Доклады Академии Наук СССР
1953. Том XCII, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. К. СЕМЕНЧЕНКО

ЛОЖНЫЕ КРИТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ И ЗАКРИТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 10 VII 1953)

Мы уже указывали [1-3] на существование ложных критических точек, в которых вторые производные термодинамического потенциала Z проходят через экстремумы, постепенно уменьшающиеся по величине при удалении от критической точки. Наличие таких экстремумов для c_p было обнаружено нами совместно с В. П. Скриповым [4] для системы триэтиламин — вода, М. П. Вукаловичем [5] с сотрудниками для H_2O; указание на их существование можно найти и в более ранних работах [6]. Ввиду чрезвычайной путаницы, которая существует как относительно существа, так и относительно терминологии критических явлений и фазовых переходов II рода*, мы хотим здесь дать более точное определение понятия ложных критических точек и указать на экспериментальные подтверждения его правильности.

Критическая точка для любой системы определяется $2i$ уравнениями

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_j} = 0, \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial x_i^2}\right)_{X_j} = 0. \tag{2}$$

Обобщенные силы $X_i = T,\ p,\ E,\ H$; обобщенные координаты $x_i = S,\ v,\ c,\ D,\ B$. Например, для простой системы:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = 0, \tag{1'}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p = 0. \tag{2'}$$

Для бинарной смеси мы, кроме (1) и (2), имеем еще два уравнения:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{T,p} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial c^2}\right)_{T,p} = 0, \tag{3}$$

где μ — химический потенциал, c — концентрация.

Для магнетика или диэлектрика:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial B}\right)_{T,p} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial B^2}\right)_{T,p} = 0; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial D}\right)_{T,p} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial D^2}\right)_{T,p} = 0, \tag{4}$$

где $E,\ H$ — напряженность поля, $D,\ B$ — индукция, и т. д.

---

* Чтобы убедиться в правильности этого утверждения, достаточно просмотреть отчет конференции по фазовым переходам в Париже в 1952 г. [7].

Уравнения (1)—(4) показывают, что в критической точке обратные значения производных $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j}$, т. е. $(\partial x_i / \partial X_i)_{x_j}$, проходят через экстремум, равный бесконечности, и кроме того, на кривых $X_i - x_i$ или $x_i - X_i$ имеется точка перегиба. Мы можем предположить, что существуют точки, для которых выполняется только второе условие, отличающее критическую точку от точек спинодали, на которой $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j} = 0$. Следовательно, в области устойчивых состояний, где $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j} \lesseqgtr 0$, должна существовать кривая, являющаяся геометрическим местом точек $(\partial^2 X_i / \partial x_i^2)_{x_j} = 0$; мы назовем эту кривую кривой ложных критических точек.

Покажем, что такие точки соответствуют экстремумам первых производных — минимумам для $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j}$ и тем самым максимумам для обратных величин $(\partial x_i / \partial X_i)_{x_j}$. Действительно, минимум $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j}$ определяется уравнением

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right) = 0 \tag{5}$$

и неравенством

$$\frac{\partial^2}{d x_i^2}\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right) > 0. \tag{6}$$

Но (5) определяет на первичной кривой $X_i - x_i$ точку перегиба, совпадая с условием (2), определяющим критическую точку; однако эта точка не лежит на спинодали $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j} = 0$, поэтому имеются все основания назвать ее ложной критической точкой. Кривая ложных критических точек отделяет в закритической области диаграмм $X_i - x_i$ поле, где $(\partial^2 X_i / \partial x_i)_{x_j} > 0$, от поля, где $(\partial^2 X_i / \partial x_i)_{x_j} < 0$.

Покажем, что ложные критические точки должны существовать также и в докритической области. Рассмотрим для этого ход изобар внутри бинодали на диаграмме $T - S$ и изотерм на диаграмме $p - v$. Заметим, что, как это было еще в 1871 г. из совершенно общих соображений показано Джемсом Томсоном [8], изотермы $p—v$ должны проходить здесь через минимум и максимум. Вне бинодали $(\partial^2 p / \partial v^2)_T > 0$, по обеим сторонам максимума $(\partial^2 p / \partial v^2)_T < 0$, следовательно $(\partial^2 p / \partial v^2)_T$ должно два раза пройти через нулевое значение: во-первых, между минимумом и максимумом и, во-вторых, между максимумом и бинодалью. Первая точка перегиба лежит в лабильной области и потому не представляет интереса, вторая лежит в метастабильной области и поэтому является доступной наблюдению, по крайней мере в тех случаях, когда она достаточно близка к бинодали. Несомненно, что вблизи критической точки, где бинодаль и спинодаль весьма сильно сближаются, точки перегиба на изотермах $p - v$ и изобарах $T - S$ лежат весьма близко к бинодали. Действительно, ложные критические точки легче всего обнаруживаются вблизи критической точки; при удалении от нее экстремумы $(\partial v / \partial p)_T$ и c_p / T становятся все слабее и слабее [3, 4], что показывает их сближение с бинодалью.

Эти рассуждения приложимы к любой из диаграмм $X_i - x_i$, поэтому ложные критические точки должны наблюдаться при фазовых переходах по любому уравнению состояния, а также и при хемокритических явлениях. Физический смысл ложных критических точек в закритической области совершенно ясен: если мы совершаем фазовый переход непрерывным образом, проходя над критической точкой, мы должны все же затратить некоторую работу и тепло на изменение структуры нашей системы. Однако это изменение совершается непрерывным образом, поэтому соответствующие параметры $X_i - x_i$ меняются также непрерывно, и работа будет равна не $X_i(x_i'' - x_i')$, а $\int X_i\,dx_i$; например,

$$\Delta S = \int\limits_{T'}^{T''} \frac{c_p}{T}\,dT; \qquad A = \int\limits_{v'}^{v''} p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp; \qquad Q = \int\limits_{T'}^{T''} c_p\,dT. \tag{7}$$

Механизм закритических переходов с молекулярно-статистической точки зрения вполне понятен и мы уже в первой работе по критическим явлениям указали ([1]), что все величины, проходящие через экстремумы в истинной и ложных критических точках, являются флуктуациями, например:

$$c_p = \frac{\overline{E^2} - \overline{E}^2}{kT^2},$$

где E — энергия молекул системы, как происходящая от их взаимодействия друг с другом, так и с внешними полями. Следовательно, закритические переходы происходят за счет повышения флуктуаций, способствующих перегруппировкам молекул в желательную сторону, без образования критических зародышей и границ раздела. Эти переходы непрерывны потому, что флуктуации увеличиваются и уменьшаются непрерывно, в то время как критические зародыши при данных условиях вызывают переход всей удовлетворяющей условиям равновесия массы вещества.

Линия фазового равновесия соответствует реальному фазовому переходу, в то время как линия $(\partial^2 X_i / \partial x_i^2) = 0$; $(\partial^2 X_i / \partial x_i^2) > 0$ соответствует только точке, где непрерывный процесс внутренней перестройки вещества под действием внешних сил достигает своего наибольшего развития.

Многие из так называемых фазовых переходов II рода, как мы уже указывали, соответствуют ложным критическим точкам. У большинства ферромагнетиков, как одно-, так и многокомпонентных, максимумы c_p и $\mu = (\partial B / \partial H)_{T,p} = -(\partial^2 Z / \partial H^2)_{T,p}$ не велики и не остры. Наоборот, максимумы c_p для перехода $He_I \to He_{II}$ и сверхпроводников велики и резки, поэтому переход $He_I \to He_{II}$ при 2,19° и переходы сверхпроводник — проводник нужно считать за критические переходы, тем более, что эти переходы соответствуют точкам прекращения существования соответствующих фаз. Линия переходов $He_I \to He_{II}$ при повышенных давлениях (λ-линия) является, однако, линией закритических переходов, хотя и лежит в области $T < 2{,}19 = T_k$. Это странное обстоятельство связано с тем, что для He_{II} $(\partial v / \partial T) < 0$.

Поступило
27 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. К. Семенченко, ЖФХ, **21**, 1461 (1947). [2] В. К. Семенченко, Вестн. МГУ, № 3, 35 (1948). [3] В. К. Семенченко, ЖФХ, **26**, 1337 (1952). [4] В. К. Семенченко, В. П. Скрипов, ДАН, **85**, 1325 (1952). [5] Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара, М., 1952. [6] Я. С. Казарновский, М. Х. Карапетянц, ЖФХ, **17**, № 3, 179 (1943). [7] Rapports du Congrès International de Thermodynamique, Paris, 1950. [8] J. Thomson, Phil. Mag., **43**, 227 (1871).