

第三章 单元系的相变

§ 3.1 热动平衡判据

§ 3.2 开系的热力学方程

§ 3.3 单元系的复相平衡条件

§ 3.4 单元复相系的平衡性质

§ 3.5 临界点和气液两相的转变

§ 3.6 液滴的形成

§ 3.7 相变的分类

§ 3.8 临界现象和临界指数

§ 3.9 朗道连续相变理论

§ 3.1 热动平衡判据

1. 熵判据

孤立系 $dS \geq 0$ U, V 不变，平衡态 S 极大。

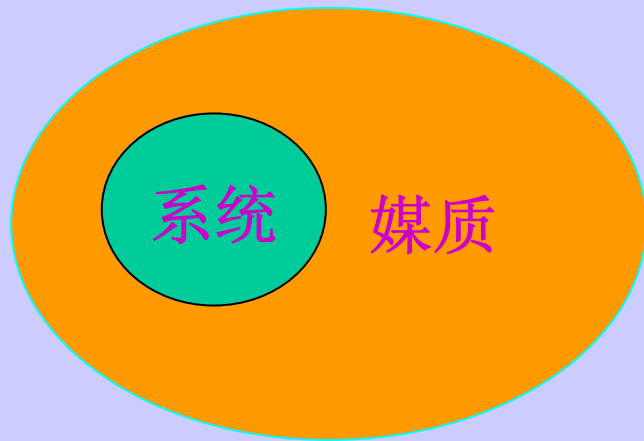
对系统的状态虚变动，熵的虚变动

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

平衡态的必要条件 $\delta S = 0$

$\delta^2 S < 0$	$\Delta S < 0$	极大值	稳定平衡
		最大极值	稳定平衡
		较小极值	亚稳平衡

$\Delta S = 0$	常数值	中性平衡
----------------	-----	------



媒质很大，有恒定的温度和压强。

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta U_0 + p_0 \Delta V_0}{T_0}$$

$$\Delta U + \Delta U_0 = 0 \quad \Delta V + \Delta V_0 = 0$$

$$\Delta \tilde{S} = \Delta S + \Delta S_0 < 0$$

孤立大系统

$$\Delta \tilde{S} = \Delta S - \frac{\Delta U + p_0 \Delta V}{T_0} < 0$$

$$\Delta(U - T_0 S + p_0 V) > 0$$

2. 内能判据

$$\Delta(U - T_0S + p_0V) > 0$$

$$\Delta V = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta U > 0$$

S, V 不变, 平衡态 U 极小。

定熵定容系发生的一切过程朝着内能减小的方向进行。

平衡态的必要条件 $\delta U = 0$

$$\delta^2 U > 0 \quad \Delta U > 0$$

极小值 稳定平衡

最小极值 稳定平衡

较大极值 亚稳平衡

$$\Delta U = 0$$

常数值 中性平衡

3. 焓判据

$$\Delta(U - T_0S + p_0V) > 0 \quad p = p_0 \quad \begin{array}{l} \Delta p = 0 \\ \Delta S = 0 \end{array} \quad \Delta H > 0$$

S, p 不变, 平衡态 H 极小。

定熵定压系发生的一切过程朝着焓减小的方向进行。

平衡态的必要条件 $\delta H = 0$

$\delta^2 H > 0$	$\Delta H > 0$	极小值	稳定平衡
		最小极值	稳定平衡
		较大极值	亚稳平衡
$\Delta H = 0$		常数值	中性平衡

4. 自由能判据

$$\Delta(U - T_0S + p_0V) > 0 \quad T = T_0 \quad \Delta T = 0 \quad \Delta F > 0$$
$$\Delta V = 0$$

T, V 不变，平衡态 F 极小。

定温定容系发生的一切过程朝着自由能减小的方向进行。

平衡态的必要条件 $\delta F = 0$

$\delta^2 F > 0$	$\Delta F > 0$	极小值	稳定平衡
		最小极值	稳定平衡
		较大极值	亚稳平衡
$\Delta F = 0$		常数值	中性平衡

5. 吉布斯函数判据

$$\Delta(U - T_0S + p_0V) > 0 \quad \begin{array}{l} T = T_0 \quad \Delta T = 0 \\ p = p_0 \quad \Delta p = 0 \end{array} \quad \Delta G > 0$$

T, p 不变，平衡态 G 极小。

定温定压系发生的一切过程朝着自由焓减小的方向进行。

平衡态的必要条件 $\delta G = 0$

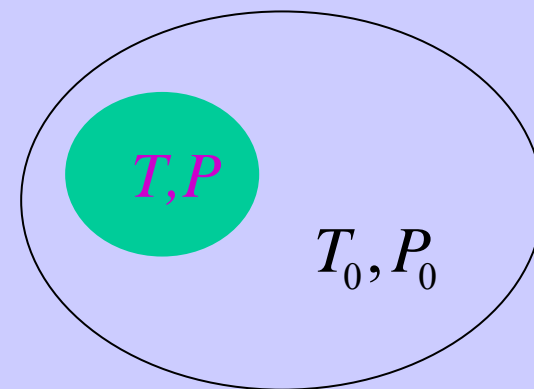
$\delta^2 G > 0$	$\Delta G > 0$	极小值	稳定平衡
		最小极值	稳定平衡
		较大极值	亚稳平衡
$\Delta G = 0$		常数值	中性平衡

6. 均匀系统的热动平衡条件和平衡稳定性条件

子系统(U, P, T)和媒质 U_0, T_0, P_0

$$\delta U + \delta U_0 = 0$$

$$\delta V + \delta V_0 = 0$$



系统熵变

$$\Delta \tilde{S} = \Delta S + \Delta S_0$$

S 和 S_0 泰勒展开到二级近似

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

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

平衡态

$$\delta \tilde{S} = \delta S + \delta S_0 = 0 \quad \delta S = \frac{\delta U + P \delta V}{T}$$

$$\delta \tilde{S} = \delta U \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \delta V \left(\frac{P}{T} - \frac{P_0}{T_0} \right) = 0$$



$$T = T_0, P = P_0$$

平衡时,子系统和媒质具有相同的温度和压强

由于媒质比子系统大的多 ($V_0 \gg V$, $C_{V_0} \gg C_V$)

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

熵的二阶增量

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

$$\delta S = \frac{1}{T} \delta U + \frac{P}{T} \delta V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) = \frac{1}{T},$$

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

$$D_1 < 0 \Rightarrow C_V > 0$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{vmatrix} = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2$$

运用雅可比行列式，参考P463)

$$= \frac{\partial \left[\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V, \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \right]}{\partial(U, V)} = \frac{\partial \left[\frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right]}{\partial(U, V)} = \frac{\partial \left[\frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right] / \partial \left(\frac{1}{T}, V \right)}{\partial(U, V) / \partial \left(\frac{1}{T}, V \right)}$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{P}{T} \right) \right)_T / \left(\frac{\partial U}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T TC_V$$

$$D_2 = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T TC_V > 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

平衡稳定条件

$$\left\{ \begin{array}{l} T = T_r, p = p_r \\ C_V > 0 \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \end{array} \right.$$

§ 3.2 开系的热力学方程

1. 开系的吉布斯函数关系

单元系是指化学纯的物质系统，因为它只含一种化学组分（一个组元）。

如果一个系统不是均匀的，但可以分为若干个均匀的部分，这系统称为复相系。

冰，水和水蒸气共存构成一个单元三相系，冰，水和水蒸气各为一个相，可以由一相转变到另一相，因此一个相的质量或摩尔数是可变的，是一个开系。

闭系:摩尔数不发生改变:

$$dG = -SdT + Vdp$$

开系，上式推广为

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

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

名为化学势，它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。

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

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

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

化学势 μ 等于摩尔吉布斯函数。这个结果适用于单元系。

2. 开系的热力学基本微分方程

$$H=U+PV$$

$$G=H-TS$$

$$dU = dH - d(PV) = dG + d(TS) - d(PV)$$

$$= -SdT + VdP + \mu dn + SdT + TdS - PdV - VdP$$

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

开系的热力学基本微分方程

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

化学势 μ 等于在 S, V 不变时，增加1摩尔物质时系统内能的改变。

3. 焓与自由能的微分关系

焓的微分关系 $H = U + pV$

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

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

自由能的微分关系

$$F = U - TS$$

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

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

4. 巨热力学势 J

巨热力学势 J 是以 T, V, μ 为独立变量的特性函数

$$J = F - \mu n$$

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

$$J(T, V, \mu)$$

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

$$J = F - G = -pV$$

§ 3.3 单元复相系平衡条件

1. 单元复相系达到平衡所要满足的条件

孤立系统

$$U^{\alpha} + U^{\beta} = \text{恒量}$$

$$V^{\alpha} + V^{\beta} = \text{恒量}$$

$$n^{\alpha} + n^{\beta} = \text{恒量}$$

虚变动下

α 相和 β 相的内能、体积和摩尔数分别发生改变，

$$\delta U^{\alpha}, \delta V^{\alpha}, \delta n^{\alpha} \text{ 和 } \delta U^{\beta}, \delta V^{\beta}, \delta n^{\beta}$$

孤立系条件

$$\delta U^{\alpha} + \delta U^{\beta} = 0 \quad \delta V^{\alpha} + \delta V^{\beta} = 0 \quad \delta n^{\alpha} + \delta n^{\beta} = 0$$

两相的熵变分别为

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

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

根据熵的广延性质，整个系统的熵变是

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

当整个系统达到平衡时，总熵有极大值，必有

$$\delta S = 0$$

$\delta U^\alpha, \delta V^\alpha, \delta n^\alpha$ 是可以独立改变的。

$$\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0$$

$$\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} = 0$$

$$\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} = 0$$

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \quad (\text{热平衡条件})$$

$$p^{\alpha} = p^{\beta} \quad (\text{力学平衡条件})$$

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \quad (\text{相变平衡条件})$$

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

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。

如果热平衡条件未能满足，有

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

$$T^{\alpha} > T^{\beta}$$

$$\delta U^{\alpha} < 0$$

即能量将从高温的相传递到低温的相去

在热平衡条件已经满足的情况下，如果力学平衡条件未能满足，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。

$$p^\alpha > p^\beta \qquad \delta V^\alpha > 0$$

即压力大的相将膨胀，压力小的将被压缩

在热平衡条件已经满足的情况下，如果相变平衡条件未能满足，变化将朝着

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

$$\mu^\alpha > \mu^\beta \qquad \delta n^\alpha < 0$$

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

(1) 相图的概念

在 $T-p$ 图中，描述复相系统平衡热力学性质的曲线称为相图。

相图一般由实验测定，它实际上是相变研究的一个基本任务之一。

有时相图也可描绘成 $p-V$ 相图，甚至 $p-V-T$ 三维相图。

§ 3.4 单元复相系的平衡性质

(2) 一般物质的 $T-p$ 相图

典型的相图示意图如图3-2所示，其中，

AC —汽化线，分开气相区和液相区；

AB —熔解线，分开液相区和固相区；

OA —升华线，分开气相区和固相区。

A 点称为三相点，系统处于该点的状态时，为气，液，固三相共存状态。

C 点称为临界点，它是汽化线的终点。

溶解线没有终点。

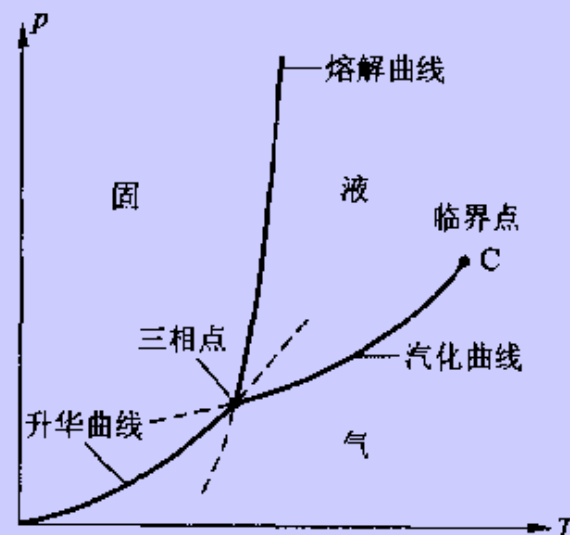


图 3.2

注意：固态具有晶体结构，它具有一定的对称性，对称性只能是“有”或“无”，不能兼而有之，因此，不可能出现固、液不分的状态。

对于液态，因没有对称性。故可能存在着气、液不分的状态。

(3) 相平衡曲线

在单元两相系中，由相平衡条件所得到的 $T-p$ 之间的关系 $p = p(T)$ ，在 $T-p$ 图上所描述的曲线称为相平衡曲线。

AC, AB, OA 线。

单元两相平衡共存时，必须满足下面三个平衡条件：

$$T_{\alpha} = T_{\beta} = T$$

$$p_{\alpha} = p_{\beta} = p$$

$$\mu_{\alpha}(T, p) = \mu_{\beta}(T, p)$$

在平衡曲线上：

- (1) 两个参量 p, T 中只有一个可独立改变；
- (2) 因为两相的化学势相等，所以两相可以以任意比例共存；
- (3) 整个系统的吉布斯函数保持不变，系统处在中性平衡。

(4) 单相区域

因为各相的化学势是 T 和 p 确定的函数 $\mu(T, p)$ 。如果在某一温度和压强范围， α 相的 $\mu_\alpha(T, p)$ 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 的范围就是 α 相的单相区域。如相图图中的气相区，液相区等。

(5) 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：

$$\begin{cases} T_{\alpha} = T_{\beta} = T_{\gamma} = T, \\ p_{\alpha} = p_{\beta} = p_{\gamma} = p \\ \mu_{\alpha}(T, p) = \mu_{\beta}(T, p) = \mu_{\gamma}(T, p) \end{cases}$$

由上面的方程可以唯一地确定一组解 T_A 和 p_A ，它们对应于 $p - T$ 图上的一个点 A ，它就是单元系的三相平衡共存的三相点。

水的三相点为： $T_A = 273.16 \text{ K}$ ， $p_A = 610.9 \text{ Pa}$ 。

(6) 临界点

临界点 C 是 $T - p$ 相图上汽化线的终点。“临界点”的名词是Andrews于1869年首先提出来的，一直沿用至今。虽然临界点只是相图上的一个孤立的点，但在它附近发生的现象却非常丰富，统称为“临界现象”。

临界点相应的温度和压强 T_c 和 p_c ，称为临界温度和临界压强。

对于水： $T_c = 647.05 \text{ K}$ ， $p_c = 22.09 \times 10^6 \text{ Pa}$ ， $v_c = 3.28 \text{ cm}^3/\text{g}$

CO_2 ： $T_c = 304.19 \text{ K}$ ， $p_c = 73 \times 10^5 \text{ Pa}$ ， $v_c = 2.17 \text{ cm}^3/\text{g}$

2. 克拉珀龙(clapeyron)方程

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

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

两式相减，得 $\mu^{\alpha}(T + dT, p + dp) = \mu^{\beta}(T + dT, p + dp)$

化学势的全微分为 $d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta}$

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

其中 s 和 v 分别是摩尔熵和摩尔体积。得

$$-s^{\alpha} dT + v^{\alpha} dp = -s^{\beta} dT + v^{\beta} dp$$

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

相变潜热L： 1摩尔物质由 α 相转变到 β 相时吸收的热量。

因为相变时物质的温度不变，

$$L = T \left(s^{\beta} - s^{\alpha} \right)$$



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

称为克拉珀龙(clapeyron)方程

它给出两相平衡曲线的斜率

讨论:

当物质发生熔解、蒸发或升华时，混乱度增加因而熵也增加，相变潜热总是正的。由固相或液相转交到气相，体积也增加。因此汽化线和升华线的斜率

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

通常，由固相转变到液相时体积也发生膨胀，这时熔解线 $\frac{dp}{dT}$ 的斜率是正的。

但也有些物质，例如冰，在熔解时体积缩小，熔解线

$\frac{dp}{dT}$ 斜率是负的

例1:计算冰的熔点随压力的改变。在1atm下，冰的熔点为 $G=273.15\text{K}$ 。此时冰的熔解热为 $L=3.35\times 10^5\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，

冰的比体积为， $v^\alpha = 1.09070\times 10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$

水的比容为 $v^\beta = 1.00013\times 10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$

代入

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

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dp} &= -\frac{273.2\text{K} \times 0.0906 \times 10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}}{3.35 \times 10^5\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}} \\ &= -0.742 \times 10^{-7}\text{K}\cdot\text{Pa}^{-1} = -0.00752\text{K}\cdot\text{atm}^{-1}\end{aligned}$$

$$\frac{dT}{dp} = -0.0075\text{K}\cdot\text{atm}^{-1}$$

这个结果与实验观测值符合。

例2:计算水的沸点随压力的改变。在1atm下，水的沸点为373.15K。
此时水的汽化热为 $L=2.257 \times 10^6 J \cdot kg^{-1}$

水的比体积， $v^\alpha = 1.043 \times 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$

水蒸气的比体积为 $v^\beta = 1673 \times 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$

$$\frac{dT}{dp} = - \frac{2.257 \times 10^6 J \cdot kg^{-1}}{373.2K \times 1672 \times 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}}$$

$$\frac{dp}{dT} = 0.0356 atm \cdot K^{-1}$$

$$= 3.62 \times 10^3 Pa \cdot K^{-1} = 0.0357 atm \cdot K^{-1}$$

这个结果与实验观测值吻合。

例3: 设在压强 p 下，物质熔点为 T_0 ，相变潜热为 L ，固相和液相的定压热容量分别为 C_{p1} 和 C_{p2} 。求液体的绝对熵。

沿等压线积分 固相
$$S(T_0, p) = \int_0^{T_0} \frac{C_{p1}}{T} dT$$

溶解时的熵变
$$L = T_0 \Delta S(T_0, p)$$

液相
$$S(T_0, p) = \int_0^{T_0} \frac{C_p}{T} dT + \frac{L}{T_0}$$

$$S(T, p) = \int_0^{T_0} \frac{C_{p1}}{T} dT + \frac{L}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_{p2}}{T} dT$$

§ 3.5 临界点与气液两相的转变

1、气、液等温转变的实验曲线

- *AB*段表示气态被压缩的过程，气体压缩逐渐增大，达到*B*点时气体开始凝结；
- *BC*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*C*点，气体全部液化，气、液两相平衡共存。
- *CD*段表示液体被等温压缩，*C*点称为临界点。

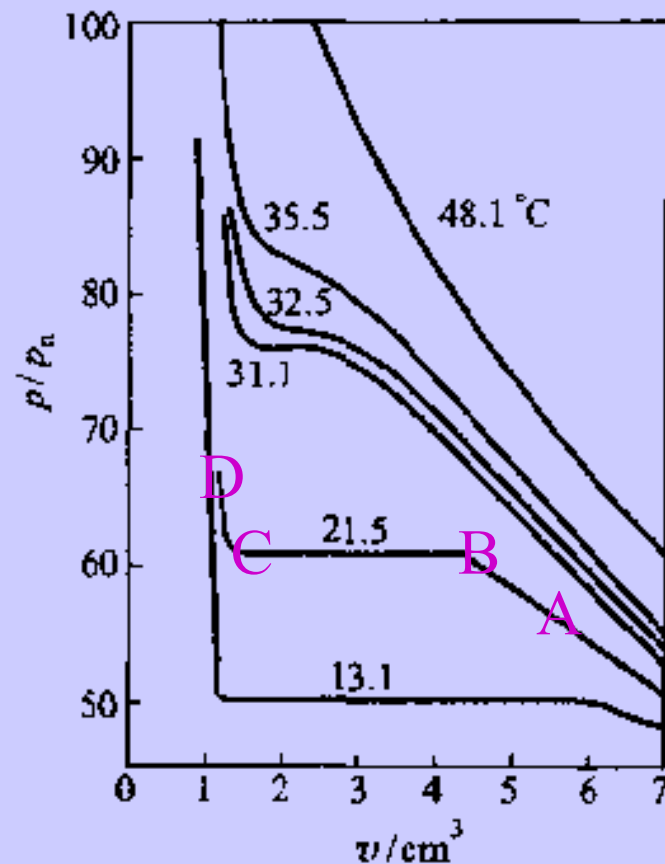


图 3.7

2. 范氏气体等温线的特点

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

与实际难测到的等温线很像。

范氏等温曲线中有一段的斜率

$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$ ，这显然是违反物质稳定条件的。

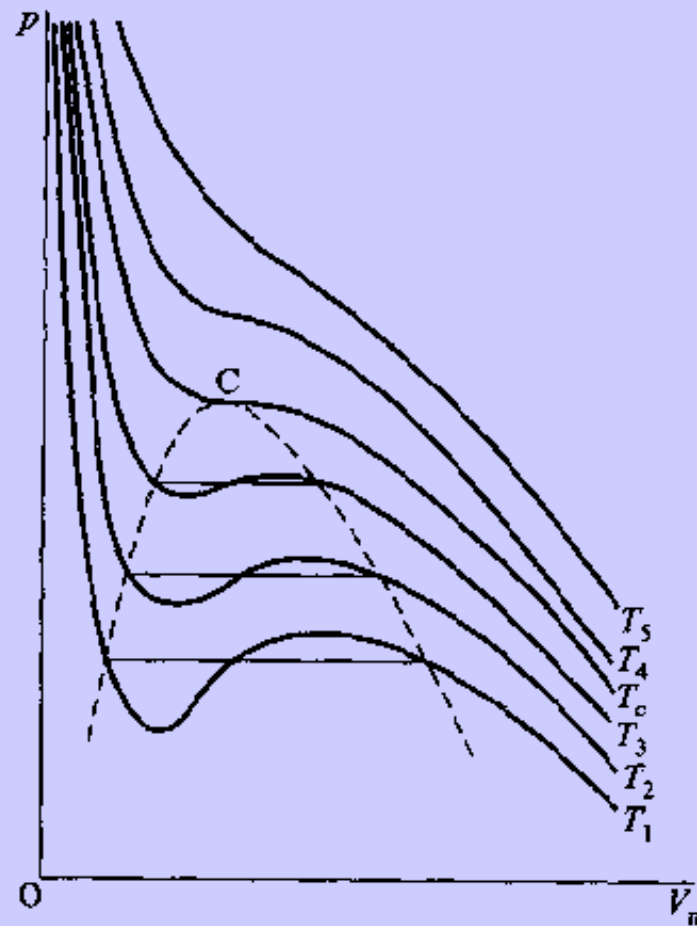


图 3.8

特点：

1. 当 $T > T_c$ 时，曲线类似于理想气体等温线(双曲线)。
2. 当 $T = T_c$ 时，曲线在C点处有一拐点。
3. 当 $T < T_c$ 时，曲线的中段有一极小值点J和一极大值点N。曲线JN的斜率 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$ ，这不符合物质稳定条件。

这暗示着：系统将出现新的物质结构，在新的结构下，物质稳定性条件得以满足。这就是相变将发生。

4. 曲线AMR段(图3-4)几乎与p轴平行，也即

$\left|\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right|$ 很小，这正是代表了液相的特点。

5. 曲线OKB段接近理想气体的等温线，而且， $\left|\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right|$ 很大，因而这段曲线代表了气相。

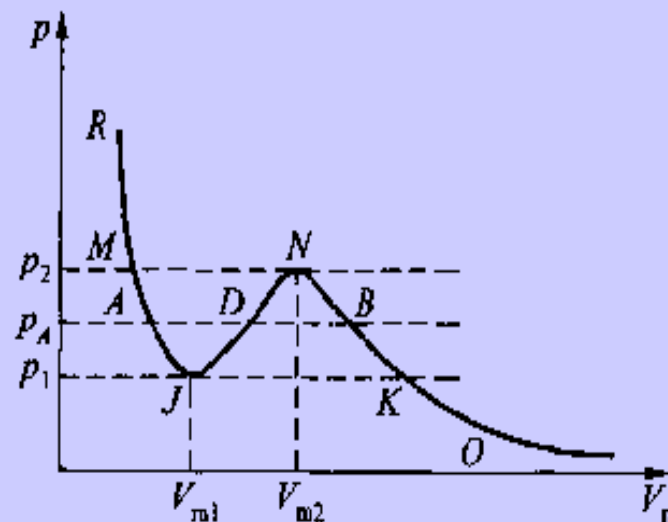


图 3.9

3. 麦克斯韦等面积法则：

为解决 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$ 的困难，麦克斯韦指出，应将曲线 $AJDNB$ 换成一条水平线

线，它的两端分别对应于液相(A)和气相(B)，在给定的温度下，水平线表示液相和气相可以共存，相应的平衡压强 p_A (即水平线的位置)，可按“等面积法则”确定，即面积(AJD) = 面积(DNB)

$$\int_{BNDJA} v dp = 0 \quad \text{或} \quad \int_{V_A}^{V_B} (p - p_A) dv = 0$$

加上上述法则后，范氏方程就可以相当好地描述气液相变了。在一定的温度下，当压强 $p > p_A$ 时，物质处于液相；当 $p = p_A$ 时，液气两相可以以任意比例共存；当 $p < p_A$ 时，物质处于气相。

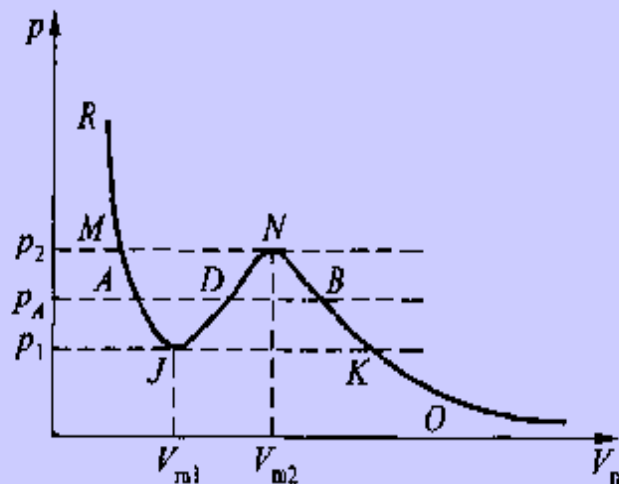


图 3.9

4. 临界点

范氏气体等温线存在着极大值和极小值

随着温度的升高，极大和极小点逐渐靠拢，

$T = T_c$ 时，两点重合，形成拐点，

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0$$

$$v_c = 3b, \quad RT_c = 8a/27b, \quad p_c = a/27b^2$$

临界系数

$$RT_c / p_c v_c = 8/3 = 2.667$$

与实验测量结果有误差，临界点附近范氏方程不太适用

§ 3.6 液滴的形成

1. 表面效应对相平衡的影响

气液平衡时，两相的压强、化学势相等，这只有在气液分界面为平面或液相的曲率半径足够大时才正确。

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。

平衡条件:

$$\left. \begin{aligned} p^\alpha &= p^\beta + 2\sigma/r \\ \mu^\alpha(T, p^\alpha) &= \mu^\beta(T, p^\beta) \end{aligned} \right\}$$

由平衡条件可见，两相平衡时，化学势仍相等，但压强不等，其差值由表面弯曲所引起，且液滴半径越小，差值越大。

平液面的蒸气压强仅决定于温度；但弯曲液面的蒸气压强不仅是温度的函数，而且还与液滴的半径有关。

2.相变条件推导

$$\left. \begin{aligned} p^\alpha &= p^\beta + 2\sigma/r \\ \mu^\alpha(T, p^\alpha) &= \mu^\beta(T, p^\beta) \end{aligned} \right\}$$

表面对相变过程的影响

设液滴为 α 相，蒸气为 β 相，表面为 γ 相。

三相的热力学基本微分方程分别为

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \mu^\alpha dn^\alpha$$

$$dU^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \mu^\beta dn^\beta$$

$$dU^\gamma = T^\gamma dS^\gamma + \sigma dA$$

在热力学理论中,我们把表面理想化为几何面。因此

$$dn^\gamma = 0$$

热平衡条件为三相的温度相等，即 $T^\alpha = T^\beta = T^\gamma$

自由能判据  力学平衡条件和相变平衡条件

T, V 不变, 系统发生一个虚变动,

三相的摩尔数、体积(面积)分别有如下的变化

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

$$\delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0$$

$$\delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0$$

在这虚变动中，三相自由能的变化为

$$\delta F^\alpha = -p^\alpha \delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha$$

$$\delta F^\beta = -p^\beta \delta V^\beta + \mu^\beta \delta n^\beta$$

$$\delta F^\gamma = \sigma \delta A$$

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。

整个系统自由能的变化是

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

如果假设液滴是球形的

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

$$\delta V^\alpha = 4\pi r^2\delta r, \delta A = 8\pi r\delta r$$

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

根据自由能判据，在温度和总体积不变的条件下，平衡态的自由能最小，必有

$$\delta F = 0$$

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

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

$$r \rightarrow \infty \quad \longrightarrow \quad p^\alpha = p^\beta$$

这就是说，当分界面为平面时，力学平衡条件是两相的压力相等。

当液面是平面时，相变平衡条件为

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

可用于确定饱和蒸气压与温度的关系。

假设在液面是曲面的情形下，气液两相平衡时蒸气的压力 p'

这时液滴的压力为 $p' + \frac{2\sigma}{r}$

相变平衡条件为 $\mu^{\alpha}\left(p' + \frac{2\sigma}{r}, T\right) = \mu^{\beta}(p', T)$

将液滴的化学势 μ^α 按压力展开，只取线性项

$$\begin{aligned}\mu^\alpha\left(p' + \frac{2\sigma}{r}, T\right) &= \mu^\alpha(p, T) + \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right) \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} \\ &= \mu^\alpha(p, T) + \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right) v^\alpha\end{aligned}$$

如果把蒸气看作理想气体, 蒸气的化学势为 (据2.4.15)

$$\mu^\beta(p, T) = RT(\varphi + \ln p)$$

φ 是温度的函数 $\Rightarrow \mu^\beta(p', T) = \mu^\beta(p, T) + RT \ln \frac{p'}{p}$

通常: $p' - p \ll \frac{2\sigma}{r}$ $\ln \frac{p'}{p} = \frac{2\sigma v^\alpha}{RT r}$

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

(液滴形成条件和半径 r 的关系： $r < \frac{2M\sigma}{\rho RT \ln(p_r/p_\infty)} \equiv r_c$ 临界半径

$r < r_c \Rightarrow \mu^\alpha > \mu^\beta \Rightarrow$ 液滴蒸发，半径减小；

$r > r_c \Rightarrow \mu^\alpha < \mu^\beta \Rightarrow$ 液滴凝结，半径增大。

讨论：

$p_r > p_\infty$ 时，须存在 $r > r_c$ 的液滴（凝结核心），才可能出现凝结现象。

液体中的气泡的研究：

$$\begin{cases} p_r = p^\beta = p^\alpha + 2\sigma/r & p_r > p^\alpha \quad \text{才能维持平衡} \\ \ln \frac{p_r}{p_\infty} = -\frac{M}{\rho RT} \frac{2\sigma}{r} & p_r < p_\infty \quad \text{才能满足相平衡条件} \end{cases}$$

液体的过热现象。

带电微粒作为凝结核，液滴容易形成。威尔逊云室中高能带电离子径迹的观察、多雷季节雨水的增多；高能物理中的泡室。

§ 3.7 相变的分类

1. 一级相变

通常在气相，液相和固相之间发生相变时，都会吸收或放出相变潜热，也会出现体积的突变。

但自然界还存在既无潜热又无体积突变的相变

例如：氦I—氦II相变、超导——正常相变、铁磁体—顺磁体的相变、合金的有序—无序相变。

1933 爱伦费斯特(Ehrenfest)

一级相变：相变时两相的化学势连续，而化学势对温度和压强的一阶偏导数存在突变。

$$s = -\frac{\partial \mu}{\partial T}, v = \frac{\partial \mu}{\partial p}$$

数学表示：

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = \mu_2 \\ v_1 \neq v_2 \\ s_1 \neq s_2 \end{array} \right.$$

$$v_1 \neq v_2$$

即

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T$$

$$s_1 \neq s_2$$

即

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p$$

表现在相变点上，两相的体积不相等，熵也不相等。

- 举例：气、液、固之间的相变、有几个固相时，固相之间的相互转变。

- 相平衡曲线的斜率：
$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha}$$

2. 二级相变

$$\left. \begin{array}{l}
 \mu_1 = \mu_2 \\
 v_1 = v_2 \\
 s_1 = s_2 \\
 c_{p_1} \neq c_{p_2} \\
 \alpha_1 \neq \alpha_2 \\
 \kappa_1 \neq \kappa_2
 \end{array} \right\} \begin{array}{l}
 \text{即} \\
 \text{即} \\
 \text{即} \\
 \text{即} \\
 \text{即}
 \end{array} \left. \begin{array}{l}
 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \\
 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \\
 \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \neq \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \\
 \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial p} \neq \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial p} \\
 \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p^2} \neq \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2}
 \end{array} \right\}$$

在相变点上两相的定压比热，定压膨胀系数和等温压缩系数均不相等。没有相变潜热和比体积的变化。