При таком превращении скрытая теплота перехода отсутствует, однако в точке фазового перехода теплоемкость может терпеть разрыв или иметь сингулярности.

Фазовые переходы второго рода, возможно, менее знакомы читателю. Однако нетрудно привести ряд примеров таких переходов в сплавах и в магнетиках. Особый интерес представляет фазовый переход в газе в критической точке $T = T_c$ при постоянной плотности, равной критической.

в) Фазовые переходы более высокого порядка. Если все частные производные μ вплоть до $n - 1$-го порядка непрерывны, а терпит разрыв лишь n-я производная, то говорят, что имеет место фазовый переход n-го порядка.

2) Если поверхность раздела не является плоской, так что существует, вообще говоря, некоторый эффект, обусловленный *поверхностным натяжением*, а также если стенка между двумя фазами проницаема для вещества, но не передает давления, то в разных фазах давление будет различным, т. е.

$$p' \neq p''.$$

С другой стороны, должны выполняться условия (4.2) и (4.3). Это значит, что

$$\overline{G}'(p', T) = \overline{G}''(p'', T).$$

Таким образом, связь между p' и p'' определяется условием

$$\overline{V}'\,dp' = \overline{V}''\,dp'' \text{ (уравнение Гиббса—Пойнтинга).} \qquad (4.7)$$

§ 3. Поверхностное натяжение

Определение поверхностного натяжения. Работа, необходимая для того, чтобы изменить площадь поверхности между двумя фазами,— это работа против сил поверхностного натяжения. Если учесть это, то уравнение (2.14) для изменения энергии при квазистатическом процессе принимает вид

$$dU = TdS - p'dV' - p''dV'' + \gamma d\sigma + \mu' dN' + \mu'' dN''. \qquad (4.8)$$

Здесь p' и p'' — внутреннее давление фаз 1 и 2, $\mu'(T, p')$, $\mu''(T, p'')$ — химические потенциалы фаз, а σ — площадь поверхности раздела. *Поверхностное натяжение* γ определяется уравнением

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{S, V', V'', N', N''}. \qquad (4.8')$$

Разность давлений, вызванная поверхностным натяжением. В случае когда поверхность раздела между двумя фазами представляет собой сферу радиусом r, разность давлений будет

$$p' - p'' = \frac{2\gamma}{r}. \tag{4.9}$$

Это выражение получается из условия равновесия $dU = 0$ (3.30а) при $dS = dN' = dN'' = 0$, $dV'' = -dV'$ с учетом того обстоятельства, что $dV'/d\sigma = r/2$ в (4.8).

Условия равновесия для энергии переноса массы даются соотношением

$$\mu'(T, p') = \mu''(T, p''). \tag{4.10}$$

Например, радиус r сферической капли жидкости и давление ее паров связаны условием

$$\mu_l\left(T, p_r + \frac{2\gamma}{r}\right) = \mu_g(T, p_r) \tag{4.10'}$$

(см. задачу 34).

§ 4. Равновесие в многокомпонентной многофазной системе

Предположим для простоты, что на поверхностях раздела различных фаз существует механическое равновесие, так что давление однородно. Различные компоненты будем обозначать индексами 1, 2, ..., c, а фазы — индексами 1, 2, ..., r. Условия равновесия имеют вид

$$p' = p'' = \ldots = p^{(r)} = p, \tag{4.11а}$$

$$T' = T'' = \ldots = T^{(r)} = T, \tag{4.11б}$$

$$\left.\begin{array}{l} \mu_1' = \mu_1'' = \ldots = \mu_1^{(r)}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_c' = \mu_c'' = \ldots = \mu_c^{(r)}, \end{array}\right. \tag{4.12}$$

или

$$\overline{G}_j' = \overline{G}_j'' = \ldots = \overline{G}_j^{(r)}, \qquad j = 1, 2, \ldots, c. \tag{4.12'}$$

Доказательство. Проведем обобщение доказательства, данного в § 6. Пусть каждая фаза обладает энтропией $S^{(k)}$, энергией $U^{(k)}$, объемом $V^{(k)}$, а число молей каждого компонента обозначим через $N_j^{(k)}$. Тогда условия равновесия запишутся в виде:

$$\delta S = \delta S' + \delta S'' + \ldots + \delta S^{(r)} =$$

$$= \sum_{k=1}^{r} \left[\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}} \delta U^{(k)} + \frac{\partial S^{(k)}}{\partial V^{(k)}} \delta V^{(k)} + \sum_j \frac{\partial S^{(k)}}{\partial N_j^{(k)}} \delta N_j^{(k)} \right] = 0, \tag{а}$$