

Оствальд перевел ее на немецкий язык (а позднее, в 1899 г., Ле-Шателье — на французский). Одна из причин этого заключалась в том, что статья Гиббса была опубликована в очень мало распространенном журнале Transactions of the Connecticut Academy [3]. Другая причина была связана с трудностью статьи для понимания.

Оствальд писал: «Стремясь к наибольшей общности и строгости исследования, автор выбрал столь абстрактную и трудно усваиваемую форму изложения, что она требует от читателя незаурядной внимательности и самоотдачи».

Когда работа Гиббса спустя много лет после ее выхода в свет стала известной в Европе, она совершенно не утратила своей новизны. «Содержание работы и сегодня имеет непосредственную ценность, и интерес к ней ни в коей мере не является чисто историческим. Действительно, из того почти неисчерпаемого богатства результатов, которые в ней содержатся или из нее вытекают, пока что может быть использована лишь очень небольшая часть. Заключенные в главах этой работы нетронутые сокровища во всем своем разнообразии и ценности еще ждут исследователей — теоретиков и особенно экспериментаторов. Научившись находить значения энтропии не только для газов, но и для огромного класса разбавленных растворов, мы имеем теперь возможность выразить общие функции, входящие в гиббсовские уравнения, через экспериментально определяемые величины. Частично это уже сделано, но еще больше предстоит сделать».

## § 5. Правило фаз Гиббса

**Т е о р е м а.** Число степеней свободы  $f$  равновесного состояния системы, состоящей из  $c$  различных компонентов в разных фазах  $r$ , дается выражением

$$f = c - r + 2. \quad (4.13)$$

Под числом степеней свободы подразумевается число внутренних переменных, которые могут произвольно изменяться при заданных условиях равновесия.

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Внутренние условия равновесия для одной фазы, состоящей из  $c$  компонентов, определяются относительными концентрациями компонентов. Это означает, что мы имеем  $c - 1$  внутреннюю переменную, описывающую состав фазы. Кроме этих переменных, имеются еще переменные  $p$  и  $T$ , одинаковые для всех фаз. Так что в случае  $r$  фаз мы должны иметь всего  $(c - 1)r + 2$  переменных. Химические потенциалы  $\mu_j^{(k)}$  ( $k = 1, \dots, r; j = 1, \dots, c$ ), как интенсивные величины, определяются только этими внутренними переменными. Так как условия равновесия (4.12) состоят из  $(r - 1)c$  уравнений, число свободных параметров, которые могут меняться в равновесном состоянии, будет равно

$$f = (c - 1)r + 2 - (r - 1)c = c - r + 2.$$

**Пример.** Равновесие двухфазной однокомпонентной системы:  $c = 1$ ,  $r = 2$ ,  $f = 1$ . Равновесие трехфазной однокомпонентной системы:  $c = 1$ ,  $r = 3$ ,  $f = 0$  (тройная точка). Равновесие двухфазной двухкомпонентной системы:  $c = 2$ ,  $r = 2$ ,  $f = 2$ .

## ОТСТУПЛЕНИЕ 11

*Классификация фазовых переходов*, рассмотренная в § 1, впервые была предложена Эренфестом [12]. Его идея о порядке фазового перехода основывается на разложении величины  $\Delta\mu(T + dT, p + dp)$  в ряд Тейлора по степеням  $dT$  и  $dp$ . Если отличны от нуля члены первого порядка, то мы имеем переход первого рода. Если же члены первого порядка обращаются в нуль *вдоль* кривой равновесия и отличны от нуля члены второго порядка, то мы имеем переход второго рода, который, вообще говоря, сопровождается *конечным* скачком теплоемкости.

Известно много фазовых переходов первого рода, например переход жидкость — пар в чистом веществе, за исключением критической точки, когда теплоемкость  $C_p$  становится бесконечной (см. фиг. 53а). Что касается фазовых переходов второго рода, то известно лишь небольшое число примеров, причем имеются определенные отклонения от схемы Эренфеста. Рассмотрим, например, случай перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние; этот переход описывается кривой равновесия в плоскости переменных  $H - T$  ( $H$  — магнитное поле). Скрытая теплота перехода равна нулю только в точке  $H = 0$  кривой равновесия, когда теплоемкость  $C_H (= C_V)$  испытывает скачок. Как показал Онсагер [4], для двумерного изинговского ферромагнетика при  $H = 0$  теплоемкость  $C_H (= C_V)$  логарифмически расходится в точке перехода и непрерывна везде вне ее. Тисса [5, 6] указал, что разложение в ряд Тейлора невозможно, поскольку коэффициенты при производных от  $\mu$  второго и более высоких порядков для одной или обеих фаз могут обращаться в бесконечность. Таким образом, первоначальная классификация Эренфеста является в значительной мере неполной.

Янг и Ли [7] доказали математическую эквивалентность теории перехода жидкость — пар и теории перехода для простых моделей ферромагнетика. Обе теории имеют одинаковую структуру; кривую намагниченности можно получить из изотермы в плоскости  $p - V$  и наоборот: магнитное поле соответствует химическому потенциалу, а намагниченность — плотности. Это означает, что переход жидкость — пар становится переходом второго рода, когда испарение вещества происходит в атмосфере его паров.

Теплоемкость  $C_p$  следует считать менее фундаментальной величиной, чем  $C_V$ , в том смысле, что аномалии в поведении  $C_V$  связаны с механизмом упорядочения: дальнедействующие молекулярные взаимодействия вызывают, по-видимому, скачок  $C_V$ , в то время как короткодействующие силы приводят к бесконечному значению  $C_V$  в точке перехода. Райс [8] показал, что если короткодействующее взаимодействие не зависит от объема, переход остается переходом второго рода, однако в противном случае система, у которой  $C_V = \infty$ , будет неустойчивой по отношению к изменению объема и переход становится переходом первого рода. Он установил, что бесконечная теплоемкость может наблюдаться только при переходах первого рода.