Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. К. СЕМЕНЧЕНКО

ЗАКРИТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ II РОДА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 17 VII 1954)

Мы уже указывали (1), что на диаграммах $X_i - x_i$, где X_i — обобщенные термодинамические силы T, p, μ, **E**, **H**, а x_i — сопряженные с ними координаты S, v, N, **D**, **B**, можно выделить линии или точки, определяемые или одним из условий

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{x_j} = 0; \qquad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial x_i^2}\right)_{x_j} = 0 \qquad (2)$$

или (критическая точка) обоими условиями вместе. Кривая $(\partial X_i / \partial x_i)_{X_j} = 0$ (спинодаль) определяет границу устойчивости данной фазы, наличие такой кривой говорит о возможности сосуществования двух фаз. Условие $(\partial^2 X_i / \partial x_i^2)_{X_j} = 0$ при $(\partial X_i / \partial x_i)_{X_j} \neq 0$ показывает, что данная фаза устойчива, но вместе с тем способна к каким-то превращениям иного, чем обычные фазовые переходы, характера. Поскольку наличие условия $(\partial^2 X_i / \partial x_i^2)_{X_j} = 0$ отличает спинодаль от критической точки, мы предложили называть точки, определяемые уравнением (2), ложными критическими точками, а соответствующую кривую — кривой ложных критических точек. Выясним, каковы следствия, вытекающие из существования такой кривой.

Пусть мы имеем простую систему, определяемую переменными T, S, p, v. Условие фазового равновесия $\mu' = \mu''$ позволяет нам получить уравнение, связывающее, например, p и T, и найти линию фазового равновесия, кривую насыщенного пара. В закритической области существует только одна фаза, но, благодаря уравнению $(\partial^2 X_i / \partial x_i^2)_{X_j} = 0$, имеется кривая ложных критических точек, выходящая из истинной критической точки. Пользуясь уравнением состояния $(\partial Z / \partial p)_T = v$ или, общее, $\partial \Phi / \partial X_i (x_i) = x_i (X_i)$, мы можем найти кривую $p = p(T)$, которая, очевидно, будет продолжением кривой насыщенного пара. Вопрос о продолжении кривой насыщенного пара за критическую точку (точку прекращения) обсуждался рядом исследователей (2,3); здесь он находит простое и естественное решение.

Кривая ложных критических точек в одном отношении подобна кривой фазового равновесия. Переход через кривую $\mu' = \mu''$ сопровождается затратой тепла $Q = T(S'' - S')$ и работы $A = p(v'' - v')$, поскольку S и v различны для обеих фаз. При переходе через кривую ложных критических точек S и v изменяются непрерывно, но произ-

водные $(\partial T/\partial S)_p = T/c_p$ и $(\partial p/\partial v)_T$ проходят через конечный экстремум. На некотором интервале температур или давлений $Q = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$ и $A = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv$ отличны от нуля. Таким образом, пересекая линию ложных критических точек по дуге кривой конечных размеров, мы совершаем как бы фазовый переход. Это и будет то, что мы называем закритическим переходом; закритический переход соответствует пересечению кривой ложных критических точек потому, что вещество с одной стороны от нее имеет свойства, подобные низкотемпературной фазе (например жидкости), а с другой — подобные высокотемпературной фазе (например газу). Мы видим, что этот переход, хотя и непрерывен, однако фактически сосредоточен только в небольшой сравнительно области, с обеих сторон от которой свойства вещества изменяются сравнительно медленно.

Чтобы пояснить эти общие выводы, разберем их на примере уравнений ван-дер-Ваальса (В) и Дитеричи (Д). В приведенных координатах эти уравнения имеют вид:

$$\text{(В)} \quad \Pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2};$$

$$\text{(Д)} \quad \Pi = \frac{\tau}{2\varphi - 1} e^{2\left(1 - \frac{1}{\tau\varphi}\right)}.$$

Для ложных критических точек:

$$\text{(В)} \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \varphi}\right)_\tau = -\frac{24}{(3\varphi-1)^2} + \frac{6}{\varphi^3} < 0; & (3') \\ \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi^2}\right)_\tau = \frac{96\tau}{(3\varphi-1)^2} - \frac{18}{\varphi^4} = 0; & (4') \end{cases}$$

$$\text{(Д)} \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \varphi}\right)_\tau = \frac{2\tau}{(2\varphi-1)} e^{2\left(1-\frac{1}{\tau\varphi}\right)} \left[\frac{1}{\tau\varphi^2} - \frac{1}{2\varphi - 1}\right] = 2\Pi\left[\frac{1}{\tau\varphi^2} - \frac{1}{2\varphi-1}\right] < 0; & (3'') \\ \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi^2}\right) = 4\Pi \left\{\left[\frac{1}{\tau\varphi^2} - \frac{1}{2\varphi-1}\right]^2 - \frac{1}{(2\varphi-1)^2} + \frac{1}{\tau\varphi^3}\right\} = 0. & (4'') \end{cases}$$

По (4′) и (4″) имеем для кривых ложных критических точек уравнения:

$$\text{(В)} \quad \tau = \frac{(3\varphi-1)^3}{8\varphi^4}; \qquad (5')$$

$$\text{(Д)} \quad \tau = \frac{2\varphi - 1}{4\varphi^3}\left[[4\varphi - 1] \mp \sqrt{8\varphi^2 - 8\varphi + 1}\right]. \qquad (5'')$$

Подставляя эти значения τ в уравнения ван-дер-Ваальса и Дитеричи, соответственно, получим:

$$\text{(В)} \quad \Pi = \frac{1}{\varphi^2}\left[\left(\frac{3\varphi - 1}{\varphi}\right)^2 - 3\right]; \qquad (6')$$

$$\text{(Д)} \quad \Pi = \frac{1}{4\varphi^3}\left[(4\varphi - 1) \mp \sqrt{8\varphi^2 - 8\varphi + 1}\right] \times$$

$$\times \exp\left[1 - \frac{4\varphi^2}{(2\varphi - 1)\left[(4\varphi - 1) \mp \sqrt{8\varphi^2 - 8\varphi + 1}\right]}\right]. \qquad (6'')$$

(5″) показывает что при $\varphi = 1$ существуют два значения τ, при которых выполняется условие $(\partial^2\Pi/\partial\varphi^2)_\tau = 0$: $\tau_1 = 1$, $\tau_2 = 0{,}5$. При $\varphi = 1$

имеем два значения П, лежащих на кривой ложных фазовых точек: $\Pi = 1$, $\Pi = 0{,}5$. К сожалению, для обоих уравнений нет возможности получить П как явную функцию τ.

Найдем дифференциальное уравнение кривой ложных критических точек, аналогичное уравнению Клайперона — Клаузиуса:

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = \frac{8}{3\varphi - 1} + 6\left[\frac{1}{\varphi^3} - \frac{4\tau}{(3\varphi-1)^2}\right]\left(\frac{d\varphi}{d\tau}\right). \tag{7}$$

По (5′)

$$\text{(В)} \quad \frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{8\varphi^5}{(3\varphi-1)^2(4-9\varphi)}. \tag{8}$$

Следовательно:

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = \frac{8}{(3\varphi-1)}\left[1 + \frac{6(1-\varphi)\varphi}{(3\varphi-1)(4-9\varphi)}\right]; \tag{9}$$

при $\varphi = 1$

$$\text{(В)} \quad \left(\frac{d\Pi}{d\tau}\right)_k = 4. \tag{9′}$$

Существование кривой ложных критических точек дает ответ также и на вопрос сущности так называемых фазовых переходов II рода, на тождественность которых с критическими явлениями мы указали еще в 1947 г. ([4]), когда мы указали также и на тождество явлений, происходящих в ложных критических точках и точках фазовых переходов II рода. Действительно, фазовые переходы II рода по определению характеризуются равенством обобщенных координат обеих фаз $x_i'' = x_i'$, т. е. фактически отсутствием фаз в обычном смысле этого слова, и наличием конечных или бесконечных экстремумов для вторых производных Z-потенциала. Но ложные критические точки определяются теми же условиями $(\partial X_i/\partial x_i)_{X_j} \neq 0$, следовательно, и $(\partial^2 Z/\partial X_i^2)_{X_j} \neq 0$; $(\partial^2 X_i/\partial x_i^2) = 0$, следовательно, $(\partial X_i/\partial x_i)$ и обратная функция $(\partial^2 Z/\partial X_i)_{X_j}$ имеют конечные экстремумы. Критическая точка является предельной точкой, где смыкаются обе кривые — двухфазного равновесия и ложных критических точек, она отличается наличием условия $(\partial X_i/\partial x_i)_{X_j} = 0$. В большинстве случаев при фазовых переходах II рода экстремумы конечны, поэтому они соответствуют ложным критическим точкам.

Полученные результаты можно сформулировать таким образом: до критической точки вещество может существовать в виде двух фаз, способных находиться в равновесии друг с другом. За критической точкой фазы сохраняют свое существование в отношении наличия определенных физических свойств, однако как бы отодвигаются друг от друга на диаграммах $X_i - x_i$ (или $X_i - x_j$) так, что между ними образуется некоторое «междуфазное пространство», в котором изменение свойств происходит быстро, но непрерывно. Поскольку эти новые ложные фазы отстоят друг от друга на некоторый интервал T, p и других X_i, равновесие между ними невозможно. Физической причиной невозможности равновесия является отсутствие поверхностного натяжения, наличие которого представляет необходимое условие существования фазы в обычном смысле этого слова. Поскольку между ложными фазами имеется переходная область, условие устойчивости $(\partial X_i/\partial x_i)_{X_j} \neq 0$ соблюдается везде, но имеется линия, где вторая производная $(\partial^2 X_i/\partial x_i^2)_{X_j}$ меняет знак, — линия ложных критических точек. Отсутствие поверхностного натяжения указывает на невозможность образования критических зародышей, т. е. на невозможность

равновесия ложных фаз. Имеющиеся в них зародыши второй фазы представляют собою, как мы уже указывали ([5]), уплотнения или разрежения с непрерывно изменяющимися плотностью, энтропией и т. д., то есть, подобно поверхностному слою, характеризуются градиентами обобщенных координат x_i. В этом отношении ложные фазы подобны критической, отличаясь от нее преимущественным содержанием одной из фаз. Из отсутствия равновесия получаем, что, вообще говоря, $Z' \neq Z''$, но из непрерывности изменения следует $x' = x''$, т. е. $S' = S''$, $v' = v''$ и т. д., откуда вытекает, что вместо уравнения $Z' = Z''$ имеем тождество. Дифференцирование уравнений $x' = x''$ дает уравнения Эренфеста ([6]) и выясняет их смысл: соответствующая «кривая равновесия II рода» не существует, как таковая, поскольку такого равновесия быть не может, однако благодаря наличию условия $(\partial^2 X_i/\partial x_i^2)_{X_j} = 0$ существует «линия закритических переходов», на которой $x_i' = x_i''$, где $'$ и $''$ относятся к ложным фазам.

Итак, для уравнений

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_j} = A, \qquad \left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial x_i^2}\right)_{X_j} = B$$

разобраны три возможных случая:

I. $A = 0$, $B \neq 0$ (спинодаль).

II. $A \neq 0$, $B = 0$ (кривая ложных критических точек фазовых переходов II рода).

III. $A = 0$, $B = 0$ (критическая точка).

Это позволяет наиболее просто и последовательно решить вопрос о возможных фазовых переходах и природе закритических (тождественных с фазовыми переходами II рода) переходов. Для выяснения природы переходов не приходится вводить никаких новых понятий или величин, по существу чуждых термодинамике (например, понятия об упорядоченности), а оказывается достаточным термодинамических представлений о фазе, обобщенных координатах и поверхностном натяжении.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. К. Семенченко, ДАН, **92**, 625 (1953). [2] Verschaffelt, Phys. Zs., **33**, 953 (1934). [3] A. Euken, ibid., **33**, 935 (1934). [4] В. К. Семенченко, ЖФХ, **21**, 1461 (1947). [5] В. К. Семенченко, ЖФХ, **26**, 1337 (1952). [6] P. Ehrenfest, Proc. Acad. Sci. Amst., **36**, 153 (1933).