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

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T\right] = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T;$$

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p\right]_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p =$$

$$= -\frac{1}{T}\frac{dq_p}{dT} = -\frac{c_p}{T}; \quad (35.8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial p}\right)_{T,\,p} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

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 определятся 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

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

Учитывая (35.4) и (35.5), переписываем это уравнение в виде

$$(v_1 - v_2)\,dp = -(s_2 - s_1)\,dT,$$

откуда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \tag{36.1}$$

Разность энтропий $s_2 - s_1$ может быть определена через теплоту перехода. Обозначим ее через λ. Тогда $s_2 - s_1 = \frac{\lambda}{T}$ и (36.1) перепишется в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}, \tag{36.2}$$

где λ — теплота перехода; T — температура перехода; v_2 — удельный объем фазы, в которую совершается переход; v_1 — удельный объем фазы, из которой совершается переход.

Уравнение (36.2) носит название уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Оно определяет зависимость давления от температуры при равновесном сосуществовании двух фаз.

Например, в случае перехода жидкости в пар уравнение (36.2) соответствует кривой, определяющей зависимость давления насыщенного пара от температуры.

§ 37. Диаграмма состояний однокомпонентной системы

Рассмотрим простейший случай неоднородной системы — однокомпонентную систему. Пусть в качестве фаз выступают различные агрегатные состояния вещества. Применим к нашей системе условия (34.4). Так как $c = 1$, число фаз, которые могут находиться в равновесии, определится в виде

$$p \leqslant 3.$$

Следовательно, однокомпонентная система может существовать равновесно только как однородная, двухфазная или трехфазная.

Рассмотрим последовательно все три возможных случая.

1. Однокомпонентная однофазная система ($c = 1$; $p = 1$). Это может быть вещество в твердом, жидком или газообразном состоянии.