

уравнений вида

$$\mu_i^{(k)} = \mu_j^{(k)}.$$

Следовательно, число связей между переменными

$$N_2 = c(p - 1). \quad (34.2)$$

Число независимых переменных определится из уравнений (34.1) и (34.2) как разность  $N_1 - N_2$ .

Если обозначить число независимых переменных через  $n$ , то получим

$$n = c - p + 2. \quad (34.3)$$

Число степеней свободы многофазной многокомпонентной системы равно разности между числами компонентов и фаз, увеличенной на 2.

Уравнение (34.3) носит название правила фаз Гиббса. Так как число степеней свободы существенно положительно, то

$$c - p + 2 \geq 0, \quad (34.3')$$

или

$$p \leq c + 2. \quad (34.4)$$

В условиях равновесия число фаз не может превышать число компонентов более чем на два.

### § 35. Классификация фазовых переходов

Переход вещества из одной фазы в другую (фазовые превращения) принято называть фазовыми переходами. Следует различать фазовые переходы **первого** и **второго** рода.

Характерной особенностью фазовых переходов первого рода является то, что эти переходы сопровождаются изменением удельного объема и энтропии скачком

$$\Delta v = v_2 - v_1 \neq 0; \quad \Delta s = s_2 - s_1 \neq 0. \quad (35.1)$$

Здесь  $v_1$  и  $v_2$  — удельные объемы первой и второй фаз,  $s_1$  и  $s_2$  — удельные энтропии первой и второй фаз.

Так как происходит скачкообразное изменение энтропии, то имеет место выделение или поглощение тепла. Следовательно, фазовые переходы первого рода характеризуются определенной теплотой перехода.

Примерами фазовых переходов первого рода являются все переходы из одного агрегатного состояния в другое (испарение, плавление, сублимация и обратные им процессы) и многие переходы из одной кристалли-

ческой формы в другую (например, переход серы ромбической в моноклиническую и обратно).

При фазовых переходах второго рода удельные объемы и энтропия изменяются непрерывно. Поэтому не существует теплоты перехода, но происходит скачкообразное изменение таких величин, как теплоемкость, коэффициент теплового расширения, сжимаемость.

Примерами переходов второго рода являются: переход ферромагнетика в парамагнетик в точке Кюри, переход металла из нормального в сверхпроводящее состояние при низких температурах, переход гелия I в гелий II.

В условиях фазового равновесия должно удовлетворяться уравнение (33.3)

$$\mu_1 = \mu_2.$$

Если система находится в условиях изобарно-изотермического сопряжения ( $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ), то

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial m_1} \right)_{m_2}; \quad \mu_2 = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial m_2} \right)_{m_1}. \quad (35.2)$$

Из (35.2) следует, что величины  $\mu_1$  и  $\mu_2$  являются удельными (отнесенными к единице массы) изобарно-изотермическими потенциалами (или, что то же самое, удельными значениями свободной энтальпии). Если обозначить их соответственно через  $\varphi_1(p, T)$  и  $\varphi_2(p, T)$ , то условие (33.3) переписывается в виде

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T). \quad (35.3)$$

Из свойств характеристических функций (13.34) следует, что

$$\left( \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} \right)_T = v_1; \quad \left( \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} \right)_p = -s_1. \quad (35.4)$$

Соответственно

$$\left( \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} \right)_T = v_2; \quad \left( \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} \right)_p = -s_2. \quad (35.5)$$

Но величины, определяемые (35.4) и (35.5), при фазовых переходах первого рода испытывают скачки. Поэтому можно говорить о скачкообразном изменении первых производных изобарно-изотермического потенциала (по  $p$  и  $T$ ), в то время как сам потенциал, согласно (35.3), скачка не испытывает. Отсюда и возникло название — фазовые переходы первого рода.

При фазовых переходах второго рода первые производные изобарно-изотермического потенциала изменя-

ются непрерывно, но скачкообразно изменяются теплоемкость  $c_p$  и производные  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  и  $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ . Покажем, что эти величины являются вторыми производными изобарно-изотермического потенциала по  $p$  и  $T$ . Имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T\right] = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T; \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_p &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p\right]_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \\ &= -\frac{1}{T} \frac{dq_p}{dT} = -\frac{c_p}{T}; \quad (35.8) \\ \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial p}\right)_{T, p} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \end{aligned}$$

Таким образом, при фазовых переходах второго рода скачкообразно меняются вторые производные изобарно-изотермического потенциала по  $p$  и  $T$ . Отсюда и возникло название этих явлений — фазовые переходы второго рода.

### § 36. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Система, образованная из двух фаз чистого вещества, обладает одной степенью свободы. Это следует непосредственно из правила фаз Гиббса. Действительно, для  $c = 1$  и  $p = 2$  уравнение (34.3) дает  $n = 1$ . Таким образом, в рассматриваемом случае (равновесное сосуществование двух фаз чистого вещества) давление есть однозначная функция температуры. Получим дифференциальное уравнение кривой равновесия в плоскости  $pT$ .

Предметом исследования является однокомпонентная двухфазная система. Для этого случая условия равновесия определяются уравнением (35.3)

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T).$$

При равновесном изменении температуры и давления (т. е. изменении, не приводящем к нарушению фазового равновесия) потенциалы, изменяясь, должны все время получать одинаковые значения. Следовательно, должно быть

$$d\varphi_1 = d\varphi_2,$$

или в развернутом виде

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}\right)_p dT.$$