

第15次课

上次课：第二定律

第6章 相变与潜热

6.1 相与相变

6.2 气液相变

6.3 固液和固气相变

6.4 相平衡

6.5 临界现象*

6.1 相与相变

6.1.1 相与态

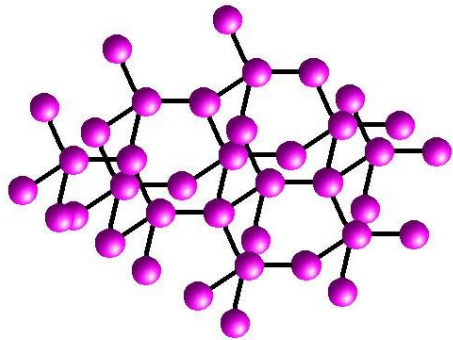
物态： 固、液、气三种聚集状态

相： 是指在没有外力作用下，物理、化学性质完全相同、成分相同的均匀物质的聚集态。

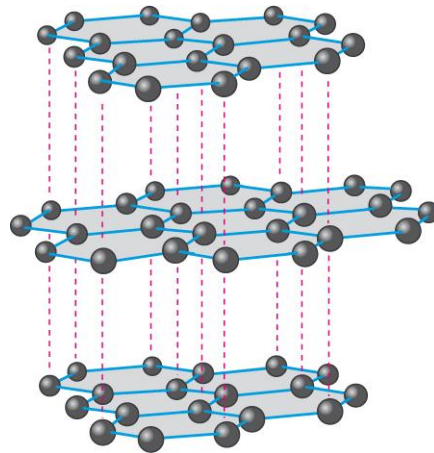
相与态的差别是：态仅考虑**表观状态**，而相要考虑物理和化学性质的均匀性，也就是考虑物质的**内部结构**。

通常的气体及纯液体都只有一个相（在低温下的液态氦有氦I及氦II两个液相。）

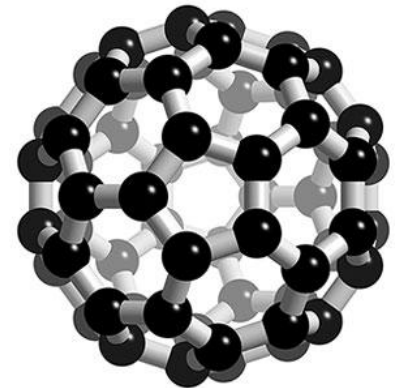
对固体说，不同的点阵结构对应于不同的物理性质，
(多相)



金刚石



石墨



C₆₀

复相：两个以上的相。

元：一种纯物质，

单元系指的是单一化学成分的物质组成的系统

相变：物质不同相之间转变

相变过程中都伴随有某些物理性质的突然变化

6. 1. 2一级相变与潜热

1. 一级相变

相变过程中如果体积发生变化，并发生热量传递的过程。这种相变叫做一级相变。

通常是由温度变化引起的，涉及到的是气、液、固三态间的转变。

相变潜热

$$l = (u_1 - u_2) + p(v_1 - v_2)$$

l 称为单位质量的相变潜热

设 h_1 、 h_2 分别表示1相和2相单位质量的焓，则

$$h_1 = u_1 + pv_1 \quad h_2 = u_2 + pv_2$$

$$l = h_2 - h_1$$

相变时体积要发生变化，并伴有相变潜热

6.1.3 二级相变*

不涉及通常的气、液、固三态间的转变，而是在经历某一温度时物质的某种性质发生转变或变化。例如，相变时体积不发生变化，也没有相变潜热，只是热容、体膨胀系数、等温压缩率这些物理量发生突变，这类相变称为二级相变

6. 1. 4相变的物理机制

相变也是物质原子和分子（或粒子、自旋等）的热运动与粒子之间的相互作用两者竞争的结果。

从微观角度看，不同的“相”对应不同的“序”。
热运动使其趋向无序，而相互作用使其趋向有序

相变时熵与体积的突变来源于相变前后物质微观结构的不同。正因为发生固—液、固—气相变时其摩尔熵与摩尔体积要发生突变，所以它们都须通过两相共存阶段来完成物质结构的改变，这就是一级相变。

更精细的相互作用就能显示出来。多种多样的相互作用就导致了形形色色的“相”和更高级的相变现象。

6.2 气液相变

物质从液态变为气态的过程称为汽化

物质由气态变为液态的过程称为凝结

6.2.1 蒸发与凝结

1. 微观图像

从微观上看，蒸发就是液体分子从液面跑出的过程。

液面外的蒸气分子的无规则热运动，有机会碰到液面，被液面俘获称为液体分子。宏观上看，也就是蒸气又凝结成液体，称为凝结。

2. 开口容器中液体蒸发

蒸发量是蒸发和凝结过程相抵消后蒸发部分

影响蒸发的因素：

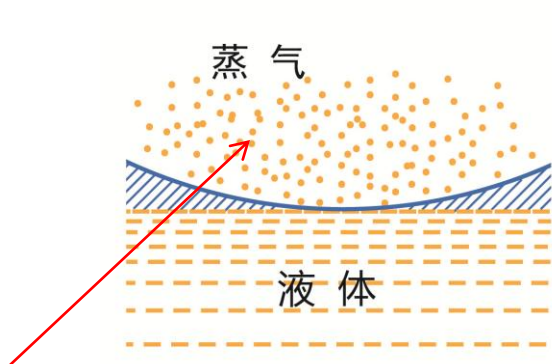
(1) 液体的表面积 (2) 温度 (3) 通风情况

3. 密闭容器中液体的饱和蒸汽压

在密闭的容器里，情况就不同了。这时随着蒸发过程的进行，容器内蒸汽的密度不断增大，返回液体的分子数也不断增多，等到单位时间内跑出液体的分子数，等于单位时间内返回液体的分子数时，汽化和凝结达到动态平衡，宏观上看来蒸发现象就停止了。

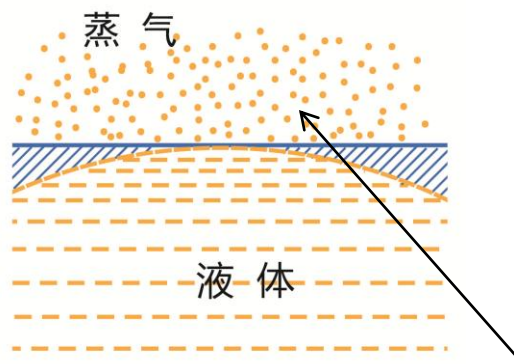
这种与液体保持动态平衡的蒸气叫做饱和蒸气，它的压强叫**饱和蒸汽压**。

饱和蒸气压的大小还与液面的形状密切相关



(a)

饱和蒸
气压小



(b)

饱和蒸
气压大

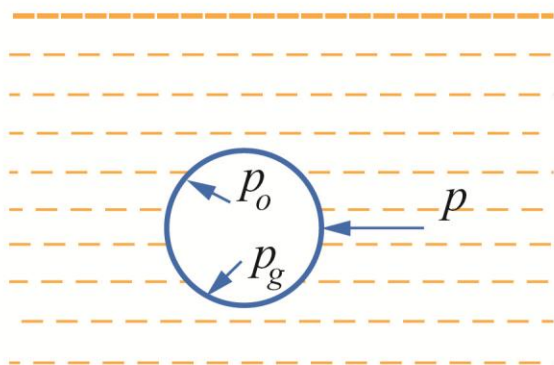
液面的曲率半径很小时才显现？

6. 2. 2 沸腾

1. 沸腾

在一定压强下，加热液体达某一温度时，液体内部和器壁上涌现出大量的气泡，液体上下翻滚剧烈汽化，这种现象称为沸腾

2. 沸腾的条件



$$(p_{V0} + p_g) - p = \Delta p$$

$$p_g = \frac{\nu RT}{V} \quad \Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

$$(p_{V0} + \frac{\nu RT}{V}) - p = \frac{2\sigma}{r}$$

$$r = \left(\frac{3}{4\pi} V\right)^{1/3} \quad \frac{2\sigma}{r} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{2\sigma}{V^{1/3}} = \frac{A}{V^{1/3}} \quad p + \frac{A}{V^{1/3}} = p_{V0} + \frac{\nu RT}{V}$$

$$p_{V0} = p$$

液体沸腾的条件：饱和蒸

气压与外界压强相等

6.3 固液及固气相变

6.3.1 固液相变

物质从固相转变到液相的过程称为熔解；从液相转变到固相的过程为凝固。

在一定温度下，晶体要升高到一定温度才熔解，这温度称为熔点。在熔解过程中温度保持不变，但要吸热。熔解单位质量物质所需的热量称为熔解热，即固液相变过程的相变潜热。反之，在结晶过程中要放出结晶热。

从微观看，晶体的溶解是点阵结构被破坏的过程。在加热过程中，晶体中粒子的振动变得剧烈，到一定温度时，粒子有足够能量能摆脱粒子间相互作用力的束缚，使点阵结构解体而变成液体。

由固相变成液相，物质内部粒子间相互作用势能增加，因此相变过程要吸热。

而固液相变时体积变化很小，反抗外压强所做的功可以忽略，相变潜热主要是使系统的内能发生变化。在相变过程中，吸热全部用于改变系统内部粒子间相互作用的势能，所以溶解过程中温度保持不变。

6.3.2 固气相变

物质从固相直接转化为气相的过程称为升华，从气相直接转化为固相的过程为凝华

升华时，粒子直接由点阵结构转变为气体分子，因此，一方面克服粒子之间的结合力作功，另一方面还要克服外界的压力做功。所以物质升华时要吸收大量的相变潜热，称为升华热。



吉林雾凇

6. 4相平衡

6. 4. 1 相平衡条件

单元两相的孤立系统 1 s_1, u_1, v_1 , 2 s_2, u_2, v_2

$$U = v_1 u_1 + v_2 u_2 = c_1$$

$$V = v_1 V_1 + v_2 V_2 = c_2$$

$$v = v_1 + v_2 = c_3$$

该系统发生了一个虚拟变化过程：

$$\delta U = u_1 \delta v_1 + v_1 \delta u_1 + u_2 \delta v_2 + v_2 \delta u_2 = 0$$

$$\delta V = V_1 \delta v_1 + v_1 \delta V_1 + V_2 \delta v_2 + v_2 \delta V_2 = 0$$

$$\delta v = \delta v_1 + \delta v_2 = 0$$

$$S = \nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 \quad \delta S = 0$$

$$\delta S = \nu_1 \delta s_1 + s_1 \delta \nu_1 + \nu_2 \delta s_2 + s_2 \delta \nu_2 = 0$$

根据热力学基本方程 $ds = \frac{1}{T} du + \frac{1}{T} p dv$

$$s_1 \delta \nu_1 + s_2 \delta \nu_2 + \frac{\nu_1}{T_1} (\delta u_1 + p_1 \delta \nu_1) + \frac{\nu_2}{T_2} (\delta u_2 + p_2 \delta \nu_2) = 0$$

$$\left[s_1 - s_2 - \frac{u_1 - u_2}{T_2} - \frac{p_2 (V_1 - V_2)}{T_2} \right] \delta \nu_1 + \nu_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta u_1 + \nu_1 \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 = 0$$

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \quad \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0$$

$$s_1 - s_2 - \frac{u_1 - u_2}{T_2} - \frac{p_2(V_1 - V_2)}{T_2} = 0$$

定义 $\mu = u - Ts + pV$ ，有

$$T_1 = T_2$$

$$p_1 = p_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\delta u_1 > 0$$

能量将从温度高的相传递给温度低的相

$$\left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)\delta v_1 > 0$$

若热平衡已经满足，力学平衡不满足

压强大的相将膨胀，压强小的相被压缩。

$$-(\mu_1 - \mu_2)\delta v_1 > 0$$

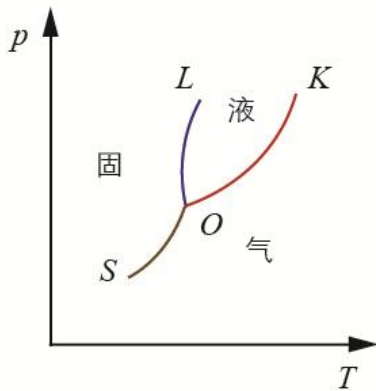
若热、力学平衡满足

粒子总是从化学势高的相流向化学势低的相。

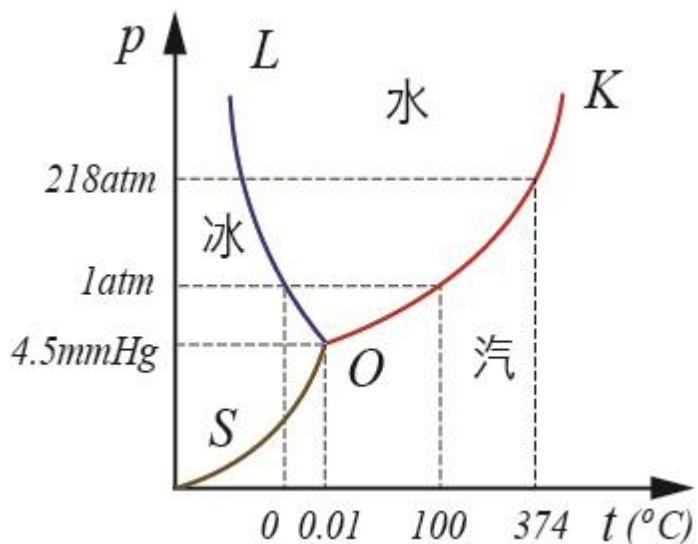
6.4.2 相图

所谓相，指的是系统中物理性质均匀的部分，它和其他部分之间有一定的分界面隔离开来。

我们可以在 $p-T$ 图上标出固、液、气三相存在的区域，这样的 $p-T$ 图称为三相图



每个区代表一个单相。 OK 曲线是液、气两相的分界线，称为汽化曲线， OL 是溶解曲线，为固、液两相的分界线； OS 是固、气两相的分界线，为升华曲线。

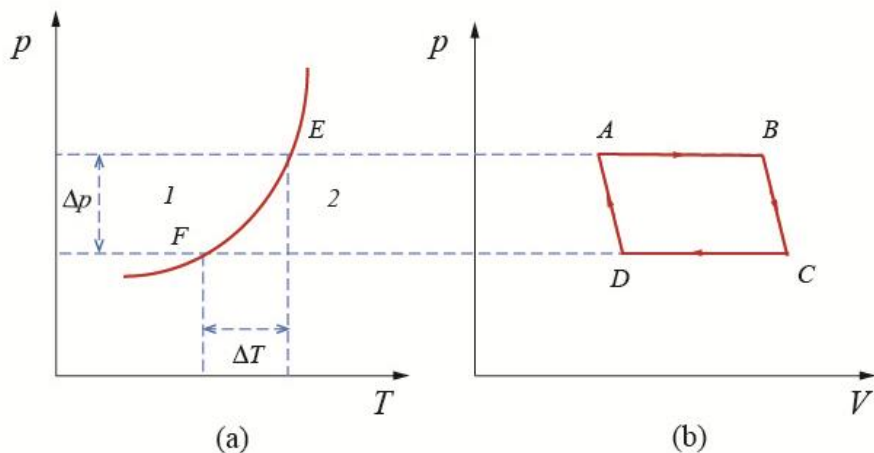


水-冰-气三个相的出现与温度和压强的关系。三条曲线的共同的交点O，为水的三相点，水的三相点，温度为273.16K (0.01)，压强为4.581mmHg。水的三相点温度是唯一的。

物质以单相存在时，温度和其他状态参量压强和体积等有着密切的关联。

在超高温、超低温、超高压等条件下，又发现了一些新“物态”，如等离子体、超密态等。

6.4.3 相平衡时的参量关系



$$Q_1 = ml$$

$$A = m(V_2 - V_1) \cdot \Delta p$$

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{m(V_2 - V_1) \cdot \Delta p}{ml} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot \Delta p}{l}$$

$$\eta = 1 - \frac{T - \Delta T}{T} = \frac{\Delta T}{T}$$

$$\frac{(V_2 - V_1) \cdot \Delta p}{l} = \frac{\Delta T}{T} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(V_2 - V_1)}$$

克拉珀龙方程

看熔点随压强变化 $l > 0$

$$V_2 > V_1, \frac{dp}{dT} > 0 \quad V_2 < V_1, \frac{dp}{dT} < 0$$

冰在 1atm 的熔点是 $T = 273.15\text{K}$, 实验测得, 这时冰和水的比体积分别是 $V_1 = 1.0908 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ 和 $V_2 = 1.00021 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$, 溶解热 $l_m = 79.72 \text{cal}/\text{kg}$

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dp} &= \frac{T(V_2 - V_1)}{l} = -\frac{273.15 \times 0.0906 \times 10^{-3}}{79.72} \frac{\text{K}}{\text{kcal}/\text{m}^3} \\ &= -0.00752 \text{K} / \text{atm} \end{aligned}$$

增加1000个大气压, 会使冰熔点降低7.5K