^4\text{He}$

- 超流：粘滯系数  $\eta = 0$
- Rollin film



# 超流 $^4\text{He}$

## ● Helium fountain



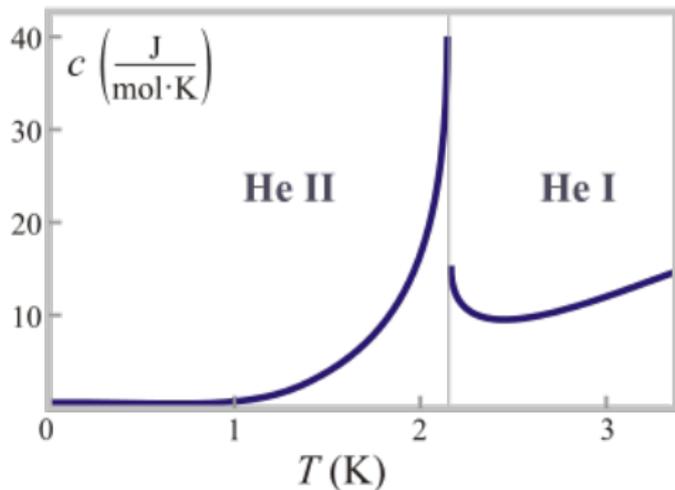
👉 温度上升，压强增加

⇒

液面升高

# 超流 $^4\text{He}$

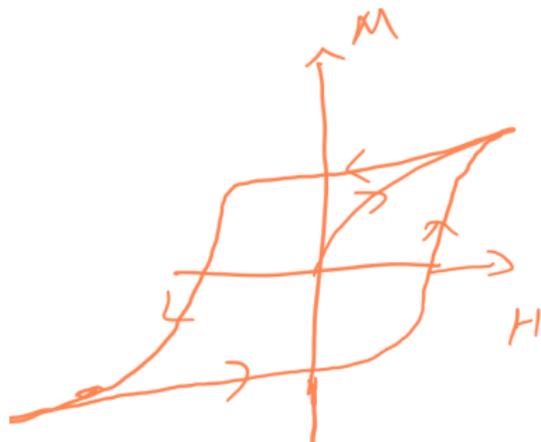
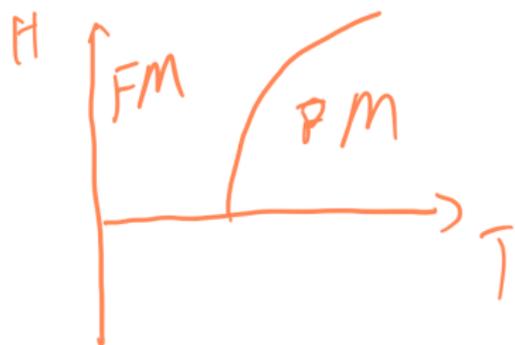
- 热导率无穷大
  - ☞ He-I 不停地沸腾；He-II 平常平静，只在表面上蒸发
- $\lambda$  相变



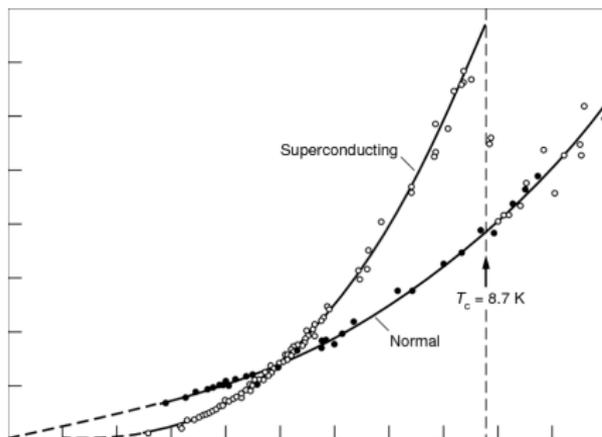
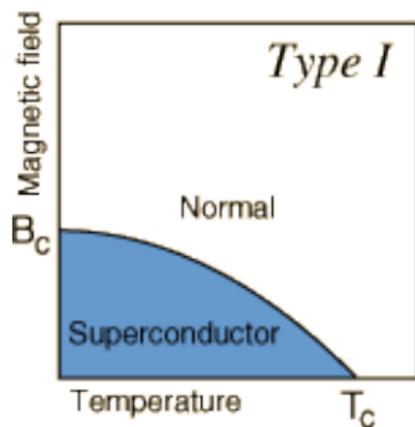
$$C \simeq B_{\pm} + A_{\pm} |1 - T/T_c|^{-\alpha}$$

$$\alpha \simeq -0.0127$$

# 铁磁顺磁相变



# 常规超导体的超导相变



- Meissner 效应：完美的抗磁体， $H < H_c(T)$   
 $G_n(T, H = 0) - G_s(T, H = 0) = \mu_0 H_c^2(T)/2$
- 左图为一般常规超导体的相图。右图为 Al 在零磁场下的超导热容以及正常相热容。
- 一般情况下的相变为一阶相变。
- $H = 0$ ， $T = T_c$  相变一般认为是二阶相变。
- 常规超导体正常 / 超导相变是唯一一个符合 Ehrenfest 定义的二阶相变。在相变点上，两种相的热容有个阶跃。

# 超导相变

单位体积非磁性金属

$$dG = -SdT - \mu_0 M dH$$

$$M = \begin{cases} 0 & \text{正常态} \\ -H & \text{超导态} \end{cases}$$

Meissner 效应:  $B = \mu_0(H + M) = 0$

$$G(T, H) = \begin{cases} = G_N(T, H) = G_N(T, 0) & \text{正常态} \\ = G_S(T, H) = G_S(T, 0) + \frac{1}{2}\mu_0 H^2 & \text{超导态} \end{cases}$$

$$G_N(T, H_c) = G_S(T, H_c) \quad \text{两相共存条件}$$

$$G_N(T, 0) = G_S(T, 0) + \frac{1}{2}\mu_0 H_c^2(T)$$

# 超导相变

$$S_N(T=0, H) = -\left(\frac{\partial G_N}{\partial T}\right)_H = -\frac{dG_N(T, 0)}{dT} \quad \text{热力学第三定律}$$

$$= S_S(T=0, H) = -\left(\frac{\partial G_S}{\partial T}\right)_H = -\frac{dG_N}{dT} + \mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT}$$

$$\Rightarrow \frac{dH_c(0)}{dT} = 0 \quad \Rightarrow H_c(T) = a + bT^2 + \dots$$

$$\Rightarrow H_c(T_c) = 0$$

$$\Rightarrow H_c(T) = H_c(0)[1 - (T/T_c)^2]$$

$$C_S = T \frac{\partial S_S}{\partial T} = -T \frac{d^2 G_N}{dT^2} + T \mu_0 H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + T \mu_0 \left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2$$

$$\Delta C(T_c) = 4T_c \mu_0 H_c(0)^2$$

$$\Rightarrow S_N(T_c, H_c = 0) = S_S(T_c, H_c = 0)$$

无潜热但是热容不连续  $\Rightarrow$  二阶相变

## 4.6 一阶相变

### Clayperon 方程

$$\mu_I(T, p) = \mu_{II}(T, p)$$

$$d\mu_I = -s_I dT + v_I dp \qquad d\mu_{II} = -s_{II} dT + v_{II} dp$$

$$\begin{aligned} \mu_I(T + \Delta T, p + \Delta p) &= \mu_I(T, p) - s_I \Delta T + v_I \Delta p \\ &= \mu_{II}(T + \Delta T, p + \Delta p) = \mu_{II}(T, p) - s_{II} \Delta T + v_{II} \Delta p \end{aligned}$$

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{相变}} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{s_{II} - s_I}{v_{II} - v_I} = \frac{T(s_{II} - s_I)}{T(v_{II} - v_I)} = \frac{L}{T(v_{II} - v_I)}$$

$$L = T(s_{II} - s_I)$$

潜热

☞ Clayperon 通过构造两相共存体系的微 Carnot 过程得到这个结果；Clausius 后来用热力学第二定律得到相同的结果 ☞ 又称 Clayperon-Clausius 方程

☞ Regnault 从实验上精确测量了水的沸点和饱和蒸气压之间的关系，验证了 Clayperon 方程的正确性。该结果是 Carnot 定理成立的重要依据。

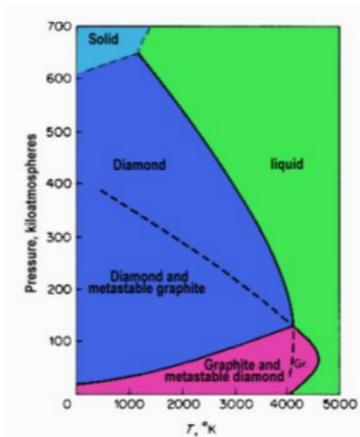
## Clayperon 方程和热力学第三定律

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{相变}} = \frac{s_{II} - s_I}{v_{II} - v_I} = \frac{T(s_{II} - s_I)}{T(v_{II} - v_I)} = \frac{L}{T(v_{II} - v_I)}$$

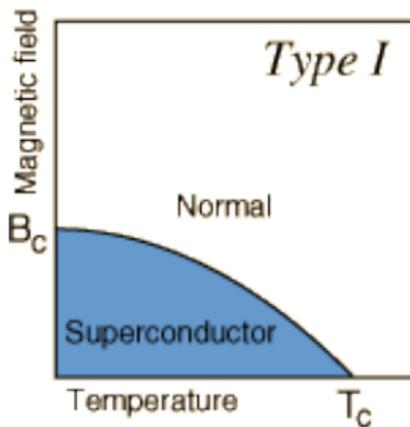
$T \rightarrow 0$  时, 从热力学第三定律,  $\Delta s = s_{II} - s_I \rightarrow 0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{相变}} \rightarrow 0$$

$$\text{超导: } \lim_{T \rightarrow 0} \left. \frac{dH_c}{dT} \right|_{\text{相变}} \rightarrow 0$$



碳的相图



典型超导相图

## 4.7 亚稳平衡：过冷和过热现象

- 一阶相变点两侧，两相都可以稳定存在其中一相为稳定相，另外一相为亚稳定
- 过冷、过热现象  
系统不处在稳定相，而保持在亚稳相
- 两相之间的界面对过冷过热现象  
有很重要的影响

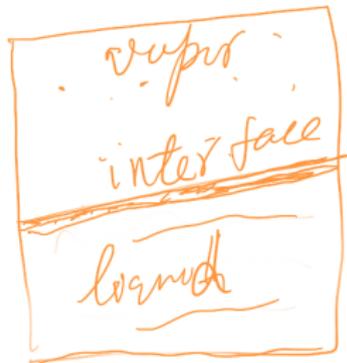
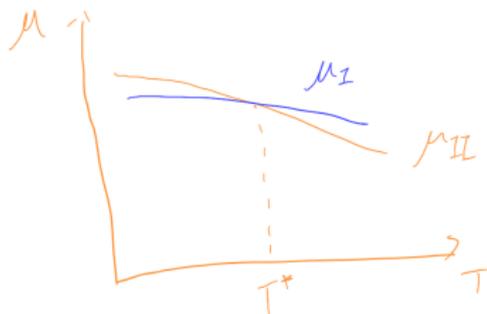
$$G = G_I + G_{II} + G_A = V_I g_I + V_{II} g_{II} + A g_A$$

保持  $V_I, V_{II}$  不变时， $G$  极小  $\Rightarrow A$  极小  
 $\Rightarrow$  界面为球面  $\Rightarrow$  内外的压强不同

简化：考虑体积变化很小的固体/液体相变

$$v_I \approx v_{II}, p_I \approx p_{II}.$$

- 相变：等温、等压、等容过程
- Gibbs 自由能极小  $\Leftrightarrow$  自由能极小



# 过冷和过热现象

表面

$$U(T, A) = u(T)A \quad F(T, A) = f(T)A$$

$$dU = dQ - dW = TdS + \sigma(T)dA$$

$$f = \frac{F}{A} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_T = \sigma(T)$$

$$F = \sigma(T)A$$

$$u = \frac{U}{A} = \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_T = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_T + T \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_T = \sigma + T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}$$

总自由能

$$F = F_I + F_{II} + Af_A = V_I f_I + V_{II} f_{II} + A\sigma$$

原来是  $V_{II} = 0$ ，假设产生  $\Delta V_{II}$  的 II 相。为了使得整个系统自由能极小，表面  $A$  需要尽可能小  $\Rightarrow$  球形，半径为  $r$ ， $\Delta V_{II} = 4\pi r^3/3$ ， $\Delta V_I = -\Delta V_{II} = -4\pi r^3/3$ ， $\Delta A = 4\pi r^2$ ，

$$\Delta F = f_I \Delta V_I + f_{II} \Delta V_{II} + \sigma \Delta A = (f_{II} - f_I)4\pi r^3/3 + 4\pi r^2 \sigma$$



## 过冷和过热现象

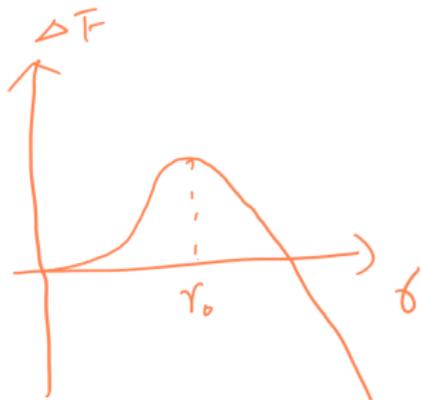
产生一个半径为  $r$  的球形 II 相后自由能为  $F(T, V, r) = F_I(T, V) + \Delta F(T, V, r)$ , 平衡时  $F$  极小, 也就是  $\Delta F(T, V, r)$  极小

$$\Delta F = f_{II}\Delta V_{II} + f_I\Delta V_I + \sigma\Delta A = (f_{II} - f_I)4\pi r^3/3 + 4\pi r^2\sigma$$

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial r} = 4\pi(f_{II} - f_I)r^2 + 8\pi r\sigma$$

$$r_0 = \frac{2\sigma}{f_I - f_{II}}$$

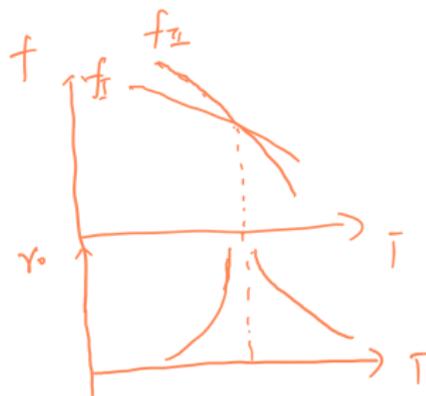
- $r > r_0$ ,  $\Delta F < 0$ ,  $r = \infty$  稳定  
系统完全处于 II 相, 自由能最小
- $r < r_0$ ,  $\Delta F > 0$ ,  $r = 0$  亚稳定  
系统完全处于 I 相, 自由能极小
- $r = r_0$ , 极大值, 不稳定



## 过冷和过热现象

$$r_0 = \frac{2\sigma}{f_I - f_{II}}$$

- 在相变点附近很容易出现亚稳相
- 温度偏离相变点后，系统自发涨落可以破坏亚稳相
- 杂质/缺陷可以破坏亚稳相
- 晶体的生长：种子



# 过冷和过热现象

- 过热过热现象在固体中非常常见。固体界面能可很高  
例如碳：室温下稳定相是石墨，但是亚稳相钻石非常稳定  
Diamonds are forever  
⇒ Diamonds are not forever, graphite is more stable.
- 19 实际末曾经有过研究热潮，提高水的过热但不转变的温度  
Superheating ⇒ Superconducting
- 磁学系统中的亚稳相：磁滞回线
- 过热过热现象的应用  
Wilson cloud chamber（云室）和 Glaser bubble chamber（气泡室）曾在粒子物理研究中起到非常重要的作用，都获得过 Nobel 奖。

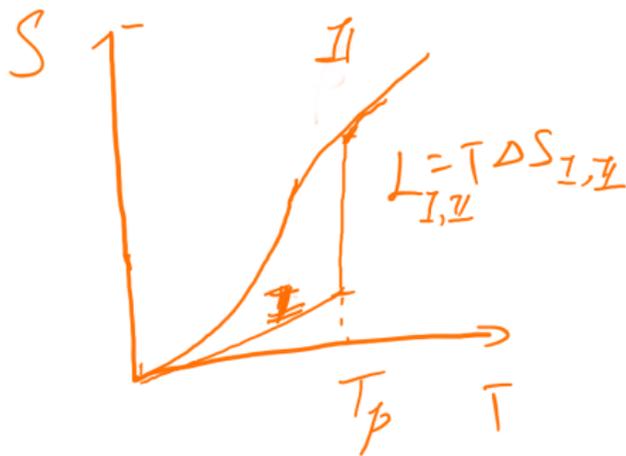
## 亚稳相和热力学第三定律的实验验证

$$S^{II}(T) - S^I(T_0) = \int_{T_0}^{T_I} \frac{C_p^I(\tau, p)}{\tau} d\tau + \frac{L_{I,II}}{T_I} + \int_{T_I}^T \frac{C_p^{II}}{\tau} d\tau$$

$$S^{II}(T) - S^{II}(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_p^{II}}{\tau} d\tau$$

Sn 在  $p = 1\text{atm}$ ,  $T_I = 13.2^\circ\text{C}$  下  
从白锡 ( $\beta$  相, 长方结构) 变为  
灰锡 ( $\alpha$  相, 金刚石结构),

$$\begin{aligned} \frac{L_{w,g}}{T_I} &= 7.82\text{J}/(\text{mole} \cdot \text{K}) \\ &= \int_0^{T_I} \frac{c_p^w - c_p^g}{\tau} d\tau \end{aligned}$$



## 4.8 van der Waals 流体的相变

☞ van der Waals 流体是最简单的存在相变的系统

van der Waals 流体中存在一个特殊状态  $(T_c, p_c, v_c)$ :

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

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

$$0 = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2RT}{(v - b)^3} - \frac{6a}{v^4}$$

$$v - b = \frac{2}{3}v \Rightarrow v_c = 3b$$

$$RT_c = \frac{2a(v_c - b)^2}{v_c^3} = \frac{8a}{9v_c}$$

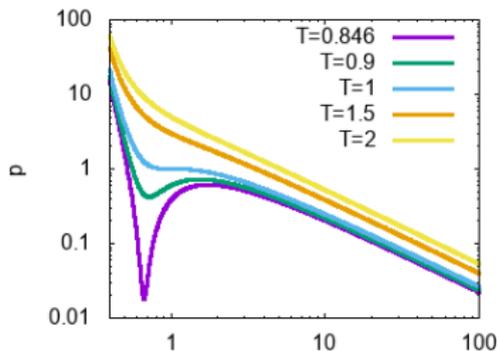
$$\begin{aligned} p_c &= \frac{RT_c}{v_c - v_c/3} - \frac{a}{v_c^2} \\ &= \frac{4a}{3v_c^2} - \frac{a}{v_c^2} = \frac{a}{3v_c^2} \end{aligned}$$

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

$$\Rightarrow \frac{RT}{(v - b)^2} = \frac{2a}{v^3}$$

$$\Rightarrow \frac{RT}{(v - b)^3} = \frac{3a}{v^4}$$

$$b = v_c/3$$



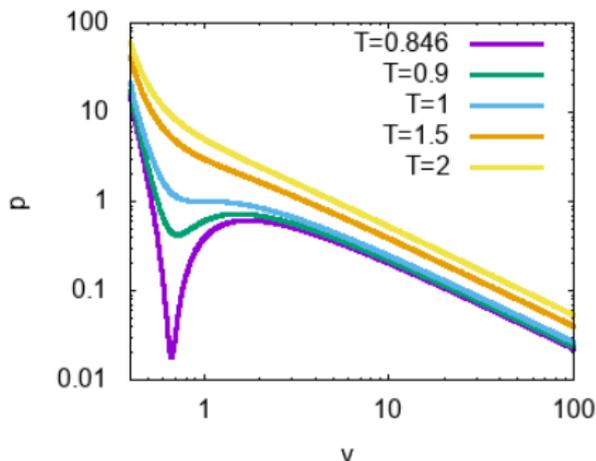
## Law of corresponding states

以  $p_c, v_c$  和  $T_c$  为单位, 把方程无量纲化,  $p \rightarrow p/p_c, v \rightarrow v/v_c, T \rightarrow T/T_c$ , van der Waals 方程可以表示为统一的形式

☞ Law of corresponding states

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

☞ 以  $T_c, v_c, p_c$  为单位, 所有 van der Waals 流体具有相同的状态方程。



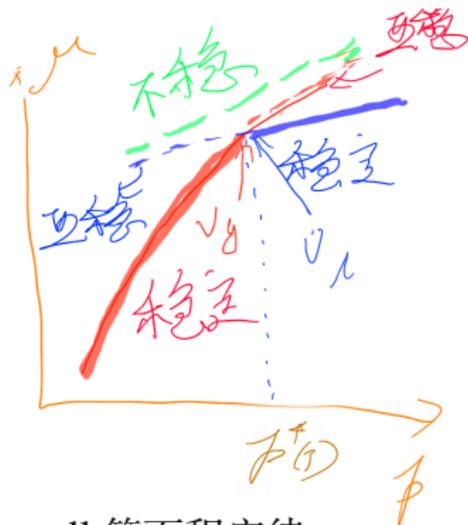
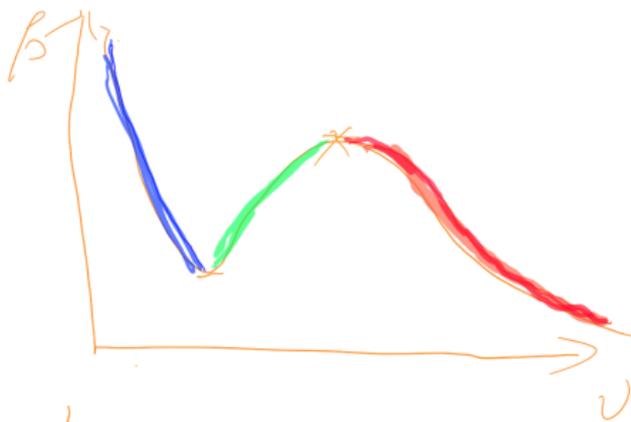
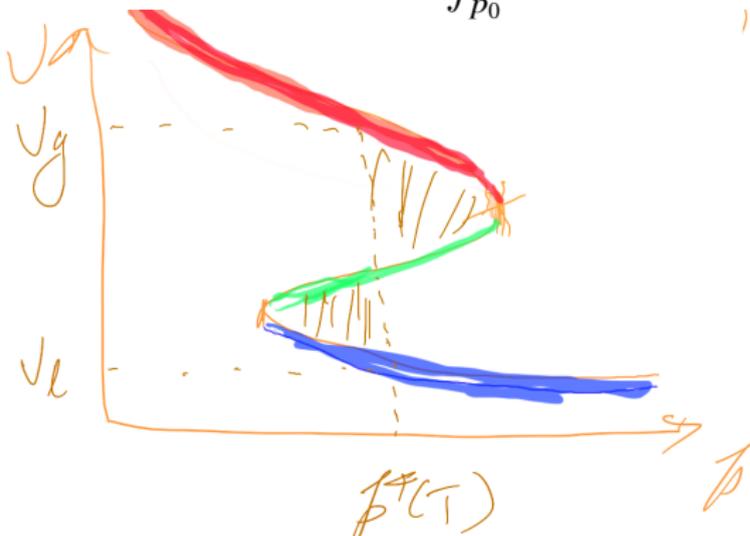
- $T > T_c$  时,  $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T > 0$ , 符合均匀体系的热力学稳定判据, 任意  $p, V$  下单相 (即均匀的系统) 可以稳定存在
- $T < T_c$ , 有一段区间  $\kappa_T < 0$ , 不符合均匀体系的稳定判据, 说明均匀的系统在这一区间不能稳定存在  $\Rightarrow$  两相共存
- ☞  $T < T_c$  等温过程有相变发生,  $T > T_c$  等温过程无相变发生

# $T < T_c$ 时 vdW 流体的相变

假设体系处于均匀的单相，  
等温改变体积

$$d\mu = -s dT + v dp$$

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



两相共存时，阴影部分面积相等：Maxwell 等面积定律

## 等温相变过程：单相 vs 两相共存

保持  $T < T_c$  不变，连续改变体积，  
假设系统始终为均匀的

$$df = -sdT - pdv$$

$$f(T, v) = f(T, v_0) - \int_{v_0}^v p dv$$

$$= f_0(T) - \frac{8T}{3} \ln(v - 1/3) - \frac{3}{v}$$

对某个体积，稳定时自由能极小。

$v < v_l$ : 均匀的液相

$v > v_g$ : 均匀气相

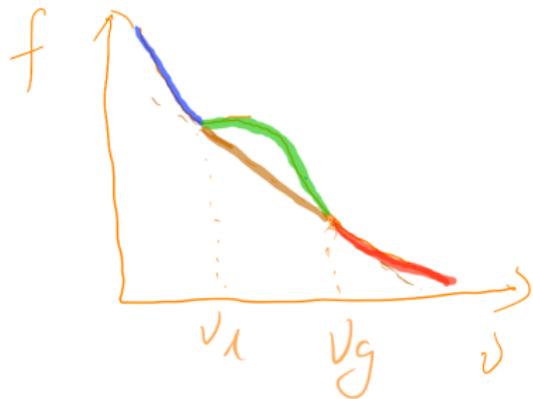
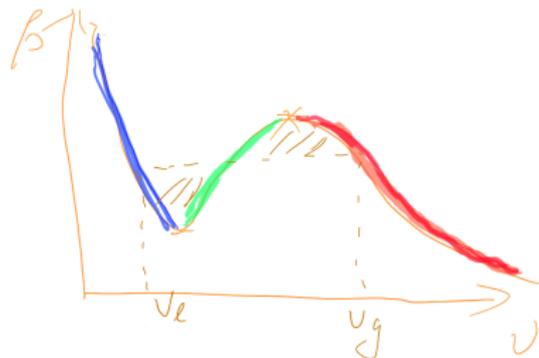
$v_l < v < v_g$ : 不均匀，两相共存

$$n_l v_l + n_g v_g = v \quad \& \quad n_l + n_g = 1$$

$$\Rightarrow n_l = \frac{v_g - v}{v_g - v_l}$$

$$\Rightarrow n_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l}$$

如果要求系统始终是均匀的，在  $v_l < v < v_g$  之间，自由能和体积之间的关系为绿线，向上凸起。但如果允许自发的空间不均匀，即两相共存，则  $f - v$  曲线为橙线，低于均匀系统。



## 临界点

境界点附近发生的液体相和气体相很接近，相变有一些特殊

$$\begin{aligned}T &= 1 + \tau & p &= 1 + \pi & v &= 1 + \omega \\p &= \frac{8T}{3} \frac{1}{v - 1/3} - \frac{3}{v^2} \\1 + \pi &= \frac{8}{3} \frac{1 + \tau}{2/3 + \omega} - \frac{3}{(1 + \omega)^2} = 4 \frac{1 + \tau}{1 + 3\omega/2} - \frac{3}{(1 + \omega)^2} \\ \pi &= 4(1 + \tau) \left[ 1 - \frac{3\omega}{2} + \frac{9\omega^2}{4} - \frac{27\omega^3}{8} + \dots \right] \\ &\quad - 3[1 - 2\omega + 3\omega^2 - 4\omega^3 + \dots] - 1 \\ \pi &= 4\tau - 6\tau\omega + 9\tau\omega^2 - \frac{3\omega^3}{2} + \dots\end{aligned}$$

$\kappa_T$ 

$$T > T_c \Rightarrow \tau > 0,$$

$$\pi = 4\tau - 6\tau\omega + 9\tau\omega^2 - \frac{3\omega^3}{2} + \dots$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

$$\frac{1}{\kappa_T} = -(1 + \omega) \left( \frac{\partial \pi}{\partial \omega} \right)_\tau = 6\tau + O(\omega)$$

$$\kappa_T = \frac{1}{6\tau} = \frac{1}{6} \frac{1}{1 - T/T_c} \propto |1 - T/T_c|^{-1}$$

$$T = T_c \Rightarrow \tau = 0,$$

$$\pi = -3\omega^3/2 \Rightarrow |p - p_c| \propto |v - v_c|^3$$

# 临界点

$$\begin{aligned}\mu &= f(T, v) + pv = f_0(T) - \frac{8T}{3} \ln(v - 1/3) - \frac{3}{v} + \frac{8T}{3} \frac{v}{v - 1/3} - \frac{3}{v} \\ &= f_0(T) - \frac{8T}{3} \ln(2/3 + \omega) + \frac{8T}{3} \frac{1 + \omega}{2/3 + \omega} - \frac{6}{1 + \omega} \\ &= f_0(T) - \frac{8T}{3} \ln \frac{2}{3} + 4T - 6 - \frac{8T}{3} \ln\left(1 + \frac{3\omega}{2}\right) + 4T \left[ \frac{1 + \omega}{1 + 3\omega/2} - 1 \right] + \frac{6\omega}{1 + \omega} \\ &= \mu_0(T) - \frac{8T}{3} \ln\left(1 + \frac{3\omega}{2}\right) - \frac{2T\omega}{1 + 3\omega/2} + \frac{6\omega}{1 + \omega} \\ &= \mu_0(\tau) - \frac{8(1 + \tau)}{3} \left[ \frac{3\omega}{2} - \frac{1}{2} \frac{9\omega^2}{4} + \frac{1}{3} \frac{27\omega^3}{8} \right] \\ &\quad - 2(1 + \tau)\omega \left[ 1 - \frac{3\omega}{2} + \frac{9\omega^2}{4} + \dots \right] + 6\omega(1 - \omega + \omega^2 + \dots) \\ &= \mu_0(\tau) - 6\tau\omega + 6\tau\omega^2 - \frac{3\omega^3}{2}\end{aligned}$$

## 临界点

$T < 1$  ( $\tau < 0$ ) 时, 有两相。相平衡时, 液相和气相的摩尔体积分别为  $v_l = 1 + \omega_l$  和  $v_g = 1 + \omega_g$ 。要求压强和化学势相等

$$\begin{aligned}\pi_l &= 4\tau - 6\tau\omega_l + 9\tau\omega_l^2 - \frac{3\omega_l^3}{2} + \dots \\ &= \pi_g = 4\tau - 6\tau\omega_g + 9\tau\omega_g^2 - \frac{3\omega_g^3}{2} + \dots \\ \mu_l &= \mu_0 - 6\tau\omega_l + 6\tau\omega_l^2 - \frac{3\omega_l^3}{2} + \dots \\ &= \mu_g = \mu_0 - 6\tau\omega_g + 6\tau\omega_g^2 - \frac{3\omega_g^3}{2} + \dots\end{aligned}$$

两组方程同时成立则要求  $\omega_l^2 = \omega_g^2 \Rightarrow -\omega_l = \omega_g = \omega$ , 以及

$$0 = 6\tau\omega + 3\omega^3/2 \Rightarrow \omega = 2\sqrt{-\tau}$$

即:  $-\omega_l = \omega_g = 2\sqrt{-\tau}$

## 4.9 连续相变和临界现象

### 临界现象

1860 左右，为了研究如何液化“永久气体”，Thomas Andrews 在系统地研究  $\text{CO}_2$  的液化行为，发现

- $T < 31^\circ\text{C}$  时，可以通过简单地加压 ( $p \sim 70\text{atm}$ ) 把  $\text{CO}_2$  液化
  - ☞ 在相变点两相共存，气体和液体都是均匀透明的；两相之间有清晰的界面把液体和气体分开。
- 但是  $T > 31^\circ\text{C}$  时，无法加压液化
- 在  $T \approx 31^\circ\text{C}$  附近，两相共存时气液界面变得模糊；  
在  $T = T_c = 31^\circ$ ， $p = p_c = 73\text{atm}$  时，界面完全消失  
( $T_c, p_c$ )  $\Rightarrow$  临界点/critical point
- 在临界点处，系统变为一个气液混合体，大大小小的液滴悬浮在气体中，这些液滴对可见光波长光产生强烈的散射，系统变成乳白色
  - ☞ 临界乳光现象
  - ☞ 系统密度非常不均匀，存在巨大的涨落

# 临界乳光现象



## 临界指数

- 进一步研究发现，在临界点附近有很多物理量发散，出现非解析行为

$p = p_c$  时：

$$C_p = \begin{cases} B_+ + A_+(T - T_c)^{-\alpha} & T > T_c \\ B_- + A_-(T_c - T)^{-\alpha'} & T < T_c \end{cases} \xrightarrow{\alpha=\alpha'} C_p \propto |T - T_c|^{-\alpha}$$

$$\rho_l - \rho_v \propto |T - T_c|^\beta \quad T < T_c$$

$$\kappa_T \propto |T - T_c|^{-\gamma} \quad T > T_c$$

$$T = T_c \text{ 时: } |p - p_c| \propto |\rho_l - \rho_v|^\delta \quad p < p_c$$

☞  $\alpha-\delta \Rightarrow$  临界指数

- 不同物质的气液相变都有临界现象；它们的临界点可以非常不同，但是临界指数非常接近

$$\alpha \sim -0.1 - 0.1, \quad \beta \sim 0.33, \quad \gamma \sim 1.3, \quad \delta \sim 4 - 5$$

# 临界指数

- 不同的系统，比如铁磁/顺磁相变，也有临界现象和相应的临界指数

$$H = H_c = 0 \text{ 时: } C_H \propto |T - T_c|^{-\alpha}, M \propto |T - T_c|^\beta, \chi_T \propto |T - T_c|^{-\gamma};$$

$$T = T_c \text{ 时: } H \propto M^\delta$$

- ☞ 单轴铁磁/顺磁相变和气/液相变的临界指数相同
- ☞ 可以按照系统的对称性和维度，把系统分成不同的普适类；相同普适类的临界指数相同

- 临界指数之间的关系

- Rushbrooke 关系:  $\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$

- Griffith 关系:  $\alpha + \beta(\delta + 1) \geq 2$

- 统计物理中的其它临界指数

$$\langle \delta M(\mathbf{r}, t) \delta M(\mathbf{r}', t') \rangle \propto |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-d+2-\eta} e^{-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{\xi} - \frac{|t-t'|}{\tau}}$$

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu} \quad \tau \propto |T - T_c|^{-z}$$

- ☞ 涨落关联距离大、时间长
- ☞ 恢复平衡的时间很长  $\Rightarrow$  critical slowing down

## Rushbrooke 关系的热力学证明

以磁性系统为例

$$C_H - C_M = T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 / \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$$

$$C_M \geq 0 \quad \Rightarrow \quad C_H \geq T \chi^{-1} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2$$

$$C_H \propto |T - T_c|^{-\alpha} \quad \chi \propto |T - T_c|^{-\gamma} \quad M \propto |T - T_c|^\beta$$

$$\Rightarrow C_1 |T - T_c|^{-\alpha} \geq C_2 |T - T_c|^\gamma [|T - T_c|^{\beta-1}]^2$$

$$\Rightarrow -\alpha \leq \gamma + 2\beta - 2$$

$$\Rightarrow \alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$$

实验发现等式成立： $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$

## 4.10 Landau 二阶相变理论

### 序参量

- 相变涉及有序度的改变

低温有序  $\Rightarrow$  高温无序

水：冰（固体） $\Rightarrow$  水（液体） $\Rightarrow$  蒸汽（气体）

长程序  $\Rightarrow$  短程序  $\Rightarrow$  无序

- 可以用一个/组参量来描述有序程度

例：用密度来描述液体  $\Rightarrow$  气体相变过有序度变化

水：冰（固体） $\Rightarrow$  水（液体） $\Rightarrow$  蒸汽（气体）

长程序  $\Rightarrow$  短程序  $\Rightarrow$  无序

高密度  $\Rightarrow$  低密度

序参量大  $\Rightarrow$  序参量小

# 序参量

- 不同系统序参量不同
  - 液体  $\Leftrightarrow$  气体相变：密度
  - 铁磁  $\Leftrightarrow$  顺磁相变：磁矩（可以是标量  $M$ ，也可以是矢量  $\mathbf{M}$ ）
  - 合金有序  $\Leftrightarrow$  无序：
  - 超导  $\Leftrightarrow$  正常导体：  
宏观超导电子波函数  $\psi = \sqrt{\rho}e^{i\theta}$ ；  
超导电子密度  $\rho = |\psi|^2$
  - 超流  $^4\text{He}$   $\Leftrightarrow$  正常  $^4\text{He}$ ：  
宏观波函数/超流密度
  - 超流  $^3\text{He}$   $\Leftrightarrow$  正常  $^3\text{He}$ ：  
多分量宏观波函数/超流密度
- 一般情况：低温序参量大，高温序参量小（或者为零）

## Landau 假设

- 高温相和低温相的 Gibbs 自由能不同,  
 $G_I(T, p, \mathbf{H}, \dots) \neq G_{II}(T, p, \mathbf{H}, \dots)$
- 低温相序参量非零  $\xi = \xi_I \neq 0$ ,  
高温相的序参量为零  $\xi = \xi_{II} = 0$ 。
- 引入一个统一的 Gibbs 函数  $G = G(T, p, \mathbf{H}, \dots, \xi)$ 。
  - 这里  $\xi$  是人为引入的辅助参量, 并非独立的热力学参量  
需要从热力学平衡稳定判据决定
  - 低温下  $\xi = \xi_I \neq 0$ ,  $G(T, p, \mathbf{H}, \dots, \xi_I) = G_I(T, p, \mathbf{H}, \dots)$
  - 高温下  $\xi = \xi_{II} = 0$ ,  $G(T, p, \mathbf{H}, \dots, \xi_{II}) = G_{II}(T, p, \mathbf{H}, \dots)$
- $G(T, p, \mathbf{H}, \dots, \xi)$  反映系统的对称性  
 $\hat{O}$  是系统的一个对称操作  
 $G(T, p, \mathbf{H}, \dots, \xi) = \hat{O}G(T, p, \mathbf{H}, \dots, \xi) = G(T, \hat{O}p, \hat{O}\mathbf{H}, \dots, \hat{O}\xi)$
- $G(T, p, \mathbf{H}, \dots, \xi)$  是  $\xi$  的解析函数  
☞ 连续相变点附近 ( $T \simeq T_c, p \simeq p_c, \mathbf{H} \simeq \mathbf{H}_c$ ),  $\xi \sim 0$ ,  
 $G(T, p, \mathbf{H}, \dots, \xi)$  可以按照  $\xi$  Taylor 展开

# 单轴铁磁系统的 Landau 理论

- 磁矩只能沿着某个晶轴方向（假设为  $z$  轴）  
 $\Rightarrow$  只有  $z$  轴方向的磁场才起作用： $\mathbf{H} \Rightarrow H\hat{z}$ ,  $\mathbf{M} \Rightarrow M\hat{z}$
- 对称性：晶轴对磁矩取向无偏好，沿  $z$  轴反演系统保持不变  
 $H \rightarrow -H \quad \Rightarrow \quad M \rightarrow -M$
- 临界点：保持压强等不变， $T = T_c$ ,  $H = H_c = 0$ 
  - $T > T_c$  时为顺磁性，当  $H = 0$  时无自发磁矩， $M = 0$
  - $T < T_c$  时为铁磁相，当  $H = 0$  时有自发磁矩， $M \neq 0$
- $H = 0$  时的自发磁矩  $M$  反映了磁有序， $\xi = M$
- Gibbs 函数
  - 简化：相变时，保持压强等不变，可省略

$$G(T, p, H, \dots, \xi) \Rightarrow G(T, H, M) = \begin{cases} G_I(T, H) & M \neq 0 & T < T_c \\ G_{II}(T, H) & M = 0 & T > T_c \end{cases}$$

- 对称性： $G(T, H, M) = G(T, -H, -M)$   
特殊情况  
 $H = H_c = 0 \Rightarrow G(T, 0, M) = G(T, 0, -M)$

## Gibbs 自由能

- 对称性:  $G(T, H, M) = G(T, -H, -M)$
- 解析性

$$\begin{aligned}G(T, H, M) &= G(T, H, 0) + a_1(T, H)M + a_2(T, H)M^2 \\ &\quad + a_3(T, H)M^3 + a_4(T, H)M^4 + \dots \\ &= G(T, -H, -M) = G(T, -H, 0) - a_1(T, -H)M + a_2(T, -H)M^2 \\ &\quad - a_3(T, -H)M^3 + a_4(T, -H)M^4 + \dots\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}G(T, H, 0) &= G(T, -H, 0) = G(T, 0, 0) + G^{(2)}H^2 + \dots \simeq G_0(T) \\ a_1(T, H) &= -a_1(T, -H) = a_1^{(1)}(T)H + a_1^{(3)}(T)H^3 + \dots \simeq a_1(T)H \\ a_3(T, H) &= -a_3(T, -H) = a_3^{(1)}(T)H + a_3^{(3)}(T)H^3 + \dots \simeq a_3(T)H \\ a_2(T, H) &= a_2(T, -H) = a_2^{(0)}(T) + a_2^{(2)}(T)H^2 + \dots \simeq a_2(T) \\ a_4(T, H) &= a_4(T, -H) = a_4^{(0)}(T) + a_4^{(2)}(T)H^2 + \dots \simeq a_4(T)\end{aligned}$$

# Gibbs 自由能

保留到最低的有效项

$$G(T, H, M) = G_0(T) + a_1(T)HM + a_2(T)M^2 + a_4(T)M^4 \\ + G^{(2)}H^2 + a_3(T)HM^3 + \dots \quad \text{高阶项, 暂时忽略}$$

$M$  并非自由的热力学参量, 而是人为引入的辅助参量, 需要由平衡条件决定:  
 $\Rightarrow$  保持  $T, H$  不变,  $M$  的取值使得  $G(T, H, M)$  极小

$$G(T, 0, M) = \begin{cases} G_I(T, H=0) = G_I(T) & M \neq 0 \quad T < T_c \\ G_{II}(T, H=0) = G_{II}(T) & M = 0 \quad T > T_c \end{cases}$$

## Gibbs 自由能

$$G(T, H, M) = G_0(T) + a_1(T)HM + a_2(T)M^2 + a_4(T)M^4 + \dots$$

☞ 保持  $T, H$  不变, 选取  $M$  使得  $G(T, H, M)$  极小

● 平衡条件: 极值点,  $\left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_{TH} = 0$

$$0 = a_1(T)H + 2a_2(T)M + 4a_4(T)M^3 + \dots$$

临界点  $H = H_c = 0$

$$0 = 2M[a_2(T) + 2a_4(T)M^2 + \dots]$$

$$= \begin{cases} M = 0 & T > T_c \\ M^2 = -a_2(T)/[2a_4(T)] & T < T_c \end{cases}$$

● 稳定条件: 极小点,  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_{TH} > 0$

$$0 < 2a_2(T) + 12a_4(T)M^2 = \begin{cases} 2a_2(T) & M = 0 & T > T_c \\ -4a_2(T) & M^2 = -\frac{a_2(T)}{2a_4(T)} & T < T_c \end{cases}$$

## Gibbs 自由能

$$\left. \begin{array}{l} T > T_c \quad a_2(T) > 0 \\ T < T_c \quad a_2(T) < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow a_2(T) \simeq \alpha \times (T - T_c) \quad \alpha > 0$$

$$\begin{aligned} T < T_c \Rightarrow M^2 = -\frac{a_2(T)}{2a_4(T)} > 0 &\Rightarrow a_4(T) \simeq a_4(T_c) = \beta/2 \\ &\Rightarrow M^2 = -\alpha(T - T_c)/\beta \quad \beta > 0 \end{aligned}$$

$$G = G(T, H, M) = G_0(T) + a_1(T)HM + \alpha(T - T_c)M^2 + \beta M^4/2$$

$$T > T_c$$

$$0 = \left( \frac{\partial G}{\partial M} \right)_{TH} = a_1(T)H + 2\alpha(T - T_c)M + \dots$$

$$M \simeq -\frac{a_1(T)}{2(T - T_c)}H = -\frac{a_1(T_c)}{2(T - T_c)}H = \frac{C}{T - T_c}H \quad \text{居里定律}$$

$$G = G(T, H, M) = G_0(T) - 2CHM + \alpha(T - T_c)M^2 + \beta M^4/2$$

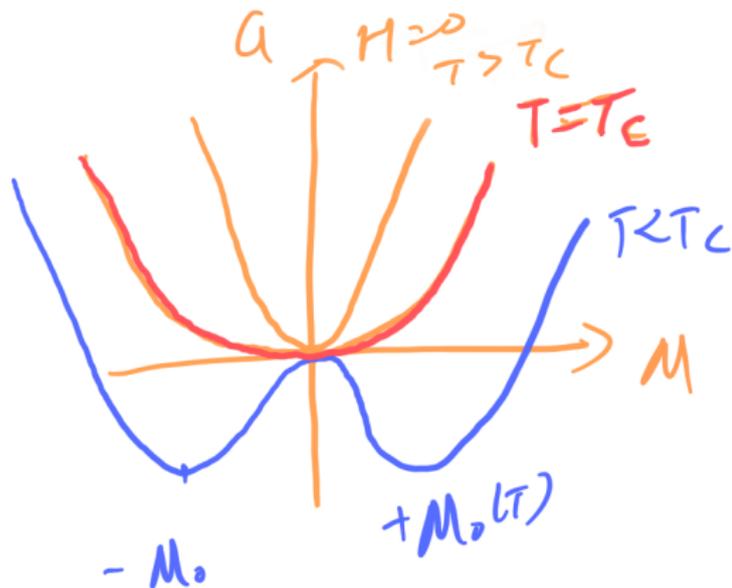
# 自发对称破缺

$$G = G(T, H, M) = G_0(T) - 2CHM + \alpha(T - T_c)M^2 + \beta M^4/2$$

$$G(T, 0, M) = G_0(T) + \alpha(T - T_c)M^2 + \beta M^4/2$$

$$= G(T, 0, -M)$$

反演对称:  $M \Rightarrow -M$ , 系统不改变



## 临界指数

$$G(T, H, M) = G_0(T) - 2CHM + \alpha(T - T_c)M^2 + \beta M^4/2, \\ H = 0, T > T_c$$

$$M_I(T, H = 0) = 0$$

$$G_I(T, H = 0) = G(T, H = 0, M = 0) = G_0(T)$$

$$S_I(T, H = 0) = -(\partial G_I / \partial T)_H = -G'_0(T)$$

$$C_H^I(T, H = 0) = T(\partial S_I / \partial T)_H = -TG''_0(T)$$

$$\Rightarrow C_H \propto |T - T_c|^{-\alpha} \Rightarrow \alpha = 0$$

## 临界指数

$$G(T, H, M) = G_0(T) - 2CHM + \alpha(T - T_c)M^2 + \beta M^4/2, \\ H = 0, T < T_c$$

$$M_{II}(T, H = 0) = \pm \sqrt{-\alpha(T - T_c)/\beta}$$

$$G_{II}(T, H = 0) = G(T, H = 0, M = M_{II}) \\ = G_0(T) - \frac{\alpha^2(T - T_c)^2}{\beta} + \frac{\alpha^2(T - T_c)^2}{2\beta} \\ = G_0(T) - \alpha^2(T - T_c)^2/(2\beta)$$

$$S_{II}(T, H = 0) = -G'_0(T) + \alpha^2(T - T_c)/\beta$$

$$C_H^{II}(T, H = 0) = -TG''_0(T) + T\alpha^2/\beta$$

$$\Rightarrow C_H \propto |T - T_c|^{-\alpha} \Rightarrow \alpha = 0$$

$$\Rightarrow M_{II} \propto \sqrt{|T - T_c|} = |T - T_c|^{1/2} \Rightarrow \beta = 1/2$$

## 临界指数

$$G(T, H, M) = G_0(T) - 2CHM + \alpha(T - T_c)M^2 + \beta M^4/2, \\ T > T_c$$

$$0 = \left( \frac{\partial G}{\partial M} \right)_{TH} = -2CH + 2\alpha(T - T_c)M$$

$$M = \frac{CH}{\alpha(T - T_c)} = \chi(T)H$$

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_c} \propto (T - T_c)^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \chi(T) \propto (T - T_c)^{-\gamma} &\Rightarrow \gamma = 1 \\ T = T_c \end{aligned}$$

$$G = G_0(T) - 2CHM + \beta M^4/2$$

$$0 = \left( \frac{\partial G}{\partial M} \right)_{TH} = -2CH + 2\beta M^3 \Rightarrow M^3 = \frac{CH}{\beta}$$

$$\Rightarrow H \propto M^\delta \quad \Rightarrow \delta = 3$$

# 临界指数

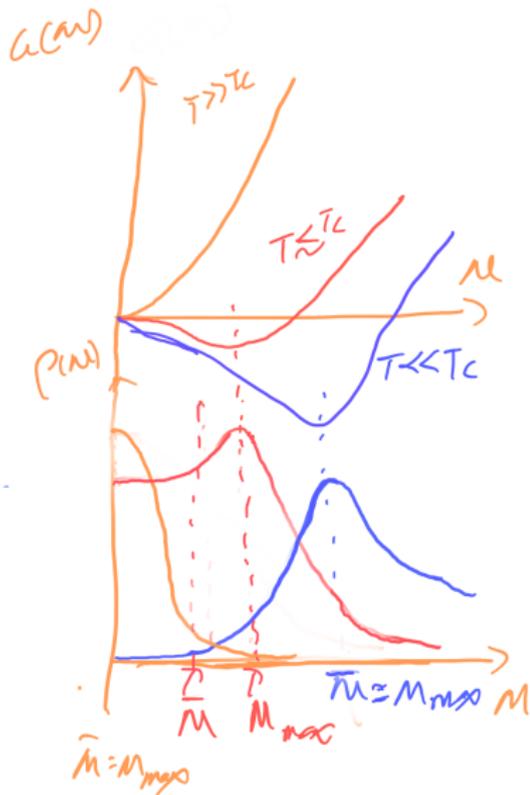
- Landau 理论：所以类型的相变  
 $\alpha = 0, \beta = 1/2, \gamma = 1, \delta = 3$   
和空间维度、序参量维度（对称性）没有任何关系  
 $\Rightarrow$  super-universality
- Landau 理论得到的临界指数和 van der Waals 流体的结果相同
- 实验结果：  
单轴磁系统、液体气体相变 universality class：  
 $\alpha \simeq 0, \beta \simeq 0.3, \gamma \simeq 1.3, \delta = 4 \sim 5$   
和空间维度、序参量维度（对称性）有关

# Why Landau theory fails?

Landau 理论假设非常合理，为何结果只是和实验上大体接近？

- Landau 理论基础：  
平衡态热力学理论
  - 涨落小
  - 热力学量 = 统计平均值 = 几率最大的值
- 临界点附近平衡热力学理论失效
  - 涨落大
  - 热力学量 = 统计平均值  $\neq$  几率最大的值

$$\rho(M) \propto \exp[-G(T, H, M)/(k_B T)]$$



## Widom's scaling hypothesis

(Gibbs) 自由能分为正常部分和奇异部分，临界现象的奇异性由奇异部分决定。(Gibbs) 自由能的奇异部分满足齐次性，

$$G_s(t, H) = \lambda^{-d} G_s(\lambda^p t, \lambda^q H)$$

其中  $d$  为空间维度， $p, q$  为常数， $t = |T - T_c|$ 。

$$\begin{aligned} G_s(t, H) &= (t^{-1/p})^{-d} G_s(1, t^{-q/p} H) = t^{d/p} \Psi(t^{-q/p} H) && \boxed{\lambda = t^{-1/p}} \\ &= (H^{-1/q})^{-d} G_s(H^{-p/q} t, 1) = H^{d/q} \Phi(H^{-p/q} t) && \boxed{\lambda = H^{-1/q}} \\ S &= S(t, H) = -\frac{\partial G_s(t, H)}{\partial t} = \lambda^{-d} \left( \frac{\partial G_s(\lambda^p t, \lambda^q H)}{\partial t} \right) \\ &= \lambda^{p-d} S(\lambda^p t, \lambda^q H) \\ C_H &= C_H(t, H) = \frac{\partial S(t, H)}{\partial t} = \lambda^{p-d} \frac{\partial S(\lambda^p t, \lambda^q H)}{\partial t} \\ &= \lambda^{2p-d} C_H(\lambda^p t, \lambda^q H) \\ &= (t^{-1/p})^{2p-d} C_H(1, t^{-q/p} H) = t^{-2+d/p} C_H(1, t^{-q/p} H) \end{aligned}$$

## Widom's scaling hypothesis

$$C_H(t, H) = t^{-2+d/p} C_H(1, t^{-q/p} H)$$

$$C_H(t, 0) = t^{-2+d/p} C_H(1, 0) \sim t^{-\alpha}$$

$$\alpha = 2 - d/p$$

$$\begin{aligned} M &= M(t, H) = \frac{\partial G_s(t, H)}{\partial H} = \lambda^{-d} \frac{\partial G_s(\lambda^p t, \lambda^q H)}{\partial H} \\ &= \lambda^{q-d} M(\lambda^p t, \lambda^q H) \end{aligned}$$

$$M(t, H) = (t^{-1/p})^{q-d} M(1, t^{-q/p} H) \quad \boxed{\lambda = t^{-1/p}}$$

$$= t^{-q/p+d/p} M(1, t^{-q/p} H)$$

$$= (H^{-1/q})^{q-d} M(H^{-p/q} t, 1) = H^{-1+d/q} M(H^{-p/q} t, 1) \quad \boxed{\lambda = H^{-1/q}}$$

$$M(t, 0) = t^{-q/p+d/p} M(1, 0) \sim t^\beta \Rightarrow \beta = d/p - q/p$$

$$M(0, H) = H^{-1+d/q} M(0, 1) \sim H^{1/\delta} \Rightarrow \frac{1}{\delta} = -1 + \frac{d}{q}$$

## 临界指数之间的关系

$$\chi(t, H) = \frac{\partial M(t, H)}{\partial H} = \lambda^{q-d} \frac{\partial M(\lambda^p t, \lambda^q H)}{\partial H} = \lambda^{2q-d} \chi(\lambda^p t, \lambda^q H)$$
$$= t^{d/p-2q/p} \chi(1, t^{-q/p} H)$$

$$\chi(t, 0) = t^{d/p-2q/p} \chi(1, 0) \sim t^{-\gamma}$$

$$\gamma = 2q/p - d/p$$

$$\alpha = 2 - d/p$$

$$\beta = d/p - q/p = (d - q)/p$$

$$\gamma = 2q/p - d/p$$

$$\delta = q/(d - q)$$

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 - d/p + 2d/p - 2q/p + 2q/p - d/p = 2 \quad \text{Rushbroke 等式}$$

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2 - d/p + q/p + d/p - q/p = 2 \quad \text{Griffith 等式}$$