В этом случае в формуле (62,16) нужно пользоваться парциальным потенциалом для ван-дер-ваальсова газа. На практике чаще пользуются эмпирическими формулами для кривой упругости пара.

На приведенном примере полезно провести сравнение практических возможностей термодинамического и статистического методов.

Термодинамическим методом нами была получена формула (62,14), обладающая большой общностью и устанавливающая равновесное давление пара над любой конденсированной фазой. Однако в эту общую формулу вошли величины, числовое значение которых могло быть определено только из опыта.

Статистическим методом выражение для давления пара было получено при сильных ограничивающих допущениях, но в этих рамках были получены количественные значения и выяснен молекулярный смысл всех величин.

§ 63. Теория фазовых переходов *)

До сих пор мы ограничивались термодинамическими рассуждениями, принимая как опытный факт существование фаз и возможность фазовых переходов.

Теперь мы должны обсудить явления фазовых переходов со статистической точки зрения. Фазовый переход всегда связан с разрывом непрерывности некоторых термодинамических величин. В рассмотренном выше примере фазового перехода, носящего наименование фазового перехода 1-го рода, термодинамические потенциалы фаз остаются непрерывными, а их энтропия $S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ и удельный объем $v=\frac{V}{N}=-\frac{1}{N}\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T$ испытывают конечный скачок.

Наряду с фазовыми переходами 1-го рода существуют так называемые переходы 2-го рода, при которых терпят разрыв вторые производные термодинамических потенциалов — теплоемкость $c_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ и коэффициент теплового расширения $\alpha=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, скачкообразно изменяясь на величины Δc_p и $\Delta\alpha$.

С многочисленными примерами фазовых переходов второго рода мы будем сталкиваться в дальнейшем (см. § 20 гл. IV и § 21 ч. IV). Необходимо подчеркнуть, что самый факт существования фазовых переходов, с точки зрения статистической физики, представляется довольно неожиданным. Казалось бы,

*) В изложении этого параграфа мы следуем книге К. Хуанга «Статистическая механика», ИЛ, 1962. За деталями теории отсылаем читателя к этой книге и оригинальным работам Янга и Ли, Phys. Rev. 87, 410 (1952).

что статистическая сумма (или интеграл) определяет термодинамические потенциалы как непрерывные функции параметров, характеризующих состояние систем (температуры и объема).

Действительно, напишем уравнение состояния фазы системы с заданным числом частиц N, занимающей объем V. Из (59,14) и (59,15) с учетом (59,12) следует, что

$$p=\frac{kT}{V}\ln\tilde{Z}=\frac{kT}{V}\ln\sum_n z^n Z_n(V, T, n), \tag{63,1}$$

$$\frac{1}{v}=\frac{N}{V}=\frac{kT}{V}\frac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\mu}=\frac{1}{V}\frac{\partial\ln\left(\sum z^n Z_n(V, T, n)\right)}{\partial\ln z}=\frac{\partial p}{\partial\ln z}. \tag{63,2}$$

Исключая z из (63,1) и (63,2), можно найти зависимость $f\left(p, \frac{V}{N}, T\right)$, т. е. уравнение состояния. Если принять закон взаимодействия между молекулами в виде (46,2) и считать объем фазы имеющим конечное фиксированное значение V, то в Z_n можно выполнить интегрирование по импульсам и написать (в классическом приближении)

$$Z_n=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{1}{n!}\int e^{-\frac{\Sigma u(r_{ij})}{kT}}dV_1\ldots dV_n. \tag{63,3}$$

Очевидно, что все статистические интегралы Z_n являются существенно положительными величинами, зависящими от объема V_n и температуры T как от параметров. Распишем подробнее выражение для $\tilde{Z}$:

$$\tilde{Z}=\sum_{n=1}^{N} z^n Z_n=Z_1 z+Z_2 z^2+\ \ldots\ +Z_N z^N. \tag{63,4}$$

Большая статистическая сумма $\tilde{Z}$ является полиномом N-й степени относительно z с существенно положительными коэффициентами. Поэтому $\tilde{Z}$ является монотонно растущей функцией активности z. В силу непрерывности функции $Z_n(V, T, n)$ она также является непрерывной функцией температуры и объема (или плотности $\rho=N/V$).

Из вида функции $\tilde{Z}$ и формулы (63,1) видно, что $p(z)$ является монотонно растущей функцией активности z, как это изображено на рис. 68, *а*. Обратный удельный объем $1/v$, в силу (63,2), также является монотонно растущей функцией z (рис. 68, *б*). Согласно формуле (57,7) необходимым условием устойчивого существования всякой фазы является требование $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T<0$, т. е. требование монотонного убывания давления с ростом объема (приходящегося на одну частицу). Поэтому кривая $p(v)$ имеет вид, представленный на рис. 68, *в*.

Мы видим, что давление является монотонной функцией объема (при данной температуре) и никакой тенденции к появлению разрывов на кривой, выражающей уравнение состояния произвольной фазы, не обнаруживается. Если, однако, функция $\tilde{Z}$ обратится в нуль, то согласно (63,1) и (63,2) давление p

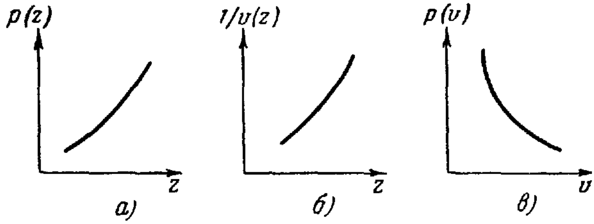

Рис. 68.

и объем v станут неопределенными и наши рассуждения потеряют свою силу. Поэтому необходимо более детально обсудить поведение $\tilde{Z}$ как функции активности z и объема v.

Само существование фазовых переходов (разрывов в термодинамических величинах) связано с поведением системы при $\tilde{Z} \to 0$, где функции p и v имеют особенности.

Для того чтобы найти значения, при которых большая статистическая сумма $\tilde{Z}$ обращается в нуль, необходимо знать ее явное выражение как функцию z и V. Для реальных систем нахождение большой статистической суммы является до настоящего времени неосуществимой задачей.

Оказывается, однако, что в предельном случае, когда число частиц в системе N и ее объем V неограниченно возрастают $N \to \infty$, $V \to \infty$, но так, что удельный объем v остается ограниченным $v \leqslant 0$, можно определить поведение $\tilde{Z}(z, V)$, не определив ее явного вида. При этом можно показать, что из поведения $\tilde{Z}(z)$ вытекает возможность существования фазовых переходов. Запишем выражение (63,4) в виде

$$\tilde{Z}(z, V, T) = \prod_{i=1}^{N} (z - z_i), \tag{63,5}$$

где z_i — корни полинома (63,4). Поскольку все коэффициенты полинома (63,4) положительны, корни z_i не могут быть положительными: они либо отрицательны, либо попарно комплексно-сопряженные величины, либо равны нулю.

Хотя реальный смысл имеют только положительные и в крайнем случае нулевые значения z, с математической точки зрения удобно ввести в рассмотрение комплексные величины z и рассматривать функцию комплексного переменного $\tilde{Z}(z)$. Перейдем при этом в формулах (63,1), (63,2) и (63,5) к пределу, написав

$$p = kT \lim_{V\to\infty}\left[\frac{1}{V}\ln \tilde{Z}(z, V, T)\right], \tag{63,6}$$

$$\frac{1}{v} = kT \lim_{V\to\infty}\left[\frac{1}{V}\frac{\partial \ln \tilde{Z}(z, V, T)}{\partial \ln z}\right], \tag{63,7}$$

$$\tilde{Z}(z, V, T) = \lim_{N\to\infty}\prod_{i=1}^{N}(z - z_i). \tag{63,8}$$

Число корней z_i при этом неограниченно возрастает, и они располагаются на комплексной плоскости. Математическое исследование, проведенное Янгом и Ли, показало, что пределы в формулах (63,6) и (63,7) существуют, и при $V\to\infty$ функция $\frac{1}{V}\ln\tilde{Z}$ и является аналитической функцией z в некоторых областях R комплексного переменного, включая и действительную ось, не содержащих нулей z_i.

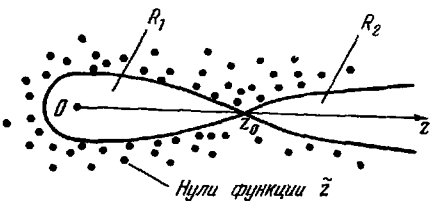

Рис. 69.

Это означает, что при всех значениях z в этих областях в системе с $V\to\infty$ давление не имеет особенностей (т. е. фазовых переходов нет). На рис. 69 эти области обозначены через R_1 и R_2. Нули z_i обозначены точками.

Однако, в отличие от системы с конечным значением N (конечным числом нулей), в системе с $N\to\infty$ и $V\to\infty$ число нулей z неограниченно велико. Поэтому они, заполняя плоскость комплексного переменного, могут в некоторых точках

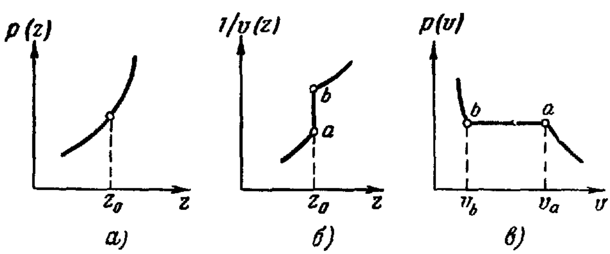

Рис. 70.

приближаться как угодно близко к действительной оси. Пусть z_0 — такая точка на действительной оси (рис. 69). В как угодно малой окрестности точки z_0 находится нуль функции $\tilde{Z}$. Поскольку давление $p(v)$ является аналитической функцией в точке $z = z_0$, оно должно оставаться непрерывным (рис. 70, a).

Однако обратный удельный объем $1/v$, который согласно (63,2) является производной от давления, в точке z_0 может испытывать разрыв

$$\Delta \frac{1}{v} = \Delta \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln z}.$$

Если такой разрыв имеет место, как это показано на рис. 70, *б*, то уравнение состояния (зависимость $p(v)$) приобретает вид, показанный на рис. 70, *в*. Это — типичная кривая фазового перехода первого рода. При изменении удельного объема от v_b до v_a давление остается неизменным. Разрыв в производной, согласно сказанному, является возможным, но не обязательным. Если, однако, давление и его первая производная непрерывны при $z = z_0$, то может испытывать разрыв вторая производная давления $\frac{\partial^2 p}{\partial z^2}$. В этом случае на кривой $1/v(z)$ возникает

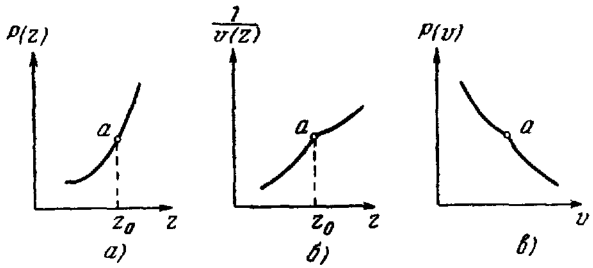

Рис. 71.

излом, как это показано на рис. 71, *б*. Соответственно уравнение состояния будет иметь вид, представленный на рис. 71, *в*. Такая кривая характерна для фазовых переходов 2-го рода.

Необходимо подчеркнуть, что изложенная теория указывает на возможность фазовых переходов, но не позволяет установить ни положение точек фазового перехода, ни характер самого перехода.

Существование изолированных точек z_0 также не доказано. Поэтому существенно то обстоятельство, что для простейшей двумерной решетки, состоящей из частиц, могущих находиться в двух состояниях (так называемая модель Изинга), удалось вычислить статистическую сумму в явном виде. Это вычисление слишком громоздко и не может быть здесь приведено. Оказалось, что в такой решетке обнаруживается фазовый переход, причем именно такого типа (с изолированной точкой z_0), как это предполагалось выше.