第6章 相变

3. 单元复相系的平衡

相平衡时，系统的两个相—α相，β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

$$\begin{aligned}\delta S&=\delta S_\alpha+\delta S_\beta\\&=\left(\frac{1}{T_\alpha}\delta U_\alpha+\frac{1}{T_\beta}\delta U_\beta\right)+\left(\frac{p_\alpha}{T_\alpha}\delta V_\alpha+\frac{p_\beta}{T_\beta}\delta V_\beta\right)-\left(\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha}\delta N_\alpha+\frac{\mu_\beta}{T_\beta}\delta N_\beta\right)\\&=\left(\frac{1}{T_\alpha}-\frac{1}{T_\beta}\right)\delta U_\alpha+\left(\frac{p_\alpha}{T_\alpha}-\frac{p_\beta}{T_\beta}\right)\delta V_\alpha-\left(\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha}-\frac{\mu_\beta}{T_\beta}\right)\delta N_\alpha\end{aligned}$$

依据热力学系统状态方程大概可以知道，δU_α，δV_α，δN_α是相互独立的。(因为状态方程有4个量：p, V, ν, T，而内能U是V, T的函数，N_α对应于ν，所以三个量没有被方程限制。)

于是得到单元复相系的相平衡条件：

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

单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情形]

单元复相系相平衡的性质：任意两共存相，如果其中一相的状态变化，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)。

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L_m}{T(V_{\beta,m}-V_{\alpha,m})}$$

，其中 L_m 为摩尔物质从α相转变到β相的相变潜热。$V_{\beta,m}$，$V_{\alpha,m}$ 分别为β相与α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

$$d\mu=\frac{dG_m}{N_A}=\frac{1}{N_A}(-S_m dT+V_m dp)$$

，其中 G_m，S_m，V_m 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

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

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 $L_m=(S_{\beta,m}-S_{\alpha,m})T$，代入，即得克拉珀龙方程。)

[相变潜热是相变中吸收的热量]