

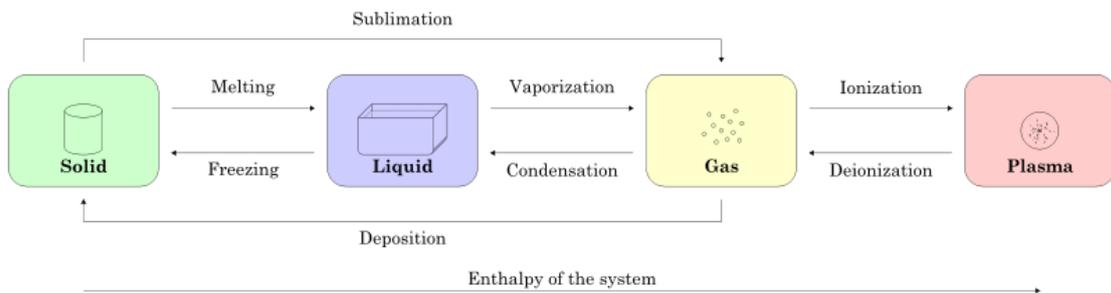
第 48 讲 相变

物态

物质在一定温度、压强下所处的相对稳定的状态。通常可以将物体分为气态、液态、固态和等离子体四种物态。它们是以分子或原子为基元的 3 种聚集状态。水汽、水、冰是常见的同一物质的三态；氧、氢、氦等在常温下是气态，只在极低温度下才是液态或固态；金、钨等在常温下是固态，只在极高温下才是液态或气态，

物态可以用其物体特性的量化特征来区分。固态物质的分子或原子只能围绕各自的平衡位置微小振动，固体有一定的形状、大小；液态物质的分子或原子没有固定的平衡位置，但还不能分散远离，液体有一定体积，形状随容器而定，易流动，不易压缩；气态物质的分子或原子作无规则热运动，无平衡位置，也不能维持在一定距离，气体没有固定的体积和形状，自发地充满容器，易流动，易压缩。在极高温下电离的气体成为由离子和电子组成的等离子体。这是宇宙中普遍存在的物质聚集状态。

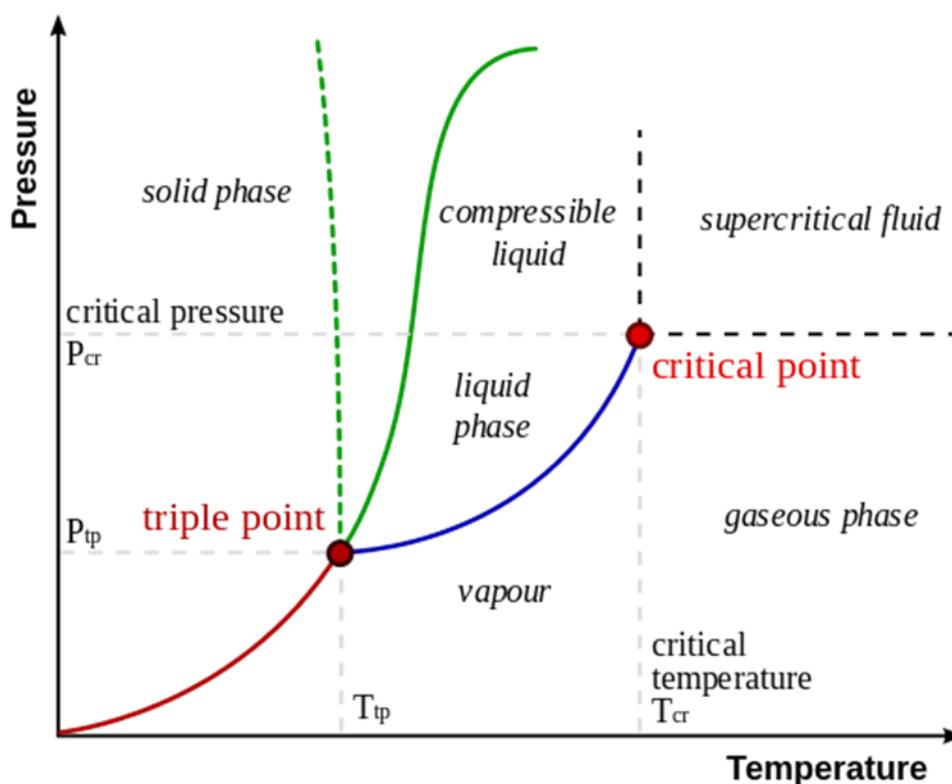
相变



物质从一个物态转换成另一个物态称为相变。如图所示，固体物质会通过液化过程变成液态，也可以通过升华过程变成气态；液态物质可以固化为固体，也可以气化为气体；气体可以液化，也可以直接固化；但等离子体通常只可以和气态相互转换，不能与固态和液态形式相互直接转换。

物质的相变经常会伴随着某些物理量（如体积、热容等等）的突然变化。同时其他的一些物理量可能并没有发生改变，如将水在一个大气压下加热到 100°C 后继续加热，其温度并不改变，但会大量汽化，导致体积剧烈的膨胀。该温度就称为水在一个大气压下发生液气相变的相变温度。在不同的压强下水的液气相变

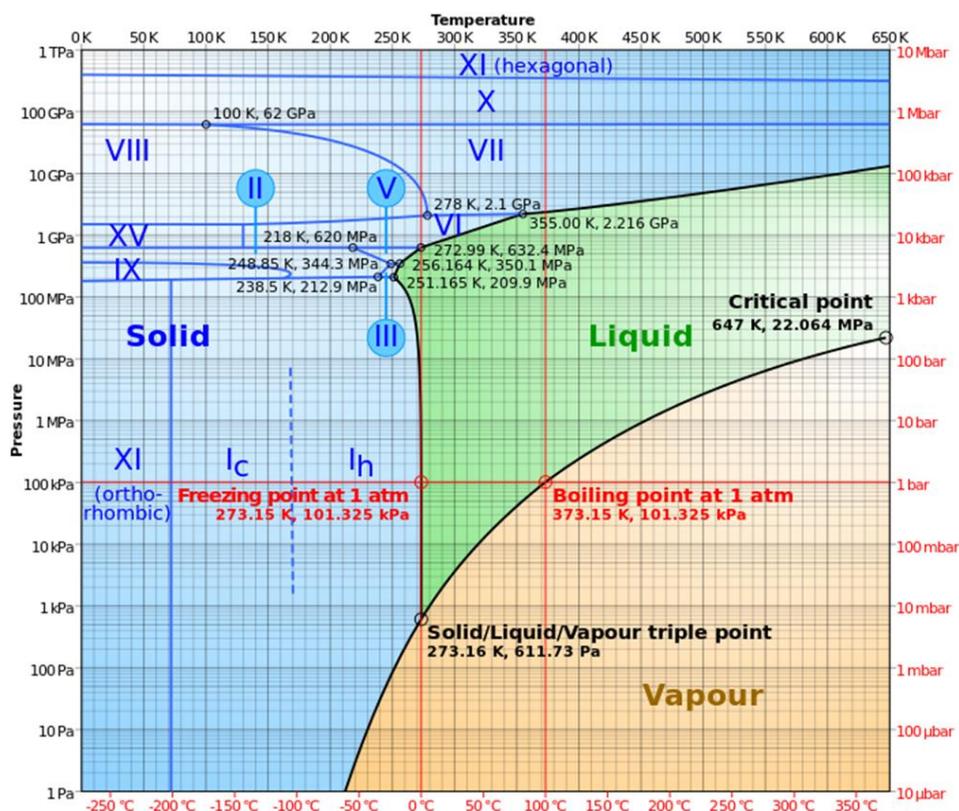
温度并不相同。由此可以改变体系的压强和温度，观测在那些压强、温度匹配下物质可以发生相变，相应的压强温度就称为相变点。在压强-温度图上可以将这些相变点画出来，这样的图称为**相图**。下图为一个典型的相图



从这个相图可以看到，相变点连成了一些连续曲线，并把 P-T 空间划分为不同的区域。图中红色的曲线为固气相变曲线，蓝色的曲线为液气相变曲线，绿色的为固液相变曲线。在红线和蓝线的下面，也就是说在那个区域所对应的压强和温度下，物质的稳定状态为液态。相应的红线和绿线的左边为固态，蓝线和绿线夹着的区间为液态。而在相变线上，物质是相应的两相共存的。如在蓝线所对应的压强温度下，物质即可以为液态也可以为气态，通常是两种状态混合在一起。至于其中液态和气态物质所占的比例要看具体的物理过程而定。可以注意到三条相变线会相交于一点，这个点称为**三相点**。在这个特定的压强温度下，物质是三态共存的。另外可以看到液气相变线在某个特定的压强温度(P_{cr}, T_{cr})下终止了，这是因为在之后的区域里物质将进入一个特殊的状态，称为超临界液体。在这个状态下很难区分是液体还是气体。它即可以像气体那样从某些固体中的微孔中泻出。也可以像液体那样溶解其他物质。另外图中绿色的虚线是对应于水的固液相

变线，它不同于其他的物质固液相变，这条线相对与垂直于温度的直线略微左倾。也就是说随着压强增大，水的固液相变温度会轻微降低。而多数物质在高压下的固液相变温度是高于低压时的固液相变温度的。因此这称为水的反常相变。

事实上，对于某一物态，特别是固态，在不同的条件下其微观结构也会不同。从而可以将物相划分的更细。如下图为水的相图，其固相就有非常多的种类。



物质会有各种各样的相其根本原因是粒子间的相互作用。对于理想气体，由于粒子间没有相互作用，在改变环境温度或压强的时候，粒子不会突然团聚在一起从而形成固体或液体，产生相变。而实际物质分子或原子之间是存在相互作用的，并且此相互作用在粒子靠的很近的时候表现为吸引相互作用。从而导致在温度不高的时候，也就是粒子平均动能比较小的时候，吸引相互作用克服热运动使得分子聚集在一起形成固体或液体。当为物质提供热量，让物质升温时，分子的平均动能变大。大到一定程度时，分子的热运动会克服分子间的吸引相互作用相互远离，从而变成气体，在此过程中克服相互作用能需要外界提供大量的能量，所吸收的热量用来抵消相互作用能，而不是用到增加动能上面，因此在相变过程中温度并没有改变。分子相互作用能的大小和形式不仅与分子间间距有关，还与多个分子的分布形式有关。物质的固态和液态之间的相互作用能的差别造成了突

变型的固液相变。对于某些物质，其微观结构的种类非常多，从固体到液体能量形式会连续变化，因此其固液相变并不是突变，而是渐变。例如巧克力会随温度变化慢慢软化直至液化，并没有固定的相变点。这里只是粗略地分析相变的过程，具体的相变行为要根据分子相互作用的具体形式进行讨论。

在相变过程中吸收或放出的大量热量称为**相变潜热**。下表为一些物质的相变潜热

Substance	Latent Heat Fusion kJ/kg	Melting Point °C	Latent Heat Vaporization kJ/kg	Boiling Point °C
Alcohol, ethyl	108	-114	855	78.3
Ammonia	332.17	-77.74	1369	-33.34
Carbon dioxide	184	-78	574	-57
Helium			21	-268.93
Hydrogen(2)	58	-259	455	-253
Lead	23.0	327.5	871	1750
Nitrogen	25.7	-210	200	-196
Oxygen	13.9	-219	213	-183
Refrigerant R134a		-101	215.9	-26.6
Refrigerant R152a		-116	326.5	-25
Toluene	72.1	-93	351	110.6
Turpentine			293	
Water	334	0	2264.76	100

相变潜热的大小也会随着相变点的不同而不同，如水在-20°C到40°C之间的固液相变潜热满足实验公式

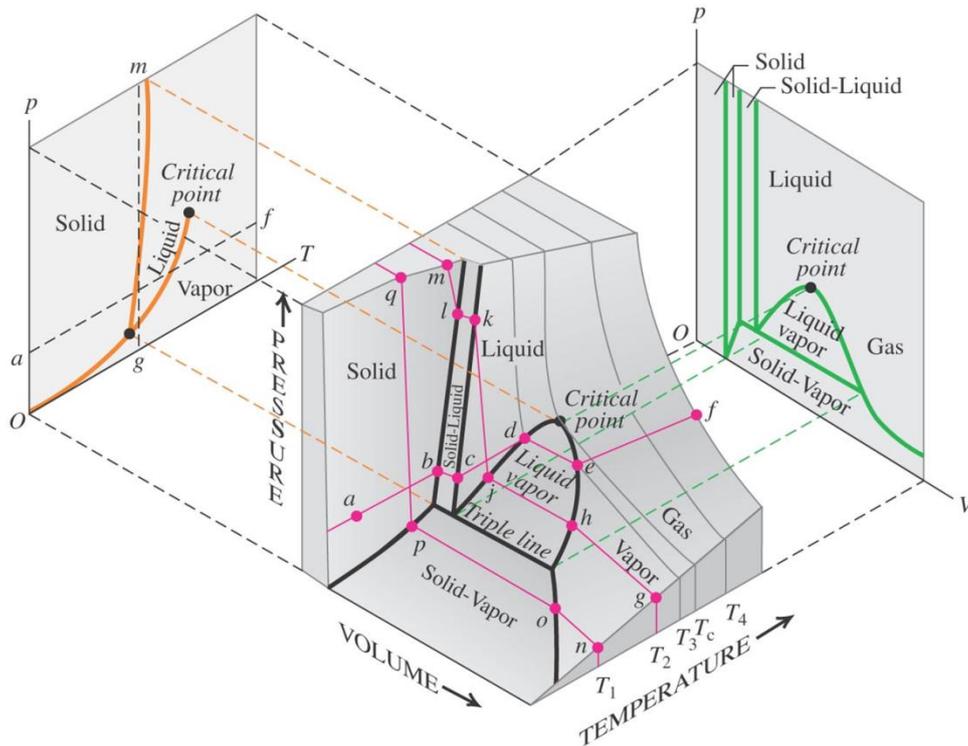
$$L_{water}(T) = (2500.8 - 2.36T + 0.0016T^2 - 0.0006T^3)J/g$$

在-40°C到0°C之间的固气相变潜热满足实验公式

$$L_{ice}(T) = (2834.1 - 0.29T - 0.004T^2)J/g$$

其中的温度为摄氏温度。

对于固定质量之后物态的相变不仅与温度和压强有关，而且还与体积有关。因此可以画出物质随温度、压强、体积变化发生相变的三维相图，如图所示。但通常为方便经常使用其在固定三个变量之一的投影图。



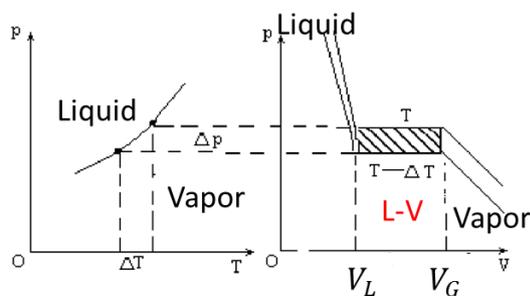
Copyright © 2008 Pearson Education, Inc., publishing as Pearson Addison-Wesley.

经常会发生这样的反常现象，当降低液体温度到固液相变点时液体没有固化，而是在保持液体形态的同时温度继续降低；或者升高液体温度到液气相变点时液体没有气化，而是在保持液体形态的同时温度继续升高。前面一种状态称为过冷态，后面一种状态称为过热态。对于过冷态或过热态物质施加轻微扰动，就会迅速固化或气化。发生这样的原因是由于相互作用的特殊形式体系会出现亚稳态。这些亚稳态并不是很稳定，特定的边界条件会使得体系离开亚稳态。对体系的扰动就是产生这样的边界条件。在云室中就利用了这种特别的特性。当某蒸汽进入过冷态（对于气体曾经又称之为过饱和态）后，气体没有凝结成液体，而是继续保持气体。当高能粒子从中穿过，将经过的气体分子电离，这些带电离子就会作为凝结核，吸引周围的过饱和气体凝结，从而显示出高能粒子的飞行路径。

需要注意的是相变点对应的是体系的平衡态，即体系可以在这些点上保持状态稳定不变。并不是说仅在相变点处物态才能发生改变。例如在常温常压下水并不处于相变点中。但由于不同水分子的运动速度不同，一些高能的水分子会挣脱其他水分子束缚，脱离水面，成为气体。同时空中的水分子也可能撞入水面并其他水分子束缚从而成为液体水的一部分。这样的过程不断地进行，在条件容许的情况下最终会达到一个平衡，也就是单位时间内从液体水中飞出来的水分子数量与从空中冲入液态水中的水分子数量相同。这时候所对应的水的蒸汽压称为该温度下水的饱和蒸汽压。

Clausius-Clapeyron 方程

为了研究物质相变时所满足的方程，围绕物质的液气相变点设计这样一个微小的卡诺循环：体系处于液气相变线 (p, T) 处，在高温 T 处让体积略微增加，从而液体会蒸发变为气体以保持压强不变。在 T - P 相图上，体系在此过程中一直处于 (p, T) 处没动。之后通过绝热过程将压强从 p 降低到 $p + \Delta p$ ，在此过程中，体系会沿着相变线变化到 $(p - \Delta p, T - \Delta T)$ 处。再保持压强温度不变减少体积直至所以的气体变为液体。最后在沿着相变线逐渐增加压强使体系回到初态。此过程与原始卡诺循环有微小差别，但这种差别可以忽略。



令 L 为在此循环过程中所吸收的热量，即物质气化过程中的相变潜热。在整个循环过程中体系做功为

$$\Delta W = \Delta p \Delta V$$

因此该循环的热转换效率为

$$\eta = \frac{\Delta W}{L} = \frac{\Delta p \Delta V}{L} = \frac{\Delta T}{T}$$

该式可以改写为

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{L}{T \Delta V} = \frac{L}{T(V_G - V_L)}$$

其中 V_G 为液气共存时的体积， V_L 为液体体积

$$\Delta T \rightarrow 0$$

就得到方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_G - V_L)}$$

这就是物质发生液气相变时的方程。利用这个方式可以讨论单组分物质的任意非连续相变过程，在一般情况下可写为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

该方程称为 Clausius-Clapeyron 方程。

对于液气相变，由于 $V_G \gg V_L$ ，则

$$V_G - V_L \approx V_G = nRT/p$$

原方程变为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{TV_G} = \frac{Lp}{nRT^2}$$

或

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{nRT^2} dT = -\frac{L}{nR} d\frac{1}{T}$$

求解该方程得到

$$p = \text{constant} e^{-\frac{L}{nRT}}$$

这就是在液气相变过程中压强随温度的变化规律。