

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ

Під фазою розуміють макроскопічну фізично однорідну частину речовини, яка відділена від решти частин системи границями розділу, так що її можна вилучити із системи механічним шляхом.

Поняття “фаза” і “агрегатний стан” не тотожні. В системі може знаходитись кілька фаз, але газоподібна фаза може бути тільки одна – всі гази перемішуються між собою. Рідини – не завжди. Якщо у воду залити спирт, то вони перемішуються, буде лише одна рідка фаза. А якщо кинути краплю ртуті, то вони не змішуються, і буде дві рідкі фази. Приклади комбінації фаз : лід у воді, пара над водою, тощо.

Прикладами фазових перетворень модуть бути зміни агрегатного стану речовини : випаровування рідини, сублімація, плавлення, твердіння (кристалізація).

Фазові перетворення I і II роду. Приклади фазових переходів I і II роду.

Фазові перетворення підрозділяють на дві групи.

Фазові перетворення I роду. До них відносяться плавлення, випаровування, сублімація, кристалізація. Всі ці процеси відбуваються із виділенням або поглинанням теплоти.

Фазові перетворення II роду. До фазових перетворень II роду відносяться переходи ферромагнетиків у парамагнетики при нагріванні їх до так званої точки Кюрі, перехід речовини у надпровідний стан (ці питання будуть розглянуті у курсі електрики). Фазові перетворення II роду відбуваються без теплообміну, але супроводжуються зміною однієї або декількох з величин :

1. питомої теплоємності C_p ;
2. коефіцієнту теплового розширення $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$;
3. коефіцієнта ізотермічного стискання $\gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$.

З деякими особливостями кожної групи фазових переходів познайомимось далі.

Умова рівноваги фаз

Найважливішим питанням теорії фазових перетворень є умова, за якої система знаходиться у рівновазі. У цьому розділі ми обмежимося розглядом лише хімічно однорідних речовин (не розчинів і сумішей).

Фазова рівновага включає у себе теплову і механічну рівновагу по обидва боки межі розділу фаз. Система з двох або декількох фаз перебуває у тепловій рівновазі, якщо всі її фази мають однакові температуру ($T = \text{const}$). Необхідною умовою механічної рівноваги є однакове значення тиску по різні боки від поверхні розділу контактуючих фаз ($p = \text{const}$).

Але рівність температур і тисків недостатня. Можуть мати місце взаємні перетворення фаз. Тобто треба мати на увазі ще й рівновагу по відношенню до взаємного перетворення фаз.

Найпростіший приклад : випаровування і конденсація. В закритій посудині міститься рідина, над нею – пар. Сумарний об'єм рідини і пари (об'єм посудини) не змінюється ($V_{\Sigma} = \text{const}$), посудина має всередині однакову температуру всюди ($T = \text{const}$). Молекули перетинають межу розділу пар-рідина в обох напрямках.

Якщо із рідини в пар переходить більше молекул, ніж у зворотньому напрямку, то кількість рідини зменшується, рідина випаровується, пара ненасичена (перегріта).

Якщо більше молекул переходить із пари в рідину – має місце конденсація. Пара тоді пересичена.

Якщо ж однакова кількість молекул переходить в обох напрямках – це стан фазової рівноваги. Фазова рівновага між будь-якими двома фазами не є статичним станом, а характеризується рівністю середніх швидкостей двох взаємно протилежних процесів : перетворення однієї фази в іншу, та зворотнього перетворення.

Розглянемо систему, що складається із двох фаз. Умову рівноваги цих фаз отримаємо із теорем термодинаміки.

Фазова рівновага має місце при ($T, p = \text{const}$). При цих змінних термодинамічним потенціалом є термодинамічний потенціал Гіббса $G = G(T, p)$. Він адитивний, як і кожна енергія :

$$\begin{array}{c} U \\ I \begin{array}{|c|c|} \hline T & p \\ \hline V & S \\ \hline \end{array} F \\ G \end{array}$$

$$G = G_1(T, p) + G_2(T, p).$$

У методі термодинамічних потенціалів ми переконались, що

всі процеси відбуваються так, що термодинамічний потенціал Гіббса прямує до мінімуму $G \rightarrow \min$ (це стосується і решти термодинамічних потенціалів). Це стосується і системи в цілому, і кожної фази окремо.

Розглянемо систему, яка складається із двох фаз 1 і 2, які можуть перетворюватись одна у другу. Нехай m_1 – маса першої фази, m_2 – маса другої фази.

Позначимо через g_1 і g_2 питомі термодинамічні потенціали Гіббса у цих фазах. Тоді повний термодинамічний потенціал Гіббса системи визначається як

$$G = m_1 g_1 + m_2 g_2.$$

Нехай тиск і температура підтримуються сталими. Тоді величини g_1 і g_2 не будуть змінюватись, оскільки вони є однозначними функціями тільки температури і тиску. При цьому не зміниться повна маса системи $m = m_1 + m_2 = \text{const}$. Можуть змінюватись лише окремо маси m_1 і m_2 . Ці зміни відбуватимуться так, щоб термодинамічний потенціал Гіббса прямував до мінімуму за цих умов.

Якщо $g_1(T, p) > g_2(T, p)$, то фаза 1 повністю перейде у більш стійку фазу 2. Система стане однофазною, а термодинамічний потенціал Гіббса набуде найменшого значення $m g_2$. Якщо ж $G_1(T, p) < G_2(T, p)$, то фаза 2 перейде у фазу 1. Тільки за умови

$$g_1(T, p) = g_2(T, p)$$

фази будуть знаходитись у рівновазі одна із одною.

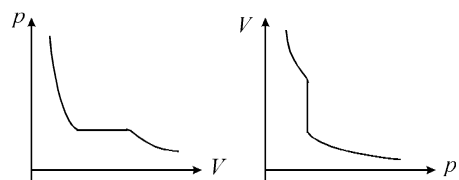
Таким чином, умовою рівноваги фаз є рівність їх питомих термодинамічних потенціалів Гіббса.

Слід зазначити, що термодинамічний потенціал Гіббса

$$G = U - TS + pV$$

та його питоме значення $g(T, p)$ визначаються з точністю до деякої лінійної функції температури, оскільки внутрішня енергія U та ентропія S тіла визначаються з точністю до констант. Щоб запобігти у умові рівноваги неоднозначності, достатньо умовитись, що питомі термодинамічні потенціали $g_1(T, p)$ і $g_2(T, p)$ визначаються з рівняння (дивись мнемонічний квадрат)

$$dg = -s dT + v dp,$$



де s, v – питомі ентропія і об'єм. Зміст умови рівноваги, що при будь-яких фазових перетвореннях величина питомого термодинамічного потенціалу

Гіббса залишається незмінною. Цим він принципово відрізняється від інших питомих фізичних величин – об'єму, теплоємності, електропровідності, тощо –

які при фазових перетвореннях зазвичай змінюються стрибкоподібно. Це наочно для об'єму, якщо ізотеру Ван-дер-Ваальса із координат $p(V)$ перебудувати в $V(p)$.

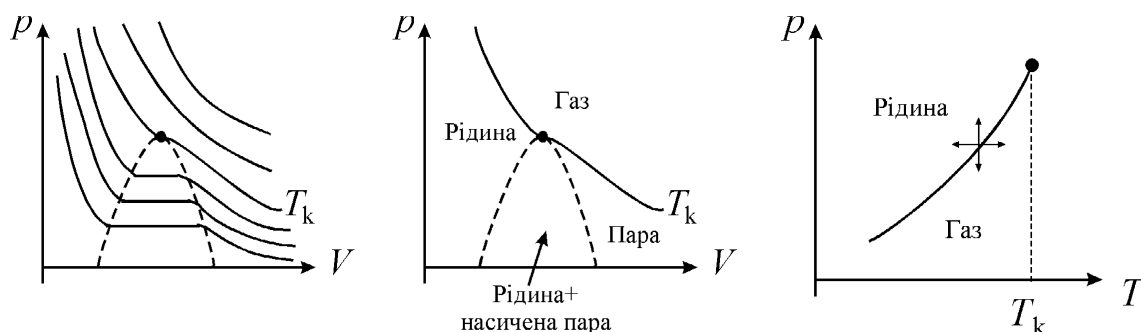
Рівняння Клапейрона-Клаузіуса для фазового перетворення I роду

Отримаємо кількісні співвідношення рівності фаз, застосувавши умову рівноваги. Будемо розглядати процес

випаровування $\leftrightarrow$ конденсація.

Але всі міркування будуть справедливими і для інших переходів.

Кількісно описати фазові переходи I роду – означає знайти залежність між фізичними параметрами, що характеризують ці переходи.



Звернемось до ізоTERM Ван-дер-Ваальса. Із збільшенням температури збільшується тиск насиченої пари, оскільки збільшується швидкість молекул. З іншого боку, зменшується робота, яку треба витратити молекулі для виходу з рідини.

Стан речовини будемо зображати точкою в системі координат p, T . Кожна точка цієї діаграми відповідає однорідному (однофазному) стану речовини – або рідині, або її парі – за винятком лінії, що їх розділяє. На лінії обидві фази знаходяться у рівновазі, на ній виконується умова рівності питомих термодинамічних потенціалів Гіббса. З умови рівності цих потенціалів можна буде знайти рівняння кривої $p = p(T)$.

Ця границя розділу фаз має назву крива рівноваги рідини і її насиченої пари, або крива випаровування.

Будемо стискати газ ізотермічно. За рахунок стискання швидкість конденсації збільшується, а швидкість випаровування фіксована, вона визначається температурою. Кількість рідини збільшиться, а тиск пари

повернеться до вихідного стану. Все це буде відбуватись, поки не залишиться сама рідина. Аналогічно можна розглянути процес ізотермічного розширення, а також ізобарне нагрівання і охолодження.

Крива випаровування $p(T)$ обмежена, оскільки вище T_k немає фазових перетворень.

Розв'язавши рівняння

$$g_1(T, p) = g_2(T, p)$$

можемо знайти залежність $p(T)$. Це – рівняння дає залежність тиску насиченої пари від температури.

Знайдемо нахил кривої випаровування dp/dT . Уздовж кривої $dg_1 = dg_2$. Оскільки

$$dg = -sdT + vdp,$$

маємо

$$-s_1dT + v_1dp = -s_2dT + v_2dp; \quad (v_1 - v_2)dp = (s_1 - s_2)dT,$$

звідки

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}.$$

Фазові перетворення взагалі супроводжуються стрибком ентропії, це означає, що при фазовому переході виділяється або поглинається кількість теплоти

$$q = \pm T(s_1 - s_2).$$

Це тепло поглинається, якщо має місце перехід рідина $\rightarrow$ пар, і віділяється, коли перехід

пара $\rightarrow$ рідина. Підставивши різницю ентропій, маємо рівняння Клапейрона-Клаузіуса для питомих величин

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}}.$$

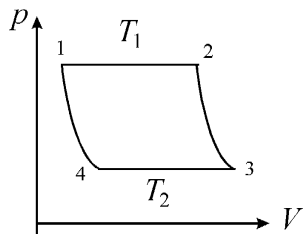
Величина q – питома теплота фазового перетворення.

Чому треба витратити тепло ? З молекулярної точки зору : молекули розподілені за швидкостями згідно із розподілом Максвелла. Тільки найшвидші молекули мають достатню енергію, щоб подолати притягання з боку молекул об'єму, і виходять із рідини. Пройшовши верхній шар рідини, вони уповільнюються, а отже – охолоджуються. Внаслідок уходу швидких молекул рідина охолоджується. Для підтримання температури необхідний підвод тепла.

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса справедливе для будь-якого фазового переходу I роду.

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса можна також отримати методом циклів.

Тиск насиченої пари однозначно визначається температурою $p = p(T)$, тому ізотерма $T = \text{const}$ еквівалентна ізобарі $p = \text{const}$. Цикл має вигляд, наведений на рисунку. Виберемо його нескінченно малим. К.к.д. такого циклу



$$\eta = \frac{A}{Q_1},$$

де робота A чисельно дорівнює площі циклу

$$A = (v_2 - v_1) \frac{dp}{dT} (T_2 - T_1),$$

а $Q_1 = q$ є кількістю теплоти, яку система отримала від нагрівача, а також питомою теплотою фазового перетворення.

З іншого боку, к.к.д. оборотного циклу Карно

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Прирівнявши вирази для к.к.д., отримаємо рівняння Клапейрона-Клаузіуса

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}}.$$

Якщо відомі залежності від температури питомої теплоти фазового переходу q та об'єму v , то можна знайти залежність $p(T)$ у явному вигляді, проінтегрувавши рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Візьмемо температуру, далеку від критичної $T \ll T_k$. Тоді об'єм паринабагато перевищує об'єм рідини $V_n \gg V_p$. Покладемо $q = \text{const}$. Крім того, будемо вважати, що до насиченої пари можна застосувати рівняння ідеального газу Клапейрона-Менделєєва

$$pV = \frac{m}{\mu} RT,$$

або для питомих величин

$$pv = \frac{1}{\mu} RT; \quad v = \frac{RT}{\mu p}.$$

Тоді рівняння Клапейрона-Клаузіуса набуває вигляду

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{vT} = \frac{q\mu p}{RT^2}.$$

Розділивши змінні, маємо диференціальне рівняння

$$\frac{dp}{p} = \frac{q\mu}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}; \quad \ln p = -\frac{q\mu}{R} \cdot \frac{1}{T} + C.$$

Сталу інтегрування знайдемо з умови, що при температурі T_0 тиск насиченої пари становить p_0 , отже

$$\ln p_0 = -\frac{q\mu}{R} \cdot \frac{1}{T_0} + C; \quad C = \ln p_0 + \frac{q\mu}{R} \cdot \frac{1}{T_0}.$$

Тоді

$$\ln p = -\frac{q\mu}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln p_0 + \frac{q\mu}{R} \cdot \frac{1}{T_0}; \quad \ln \frac{p}{p_0} = \frac{q\mu}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

Остаточно отримуємо залежність тиску насиченої пари від температури у явному вигляді

$$p = p_0 e^{\frac{q\mu}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}.$$

Отримана формула дає лише приблизний хід кривої випаровування. Слід пам'ятати, що ми робили велику кількість припущень та обмежень. Формула справедлива лише для температур, далеких від критичної, щоб можна було знехтувати об'ємом рідини у порівнянні із об'ємом насиченої пари.

Крім того, питома теплота фазового перетворення $q = \text{const}$ є сталою лише в дуже малому інтервалі температур. Введемо позначення $q\mu = q_\mu$ – теплота пароутворення для одного моля речовини. Припустимо, що цю величину можна розкласти в ряд

$$q_\mu = q_{\mu_0} + a_1 T + a_2 T^2 + \dots$$

Розділимо ліву і праву частину на RT^2

$$\frac{q_\mu}{RT^2} = \frac{q_{\mu_0}}{RT^2} + \frac{a_1}{RT} + \frac{a_2}{R} + \dots$$

Проінтегрувавши, маємо

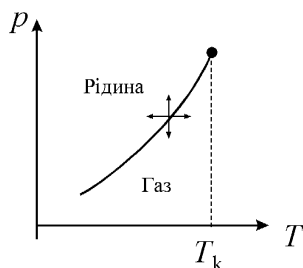
$$\ln p = -\frac{q_{\mu_0}}{RT} + \frac{a_1}{R} \ln T + \frac{a_2}{R} T + \dots,$$

експоненціальна залежність виникає лише у першому наближенні.

Але за певних умов і така формула з експоненційною залежністю має право на існування і використання.

Діаграми стану двофазної та трифазної однокомпонентних систем.

Криві випаровування, плавлення і сублімації. Потрійна точка



Крива випаровування, рівняння якої ми щойно отримали, є діаграмою стану однокомпонентної двофазної системи (або фазовою діаграмою). Вона розділяє у розглянутому випадку рідку і газоподібну фазу речовини.

На межі розділу двох фаз неперервним є питомий термодинамічний потенціал Гіббса

$$g_1(T, p) = g_2(T, p).$$

Отримуючи всі співвідношення для двофазної системи рідина ↔ пара, ми примовляли, що отримані рівняння справедливі для будь-якого фазового перетворення I роду, і ми можемо розповсюдити їх і на фазові переходи рідина ↔ тверде тіло, тверде тіло ↔ пара, а отже і на однокомпонентну трифазну системи, яка складається із твердої фази, рідини та її пари.

Для рівноваги необхідно виконання умов

пара ↔ рідина $g_1(T, p) = g_2(T, p)$ крива випаровування

рідина ↔ тверде тіло $g_2(T, p) = g_3(T, p)$ крива плавлення

тверде тіло ↔ пара $g_3(T, p) = g_1(T, p)$ крива сублімації.

З умови рівності питомих термодинамічних потенціалів Гіббса можна крім кривої випаровування

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_1 - v_2)}$$

отримати криві для межі розділу інших фаз – криву плавлення

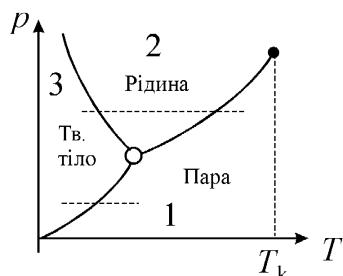
$$\frac{dp_{23}}{dT} = \frac{q_{23}}{T(v_2 - v_3)}$$

та криву сублімації

$$\frac{dp_{13}}{dT} = \frac{q_{13}}{T(v_1 - v_3)}.$$

Ці криві відповідають стану, коли пари фаз знаходяться у рівновазі. Очевидно, що всі три фази будуть знаходитись у рівновазі, коли виконується умова

$$g_1(T, p) = g_2(T, p) = g_3(T, p),$$



а графічно це буде означати точку перетину кривих випаровування, плавлення і сублімації. Отже, три фази знаходяться у рівновазі у так званій потрійній точці, при певних, цілком визначених температурі і тискові (а не вздовж кривої, як у двофазній системі).

У потрійній точці крива сублімації має більшу крутизну, ніж крива випаровування. Це легко показати із рівнянь Клапейрона-Клаузіуса

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_1 - v_2)}; \quad \frac{dp_{13}}{dT} = \frac{q_{13}}{T(v_1 - v_3)}.$$

Об'ємами рідкої і твердої фази можна знехтувати у порівнянні із газоподібною $v_2, v_3 \gg v_1$. Тоді знаменники виразів практично однакові

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{q_{12}}{Tv_1}; \quad \frac{dp_{13}}{dT} = \frac{q_{13}}{Tv_1}.$$

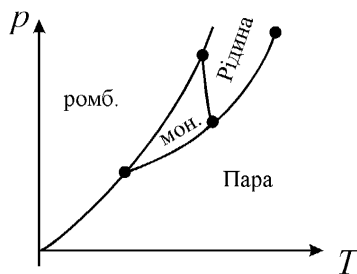
З першого начала термодинаміки очевидно

$$q_{13} = q_{12} + q_{23}$$

(переходи пара → рідина і рідина → тверде тіло вимагають віддачі теплоти, а перехід тверде тіло → пара – поглинання). Отже, $q_{13} > q_{12}$ і

$$\frac{dp_{12}}{dT} < \frac{dp_{13}}{dT}.$$

Похідна $\frac{dp}{dT}$ є нахилом кривої, отже крива випаровування йде плавніше.



Ми розглянули ідеальний випадок, коли три криві перетнулись у одній точці. Насправді вони могли б мати 3 перетини, і така фазова картина спостерігається експериментально, наприклад, для сірки.

Сірка у твердому стані може існувати у двох кристалічних модифікаціях – моноклинна і ромбічна. У цьому випадку діаграма стану містить три потрійні точки.

Правило фаз Гіббса

Скільки фаз може одночасно існувати у рівновазі? Ми розглядали однокомпонентну систему, в принципі таких компонентів може бути багато. Кожний компонент в системі розподіляється по фазах, із яких він складається (це не обов'язково 3 фази – тверда, рідка і газоподібна. Сірка у попередньому пункті мала дві можливі тверді фази).

Отримаємо умову рівноваги. Припустимо, що рівновага встановилась. Необхідно, щоб вона зберігалась по відношенню до переходу кожного з компонентів із однієї фази в іншу. Тоді можна припустити, що кількість компонентів у всіх фазах залишається незмінною, і систему можна розглядати як однокомпонентну. Таким чином, якщо фази межують одна із одною, то у стані рівноваги питомі термодинамічні потенціали Гіббса кожного компонента у всіх фазах повинні бути однаковими. Крім того, залишається накладеною умова однаковості температури і тиску.

Нехай кількість компонентів в системі дорівнює k , а число фаз, що знаходиться у рівновазі – n . Тоді умови рівноваги

$$\begin{aligned} g_1^{(1)} &= g_1^{(2)} = \dots = g_1^{(n)}, \\ g_2^{(1)} &= g_2^{(2)} = \dots = g_2^{(n)}, \\ &\dots\dots\dots \\ g_k^{(1)} &= g_k^{(2)} = \dots = g_k^{(n)}. \end{aligned}$$

Нижній індекс визначає номер компонента, а верхній – номер фази ($g_2^{(3)}$ означає питомий термодинамічний потенціал Гіббса другого компонента у третій фазі).

Кожен із уих потенціалів визначається складом відповідної фази і залежить від температури T і тиску p , однакових для всієї системи. Склад фази визначається концентраціями компонентів у ній, тобто відношеннями мас компонентів до маси всієї фази. Ці концентрації не являються незалежними, оскільки їх сума в межах фази дорівнює одиниці. Тому склад кожної фази визначається не k , а $(k-1)$ незалежними змінними. Число таких змінних у всіх n фазах становить $n(k-1)$. Додавши ще T і p у якості незалежних змінних, маємо $n(k-1)+2$ невідомих. Кількість рівнянь $k(n-1)$. Щоб уникнути суперечності, кількість рівнянь не повинна перевищувати кількості невідомих

$$k(n-1) \leq n(k-1) + 2,$$

звідки маємо

$$\boxed{n \leq k + 2}.$$

Це співвідношення отримав Гіббс. Правило фаз Гіббса – кількість фаз, які можуть знаходитись у рівновазі між собою, може перевищувати кількість компонентів не більше, ніж на 2.

Для однокомпонентної системи $k=1$, отже кількість можливих фаз. Що знаходяться у рівновазі $n \leq 3$.

Це правило справедливе за наступних умов :

1. фази однорідні по всьому об'єму фази і мають досить великі розміри, щоб знехтувати поверхневими явищами;
2. кожен компонент може вільно переходити між фазами;
3. умова існування всієї системи визначається двома параметрами – тиском p і температурою T .

Якщо на систему діють сторонні сили (електричне поле, магнітне поле, сила тяжіння) то правило фаз Гіббса набуває вигляду

$$n \leq k + r,$$

де r – кількість незалежних параметрів, які визначають фізичний стан системи ($2 + \dots$).

Метастабільні стани

Кипіння та конденсація на ядрах.

Явище вторгнення.

Камера Вільсона, бульбашкова камера

(Сивухин, §119, с.472-476; Матвеев, §35, с.248-251; Кикоин, §106, с.354-355)

Поліморфізм твердих тіл.

Рідкі кристали.

Фазові перетворення II роду. Співвідношення Еренфеста

Поглянемо на класифікацію фазових перетворень (I і II роду) не з точки зору наявності чи відсутності теплообміну, а з точки зору стрибкоподібної зміни параметрів стану речовини. Питомий термодинамічний потенціал Гіббса $g(T, p)$ залишається неперервним при всіх фазових перетвореннях, а от його похідні можуть мати розрив неперервності.

Фазові перетворення, при яких перші похідні функції $g(T, p)$ змінюються стрибкоподібно, називаються **фазовими перетвореннями I роду**.

Фазові перетворення, при яких перші похідні функції $g(T, p)$ залишаються неперервними, а другі похідні тієї ж функції змінюються стрибкоподібно, називаються **фазовими перетвореннями II роду**.

Розглянемо спочатку фазові переходи I роду. Питомий термодинамічний потенціал Гіббса є функцією тиску і температури $g(T, p)$. Друга пара змінних стану виражається через потенціал і його змінні

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p; \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T.$$

Фазові перетворення I роду за означенням супроводжуються стрибком перших похідних питомого термодинамічного потенціалу Гіббса, а отже під час них стрибком змінюється або ентропія, або об'єм, або обидва параметри разом. Стрибкоподібна зміна ентропії означає виділення чи поглинання тепла $q = T(s_1 - s_2)$ у процесі, всі переходи, які ми розглядали раніше були саме такими.

Для фазових перетворень II роду за означенням питомі ентропія s і об'єм v неперервні, розрив мають другі похідні питомого термодинамічного потенціалу Гіббса

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -\frac{c_p}{T},$$

а отже ізобарна питома теплоємність;

$$\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

а отже коефіцієнт ізотермічного стискання $\gamma = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$;

$$\frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

а отже коефіцієнт теплового розширення $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$.

Стрибкоподібно змінюється хоча б один із цих параметрів, але можуть й усі.

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}$$

у випадку фазових переходів II-го роду втрачає сенс. Оскільки перші похідні питомого термодинамічного потенціалу Гіббса s і v неперервні, то $q = 0, v_1 = v_2$, і

$\Rightarrow$ приходимо до невизначеності типу $\frac{0}{0}$. Співвідношення Клапейрона-

Клаузіуса треба замінити так званими співвідношеннями Еренфеста, які є наслідком неперервності s і v при фазовому переході II-го роду.

Будемо вважати, що питома ентропія $s = s(T, p)$. Її повний диференціал

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp.$$

Скористаємось співвідношеннями

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T} \quad \text{та} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Друге рівняння є співвідношенням Максвелла (дивись мнемонічний квадрат). Тоді

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp.$$

Запишемо це співвідношення для кожної фази

$$ds_1 = \frac{c_{p1}}{T} dT - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p dp; \quad ds_2 = \frac{c_{p2}}{T} dT - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p dp.$$

Візьмемо на кривій рівноваги дві точки з координатами (T, p) та $(T + dT, p + dp)$.

Тоді $\frac{dp}{dT}$ – це нахил кривої рівноваги у заданній точці. При фазовому переході II-го роду ентропія неперервна, отже

$$ds_1 = ds_2.$$

Прирівнюємо зміни

$$\frac{c_{p1}}{T} dT - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p dp = \frac{c_{p2}}{T} dT - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p dp; \quad (c_{p2} - c_{p1}) \frac{dT}{T} = \left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p \right] dp,$$

або

$$\Delta c_p = T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT}.$$

Знак Δ означає стрибок, зміну величини стрибком при фазовому переході II роду. А співвідношення має назву **перше співвідношення Еренфеста**.

Друге співвідношення Еренфеста отримується так само, тільки питому ентропію розглядають як функцію температури і питомого об'єму $s = s(T, v)$. Воно має вигляд

$$\Delta c_v = -T \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{dT}.$$

Третє співвідношення Еренфеста отримується також із умови неперервності ентропії, яка розглядається як функція питомого об'єму і тиску $s = s(v, p)$. Воно має вигляд

$$\Delta \left(\frac{dv}{dT} \right)_p = \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{dp}.$$

Нарешті, **четверте співвідношення Еренфеста** отримується із умови неперервності питомого об'єму, якщо його розглядати як функцію температури і тиску $v = v(T, p)$. Воно має вигляд

$$\Delta \left(\frac{dv}{dT} \right)_p = -\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}.$$