

# 热学 第六章

## 物态与相变

盛东

dsheng@ustc.edu.cn

中国科学技术大学

# 本章内容

- 物态
- 液体的表面现象
- 一级相变与复相平衡
- 气液相变

# 物态

# 物态分类

- 构成物质的分子的聚合状态称为物质的聚集态，简称物态。
- 常见的物态有固态、液态、气态与等离子体态

# 等离子体态

- 等离子态：也称等离子体，由有足够数量的自由带电粒子（也可包含一些中性粒子）所组成的在宏观上呈现电中性的物质系统。
- 人造等离子体：等离子电视、日光灯中发光的电离气体。
- 天然等离子体：太阳及其它恒星大气、太阳风、许多星际物质；地球的电离层及以上空间；
- 极光和闪电是地球上存在的天然等离子体辐射现象

# 等离子体屏

- 等离子屏（简称为PDP）：大量的等离子管排列在一起构成屏幕，每个等离子管对应的每个小室内都充有氖氙气体。
- 在等离子管电极间加上高压后，使之产生等离子气体，然后使等离子气体放电，使其发出肉眼看不见的紫外光。这种紫外光照射到后面玻璃上的红，绿，蓝三色荧光体，它们再发出我们在显示屏上看到的可见光。
- 每个等离子管作为一个像素，由这些像素的明暗和颜色变化组合使之产生各种灰度和色彩的图像。

# 极光

- 通常极光是出现于离地面100~200公里的高空，
- 太阳不断释放出大量电子和质子，我们称之为“太阳风”。极光就是太阳风与地球磁场及大气产生交互作用出现的现象。
- 射入地球的高能电子在两极与地球高层大气中的稀薄气体碰撞，大气中分子取得电子的部分能量而电离，然后等离子体气体放电（能级跃迁），其放出光就是极光。
- 因此极光所放出光之颜色与气体成分、电子能量的大小、气体有多稀薄等因素都有关系。

# 闪电

- 在强大的电场力的作用下，云中的自由电荷很快地向地面移动。在运动过程中，电子与空气分子发生碰撞，致使更多的空气分子电离。



# 固态

- 固体物质的主要特征是它保持自己一定的体积（与气态不同）和一定形状（与液态不同）的能力。
- 固体分为晶体和非晶体两大类。

# 晶体

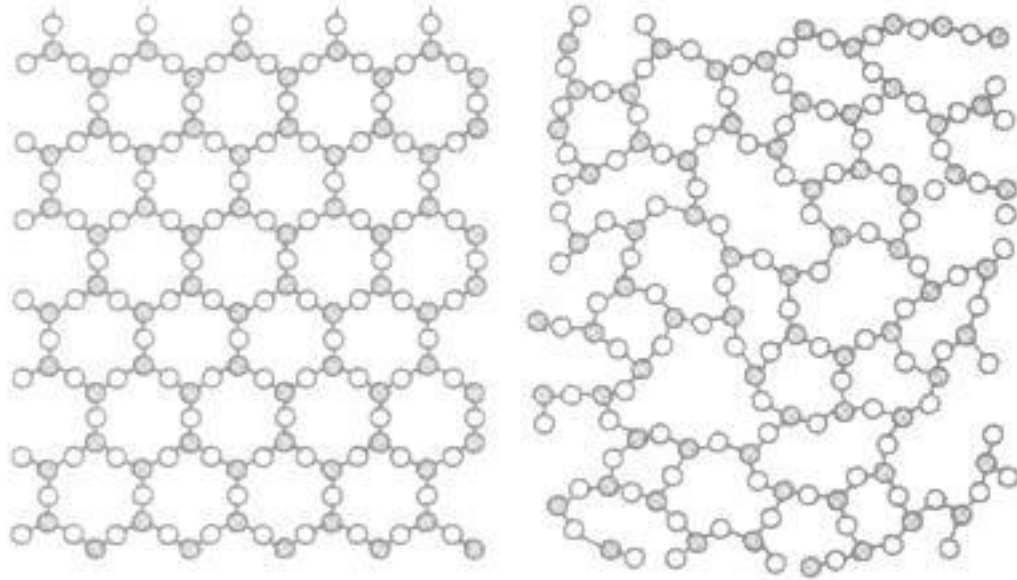
- 晶体的宏观性质：
  1. 规则的几何外形：晶体在长程和短程上都有序
  2. 各向异性：各种力学、热学、电学和光学性质各向异性
  3. 具有固定的熔点和熔化热。
- 1912年，劳厄最早用X射线衍射现象证实了晶体内部粒子呈规则排列



Max Von Laue  
1879-1960  
迈克斯·冯·劳厄  
德国物理学家，1914年获诺贝尔物理学奖。

# 非晶体

- 晶体在长程和短程上都有序；
- 非晶体短程有序，长程无序。



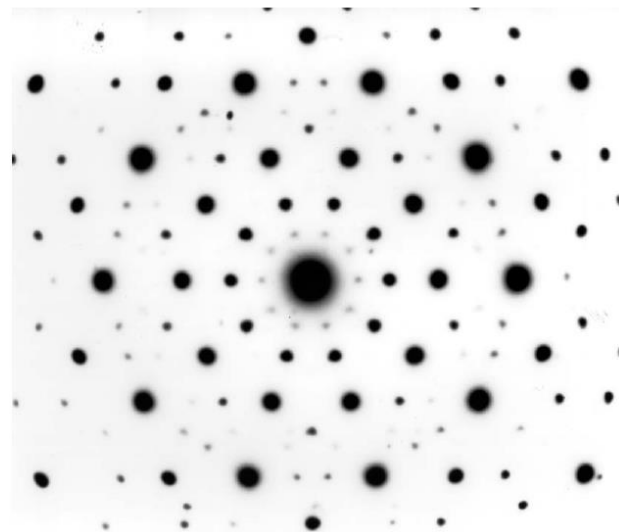
晶体  $\text{SiO}_2$  和非晶体  $\text{SiO}_2$  的投影示意图

# 准晶

- 准晶（quasi-crystal）是介于晶体与非晶体之间的一种形态。
- 准晶体具有与晶体相似的长程有序的原子排列，但是准晶体不具备晶体的平移对称性。
- 与非晶体不同，准晶展现了完美的长程有序。

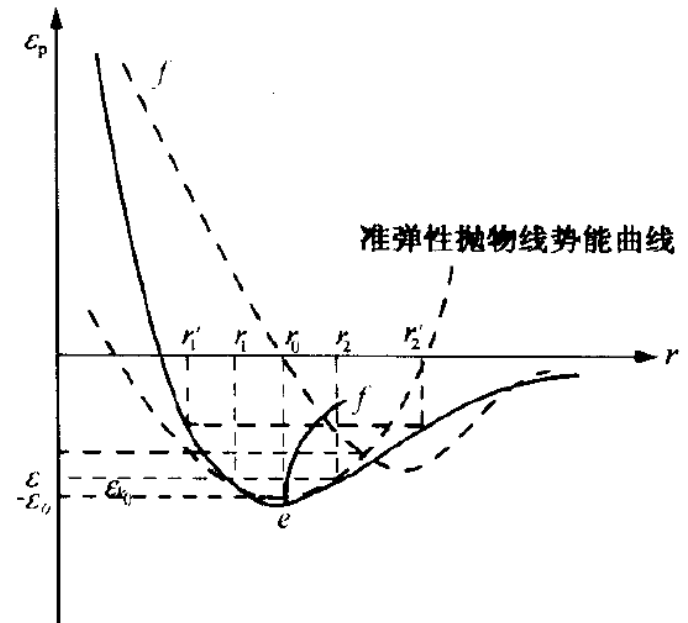


Dan Shechtman  
1941-  
丹·谢赫特曼  
以色列科学家，2011年获  
诺贝尔化学奖。



# 势能曲线

- 对气体,  $\varepsilon_0 \ll kT/2$
- 对固体,  $\varepsilon_0 \gg kT/2$
- 晶体粒子只能在其平衡位置附近运动
- 由于晶体粒子间很强的相互作用, 晶体粒子的热振动不是相互独立的而是关联的, 它们之间相互耦合, 形成晶体粒子集体参加的振动。
- 同时这种相互耦合可以传递热量
- 晶体的热膨胀是晶体势能曲线不对称引起



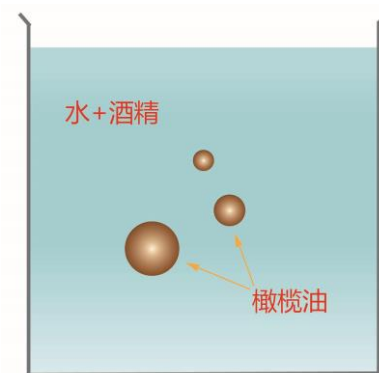
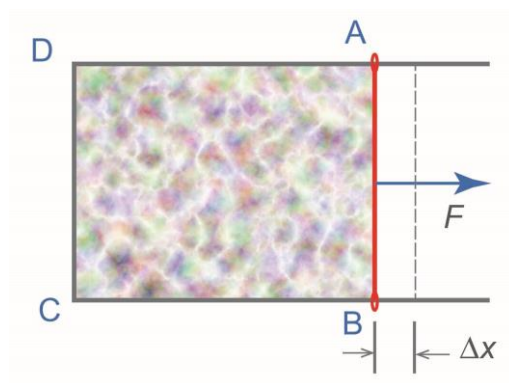
# 液态

- 液态与非晶体固体没有本质区别，除了结构上的紧密程度有所差别。
- 液体分子的热运动：分子在平衡位置附近作振动。在同一单元中的液体分子振动模式基本一致，不同单元间分子振动模式各不相同。但这种状况只能保持短暂的时间（称为定居时间： $10^{-10}\text{s}$ ），以后，由于涨落等其它因素，单元会被破坏，并和其它分子重新组成新单元，因而液体具有流动性。
- 液体热膨胀系数比固体大2到3个数量级。

# 液体的表面现象

# 界面

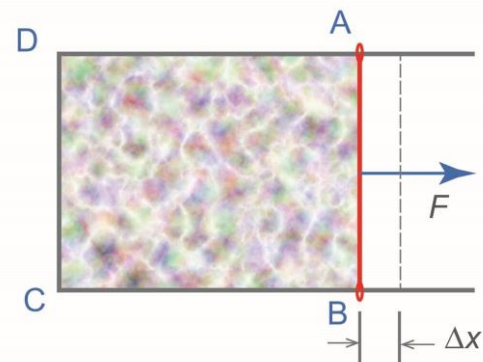
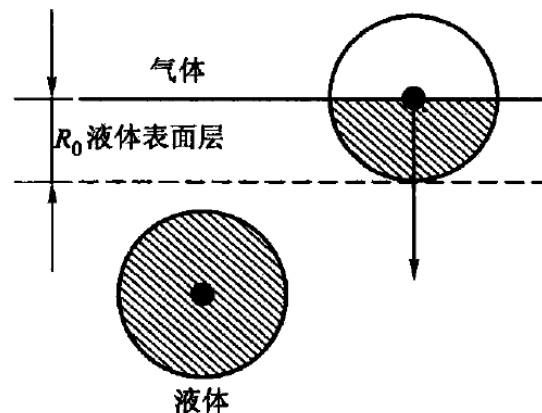
- 界面是一种物质与另一种物质（或虽是同一种物质，但其微观结构不同）的交界处，是物质结构的过渡层
- 液体与气体接触处有一个自由表面
- 液体与固体接触处有一个附着层
- 这些界面会带来一系列的表面现象





# 表面张力

- 如图所示，由于表面层内的分子所受的作用力不平衡，其合力是垂直于液体表面并指向液体内部的。
- 这样，液体有尽量缩小其表面积的趋势
- 定义表面张力系数 $\sigma$ ，液体表面单位长度上的表面张力。也等于等温条件下增加单位面积液体表面所增加的表面自由能。单位是 $\text{Jm}^{-2}$ ，或 $\text{Nm}^{-1}$
- 这样改变表面积所做的功为： $dW = \sigma \Delta S$
- 注意，对于空气中的液体表面，要考虑是单面表面层还是双面表面层



# 弯曲曲面

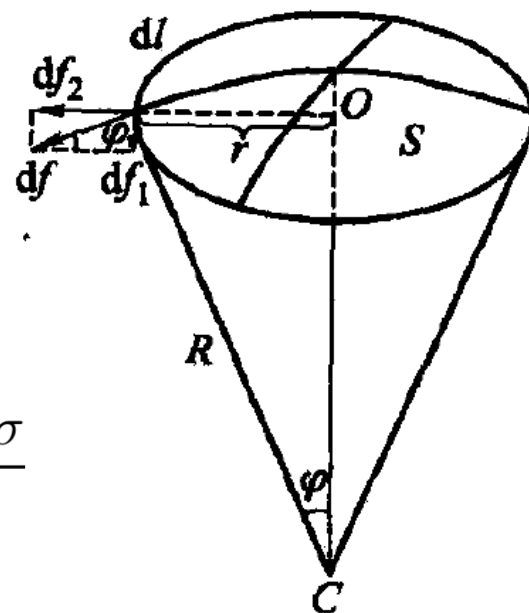
- 如图所示，弯曲曲面有一个附加压强
- 球面张力沿面的切线方向。其在水平方向的分量由于对称性会抵消，只剩下竖直方向分量：

$$df_1 = df \sin \varphi = \sigma dl \sin \varphi$$

- 积分可得对曲面的作用力为：

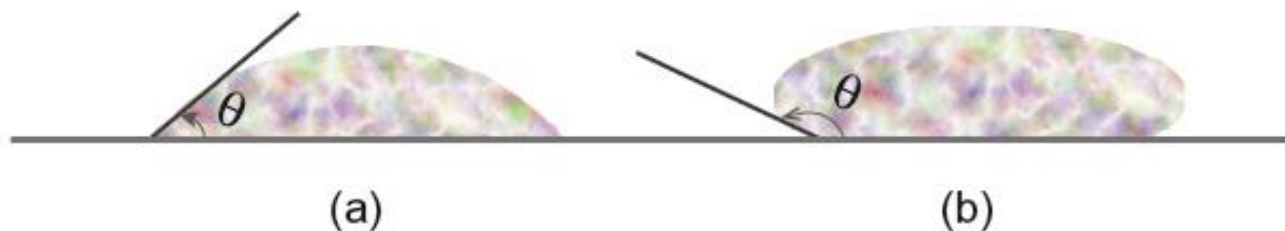
$$F = \int df_1 = \sigma \sin \varphi \int dl = \sigma \frac{r}{R} 2\pi r = \frac{2\pi r^2 \sigma}{R}$$

- 附加压强为：  $P = \frac{F}{\pi r^2} = \frac{2\sigma}{R}$
- 考虑内外两个接触面，有  $P = \frac{4\sigma}{R}$



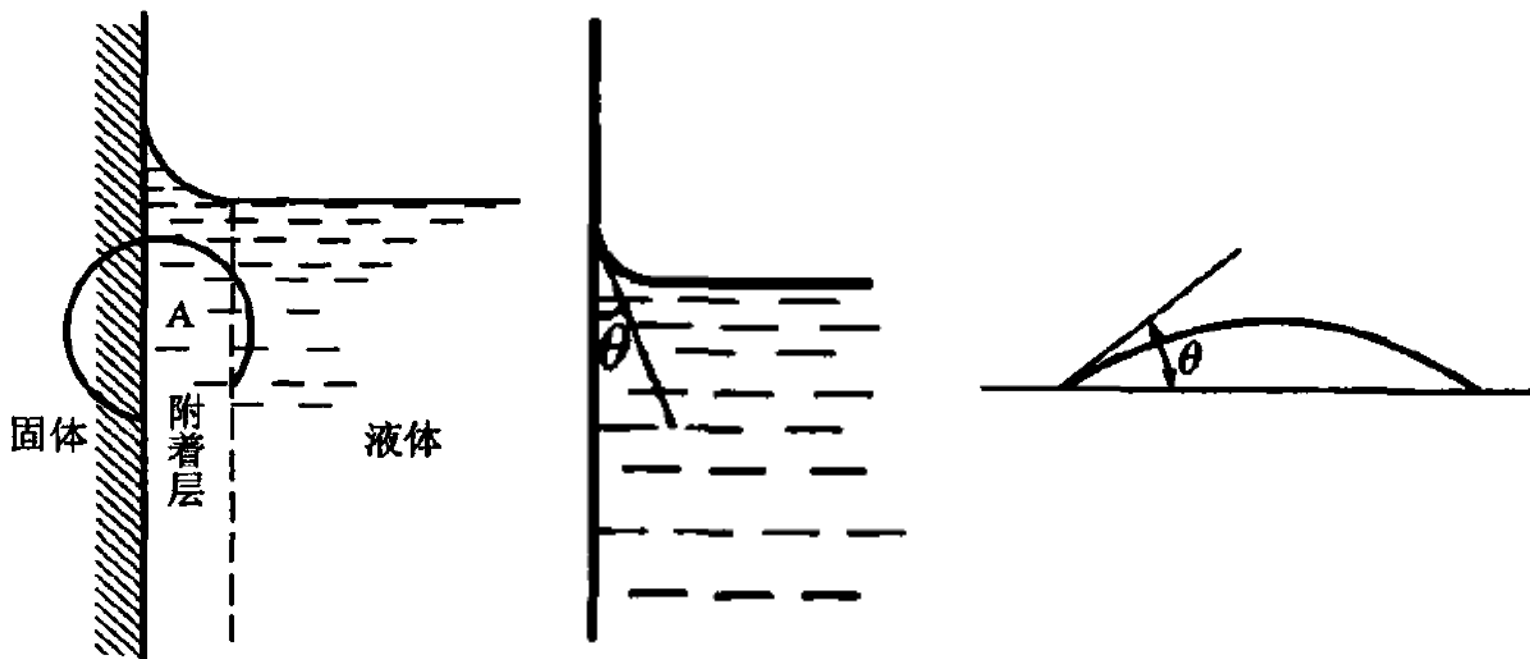
# 润湿与不润湿

- 润湿现象是液体和固体接触处的表面现象
- **不润湿现象：**荷叶上的小水滴近似呈球形，能在荷叶上滚动而不附着在上面，我们称水不能润湿荷叶。玻璃上的小水银滴也呈球形。
- **润湿现象：**无油脂的玻璃板上放一滴水，水沿着玻璃面向外扩展，附着在玻璃上，形成薄层。我们称水润湿玻璃。



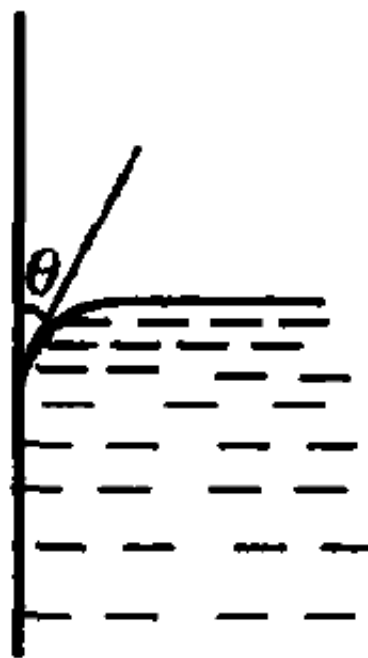
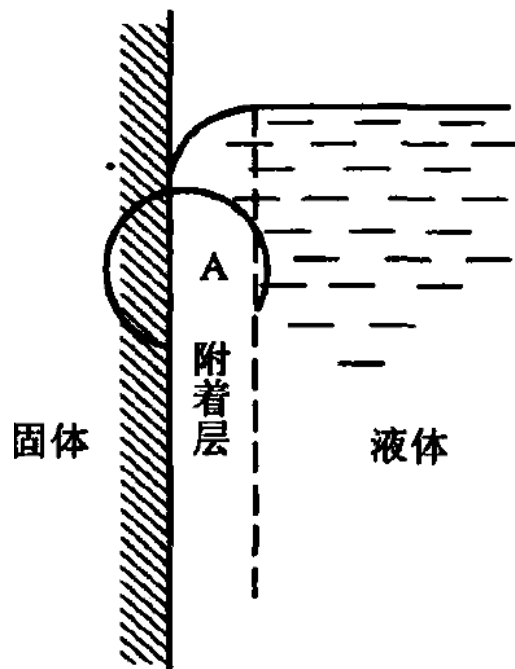
# 定性解释I

- 接触角取决于液、液分子间相互吸引力（内聚力）与固、液分子间的相互吸引力（附着力）强弱。
- 当附着力 $>$ 内聚力时，就会出现润湿现象。接触角小于 $90^\circ$ 。
- $\theta = 0^\circ$ ：完全润湿。



# 定性解释II

- 当附着力 < 内聚力时，就会出现不润湿现象。接触角大于  $90^\circ$ 。
- $\theta = 180^\circ$ ：完全润湿。



# 应用

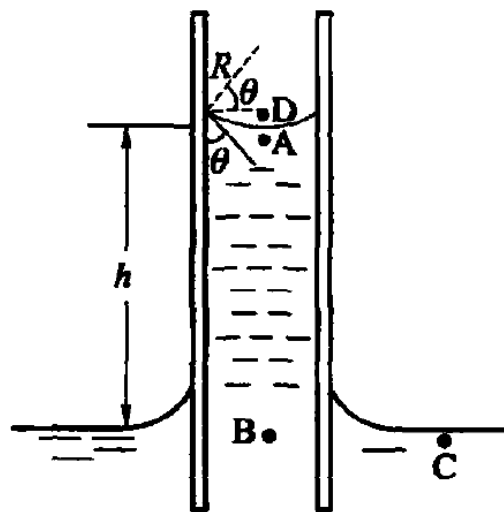
- 水完全不润湿沾有油脂的钢针，所以水面与钢针接触处呈凸液面。由于表面张力要收缩水面，所以液体表面对钢针的作用力的方向垂直向上。再加上浮力作用，就可以与重力平衡。
- 这样，沾有油脂的钢针小心地平躺在水的表面上不会下沉。

# 毛细现象

- 内径很细小的管子称为毛细管。
- 把毛细管插入可润湿的水中，可看到管内水面上升，且毛细管内径越小，水面上升越高。
- 相反，把毛细管插入不可润湿的水银中，毛细管中的水银面降低，且毛细管内径越小，水银面降低越多。
- 这类现象就是毛细现象，它是由毛细管中弯曲液面的附加压强引起的。

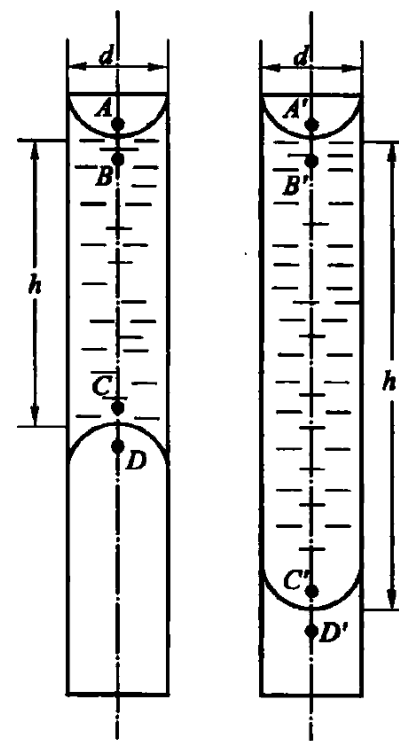
$$P_O - P_A = \frac{2\sigma}{R} = \rho gh \quad R = \frac{r}{\cos \theta}$$

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r}$$



# 例1-1

完全润湿水的毛细管中滴入一滴水后呈竖直放置状态。这滴水在管内的长度为 $h$ ，表面张力系数为 $\sigma$ 。问水的上下液面的凸凹情况。

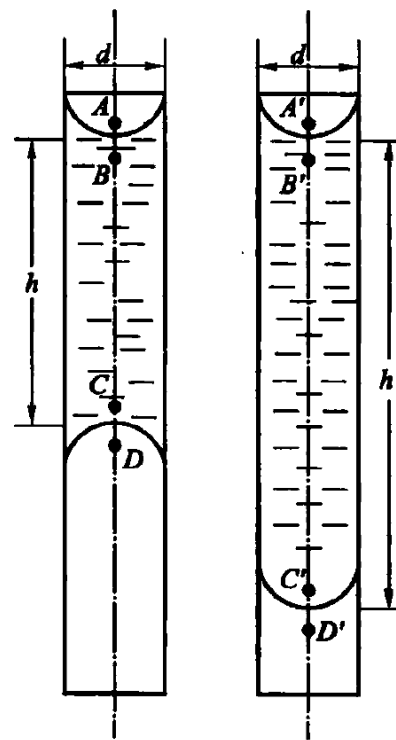




# 例1-2

对完全润湿水的毛细管，上液面必然呈凹陷型曲面。

$$P_B = P_A - \frac{2\sigma}{R} = P_A - \frac{4\sigma}{d}$$



# 例1-3

下液面受外界压力、表面张力和水的重力三部分作用

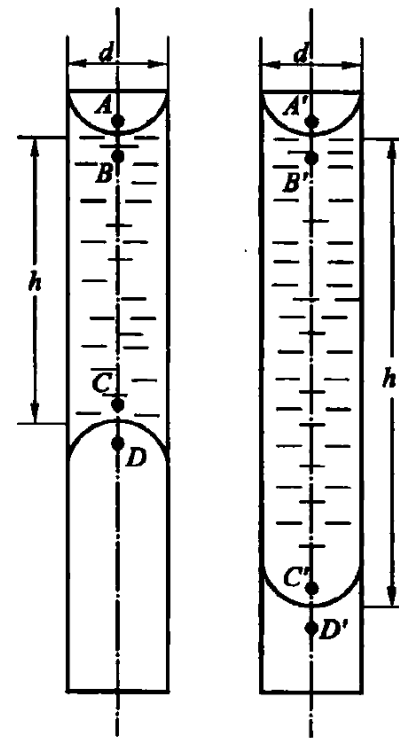
$$P_C = P_B + \rho gh = P_D - \frac{2\sigma}{R}$$

$$P_D = P_A = P_B + \frac{4\sigma}{d}$$

$$\frac{2\sigma}{R} = \frac{4\sigma}{d} - \rho gh$$

$$h' = \frac{4\sigma}{\rho gd}$$

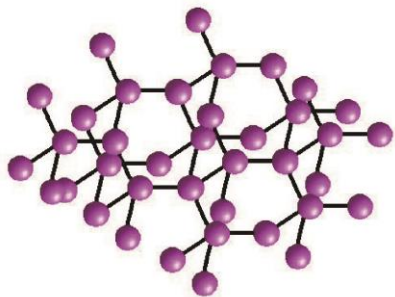
当  $h < h'$  时,  $R > 0$ , 下液面为凹面;  
当  $h > h'$  时,  $R < 0$ , 下液面为凸面;  
当  $h = h'$  时, 下液面为平面。



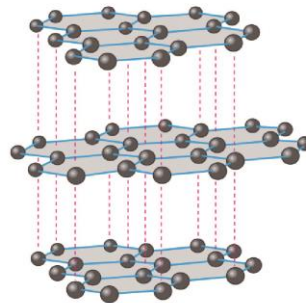
# 一级相变与复相平衡

# 相

- 相是在没有外力作用下，物理、化学性质完全相同、成分相同的均匀物质的聚集态。
- 不同的物态是不同的相
- 同一物态，不同分子排列也可能对应不同的相。例如，金刚石、石墨和 $C_{60}$ 就是碳的不同相。



金刚石



石墨



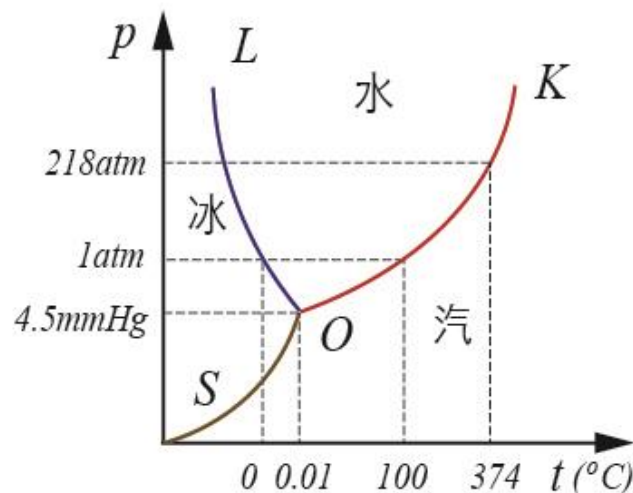
富勒烯

# 相变

- 相变物质在压强、温度等外界条件不变的情况下，从一个相转变为另一个相的过程。
- 相变过程中吸收或放出的热量称为相变潜热。
- 单元系固、液、气三相的相互转变过程具有两个普遍的特征：
  1. 系统体积变化
  2. 伴有相变潜热发生

# 相变分类

- 一级相变特点：相变时摩尔熵、摩尔体积发生突变；可出现过冷、过热现象；伴有相变潜热。
- 连续相变：相变时体积不发生突变，也没有相变潜热。只是热膨胀系数、等温压缩系数发生突变。



# 复相平衡I

- 除了相变之外，在一定条件下，不同相之间还可能存在平衡共存的情况。

$$U = \nu_1 u_{m1} + \nu_2 u_{m2} = \text{constant}$$

$$V = \nu_1 v_{m1} + \nu_2 v_{m2} = \text{constant}$$

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 = \text{constant}$$



$$\delta U = u_{m1} \delta \nu_1 + \nu_1 \delta u_{m1} + u_{m2} \delta \nu_2 + \nu_2 \delta u_{m2} = 0$$

$$\delta V = \nu_1 \delta v_{m1} + v_{m1} \delta \nu_1 + \nu_2 \delta v_{m2} + v_{m2} \delta \nu_2 = 0$$

$$\delta \nu = \delta \nu_1 + \delta \nu_2 = 0$$

# 复相平衡II

$$S = \nu_1 s_{m1} + \nu_2 s_{m2}$$

$$\delta S = \nu_1 \delta s_{m1} + s_{m1} \delta \nu_1 + \nu_2 \delta s_{m2} + s_{m2} \delta \nu_2$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} P dV$$

$$s_{1m} \delta \nu_1 + s_{2m} \delta \nu_2 + \frac{\nu_1}{T_1} (\delta u_{m,1} + P_1 dv_{m1}) + \frac{\nu_2}{T_2} (\delta u_{m,2} + P_2 dv_{m2}) = 0$$

$$\delta U = u_{m1} \delta \nu_1 + \nu_1 \delta u_{m1} + u_{m2} \delta \nu_2 + \nu_2 \delta u_{m2} = 0$$

$$\delta V = \nu_1 \delta v_{m1} + v_{m1} \delta \nu_1 + \nu_2 \delta v_{m2} + v_{m2} \delta \nu_2 = 0$$

$$\delta \nu = \delta \nu_1 + \delta \nu_2 = 0$$

$$\left[ s_{m1} - s_{m2} - \frac{u_{m1} - u_{m2}}{T_2} - \frac{P_2(v_{m1} - v_{m2})}{T_2} \right] \delta \nu_1 + \nu_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta u_{m1} + \nu_1 \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta v_{m1} = 0$$



# 复相平衡III

$$\left[ s_{m1} - s_{m2} - \frac{u_{m1} - u_{m2}}{T_1} - \frac{P_2(v_{m1} - v_{m2})}{T_2} \right] \delta \nu_1 + \nu_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta u_{m1} + \nu_1 \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta v_{m1} = 0$$



$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0$$

$$\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0$$

$$s_{m1} - s_{m2} - \frac{u_{m1} - u_{m2}}{T_2} - \frac{P_2(v_{m1} - v_{m2})}{T_2} = 0$$



$$T_1 = T_2$$

$$P_1 = P_2$$

$$u_{m1} + P_1 v_{m1} - T_1 s_{m1} = u_{m2} + P_2 v_{m2} - T_2 s_{m2}$$

$$\mu_{m1} = \mu_{m2}$$

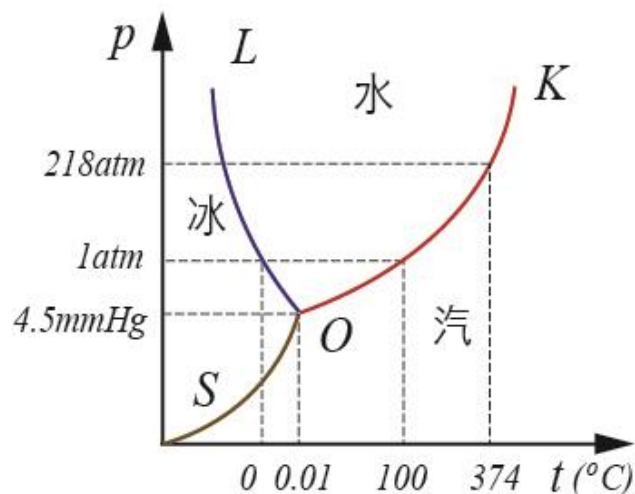
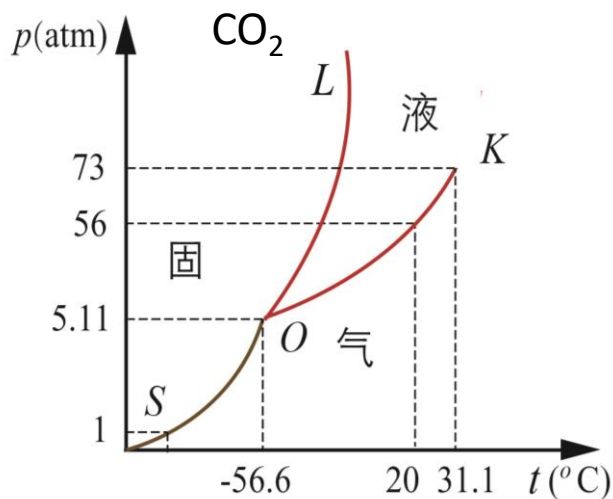
热平衡

力平衡

相平衡

# 相图

- $P$ 、 $V$ 、 $T$ 中任选两个就可以描述系统
- 这里选用 $P$ 、 $T$
- 存在 $P=P(T)$ 或 $T=T(P)$ 曲线，曲线上两相可以共存。这样的曲线被称为相平衡曲线。



# 克拉珀龙方程I

- 考虑两相平衡曲线上非常临近的两点，每个点上两相的化学势相等。

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

$$\mu_1(T + dT, P + dP) = \mu_2(T + dT, P + dP)$$



$$d\mu_1 = \mu_1(T + dT, P + dP) - \mu_1(T, P) = \mu_2(T + dT, P + dP) - \mu_2(T, P) = d\mu_2$$

$$d\mu = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$TdS = dU + PdV$$



$$d\mu = -SdT + VdP$$

$$-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP$$

$$\delta Q = T(S_2 - S_1) = L$$

# 克拉珀龙方程II

$$-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{s_{m2} - s_{m1}}{v_{m2} - v_{m1}}$$

- 相图上相平衡曲线的斜率等于一级相变中摩尔熵与摩尔体积突变量的比值
- 在相变温度T一定的情况下，

$$\delta Q = T(S_2 - S_1) = L$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_{m2} - s_{m1}}{v_{m2} - v_{m1}} = \frac{L_m}{T(v_{m2} - v_{m1})}$$

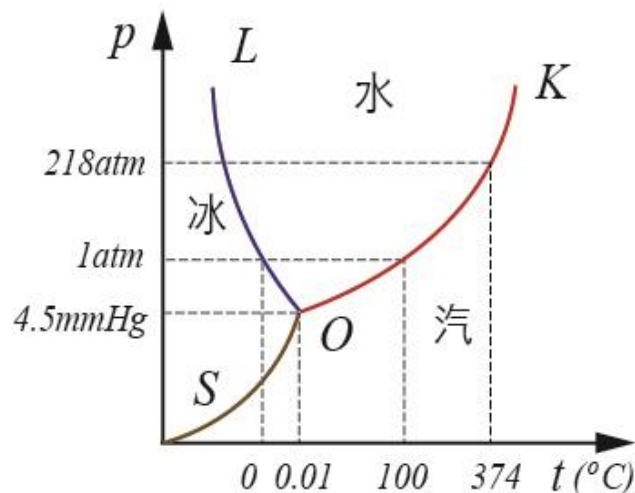
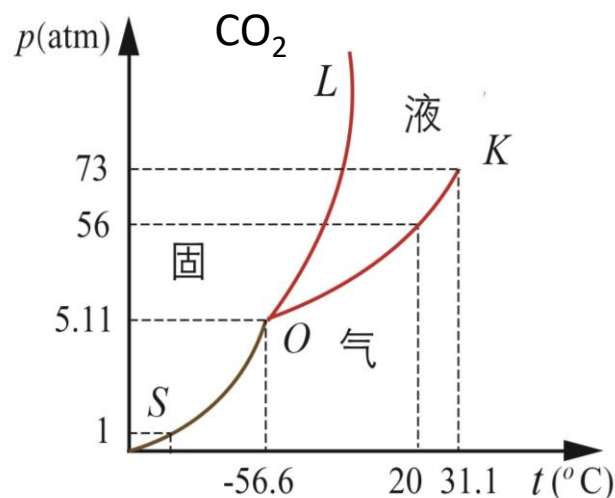
- 液体汽化成气体时， $L>0$ ， $v_{m2}>v_{m1}$ ， $dP/dT>0$
- 固体液化成液体， $L>0$ 。对于水， $v_{m固}>v_{m液}$ ， $dP/dT<0$ ；其他情况， $dP/dT>0$ 。

# 克拉珀龙方程的应用

- 在相变温度 $T$ 一定的情况下,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_{m2} - s_{m1}}{v_{m2} - v_{m1}} = \frac{L_m}{T(v_{m2} - v_{m1})}$$

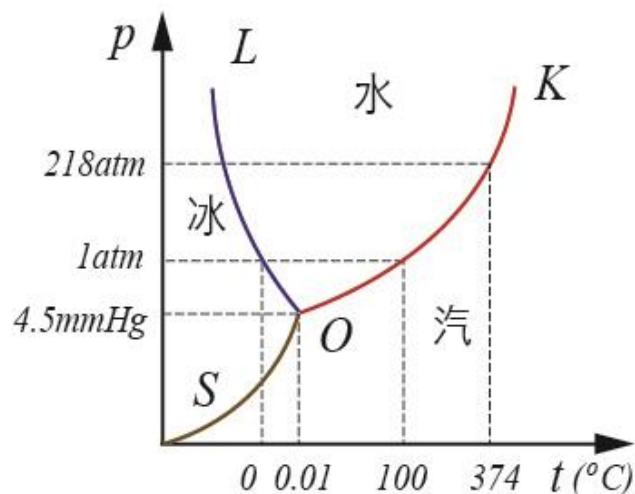
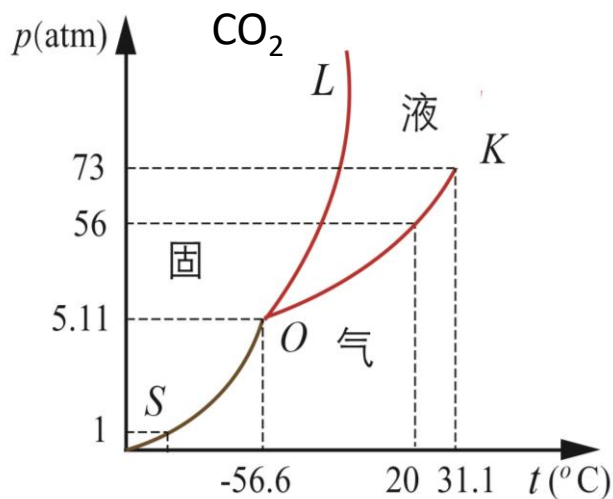
- 液体汽化成气体时,  $L > 0$ ,  
 $v_{m2} > v_{m1}$ ,  $dP/dT > 0$
- 固体液化成液体,  $L > 0$ 。对于水,  $v_{m固} > v_{m液}$ ,  $dP/dT < 0$ ;  
其他情况,  $dP/dT > 0$ 。



# 气液相变

# 气液相变

- 液体汽化为液体有两种不同的方式：蒸发与沸腾
- 气体液化为液体称为凝结



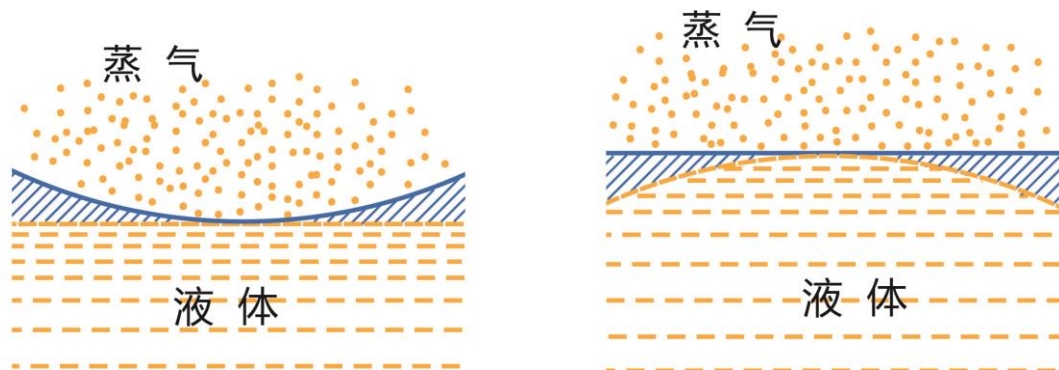
# 蒸发与凝结

- 蒸发是发生液体表面的汽化过程，不论任何温度下，这种过程都在进行。
- 它的反过程就是凝结。
- 从微观上看：液体表面分子处于永不停息的热运动中，那些热运动动能较大的分子能挣脱其它分子对它的吸引而从液面跑出。同样液面上方的蒸气分子也不断地返回液体中。
- 若逸出液面的分子数多于被液面俘获的分子数时的物质迁移称为蒸发。若被液面俘获的分子数多于逸出液面的分子数时的物质迁移称为凝结。
- 液体蒸发时，从液体表面逃逸的分子要克服液体表面分子对它的吸引力，因此需要吸热。



# 饱和蒸气

- 饱和蒸气就是气、液两相共存时满足力、热、化学平衡条件的蒸汽相。
- 与液体处于动平衡的蒸气称为饱和蒸气，其压强称为饱和蒸气压。饱和蒸气压与液面曲率有关。
- 如图示，液面为凹面时，需要克服更大的引力做功，逃逸的分子少，饱和蒸气压小。液面为凸面时，需要克服较小的引力做功，逃逸的分子多，饱和蒸气压大。

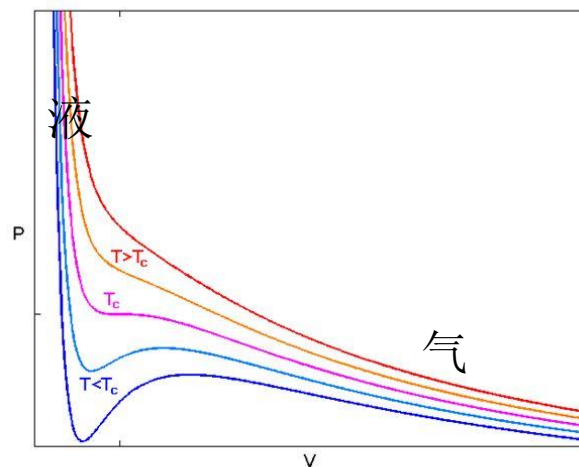


# 凝结核与汽化核

- 饱和蒸气与液体相接触，则凝结在液面上进行
- 若蒸气内部有凝结核，则可以此为中心凝结。
- 凝结核可以是灰尘、杂质等微粒，也可以是带电粒子、离子。
- 液体沸腾，即在在沸点下就能剧烈汽化。除了在一一定的压力下要达到它的沸点外，还要有汽化核。有了汽化核，液体才能围绕汽化核剧烈汽化，产生大量气泡，这就是沸腾现象。
- 通常水中含有很多杂质微粒及带电微粒，它们都可以成为汽化核。

# 气液相变的范德瓦尔斯模型

- 虽然可以使用麦克斯韦方法把相变区间变平
- 但靠近气相端和靠近液相端的部分曲线在实验上是可以观测到的。
- 它们对应于过冷蒸汽和过热液体。



# 过饱和蒸气

- 若没有足够的凝结核，或凝结核过小，即使蒸气压强超过该温度下平面上饱和蒸气压的几倍也不凝结。这种现象称为过饱和，这样的蒸气称为过饱和蒸气，也称过冷蒸气。
- 云室就是基于过饱和蒸气研制出的粒子探测器。
- 首先通过绝热膨胀降温维持过饱和蒸气。当带电粒子进入云室，会形成凝结核，使粒子运动轨迹附近的过饱和蒸气凝结成液滴。然后通过强光束照射摄影。



Charles Wilson  
1869-1959  
查尔斯·威尔逊  
英国物理学家，1927年获诺贝尔物理学奖（与康普顿一起获奖）。



# 过热液体

- 液体正常的沸腾条件是液体内部或容器器壁上有足够多的小气泡。这些小气泡起着汽化核的作用，液体汽化主要在气泡内进行。
- 久经煮沸的液体因缺乏汽化核温度被加热到沸点以上仍不能沸腾，被称为过热液体。
- 利用过热液体（液氢、液氮）显示带电粒子轨迹的仪器是气泡室。带电粒子与液体原子碰撞产生低能电子离子对，这些离子复合时局部加热，以这些离子为核心形成气泡。



Donald Glaser  
1926-2013  
唐纳德·格拉泽  
美国物理学家，1960年获诺贝尔物理学奖。

