

热力学与统计物理

王延颢

2020年10月13日

六. 相变与临界现象

6.1. 热动平衡判据

热动平衡（宏观热平衡，微观依然有运动）判据是判断热力学系统是否处于平衡态的普遍准则，是热二定律关于判断不可逆过程方向的普遍准则的推论。

6.1.1. 熵判据

熵增原理说明孤立系（NVE，微正则系综）的熵永不减少，因此孤立系的平衡态熵必定是极大值。令熵是独立变量 $\mathbf{x} \equiv (x_1, \dots, x_n)$ 的函数，在 $\mathbf{x}^0 \equiv (x_1^0, \dots, x_n^0)$ 处取极大值，则对于任何相对于 \mathbf{x}^0 的微小变动 $\delta\mathbf{x} \equiv (\delta x_1, \dots, \delta x_n)$ ，有

$$\tilde{\Delta}S \equiv S(x_1^0 + \delta x_1, \dots, x_n^0 + \delta x_n) - S(x_1^0, \dots, x_n^0) < 0 \quad (6.1)$$

符号 $\tilde{\Delta}$ 表示虚变动（假想的变动）引起的偏差。在极值点附近作泰勒展开，得到

$$\tilde{\Delta}S = \delta S + \frac{1}{2!} \delta^2 S + \frac{1}{3!} \delta^3 S + \frac{1}{4!} \delta^4 S + \dots \quad (6.2)$$

其中一阶变分

$$\delta S = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)^0 \delta x_i \quad (6.3)$$

二阶变分

$$\delta^2 S = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \right)^0 \delta x_i \delta x_j \quad (6.4)$$

于是熵判据表达为：系统在内能、体积和总粒子数不变的情形下，对于各种可能的变动来说，平衡态的熵为极大。数学表述为

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta S = 0 \\ \delta^2 S < 0 \\ \delta U = 0, \quad \delta V = 0, \quad \delta n = 0 \end{array} \right. \quad (6.5)$$

其中第一个是极值条件，第二个是极大值条件，第三个是取极值的约束条件。该判据只能说

明满足条件的是局部极值，可以是**亚稳平衡**，只有所有极值中最大的才是全局极值，对应于**稳定平衡**。

如果

$$\begin{cases} \delta S = 0 \\ \delta^2 S = 0 \\ \delta^4 S < 0 \end{cases} \quad (6.6)$$

则系统处于**临界态**。因为 $\delta^3 S$ 在 $\delta \mathbf{x} \rightarrow -\delta \mathbf{x}$ 时会反号，所以不能作为判断稳定性的条件。

6.1.2. 自由能判据

因为在没有外界做功的情况下，等温等容 (NVT , 正则系综) 过程总是朝着 $\Delta F < 0$ 的方向进行，由此有热动平衡的自由能判据：系统在温度、体积和总粒子数不变的情形下，**对于各种可能的变动来说，平衡态的自由能为极小**。数学上可以表述为

$$\begin{cases} \delta F = 0 \\ \delta^2 F > 0 \\ \delta n = 0, \quad \delta V = 0, \quad \delta T = 0 \end{cases} \quad (6.7)$$

类似地，有吉布斯函数判据：系统在温度、压强和总粒子数不变的情形下，**对于各种可能的变动来说，平衡态的吉布斯函数为极小**，即

$$\begin{cases} \delta G = 0 \\ \delta^2 G > 0 \\ \delta n = 0, \quad \delta p = 0, \quad \delta T = 0 \end{cases} \quad (6.8)$$

6.1.3. 内能判据

由热一定律和热二定律，有

$$dU \leq TdS + \delta W \quad (6.9)$$

如果没有其他形式的功且体积、粒子数和熵都不变，则

$$dU \leq 0 \quad (6.10)$$

因此内能判据为：**系统在体积、熵和粒子数不变的情形下，对于各种可能的变动来说，平衡态的内能为极小**。数学表述为：

$$\begin{cases} \delta U = 0 \\ \delta^2 U > 0 \\ \delta n = 0, \quad \delta V = 0, \quad \delta S = 0 \end{cases} \quad (6.11)$$

6.2. 热动平衡条件

热动平衡条件（简称**平衡条件**）是指维持热力学平衡态的具体条件，有如下四种：

- (1) 热平衡条件：物体内部各部分之间不发生热量交换的条件。

- (2) 力学平衡条件：物体内部各部分之间不发生宏观位移的条件。
- (3) 相变平衡条件：各相之间不发生物质转移（即不发生相变）的条件。
- (4) 化学平衡条件：化学反应不再进行的条件。

6.2.1. 用熵判据推导平衡条件

一个系统由两个相组成，彼此之间可以发生能量与物质的交换，两相各自体积可以改变，但是总体积不变，熵、内能、体积和摩尔数分别为 $S_1, S_2; U_1, U_2; V_1, V_2; n_1, n_2$ 。对整个系统有：

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 \\ U &= U_1 + U_2 \\ V &= V_1 + V_2 \\ n &= n_1 + n_2 \end{aligned} \quad (6.12)$$

于是有

$$\delta S = \sum_{\alpha=1}^2 \delta S_{\alpha} \quad (6.13)$$

和

$$\delta U_2 = -\delta U_1, \quad \delta V_2 = -\delta V_1, \quad \delta n_2 = -\delta n_1 \quad (6.14)$$

由热力学基本微分方程可知

$$\delta S_{\alpha} = \frac{1}{T_{\alpha}} \delta U_{\alpha} + \frac{P_{\alpha}}{T_{\alpha}} \delta V_{\alpha} - \frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} \delta n_{\alpha} \quad (6.15)$$

因此

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S_1 + \delta S_2 \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta n_1 \end{aligned} \quad (6.16)$$

根据热平衡的熵判据 $\delta S = 0$ ，因为 $\delta U_1, \delta V_1, \delta n_1$ 可以独立改变，得到平衡条件

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (6.17)$$

其中第一个是热平衡条件，第二个是力学平衡条件，第三个是相变平衡条件。

类似地，也可以由自由能判据、吉布斯判据和内能判据推导得到平衡条件。

对于粒子数不守恒系统， δn_1 和 δn_2 可以独立变化，为了使式(6.16)右边第三项等于零，

只能是

$$\mu_1 = \mu_2 = 0 \quad (6.18)$$

即粒子数不守恒的系统化学势等于零。

6.2.2. 平衡的稳定条件

以上判据只能说明系统处于平衡态，但是不能判定该平衡是否稳定。例如用内能判据，如果 $\delta U = 0$ 且 $\delta^2 U > 0$ (内能极小)，则系统处于稳定平衡态；而在不稳定态 $\delta U = 0$ 且 $\delta^2 U < 0$ (内能极大)。以下从内能判据 (NSV 系综) 出发推导出平衡的**稳定条件**。

设系统由两个子系统组成，内能

$$U = U_1 + U_2 = \sum_{\alpha=1}^2 U_{\alpha} \quad (6.19)$$

其变分

$$\delta U = \sum_{\alpha} (T_{\alpha} \delta S_{\alpha} - p_{\alpha} \delta V_{\alpha} + \mu_{\alpha} \delta n_{\alpha}) \quad (6.20)$$

对上式再进行微分，得到

$$\delta^2 U = \sum_{\alpha} (T_{\alpha} \delta^2 S_{\alpha} - p_{\alpha} \delta^2 V_{\alpha} + \mu_{\alpha} \delta^2 n_{\alpha} + \delta T_{\alpha} \delta S_{\alpha} - \delta p_{\alpha} \delta V_{\alpha} + \delta \mu_{\alpha} \delta n_{\alpha}) \quad (6.21)$$

因为该系综下熵 S 、体积 V 和摩尔数 n 都是常数，所以有

$$\delta S = \delta^2 S = 0, \quad \delta V = \delta^2 V = 0, \quad \delta n = \delta^2 n = 0 \quad (6.22)$$

而系统已经平衡，由热动平衡条件，有

$$\begin{aligned} (T_1 - T_2) \delta^2 S_1 &= 0 \\ (p_1 - p_2) \delta^2 V_1 &= 0 \\ (\mu_1 - \mu_2) \delta^2 n_1 &= 0 \end{aligned} \quad (6.23)$$

式(6.21)简化为

$$\delta^2 U = \sum_{\alpha} (\delta T_{\alpha} \delta S_{\alpha} - \delta p_{\alpha} \delta V_{\alpha} + \delta \mu_{\alpha} \delta n_{\alpha}) \quad (6.24)$$

把

$$S_{\alpha} = n_{\alpha} s_{\alpha}, \quad V_{\alpha} = n_{\alpha} v_{\alpha} \quad (6.25)$$

代入，得到

$$\delta^2 U = \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha} - \delta p_{\alpha} \delta v_{\alpha}) + \sum_{\alpha} (s_{\alpha} \delta T_{\alpha} - v_{\alpha} \delta p_{\alpha} + \delta \mu_{\alpha}) \delta n_{\alpha} \quad (6.26)$$

把热力学基本微分方程的推论 $\delta \mu_{\alpha} = -s_{\alpha} \delta T_{\alpha} + v_{\alpha} \delta p_{\alpha}$ 代入上式，并利用稳定条件 $\delta^2 U > 0$ ，得

$$\delta^2 U = \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha} - \delta p_{\alpha} \delta v_{\alpha}) > 0 \quad (6.27)$$

括号里的强度量应该对于任意广延量 n_α 都成立。因此对于每个子系统都有（省略下标）：

$$\delta T \delta s - \delta p \delta v > 0 \quad (6.28)$$

选择 (T, v) 作为独立变量，把 s 和 p 用 (T, v) 表示：

$$\begin{aligned} \delta s &= \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \delta v \\ \delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \delta v \end{aligned} \quad (6.29)$$

把上式代入式(6.28)，得到

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \delta v \delta T - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \delta v \delta T - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T (\delta v)^2 > 0 \quad (6.30)$$

利用麦克斯韦关系 $\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ ，得到

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T (\delta v)^2 > 0 \quad (6.31)$$

因为

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} c_v \quad (6.32)$$

其中 c_v 是定容比热，所以有

$$\begin{cases} c_v > 0 \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\frac{1}{v \kappa_T} < 0 \end{cases} \quad (6.33)$$

这就是一组稳定条件，即处于稳定热平衡的系统定容比热 c_v 和等温压缩系数 κ_T 一定是正的。

如果选取 (s, p) 为独立变量，可以得到稳定条件为定压比热 c_p 和绝热压缩系数 κ_S 为正，而且可以证明

$$\begin{cases} c_p > c_v > 0 \\ \kappa_T > \kappa_S > 0 \end{cases} \quad (6.34)$$

6.3. 相变及其分类

6.3.1. 相变的定义

系统从一个物态转变为另一个物态称为**相变**。在相变点各相的化学势及自由能(单组份)相等。在相变点,自由能的第几阶导数开始不连续就称为几级相变。也把二级和二级以上的相变称为**连续相变**。二级相变也称为**临界现象**,二级相变点称为**临界点**。

一级相变的特征有:(1)有相变潜热及体积变化;(2)宏观状态发生突变;(3)有过冷过热的亚稳态存在,相变点为两相共存区;(4)两相均为自由能极小态,相变点即自由能曲线的交点。

二级相变的特征有:(1)没有相变潜热及体积变化;(2)宏观状态连续变化,而微观对称性产生突变;(3)没有亚稳态和两相共存区;(4)自由能一阶导数连续,二阶导数不连续。

6.3.2. 磁性

顺磁性(paramagnetism)是指材料对磁场响应很弱的磁性。如用磁化率 $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$ 来表示(M 和 H 分别为磁化强度和磁场强度),从这个关系来看,磁化率 χ 是正的,即磁化强度的方向与磁场强度的相同,数值为 10^{-6} — 10^{-3} 量级。从原子结构来看,组成顺磁性物体的原子、离子或分子具有未被电子填满的内壳层,这类材料的原子、离子或分子中存在固有磁矩,因其相互作用远小于热运动能,磁矩的取向无规,使材料不能形成自发磁化。在经典理论中,磁矩在磁场中可取任意方向。所有这些材料中的原子或离子在磁场作用下所产生的磁矩都很小。如许多过渡金属和稀土元素的绝缘化合物,有机化合物中的自由基,以及少数顺磁性气体(如 NO , O_2),在一般情况下磁化率随温度的变化遵从居里定律: $\chi = C/T$,式中 C 称为居里常数, T 为温度。

抗磁性(diamagnetism)是指一种弱磁性。组成物质的原子中,运动的电子在磁场中受电磁感应而表现出的属性。外加磁场使电子轨道动量矩绕磁场进动,产生与磁场方向相反的附加磁矩,故磁化率为很小的负值(10^{-5} — 10^{-6} 量级)。因此,所有物质都具有抗磁性。大多数物质的抗磁性被其顺磁性所掩盖,只有一小部分物质表现出抗磁性。惰性气体原子表现出的抗磁性可直接测量。一些离子的抗磁性只能从其他测量结果中推算得到。

铁磁性(ferromagnetism)是指物质中相邻原子或离子的磁矩由于它们的相互作用而在某些区域中大致按同一方向排列,当所施加的磁场强度增大时,这些区域的合磁矩定向排列程度会随之增加到某一极限值的现象。通常过渡族金属(如铁)及它们的合金和化合物会具有铁磁性。在铁磁性物质内部,如同顺磁性物质,有很多未配对电子。由于交换作用(exchange interaction),这些电子的自旋趋于与相邻未配对电子的自旋呈相同方向。由于铁磁性物质内部又分为很多磁畴,虽然磁畴内部所有电子的自旋会单向排列,造成“饱和磁矩”,磁畴与磁畴之间,磁矩的方向与大小都不相同。所以,未被磁化的铁磁性物质,其净磁矩与磁化矢量都等于零。

反铁磁性是指在原子自旋（磁矩）受交换作用而呈现有序排列的磁性材料中，如果相邻原子自旋间是受负的交换作用，自旋为反平行排列，则磁矩虽处于有序状态，但总的净磁矩在不受外场作用时仍为零。

6.3.3. 序参量

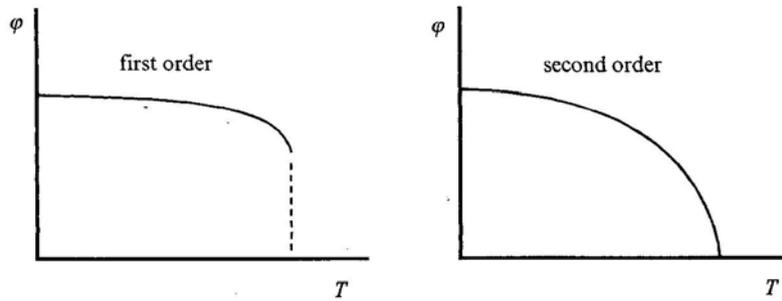
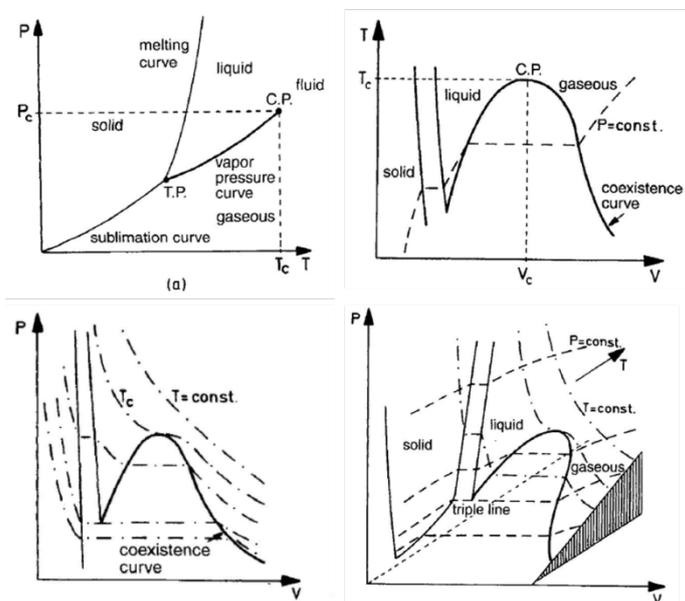


Fig. 4.6. Order parameter in first- and second-order transitions.

相变的最本质特征是系统的对称性（序）发生变化，因此合适的序参量应该能定量地反映相变过程中对称性的变化。一般来说，序参量在对称性高的相取值应为零，而在对称性低的相取值非零。一级相变点附近序参量会有跃变，而连续相变点附近序参量连续地趋于零。序参量可以是标量，也可以是矢量；可以是实数，也可以是复数。以下是一些相变现象相应的序参量：

相变	序参量	类型
顺磁 — 铁磁	磁化强度 M	矢量
顺磁 — 反磁	交错磁化强度 $N = M_1 - M_2$	矢量
气 — 液	密度差 $\rho - \rho_c$	实标量
固 — 液	键序参量 (bond order parameter)	实标量
He I — He II	基态波函数 ψ_0	复标量
正常导体 — 超导体	对波函数 ψ_s	复标量
伊辛模型	伊辛“磁化强度” m	实标量

6.4. 相平衡与一级相变



6.4.1. 克拉珀龙方程

在一级相变的等压相变点，化学势必须相等：

$$\mu_1(T, p_0(T)) = \mu_2(T, p_0(T)) \quad (6.35)$$

其中 p_0 是相变点上的压强。对温度求导得

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp_0}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp_0}{dT} \quad (6.36)$$

考虑一级相变两端的纯相，粒子数 $N = N_1 = N_2$ ，有

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p N \\ V &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T N \end{aligned} \quad (6.37)$$

代入得

$$\frac{dp_0}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (6.38)$$

而一级相变的潜热为

$$Q_L = T \Delta S \quad (6.39)$$

所以最终得到**克拉珀龙方程**

$$\frac{dP_0}{dT} = \frac{Q_L}{T\Delta V} \quad (6.40)$$

6.4.2. 双切构造 (Double Tangent Construction)

范德瓦尔斯流体物态方程

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \quad (6.41)$$

是 Lennard-Jones 流体的平均场结果，可以用来定性描述气液相变。在气液共存区，对于不同比例的气液混合态，系统的压强和温度保持不变，随着内能的增加体积膨胀。共存区存在着一些线性组合的性质。

系统在共存区的体积是两个单纯物态的线性组合

$$V = \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 \quad (6.42)$$

两边同时除以总粒子数，可以得到系统在共存区的比容也可以写作两个单纯物态的线性组合

$$v = \alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 \quad (6.43)$$

其中比例

$$\alpha_1 = \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} \quad \alpha_2 = \frac{v - v_1}{v_2 - v_1} \quad (6.44)$$

则共存区的亥姆霍兹自由能为

$$F = \alpha_1 F_1 + \alpha_2 F_2 = \frac{v_2 F_1 - v_1 F_2}{v_2 - v_1} - \frac{F_1 - F_2}{v_2 - v_1} v \quad (6.45)$$

下图中，当此直线与范德瓦尔斯方程描述的系统亥姆霍兹自由能曲线有两个切点时，每个切点对应于一个纯相（气相或者液相），而切点之间的直线对应于共存区热力学稳定态的亥姆霍兹自由能。这一确定共存区自由能的方法称为**双切构造**。

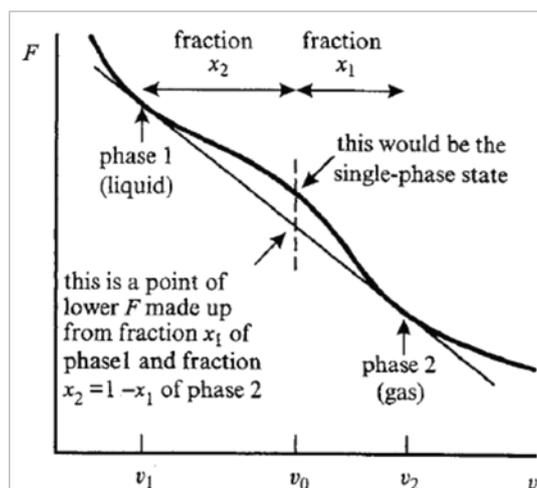
此直线的斜率 $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ 为常数，而由热力学基本微分方程

$$dF = -SdT - pdV \quad (6.46)$$

所以有

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \text{const.} \quad (6.47)$$

即在共存区内压强不变。



6.4.3. 麦克斯韦构造 (Maxwell Construction)

对于给定的 T ，依照式(6.41)可以描绘出范德瓦尔斯等温线（见下图）。在临界点之下的共存区，该线在低密度时很好地描述了气态行为，高密度时很好地描述了液态行为。由于方程保持系统的均匀性，出现过冷和过热区。但是方程在描述过冷过热区的连接处会出现压强随体积增大而增大的非物理现象。

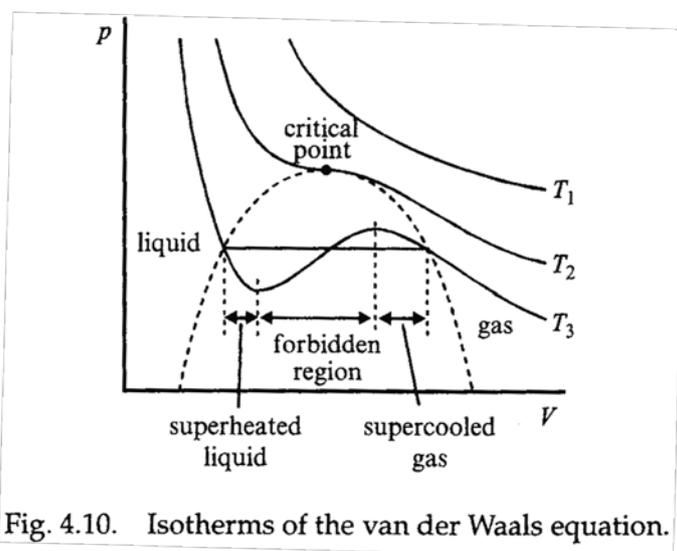


Fig. 4.10. Isotherms of the van der Waals equation.

因为在共存区压强必须保持不变，所以范德瓦尔斯等温线在相变的共存区应该是平行直线。因为在共存区的两端的亥姆霍兹自由能差

$$F_2 - F_1 = \int_{v_2}^{v_1} p dv \quad (6.48)$$

等于曲线下的面积。因为自由能差不依赖于具体路径，对于范德瓦尔斯等温线和等压平行线两种方法都应该成立，所以麦克斯韦构造的方法说明该平行线的位置应该使得范德瓦尔斯等温线与该平行线所形成的上下两个区域的面积应该相等。

也可以从吉布斯自由能差出发得到麦克斯韦构造。由热力学基本微分方程

$$dG = -SdT + Vdp \quad (6.49)$$

对于等温线右边第一项为零,因此可以沿范德瓦尔斯等温线求得共存区两端的吉布斯自由能差

$$G_1 - G_2 = \int_{p_2}^{p_1} Vdp \quad (6.50)$$

由相变平衡条件,等温等压过程中吉布斯自由能不变,所以分部积分后得到

$$G_1 - G_2 = pV \Big|_{V_2}^{V_1} - \int_{V_2}^{V_1} p dV = p(V_1 - V_2) - \int_{V_2}^{V_1} p dV = 0 \quad (6.51)$$

因此

$$p(V_1 - V_2) = \int_{V_2}^{V_1} p dV \quad (6.52)$$

同样要求两区域的面积相等。

6.4.4. 对应态定律 (Law of Corresponding States)

由于范德瓦尔斯等温线的临界点是数学上定义的“拐点”,所以

$$\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0 \quad (6.53)$$

由此可求得临界点的值

$$V_c = 3Nb, \quad T_c = \frac{8a}{27k_B b}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (6.54)$$

从而有普适量

$$\frac{p_c V_c}{Nk_B T_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (6.55)$$

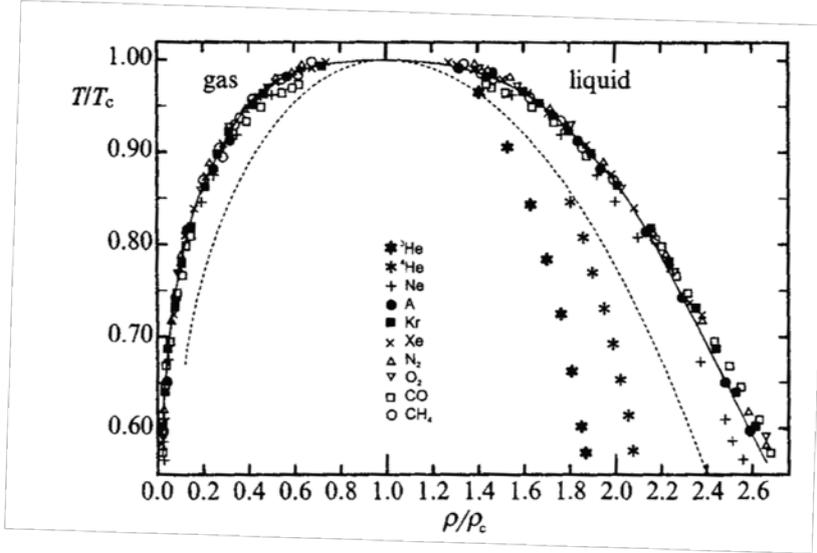
令

$$\pi \equiv p / p_c, \quad \nu \equiv V / V_c, \quad \tau \equiv T / T_c \quad (6.56)$$

则范德瓦尔斯方程式(6.41)变为

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2} \right) \left(\nu - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau \quad (6.57)$$

系统依赖的参数 a, b 不显式出现于上式。所有可以用范德瓦尔斯方程近似描述的流体都应该满足上式。这一规律被称为**对应态定律**。



从上图可以看出很多物质的约化 $T-V$ 图曲线确实重合，但是与范德瓦尔斯方程的结果有偏差。原因在于范德瓦尔斯曲线假定粒子间相互作用的形式为

$$U(r) = \varepsilon f(r/\sigma) \quad (6.58)$$

其中泛函 f 对所有物质相同，只有 ε 和 σ 两个量表示不同的物质，这与实际物质有差异。另

外实验测得的 $\frac{p_c V_c}{N k_B T_c} = 0.292 \pm 0.002$ ，与 0.375 有较大偏差。

从上图还可以看到 ^3He ， ^4He 和 Ne 在低温高密度处与其它物质的行为有较大偏差，这是因为对这三种小质量粒子，德布罗意波长 $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}}$ 与粒子间距离 $\sigma \sim v^{1/3}$ 相当，因此量子效应明显。

6.4.5. 范德瓦尔斯方程在临界点附近的行为

在临界点附近 $\Delta p = p - p_c$ ， $\Delta v = v - v_c$ ， $\Delta T = T - T_c$ 。把范德瓦尔斯方程(6.41)在临界点附近相对于 Δv 和 ΔT 进行展开得到

$$\begin{aligned} p &= \frac{k_B(T_c + \Delta T)}{2b + \Delta v} - \frac{a}{(3b + \Delta v)^2} \\ &= \frac{k_B(T_c + \Delta T)}{2b} \left(1 - \frac{\Delta v}{2b} + \left(\frac{\Delta v}{2b}\right)^2 - \left(\frac{\Delta v}{2b}\right)^3 + \left(\frac{\Delta v}{2b}\right)^4 - \dots \right) \\ &\quad - \frac{a}{9b^2} \left(1 - 2\frac{\Delta v}{3b} + 3\left(\frac{\Delta v}{3b}\right)^2 - 4\left(\frac{\Delta v}{3b}\right)^3 + 5\left(\frac{\Delta v}{3b}\right)^4 - \dots \right) \end{aligned} \quad (6.59)$$

所以由定义式(6.56)，在临界点附近物态方程可以写为

$$\Delta \pi = 4\Delta \tau - 6\Delta \tau \Delta v - \frac{3}{2}(\Delta v)^3 \quad (6.60)$$

其中舍去了 $\Delta \tau \Delta v^2$ 项，因为 $\Delta \tau \sim \Delta v^2$ ，所以 $\Delta \tau \Delta v^2$ 是等价于 Δv^4 的高阶项。

以下根据上式考察临界点附近的一些物理量的表现：

(1) 蒸气压曲线：在临界点等压线收缩为一个点，所以 $\Delta v \rightarrow 0$ ，因而式(6.60)变成

$$\Delta \pi = 4\Delta \tau \quad (6.61)$$

(2) 共存线：把式(6.61)代入式(6.60)，得到

$$6\Delta \tau \Delta v = -\frac{3}{2}(\Delta v)^3 \Rightarrow \Delta v_G = -\Delta v_L = \sqrt{-4\Delta \tau} + O(\Delta \tau) \quad (6.62)$$

(3) 热容：当 $T > T_c$ 时，由范德瓦尔斯方程对应的内能

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T - \frac{N^2 a}{V} \quad (6.63)$$

可以求得

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B \quad (6.64)$$

与理想气体相同。当 $T < T_c$ 时，内能表达式可以写为

$$U = N \left(\frac{3}{2}k_B T - a \left(\frac{c_G}{v_G} + \frac{c_L}{v_L} \right) \right) = N \left(\frac{3}{2}k_B T - a \frac{v_c + \Delta v_G + \Delta v_L}{(v_c + \Delta v_G)(v_c + \Delta v_L)} \right) \quad (6.65)$$

其中 $c_G = \frac{v_c - v_L}{v_G - v_L}$ 和 $c_L = \frac{v_G - v_c}{v_G - v_L}$ 分别是气相和液相所占的比例。代入式(6.62)，得到

$$U = N \left(\frac{3}{2}k_B T - \frac{a}{v_c} + \frac{9}{2}k_B (T - T_c) + \frac{56a}{25v_c} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^2 + O(\Delta T)^{5/2} \right) \quad (6.66)$$

热容

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B + \frac{9}{2}Nk_B \left(1 + \frac{28T - T_c}{25T_c} + \dots \right) \quad (6.67)$$

与式(6.64)不同，在临界点呈现不连续，正是二级相变的特征。

(4) 临界等温线：在式(6.60)中令 $\Delta \tau = 0$ ，得到

$$\Delta \pi = -\frac{3}{2}(\Delta v)^3 \quad (6.68)$$

(5) 等温压缩率：由式(6.60)可得

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial v}\right)_T = -6\Delta \tau - \frac{9}{2}(\Delta v)^2 \quad (6.69)$$

当 $T > T_c$ 时，沿等容线 ($\Delta v = 0$) 有

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{6p_c \Delta \tau} = \frac{T_c}{6p_c(T - T_c)} \quad (6.70)$$

当 $T < T_c$ 时，沿共存线 ($\Delta v = \Delta v_G = -\Delta v_L$)，把式(6.62)代入式(6.69)，得到

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial v}\right)_T = -6\Delta \tau - \frac{9}{2}(\Delta v)^2 = 12\Delta \tau \quad (6.71)$$

所以有

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{T_c}{12p_c(T - T_c)} \quad (6.72)$$

因此等温压缩率在临界点上下都以 $(T - T_c)^{-1}$ 的形式趋于发散。

6.5. 二级相变

6.5.1. 埃伦费斯特方程

埃伦费斯特方程适用于二级相变中自由能的二级偏微商不连续但有界的情形。

对于两相 β, γ ，克拉珀龙方程：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^\beta - s^\gamma}{v^\beta - v^\gamma} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (6.73)$$

只适用于 Δs 和 Δv 都不为零的情形。当 Δs 和 Δv 都为零时，应用洛必达法则，分子和分母都对 T 求偏微商，得到埃伦费斯特方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial s^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial s^\gamma}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v^\gamma}{\partial T}\right)_p} = \frac{(c_p^\beta - c_p^\gamma)/T}{v(\alpha^\beta - \alpha^\gamma)} = \frac{\Delta c_p}{Tv\Delta \alpha} \quad (6.74)$$

其中 c_p 是定压比热， $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ 是膨胀系数；二级相变体积连续，有 $v^\beta = v^\gamma = v$ 。

式(6.73)对 p 求偏微商, 得到另一个埃伦费斯特方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial s^\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial s^\gamma}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial v^\gamma}{\partial p}\right)_T} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa_T} \quad (6.75)$$

上两式比较可得, 对于二级相变, 有

$$\Delta c_p = T_V \frac{(\Delta \alpha)^2}{\Delta \kappa_T} \quad (6.76)$$

6.5.2. 热力学函数的临界指数

定义约化温度

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (6.77)$$

则实验表明有四个热力学函数在临界点附近存在以 t 为自变量的临界指数关系:

(1) 序参量:

$$m = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_{V,T} \sim |t|^\beta \quad (6.78)$$

(2) 比热:

$$c_V = -\frac{T}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,h} \sim |t|^{-\alpha} \quad (6.79)$$

(3) 响应函数:

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_{V,T} \sim |t|^{-\gamma} \quad (6.80)$$

(4) T_c 点处的物态方程:

$$m \sim h^{1/\delta} \quad (6.81)$$

其中 h 是对应于序参量 m 的广义外场。

比如, 在外磁场 h 作用下的铁磁系统的四个热力学函数在临界点附近的临界指数为:

(1) 序参量为单位体积的磁化强度

$$m = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_{V,T} \sim |t|^\beta \quad (6.82)$$

(2) 比热

$$c_V = -\frac{T}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,h} \sim |t|^{-\alpha} \quad (6.83)$$

(3) 响应函数为磁化率

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_{V,T} \sim |t|^{-\gamma} \quad (6.84)$$

(4) 临界点的物态方程

$$m \sim h^{1/\delta} \quad (6.85)$$

其中序参量 m 是单位体积的磁化强度， h 是外加磁场。

再比如，把压强 p 作为外场的气液系统的四个热力学函数在临界点附近的临界指数为：

(1) 序参量为气液密度差

$$\Delta \rho = \rho_L - \rho_G \sim |t|^\beta \quad (6.86)$$

(2) 比热

$$c_V = -\frac{T}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,h} \sim |t|^{-\alpha} \quad (6.87)$$

(3) 响应函数为等温压缩率

$$\kappa_T \sim |t|^{-\gamma} \quad (6.88)$$

(4) 临界点的物态方程

$$\Delta \rho \sim |p - p_c|^{1/\delta} \quad (6.89)$$

6.5.3. 关联函数

序参量自发涨落的关联函数为

$$C(m, r) = \langle \delta m(0) \delta m(r) \rangle \quad (6.90)$$

实验表明

$$C(r) \sim r^{-p} \exp(-r/\xi) \quad (6.91)$$

式中 p 是衰减幂指数, ξ 是**关联长度**, 与温度有关。引入临界指数 ν 和 η , 有关系

$$\begin{aligned}\xi &\sim |t|^{-\nu} \\ p &= d - 2 + \eta\end{aligned}\tag{6.92}$$

其中 d 是空间维数, η 称为**关联函数临界指数**。

当 $T < T_c$ 时, 大部分区域都处于有序态, 只有小范围的空间涨落区域, 因此关联长度有限; 当 $T \rightarrow T_c$ 时, 涨落区域的范围急剧增大, 在 T_c 点 $\xi \rightarrow \infty$; 当 $T > T_c$ 时, 大部分区域处于无序态, 空间关联被大幅度的热涨落湮没, 因此关联长度也有限。 T_c 点发散的原因也可以理解为系统在临界点这一单一状态点必须由所有单元参与, 协同完成从一个相到另一个相的转变, 因此在热力学极限下这种协同运动导致空间关联的发散。

6.5.4. 标度律 (Scaling Law)

四个描述热力学函数临界行为的临界指数 $\beta, \alpha, \gamma, \delta$ 和两个描述关联的临界指数 η 和 ν 之间存在的关系称为**标度律**:

$$\begin{aligned}\gamma &= \nu(2 - \eta) \quad (\text{Fisher Law}) \\ \alpha + 2\beta + \gamma &= 2 \quad (\text{Rushbrooke Law}) \\ \gamma &= \beta(\delta - 1) \quad (\text{Widom Law}) \\ \nu d &= 2 - \alpha \quad (\text{Josephson Law})\end{aligned}\tag{6.93}$$

因此六个临界指数中只有两个是独立的。以下是几类系统的临界指数的数值。

临界指数	二维伊辛模型	三维伊辛模型	三维海森堡模型	平均场
α	0	0.12	-0.12	0
β	1/8	0.31	0.36	1/2
γ	7/4	1.25	1.39	1
δ	15	5	4.80	3
ν	1	0.64	0.71	1/2
η	1/4	0.05	0.04	0

6.5.5. 标度理论

临界点附近的热力学函数和关联函数呈幂律形式的奇异行为以及临界指数所满足的标度律都可以由标度理论获得。**标度理论的基本假设是在临界点附近与长度有关的量的每一**

维都正比于关联长度。标度理论是一个形式理论，只给出理论框架，不能求出临界指数的具体数值。以下以铁磁系统为例进行量纲分析得到标度律。

(1) 考虑体系的亥姆霍兹自由能 $F = F_0 + \Delta F$ ，其中 F_0 是自由能的正常部分， ΔF 是自由能的奇异部分。定义约化自由能的奇异部分 $f \equiv -\beta_c \Delta F / V$ ，其中 $\beta_c \equiv \frac{1}{k_B T_c}$ ，则 f 关于特征关联长度的变化趋势为 $1/V \sim \xi^{-d}$ 。根据标度假设及式(6.96)，有

$$f \sim \xi^{-d} \sim |t|^{vd} \quad (6.94)$$

考察式(6.79)中 c_V 随 $t \rightarrow 0$ 的行为：

$$c_V \sim -\frac{T_c}{V} \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(-\frac{Vf}{\beta_c} \right) \right) \sim \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \quad (6.95)$$

所以有

$$f \sim |t|^{2-\alpha} \quad (6.96)$$

所以我们得到 Josephson 关系

$$vd = 2 - \alpha \quad (6.97)$$

(2) 考虑铁磁系统的序参量磁化强度的关联函数

$$C(r) = \langle \delta m(0) \delta m(r) \rangle \sim r^{-p} \exp(-r / \xi) \quad (6.98)$$

其中 $\delta m(r) \equiv m(r) - \langle m \rangle$ 是在 r 点单位体积磁化强度的涨落。考虑到磁化强度的临界指数形式(6.78)，并利用式(6.96)分别代入上式两端得到

$$|t|^{2\beta} \sim \xi^{-d+2-\eta} \sim |t|^{v(d-2+\eta)} \quad (6.99)$$

所以有

$$2\beta = v(d - 2 + \eta) \quad (6.100)$$

(3) 由 $\chi = \frac{\beta}{V} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)$ 和 $M = \int m(\mathbf{r}) d^d r$ ，可得磁化率为

$$\chi = \beta \int d^d r \langle \delta m(0) \delta m(\mathbf{r}) \rangle \sim \xi^d \xi^{-p} \exp(-r / \xi) \quad (6.101)$$

与式(6.84)比较得 Fisher 关系

$$\gamma = \nu(d - p) = \nu(2 - \eta) \quad (6.102)$$

(4) 考虑物态方程的临界指数 δ ，根据定义

$$m \sim |t|^\beta \quad m \sim h^{1/\delta} \quad (6.103)$$

得到

$$h \sim |t|^{\beta \delta} \quad (6.104)$$

而由单位体积磁化强度

$$m \sim -\frac{\partial f}{\partial h} \quad (6.105)$$

可得

$$h \sim \frac{\xi^{-d}}{\xi^{-p/2}} \sim |t|^{\nu(d+2-\eta)/2} \quad (6.106)$$

由式(6.108)和(6.110)可知

$$\beta \delta = \nu(d + 2 - \eta) / 2 \quad (6.107)$$

式(6.101)、(6.104)、(6.106)、(6.111)和标度律表达式(6.97)等价。

标度理论等效于假设在临界点附近约化自由能有形式

$$f(T, h) \equiv -\beta_c \frac{\Delta F}{V} = A |t|^{2-\alpha} Y \left(D \frac{h}{|t|^\Delta} \right) \quad (6.108)$$

其中 ΔF 是对临界自由能的奇异部分的偏离， A 是与体系相关的能量系数， D 是与体系相关的响应系数， $\Delta = 2 - \alpha - \beta$ 。普适函数 $Y(y)$ 满足 $Y(0) = 1$ ，并且在 $t > 0$ 和 $t < 0$ 时各有一个分支，两个分支在 $y \rightarrow \infty$ 时相交。

6.5.6. 普适性 (Universality)

普适性是指自然界中所有系统的临界现象可以分为几大类，每一类具有相同的临界指数。划分不同普适类的依据是系统的**组分数目**、**序参量的对称性**、**空间维数**和**作用力的性质**（**短程还是长程**）。系统的微观细节不影响标度指数，只体现在标度系数中。普适性的物理根源

是：在临界点，系统的协同作用使得关联长度 $\xi = \xi_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\nu}$ 趋向无穷，成为唯一重要的

微观尺度，系统的其它微观细节在这种全局的协同作用中成为次要因素。