

понент. Изменения этих переменных в равновесном процессе связаны уравнением (13.19), которое должно выполняться для каждой фазы в отдельности:

$$S_k dT - V_k dP + \sum_{\alpha} N_k^{\alpha} d\mu^{\alpha} = 0.$$

Тем самым на приращения  $T$ ,  $P$  и  $\mu^{\alpha}$  накладывается  $n$  связей. Поэтому, не нарушая равновесия, можно независимо друг от друга изменять значения только  $r + 2 - n$  величин. Равновесие имеет место, если  $r + 2 - n \geq 0$ .

При  $n = r + 2$  равновесие осуществляется при единственном наборе значений всех переменных. Если  $n < r + 2$ , то  $r + 2 - n$  независимых переменных могут принимать произвольные значения. Про такую систему говорят, что она обладает  $f$  степенями свободы, и  $f = r + 2 - n$ . Так, система из двух фаз и одной компоненты: вода и пар — имеет одну степень свободы. В качестве произвольного параметра выберем температуру. В широком интервале значений от тройной до критической точки она может быть выбрана какой угодно без нарушения равновесия. Другие характеристики изменяются вслед за температурой так, чтобы удовлетворялись критерии равновесия.

Система из трех фаз и одной компоненты не имеет свободных параметров. Равновесие трех фаз (воды, льда и пара) наступает только при определенных значениях всех термодинамических величин в тройной точке. Система из четырех фаз одного и того же химического состава вообще не может находиться в равновесии.

## § 32. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

### 32.1. Классификация фазовых переходов

Фазовые переходы, которые изучались до сих пор, относятся к фазовым переходам первого рода. Отличительные признаки этих процессов следующие: наличие скрытой теплоты перехода; скачкообразное изменение удельного объема вещества при переходе из одной фазы в другую; существование метастабильных состояний вблизи точек равновесия фаз.

Равновесию двух фаз отвечает точка на  $P - T$ -диаграмме. Совокупность таких точек образует кривую равновесия фаз, которая служит графическим решением уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Равновесный переход происходит при постоянной температуре и давлении, при этом двухфазная система поглощает или отдает теплоту. Поэтому теплоемкость в точке перехода равна бесконечности. К фазовым переходам первого рода относятся превращения вещества из одного агрегатного состояния в другое и некоторые переходы между кристаллическими модификациями твердых тел.

Опыт показывает, что существует еще один тип фазовых превращений, к которому относятся, например, переход магнетика из ферромагнитного состояния в парамагнитное, переход металлов из обычного состояния в сверхпроводящее, превращение жидкого гелия I

в сверхтекучий жидкий гелий II. Эти явления получили название фазовых переходов второго рода.

В переходах второго рода отсутствует выделение или поглощение теплоты ( $q = 0$ ), не наблюдается малоустойчивых метастабильных состояний вблизи точек перехода, удельный объем фаз одинаков. Экспериментально установлено скачкообразное изменение теплоемкости вещества, коэффициента теплового расширения при постоянном давлении  $\alpha_P$  и коэффициента изотермического сжатия  $\beta_T$ . (При фазовых переходах первого рода все три указанные характеристики обращаются в бесконечность.)

П. Эренфест предложил единую классификацию фазовых переходов по порядку производной от химического потенциала, испытывающей разрыв непрерывности в точке перехода. Условие равновесия двух фаз (28.20), состоящее в равенстве их химических потенциалов, должно выполняться при любых фазовых переходах, независимо от их природы. Действительно, ведь это одно из условий термодинамического равновесия двух произвольных систем. Соотношение  $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$  показывает, что химический потенциал — непрерывная функция в точках перехода, чего нельзя сказать о его производных.

Первые производные от химического потенциала по температуре и давлению были вычислены в § 29.2. Это удельная энтропия и удельный объем вещества, они имеют разрыв непрерывности, изменяясь скачком при переходе вещества из одной фазы в другую. Это характерно для фазовых превращений первого рода.

Нетрудно вычислить и вторые производные:

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} = - \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_P = - \frac{\tilde{C}_P}{T}; \quad (32.1)$$

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} = \left( \frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T = - \tilde{V} \beta_T; \quad (32.2)$$

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} = \left( \frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P = \tilde{V} \alpha_P. \quad (32.3)$$

Если функция в некоторой точке испытывает скачок, то ее производная в этой же точке обращается в бесконечность. В согласии с опытом при фазовых переходах первого рода по мере приближения к точке перехода  $\tilde{C}_P$ ,  $\beta_T$  и  $\alpha_P$  стремятся к бесконечности. При фазовых же переходах второго рода удельная энтропия и удельный объем изменяются непрерывно, однако имеется разрыв непрерывности в зависимости от давления и температуры таких характеристик, как  $\tilde{C}_P$ ,  $\beta_T$  и  $\alpha_P$ . Все они определяются через вторые производные от химического потенциала. В бесконечность должны обращаться величины, связанные уже с третьими производными.

### 32.2\*. Уравнения Эренфеста

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса к переходам второго рода неприменимо. Для этих явлений меняется даже смысл кривой  $P(T)$ , определяемой условиями равновесия. Это не геометрическое место точек равновесия двух фаз на плоскости  $(P, T)$ , а кривая фазовых превращений. Дело в том, что ферромагнетизм, сверхпроводимость и т. п. не являются локально выделенными состояниями вещества, а исчезают (появляются) сразу во всем объеме системы при достижении любой точки кривой  $P(T)$ .

По обе стороны кривой  $P(T)$  одна из фаз устойчива, а другая является абсолютно неустойчивой и не существует. Это объясняется тем, что фазовые переходы второго рода связаны со скачкообразным изменением какого-либо фактора упорядоченности в расположении или движении частиц или каких-либо свойств симметрии в структуре вещества. Например, если в центрированной кубической решетке атомы, находящиеся в центрах ячеек, испытывают малые смещения, то прежняя симметрия решетки мгновенно теряется.

Переход второго рода всегда связан либо с перемещением весьма малого числа атомов, либо со смещениями многих атомов на очень малые расстояния. Поэтому на такое изменение структуры энергия практически не затрачивается. Это изменение структуры не ведет к изменению объема. Фазовые же переходы первого рода представляют собой макроскопическое выражение перестройки структуры вещества, связанной с определенным расходом энергии.

Непрерывное изменение химического потенциала в точке перехода может соответствовать либо возникновению весьма малого количества новой фазы, но по своим свойствам сильно отличающейся от старой, либо образованию новой фазы во всем объеме системы, но мало отличающейся от старой. Первая ситуация реализуется в фазовых переходах первого рода, вторая — в переходах второго рода.

В первом случае новая фаза, как уже говорилось выше, возникает в малых зародышах. Благодаря сильному различию плотности и других свойств фаз создается поверхность раздела. В зависимости от размеров зародыши могут быть устойчивы и неустойчивы. Это иногда приводит к «затяжке» перехода, к метастабильным состояниям. Во втором случае граница раздела не образуется вовсе. «Затяжка» перехода и полустойчивые состояния невозможны.

С математической точки зрения уравнение Клапейрона — Клаузиуса не пригодно для описания фазовых переходов второго рода потому, что его правая часть обращается в неопределенность типа  $\frac{0}{0}$ . Раскроем эту неопределенность. Запишем соотношение (29.1):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T}.$$

Пусть переход происходит при  $T = T_0$  и  $P = P_0$ . Тогда по общим правилам раскрытия неопределенностей значение производной  $\frac{dP}{dT}$  в точке  $(P_0, T_0)$  равно либо

$$\lim_{\substack{T \rightarrow T_0 \\ P \rightarrow P_0}} \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T} = \lim_{\substack{T \rightarrow T_0 \\ P \rightarrow P_0}} \frac{\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2}}{\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial P} - \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial P}},$$

либо

$$\lim_{\substack{T \rightarrow T_0 \\ P \rightarrow P_0}} \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T} = \lim_{\substack{T \rightarrow T_0 \\ P \rightarrow P_0}} \frac{\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P \partial T} - \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P \partial T}}{\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2} - \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P^2}}.$$

Вторые производные от химического потенциала определены формулами (32.1) — (32.3). Таким образом, в точке перехода

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T \tilde{V}} \frac{\tilde{C}_{P_2} - \tilde{C}_{P_1}}{\tilde{\alpha}_{P_2} - \tilde{\alpha}_{P_1}} = \frac{1}{T \tilde{V}} \frac{\Delta(\tilde{C}_P)}{\Delta(\alpha_P)} \quad (32.4)$$

и

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta(\alpha_P)}{\Delta(\beta_T)}. \quad (32.5)$$

Допуская, что эти два уравнения совместны, получим связь между скачкообразными изменениями величин  $\tilde{C}_P$ ,  $\alpha_P$  и  $\beta_T$ :

$$\frac{\Delta(\tilde{C}_P)}{\Delta(\alpha_P)} = T \tilde{V} \frac{\Delta(\alpha_P)}{\Delta(\beta_T)}. \quad (32.6)$$

Выражения (32.4), (32.5) и (32.6) называются уравнениями Эренфеста. При изучении фазовых переходов второго рода данные соотношения играют ту же роль, что уравнение Клапейрона — Клаузиуса для переходов первого рода.

Более детальная термодинамическая теория фазовых превращений второго рода была создана Л. Д. Ландау. В ней предполагается, что изменение состояния вещества при переходе имеет непрерывный характер, если его описывать дополнительным параметром — некоторым фактором упорядоченности расположения атомов. Если разложить химический потенциал в ряд по степеням этого параметра вблизи точки перехода, то можно получить ряд общих выводов о поведении тел при данном типе фазовых превращений вещества.

#### Задачи к главе VIII

8.1. Доказать, что при фазовых превращениях первого рода удельная свободная энергия и удельная энтальпия испытывают разрыв непрерывности.

8.2. Три фазы одного и того же вещества в тройной точке находятся в равнове-