**Доклады Академии Наук СССР**
**1949. Том LXIX, № 5**

ФИЗИКА

Б. Т. ГЕЙЛИКМАН

# К СТАТИСТИКЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ (ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВТОРОГО РОДА)

*(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 22 IX 1949)*

В ([1]) была изложена теория фазовых превращений первого рода. Для того чтобы рассмотреть фазовые переходы второго рода, следует перейти от однокомпонентных к многокомпонентным системам.

Мы воспользуемся выражением для суммы состояний $n$-компонентной системы, полученным в ([2]):

$$Z = \frac{1}{\prod\limits_{i}^{n} \lambda_i^{3N_i}} Q;$$

$$Q = \sum_{m_\mathfrak{l}} \prod_{\mathfrak{l}} \frac{(Nvb_\mathfrak{l})^{m_\mathfrak{l}}}{m_\mathfrak{l}!};$$

$$\sum_{l_i=1}^{N_i} l_i m_\mathfrak{l} = N_i \quad (i = 1, \ldots, n), \quad \mathfrak{l} = \{l_1, \ldots, l_n\}; \tag{1}$$

$N_i$ — число молекул $i$-й компоненты.

$b_\mathfrak{l}$ выражаются через неприводимые интегралы $B_\mathfrak{f}$:

$$l_r b_\mathfrak{l} = \sum_{\mu_1^\mathfrak{f} \ldots \mu_n^\mathfrak{f}} \left| \delta_{st} - \frac{1}{l_t} \sum_{\mathfrak{f}} (f_s - \delta_{st}) \mu_t^\mathfrak{f} \right|_n \prod_{s=1}^{n} \prod_{\mathfrak{f}} \frac{(l_s f_s B_\mathfrak{f})^{\mu_s^\mathfrak{f}}}{\mu_s^\mathfrak{f}!};$$

$$\sum_{t=1}^{n} \sum_{\mathfrak{f}} (f_s - \delta_{st}) \mu_t^\mathfrak{f} = l_s - \delta_{sr}; \quad r = 1, \ldots, n; \tag{2}$$

здесь $|a_{st}|_n$ — детерминант $n$-го ранга; $\mathfrak{f} = \{f_1, \ldots, f_n\}$. (1) и (2) записываются, так же как и в случае однокомпонентной системы, в виде контурных интегралов ($n$-кратных), которые вычисляются по методу производящей функции или по методу перевала.

Из (1) при этом получаем ([2]):

$$F_q = -\lim_{N \to \infty} kT \ln Q = NkT \left( \sum_{i=1}^{n} c_i \ln z_i - vg(\mathbf{z}) \right), \quad c_i = N_i / N, \tag{3}$$

где $z_i$ — корни уравнений

$$vz_i \frac{\partial g}{\partial z_i} = c_i, \quad i = 1, \ldots, n, \tag{4}$$

дающие наименьшую величину $F_q$, а $g(\mathbf{z})$ в области сходимости ряда (5) имеет вид:

$$g(\mathbf{z})=\sum_{1}^{\infty} b_l \prod_{i=1}^{n} z_i^{l_i}; \qquad (5)$$

из (3) находим:

$$p=kTg(\mathbf{z}). \qquad (6)$$

Радиусы сходимости $g(\mathbf{z})$ по переменным $z_1,\ldots,z_n$ определяются поведением $b_l$ при $l_i\to\infty$. Рассмотрим, например, двухкомпонентную систему. В этом случае ([3]):

$$g_{11}=z_1z_2\frac{\partial^2 g}{\partial z_1\,\partial z_2}=\frac{y_1y_2G_{11}}{(y_1-G_{20}+G_{10})(y_2-G_{02}+G_{01})-G_{11}^2}, \qquad (7)$$

где $y_1$ и $y_2$ связаны с $z_1$ и $z_2$ уравнениями

$$z_1=y_1e^{-G_{10}/y_1}, \qquad z_2=y_2e^{-G_{01}/y_2}, \qquad (8)$$

а функции $G_{k_1k_2}$ в области сходимости ряда (9) имеют вид:

$$G_{k_1k_2}(y_1,y_2)=\sum_{f_1,f_2\geqslant 0}^{\infty} f_1^{k_1}f_2^{k_2}B_{f_1f_2}y_1^{f_1}y_2^{f_2}; \qquad (9)$$

$B_{f_1f_2}=0$ для $f_1+f_2<2$.

Радиусы сходимости $\bar{z}_1$ и $\bar{z}_2$ можно, очевидно, найти из условия обращения в нуль знаменателя (7)*. Предположим, что $b_l>0$, так что особые точки $g_{11}$ находятся на положительных осях $z_1$ и $z_2$.

Удобнее от переменных $z_1$ и $z_2$ перейти к новым переменным $u_1$ и $u_2$:

$$u_1=u_1(z_1,z_2)=G_{11}^2\left[(y_1-G_{20}+G_{10})(y_2-G_{02}+G_{01})\right]^{-1}.$$

В качестве $u_2$ можно выбрать любую регулярную функцию $z_1$ и $z_2$ линейно независимую по отношению к $u_1$. Если выразить $g_{11}$ и $g$ как функции $u_1$ и $u_2$, то, очевидно, их радиус сходимости $\bar{u}_1$ по переменной $u_1$ будет равен единице, а по переменной $u_2-\infty$ (в области температур, в которой сходится $G_{k_1k_2}(y_1,y_2)$). Найдем $(\partial p/\partial v)_T$:

$$\frac{\partial p}{\partial v}=kT\left(\frac{\partial g}{\partial u_1}\frac{\partial u_1}{\partial v}+\frac{\partial g}{\partial u_2}\frac{\partial u_2}{\partial v}\right).$$

Допустим, что, уменьшая $v$**, мы приходим к $v=v_k$, соответствующему $u_1=\bar{u}_1=1$. При дальнейшем изменении $v$ $u_1$ остается равным $\bar{u}_1$ (так же, как в случае однокомпонентной системы; доказательства мы здесь не приводим; см. ([3])). Поэтому при $v\leqslant v_k$

$$\frac{\partial p}{\partial v}=kT\frac{\partial g}{\partial u_2}\frac{\partial u_2}{\partial v}, \qquad \frac{\partial \bar{u}_1}{\partial v}=0,$$

так как $b_l$ не зависят от $v$ ([1-3]).

---

* Особые точки $g(\mathbf{z})$ исследовались еще в ([3]), но физические выводы при этом были сделаны ошибочные, в частности, не была установлена возможность фазовых переходов второго рода.

** Предполагается, что $\partial u_1/\partial v<0$, это легко доказать; впрочем, знак $\partial u_1/\partial v$ для дальнейших рассуждений несущественен.

Таким образом, при $v = v_k$ происходит фазовое превращение, сопровождающееся скачком $\partial p / \partial v$, равным:

$$\Delta \frac{\partial p}{\partial v} = kT \left( \frac{\partial g}{\partial u_1} \frac{\partial u_1}{\partial v} \right)_{u_1 = \overline{u}_1},$$

и, следовательно ([4]), скачком теплоемкости, коэффициента объемного расширения и т. д. Это — фазовый переход второго рода. При $v \leqslant v_k$ уравнение новой фазы имеет вид:

$$p = kTg(\overline{u}_1, u_2).$$

В отличие от однокомпонентной системы, $p(v) \neq \mathrm{const}$ при $v \leqslant v_k$.

Эти соображения легко обобщаются на случай систем с любым числом компонент.

Московский государственный педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступило 16 VIII 1949

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Гейликман, ДАН, 69, № 3 (1949). [2] K. Fuchs, Proc. Roy. Soc., 179, 408 (1942). [3] J. Mayer, Journ. Phys. Chem., 43, 71 (1939). [4] Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, гл. IX.