



相变

- **相变：**系统从一个物态转变成另一个物态。
- **相变点各相化学势及自由能（单组份）相等。**
- **相变级数：**自由能的第几阶导数开始不连续就称为几级相变。
- **连续相变：**二级和二级以上相变。
- **临界点：**二级相变点；**临界现象：**二级相变。
- **一级相变特征：**（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。
- **二级相变特征：**（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。

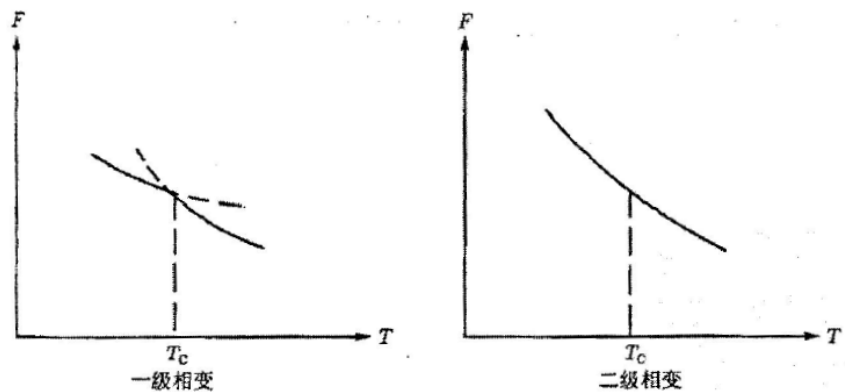
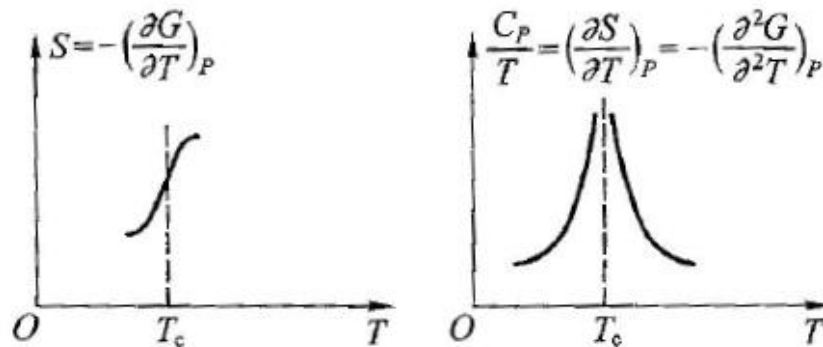
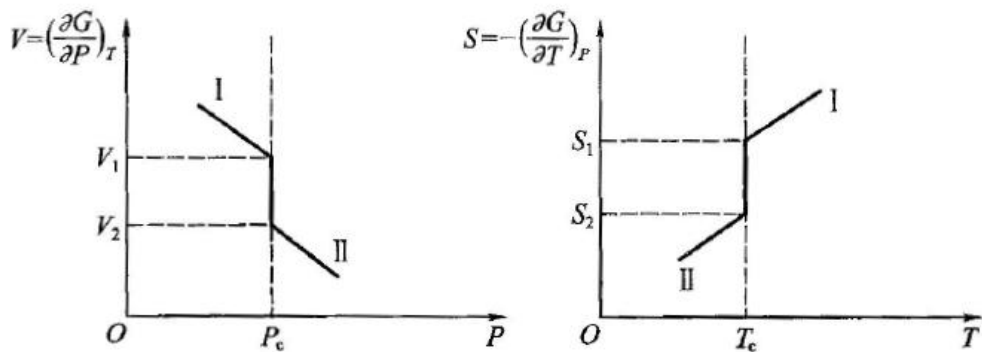


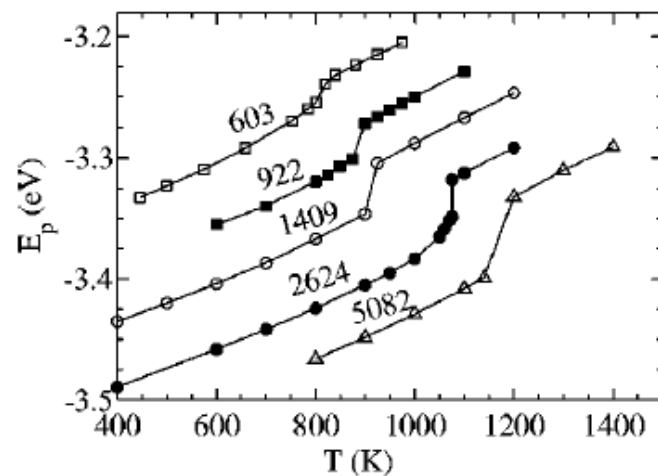
图 5.1.1 自由能曲线



二级相变



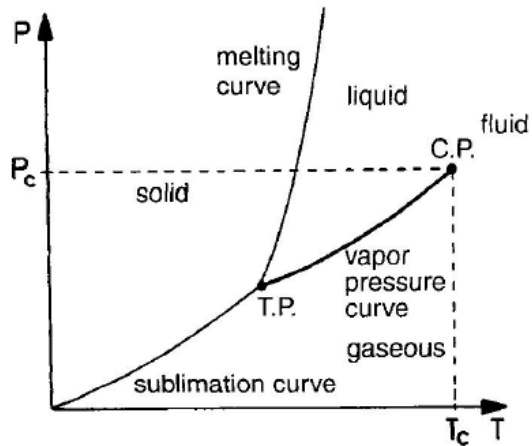
一级相变



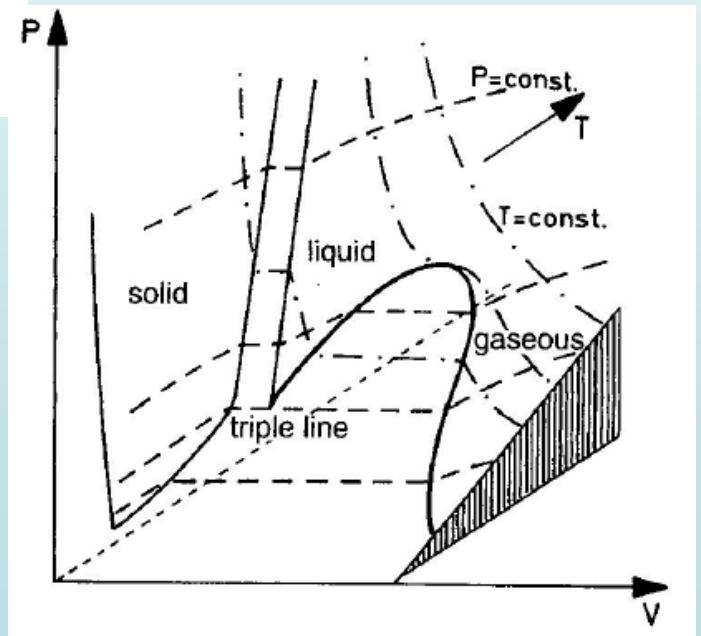
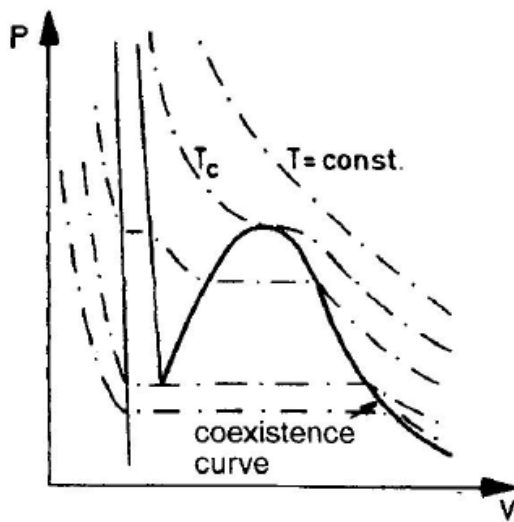
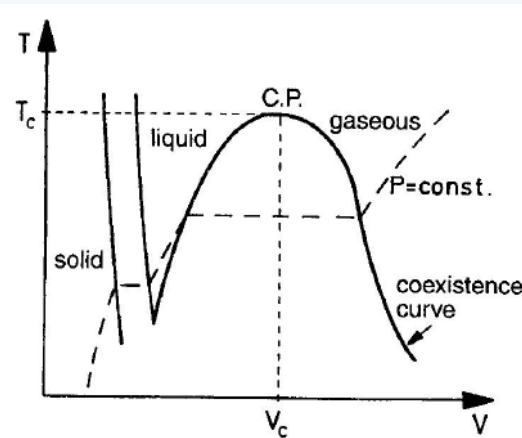


气液固相图

- 状态点: (P, V, T) 一个参数是另两个参数的函数, 如 $P = P(V, T)$
- 相图: 反映相变的状态点集合组成的图形。



(a)





克拉珀龙方程

一级相变的等压相变点有： $\mu_1(T, P_0(T)) = \mu_2(T, P_0(T))$

对温度求导得：
$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP_0}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP_0}{dT}$$

对于单组份体系：
$$S = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P N \quad V = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T N$$

代入上式得：
$$\frac{dP_0}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{潜热定义：} Q_L = T \Delta S$$

所以有：
$$\frac{dP_0}{dT} = \frac{Q_L}{T \Delta V}$$