

И. Р. КРИЧЕВСКИЙ

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 14 VI 1971)

Дж. В. Гиббс (1875 г.) произвел термодинамический анализ критических явлений для случая, когда в критической фазе становятся тождественными две сосуществующие фазы <sup>(1)</sup>. Гораздо позже (1926 г.) Констамм указал на возможность критических явлений (начиная с тройных систем) высшего порядка; в критической фазе могут стать тождественными три сосуществующие фазы и более <sup>(2)</sup>. Еще позже (1963 г.) предсказание Констамма подтвердили эксперименты <sup>(3)</sup>.

До настоящего времени критические фазы высшего порядка не охарактеризованы термодинамическими уравнениями. Выведем их для самого простого случая — три сосуществующие фазы становятся тождественными в критической фазе тройной системы.

Трехфазная тройная система при постоянных давлении  $P$  и температуре  $T$  не имеет степеней свободы. Поэтому при изменении валового состава системы не изменяются химические потенциалы  $\mu$  ее компонентов. Будем выражать валовой состав системы через числа молей  $n$  второго и третьего компонентов,  $n_2$  и  $n_3$ , на неизменное число молей первого компонента,  $n_1$ . Тогда при трехфазном равновесии в тройной системе при постоянных  $P$  и  $T$

$$(\partial \mu_i / \partial n_j)_{P, T, n_1, n_\alpha (\alpha \neq j)} = 0, \quad i = 1, 2, 3, j = 2, 3. \quad (1)$$

Критическая фаза высшего порядка в тройной системе представляет предельный случай трехфазного равновесия, когда три сосуществующие фазы делаются тождественными. Валовой состав системы совпадает в пределе с составом критической фазы. Поэтому уравнения (1) справедливы и для критической фазы высшего порядка в тройной системе:

$$(\partial \mu_i / \partial n_j)_{P, T, n_1, n_\alpha (\alpha \neq j), k} = 0. \quad (1a)$$

Индекс  $k$  характеризует критическую фазу.

Шесть производных в шести уравнениях (1a) связаны между собой двумя уравнениями Гиббса — Дюгема (см., например, <sup>(4)</sup>), а также уравнением <sup>(1)</sup>

$$(\partial \mu_2 / \partial n_3)_{P, T, n_1, n_2} = (\partial \mu_3 / \partial n_2)_{P, T, n_1, n_3} \quad (2)$$

Два уравнения Гиббса — Дюгема и уравнение (2) уменьшают число независимых производных  $\partial \mu_i / \partial n_j$  с шести до трех.

Дальнейшее уменьшение числа независимых производных  $\partial \mu_i / \partial n_j$  происходит по следующей причине. Запишем условия химической стабильности в тройной системе (см., например, <sup>(4, 5)</sup>)

$$(\partial \mu_2 / \partial n_2)_{P, T, n_1, n_3} \geq 0, \quad (3)$$

$$(\partial \mu_3 / \partial n_3)_{P, T, n_1, n_2} \geq 0, \quad (4)$$

$$(\partial \mu_2 / \partial n_2)_{P, T, n_1, n_3} (\partial \mu_3 / \partial n_3)_{P, T, n_1, n_2} - [(\partial \mu_3 / \partial n_2)_{P, T, n_1, n_3}]^2 \geq 0. \quad (5)$$

Из (максимум) трех возможных независимых производных в уравнениях (1а) выберем две следующие:

$$(\partial \mu_2 / \partial n_2)_{P, T, n_1, n_3, k} = 0, \quad (6)$$

$$(\partial \mu_3 / \partial n_3)_{P, T, n_1, n_2, k} = 0. \quad (7)$$

Но тогда, в связи с условием (5), и производная  $(\partial \mu_3 / \partial n_2)_{P, T, n_1, n_3, k}$  должна равняться нулю, иначе квадрат этой производной станет отрицательной величиной, что, конечно, невозможно. Только две производные в уравнениях (1а) независимые. Уравнения (6) и (7) — два первых термодинамических уравнения критической фазы высшего порядка в тройной системе.

По условиям химической стабильности (3) и (4) уравнения (6) и (7) не могут быть уравнениями экстремумов. Поэтому

$$(\partial^2 \mu_2 / \partial n_2^2)_{P, T, n_1, n_3, k} = 0, \quad (8)$$

$$(\partial^2 \mu_3 / \partial n_3^2)_{P, T, n_1, n_2, k} = 0. \quad (9)$$

Уравнения (8) и (9) — последние два термодинамических уравнения критической фазы высшего порядка в тройной системе. Уравнения (6) — (9) вместе с уравнением состояния позволяют вычислить параметры этой критической фазы (если она в данной системе существует):  $n_{2, k}$ ,  $n_{3, k}$ ,  $P_k$ ,  $V_k$  (объем),  $T_k$ . Критическая фаза высшего порядка в тройной системе, как известно <sup>(2)</sup>, лишена степеней свободы.

Государственный институт  
азотной промышленности и продуктов  
органического синтеза  
Москва

Поступило  
9 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Дж. Гиббс, Термодинамические работы, 1950. <sup>2</sup> Ph. Konstantin, Handb. d. Phys., 10, 271 (1926); И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики, ч. 1, М., 1936; J. Zernike, Rec. trav. chim., Pays — Bas, 68, 585 (1949). Chemical Phase Theory, 1955. <sup>3</sup> И. Р. Кричевский, Г. Д. Ефремова и др., ЖФХ, 37, 1924 (1963); Ук. физ. журн., 9, 481 (1964); Г. Д. Ефремова, А. В. Шварц, ЖФХ, 40, 907 (1966); 43, 1732 (1969); ДАН, 188, 1108 (1969); ЖФХ, 44, 837, 1105 (1970). <sup>4</sup> И. Р. Кричевский, Понятия и основы термодинамики, М., 1970. <sup>5</sup> И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, Новосибирск, 1966.