

## 第六章 相变

### 1. 相、相变与相平衡

单相系：只有一个物相的均匀系统。

复相系：有多种物相的非均匀系统。

相：在没有外界影响下，被一定边界包围的，具有确定并且均匀的物理和化学性质的一个系统或系统的一部分。

相变：在压强、温度等外界条件不变的情况下，物质从一个相转变为另一个相的过程。

#### 相变的分类

(按物质性质的变化分类)

一级相变：在发生相变过程中的两相之间有体积跃变和潜热的相变。

二级相变：在发生相变过程中的两相之间无体积跃变和潜热，但有热容跃变的相变。

(按热力学态函数的性质分类)

一级相变：热力学态函数连续，但其关于状态参量的一阶导数不连续的相变。

二级相变：热力学态函数及其关于状态参量的一阶导数连续，但对于状态参量的二阶导数不连续的相变。

连续相变：通常把二级及以上的相变统称为连续相变。

相平衡：相变过程中一相及其物质的量不因另一相的变化而变化的状态。【简言之，就是各相总量不变的状态。】

相平衡是一个动态平衡。

相图：把一物质的相、相变及相平衡用该物质的状态参量作为变量所做的图示。

注：相变过程中，态函数连续，所以吉布斯函数  $G$  连续。又因为系统总粒子数  $N$  不变，所以相变过程化学势  $\mu$  连续。

2° 相变只发生在一定的体积区间内，所以发生相变时，独立的状态参量只有一个。

3° 汽化曲线在温度升高到一定值时终止，终止点为临界点。

4° 蒸发也是相变，相图上的液-气界点是汽化曲线，表示的是沸点与压强的关系。因此，相平衡曲线不一定是汽化曲线。

5° 升华热、溶解热等，一般以  $\text{J/mol}$  为单位。

# 第6章 相变

## 二元复相系的平衡

相平衡时, 系统的两个相 —  $\alpha$ 相,  $\beta$ 相的总内能、总体积和总分子数守恒, 即.

$$\begin{cases} \delta U_{\alpha} + \delta U_{\beta} = 0 \\ \delta V_{\alpha} + \delta V_{\beta} = 0 \\ \delta N_{\alpha} + \delta N_{\beta} = 0 \end{cases}$$

由开放系统的热力学基本方程得

$$dS = \frac{1}{T} (dU + pdV - \mu dN)$$

所以系统总熵变

$$\delta S = \delta S_{\alpha} + \delta S_{\beta}$$

$$= \left( \frac{1}{T_{\alpha}} \delta U_{\alpha} + \frac{1}{T_{\beta}} \delta U_{\beta} \right) + \left( \frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} + \frac{p_{\beta}}{T_{\beta}} \right) \delta V_{\beta} - \left( \frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} + \frac{\mu_{\beta}}{T_{\beta}} \right) \delta N_{\beta}$$

$$= \left( \frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T_{\beta}} \right) \delta U_{\alpha} + \left( \frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{p_{\beta}}{T_{\beta}} \right) \delta V_{\alpha} - \left( \frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{\mu_{\beta}}{T_{\beta}} \right) \delta N_{\alpha}$$

依据热力学系统状态方程大概可以知道,  $\delta U_{\alpha}$ ,  $\delta V_{\alpha}$ ,  $\delta N_{\alpha}$  是相互独立的。(因为状态方程有4个量:  $p, V, \nu, T$ , 而内能  $U$  是  $V, T$  的函数,  $N_{\alpha}$  对应于  $\nu$ , 所以三个量没有被方程限制。)

于是得到二元复相系的相平衡条件:

$$T_{\alpha} = T_{\beta}, \quad p_{\alpha} = p_{\beta}, \quad \mu_{\alpha} = \mu_{\beta}.$$

二元复相系的相平衡条件: 各相的温度、压强、化学势分别相同。[据说可以直接推广到更多相的复相系。]

二元复相系相平衡的性质: 任意两共存相, 如果其中一相的 ~~任何~~ 状态变化, 则另一相的状态也发生相应变化, 且两相的化学势变化相同。

克拉珀龙方程: (一级相变相平衡曲线的斜率  $\frac{dp}{dT}$  与状态参量及相变潜热之间的关系。)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})}, \quad \text{其中 } L_m \text{ 为摩尔物质从 } \alpha \text{ 相转变到 } \beta \text{ 相的相变潜热。}$$

$V_{\beta,m}, V_{\alpha,m}$  分别为  $\beta$  相与  $\alpha$  相的摩尔体积。

(推导: 化学势  $\mu = \frac{G}{N}$ ,

由自由焓表示的热力学方程  $dG = -SdT + Vdp$  得

$$d\mu = \frac{dG_m}{N_A} = \frac{1}{N_A} (-S_m dT + V_m dp), \quad \text{其中 } G_m, S_m, V_m \text{ 分别为摩尔自由焓, 摩尔熵, 摩尔体积。}$$

由相平衡性质  $d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$  得

$$-S_{\alpha,m} dT + V_{\alpha,m} dp = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dp$$

$$\text{即 } \frac{dp}{dT} = \frac{S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}}{V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}}$$

因为相变过程等温, 所以  $L_m = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) T$ , 即得克拉珀龙方程。)

[相变潜热 ~~是~~ 相变中吸收的热量]