



Факультет електроніки та інформаційних технологій
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики



Тема 4. ФАЗОВА РІВНОВАГА. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ

Суми 2021

Хімічний потенціал — один з термодинамічних параметрів системи; енергія додавання однієї частки в систему без здійснення роботи. Поняття хімічного потенціалу запровадив 1875 року Джозая Віллард Гіббс. Одиницею вимірювання хімічного потенціалу в системі SI є Дж/моль.

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

Функцію μ називають хімічним потенціалом. Хімічний потенціал дорівнює зміні внутрішньої енергії системи у разі зміни кількості її частинок за умови незмінної ентропії та об'єму.

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V};$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P};$$

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN, \quad \mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,P}.$$

Якщо система складається з частинок різного сорту, тоді

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i.$$

де

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j}, \quad (j \neq i) -$$

Термодинамічні функції адитивні. Тому можна записати

$$\Phi = \Phi(P, T, N) = N\Phi_0(P, T),$$

де $\Phi_0(P, T)$ – термодинамічний потенціал Гіббса, віднесений до однієї частинки. Тут враховано, що температура T і тиск P – не адитивні величини, отже, не залежать від N .

$$\mu = \mu(T, P) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T, P} = \Phi_0(P, T) = \frac{\Phi}{N},$$

тобто хімічний потенціал збігається з термодинамічним потенціалом Гіббса, віднесеним до однієї частинки.

У випадку систем зі змінною кількістю частинок часто використовують термодинамічну функцію

$$G = F(V, T) - \mu N = U - TS - \mu N,$$

яку називають великим термодинамічним потенціалом Гіббса.

$$\begin{aligned}dG &= dF - d(\mu N) = -SdT - PdV + \mu dN - Nd\mu - \mu dN = \\ &= -SdT - PdV - Nd\mu,\end{aligned}$$

тобто

$$G = G(T, V, \mu).$$

Тоді оскільки dG є повним диференціалом, то

$$dG(T, V, \mu) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{V, \mu} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{T, \mu} dV + \left(\frac{\partial G}{\partial \mu}\right)_{T, V} d\mu.$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{V, \mu}; \quad P = -\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{T, \mu}; \quad N = -\left(\frac{\partial G}{\partial \mu}\right)_{T, V}.$$

УМОВИ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

Незамкнена система за певних умов може перебувати в рівноважному стані за різних зовнішніх факторів.

У загальному випадку другий закон термодинаміки має вигляд

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

де знак "=" стосується оборотних, а знак ">" – необоротних процесів, тому $\delta Q \leq TdS$.

$$dU \leq TdS - PdV,$$

$$dF \leq -SdT - PdV,$$

$$dH \leq TdS + VdP,$$

$$d\Phi \leq -SdT + VdP.$$

Система незамкнена, ізотермічно-ізохорна. У цьому випадку $dT = 0, dV = 0$:

$$dF \leq 0,$$

з якого випливає, що в системі можливі процеси зі зменшенням вільної енергії. В рівноважному стані $F = F_{\min}$. Тому умови рівноваги мають вигляд

$$\delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0.$$

Система незамкнена, ізотермічно-ізобарна ($dT = 0, dP = 0$).

$$d\Phi \leq 0.$$

Отже, в рівноважному стані $\Phi = \Phi_{\min}$, а умови рівноваги записують як

$$\delta\Phi = 0, \quad \delta^2\Phi > 0.$$

Система незамкнена, ізоентропійно-ізохорна ($dS = 0, dV = 0$).

$$dU \leq 0. \quad U = U_{\min}, \quad \delta U = 0, \quad \delta^2 U > 0.$$

РІВНОВАГА ФАЗ. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ

Для визначення умов рівноваги гетерогенної системи спочатку розглянемо однокомпонентну двофазну систему, яку вважатимемо замкненою. Загальні умови її рівноваги мають вигляд

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0.$$

Позначимо ентропії двох фаз як S_1 і S_2 . Тоді на підставі їх адитивності запишемо

$$\delta S = \delta(S_1 + S_2) = \delta S_1 + \delta S_2 = 0$$

Фази можуть обмінюватися частинками, тому застосуємо до них основне рівняння термодинаміки, на підставі якого отримаємо

$$\delta S_1 = \frac{1}{T_1} \delta U_1 + \frac{P_1}{T_1} \delta V_1 - \frac{\mu_1}{T_1} \delta N_1,$$

$$\delta S_2 = \frac{1}{T_2} \delta U_2 + \frac{P_2}{T_2} \delta V_2 - \frac{\mu_2}{T_2} \delta N_2,$$

$$\frac{1}{T_1} \delta U_1 + \frac{1}{T_2} \delta U_2 + \frac{P_1}{T_1} \delta V_1 + \frac{P_2}{T_2} \delta V_2 - \frac{\mu_1}{T_1} \delta N_1 - \frac{\mu_2}{T_2} \delta N_2 = 0.$$

Внутрішня енергія $U = U_1 + U_2$, об'єм $V = V_1 + V_2$ та кількість частинок $N = N_1 + N_2$ замкненої системи є сталими величинами, тому

$$\delta U = \delta U_1 + \delta U_2 = 0,$$

$$\delta V = \delta V_1 + \delta V_2 = 0,$$

$$\delta N = \delta N_1 + \delta N_2 = 0,$$

або

$$\delta U_2 = -\delta U_1, \quad \delta V_2 = -\delta V_1, \quad \delta N_2 = -\delta N_1.$$

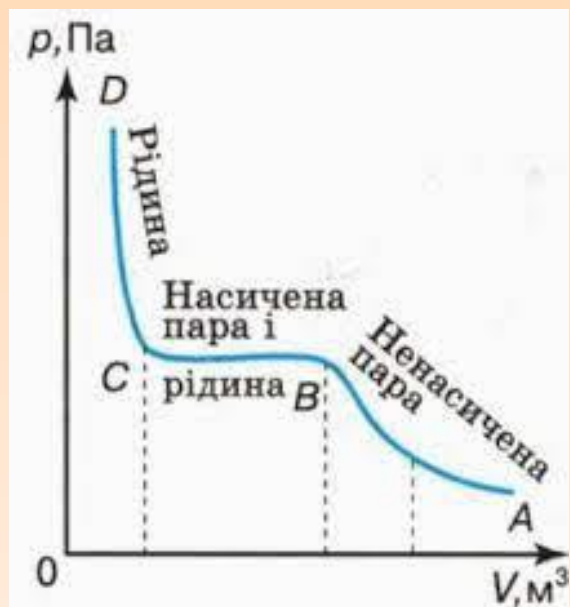
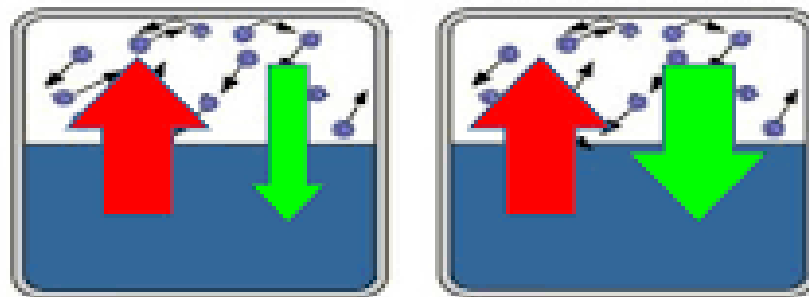
З урахуванням (1.182) рівняння (1.181) запишемо так:

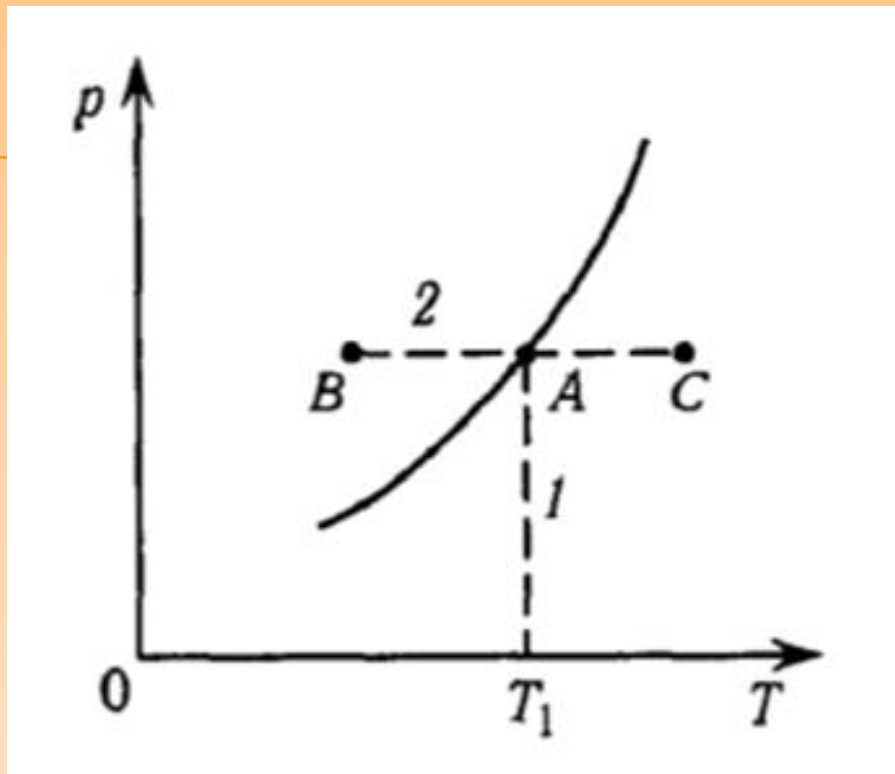
$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) \delta V_1 + \left(\frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1}\right) \delta N_1 = 0.$$

Варіації δU_1 , δV_1 та δN_1 відмінні від нуля, тому нулю дорівнюють усі три вирази в дужках. Отже,

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2.$$

Насичена пара





$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T dP.$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T}.$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Phi}{N}\right)_P = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P = -\frac{S}{N},$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\Phi}{N}\right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{N}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} = -\frac{\Delta S}{V_1 - V_2}.$$

Якщо стан системи не близький до критичного, то $V_2 \ll V_1 = V$ і можна вважати, що $V_1 - V_2 \simeq V$, тобто

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{TV}.$$

Застосовуючи до насиченої пари рівняння стану ідеального газу $PV = RT$, отримуємо рівняння

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda P}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\lambda dT}{RT^2},$$

$$P = Ce^{-\frac{\lambda}{RT}},$$

де C – стала інтегрування. Сталу C можна знайти, якщо відомий тиск P_0 при деякому значенні температури T_0 . Тоді

$$P_0 = Ce^{-\frac{\lambda}{RT_0}}.$$

Виражаючи $C = P_0 e^{\frac{\lambda}{RT_0}},$

знаходимо $P = e^{\frac{\lambda}{T} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}.$

ПРАВИЛО ГІББСА. ПОТРІЙНА ТОЧКА

У стані термодинамічної рівноваги мають бути однаковими температура і тиск у всіх фазах:

$$T_1 = T_2 = \dots = T_n; \quad P_1 = P_2 = \dots = P_n.$$

Крім того мають бути однаковими хімічні потенціали кожного компонента в усіх фазах, тобто можна записати систему рівнянь:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_n^{(1)}; \\ \mu_1^{(2)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_n^{(2)}; \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_1^{(r)} &= \mu_2^{(r)} = \dots = \mu_n^{(r)}, \end{aligned}$$

в яких верхній індекс – це номер компонента, а нижній – номер фази. Кількість незалежних рівнянь у рядку дорівнює $n-1$, тому кількість незалежних рівнянь дорівнює $r(n-1)$.

Оскільки компонент один, змінними, від яких залежать хімічні потенціали, є температура і тиск. Тому

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) = \mu_3(T, P),$$

тобто маємо систему двох незалежних рівнянь з двома невідомими. Її розв'язком є деякі значення температури T_0 і тиску P_0 , оскільки три фази можуть перебувати у стані термодинамічної рівноваги лише за $T = T_0$, $P = P_0$. На діаграмі PT з точки (P_0, T_0) починаються три криві рівноваги фаз, тому її називають **потрійною точкою**.

Криві рівноваги фаз і потрійна точка $O(P_0, T_0)$ системи вода – лід – насичена пара схематично зображені на рис. 1.11, де фаза 1 – насичена

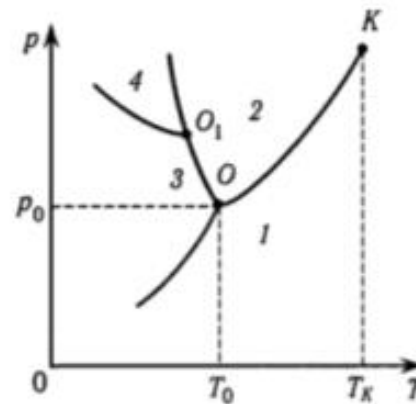


Рис. 1.11

пара, фаза 2 – вода в рідкому стані, фаза 3 – лід (лід 1), фаза 4 – лід (лід 2). Фази лід 1 і лід 2 – різні кристалічні модифікації льоду. У цьому випадку $P_0 = 609$ Па; $T_0 = 273,16^\circ\text{K}$ (точно) є основною реперною точкою абсолютної температурної шкали.

Кількість теплоти q_T , яку рідина має отримати під час утворення одиниці площі поверхні при $T = \text{const}$, називають прихованою теплотою утворення одиниці площі поверхні:

$$q_T = \frac{\delta Q_T}{d\Sigma}.$$

при ізотермічному процесі
робота системи виконується завдяки зменшенню вільної енергії.

$$dF_T = -\delta A_{T,V} = \sigma d\Sigma,$$

тобто

$$\sigma = \frac{dF_T}{d\Sigma}.$$

Отже, коефіцієнт поверхневого натягу можна визначити як зміну вільної енергії при зміні площі поверхні на одиницю за умови $T = \text{const}$.

При постійному об'ємі рідини

$$dF = -SdT - \delta A_{T,V} = -SdT + \sigma d\Sigma,$$

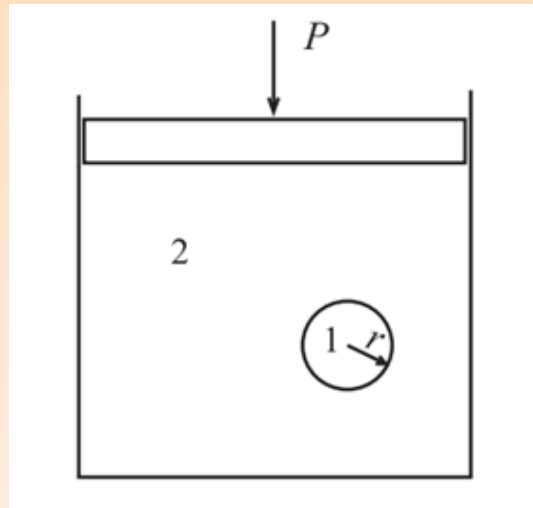
оскільки dF є повним диференціалом, то можна записати

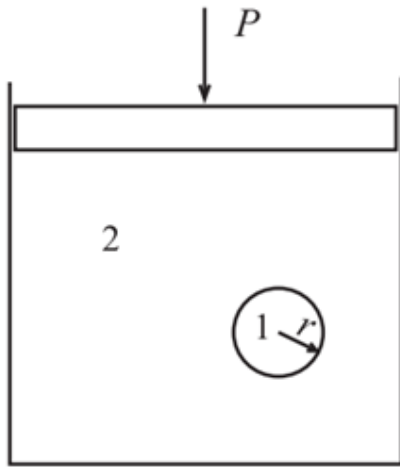
$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\Sigma} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_T.$$

Механічна рівновага для сферичної поверхні

Знайдемо умови рівноваги для краплі, що знаходиться в парі.
Стан системи визначатимемо тиском і температурою. Для того, щоб знайти умови рівноваги, потрібно дослідити термодинамічний потенціал Гіббса Φ і знайти його мінімум з урахуванням поверхневої вільної енергії. У даному випадку термодинамічний потенціал Гіббса має вигляд

$$\begin{aligned}\Phi &= F + PV + \sigma\Sigma = m_1 f_1 + PV_1 + m_2 f_2 + PV_2 + \sigma\Sigma = \\ &= m_1(f_1 + Pv_1) + m_2(f_2 + Pv_2) + \sigma\Sigma.\end{aligned}$$





$$\frac{\partial \Phi}{\partial v_2} = m_2 \left(\frac{\partial f_2}{\partial v_2} + P \right) = 0,$$

$$P_2 = -\frac{\partial f_2}{\partial v_2} = P.$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial v_1} = m_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1} + P \right) + \sigma \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial v_1} \right)_{m_1} = m_1(-P_1 + P) + \sigma \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial v_1} \right)_{m_1} = 0.$$

Таким чином, тиск усередині краплі P_1 не рівний P , а рівний

$$P_1 = P + \frac{\sigma}{m_1} \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial v_1} \right)_{m_1}.$$

Обчислимо другий доданок. Оскільки $\frac{\partial v_1}{\partial r} = \frac{4\pi r^2}{m_1}$ і $\frac{\partial \Sigma}{\partial r} = 8\pi r$, то

$$\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial v_1} \right)_{m_1} = \frac{\partial \Sigma}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial v_1} \right)_{m_1} = \frac{\partial \Sigma}{\partial r} \frac{m_1}{4\pi r^2} = \frac{2m_1}{r}.$$

$$P_1 = P + \frac{2\sigma}{r}.$$

Диференціюючи Φ за m_1 , знаходимо

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial m_1}\right)_{v_1v_2} = f_1 + Pv_1 - f_2 - Pv_2 + \sigma \left(\frac{\partial\Sigma}{\partial m_1}\right)_{v_1v_2}.$$

Обчислимо $\partial\Sigma/\partial m_1$:

$$\frac{\partial\Sigma}{\partial m_1} = \frac{\partial\Sigma}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial m_1}\right)_{v_1v_2} = \frac{\partial\Sigma}{\partial r} \frac{v_1}{4\pi r^2} = \frac{2v_1}{r}.$$

Таким чином,

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial m_1}\right)_{v_1v_2} = f_1 + Pv_1 - f_2 - Pv_2 + \frac{2\sigma v_1}{r}.$$

Вважаючи, що умови рівноваги $\partial\Phi/\partial v_1 = 0$ і $\partial\Phi/\partial v_2 = 0$ виконуються, так що має місце співвідношення

$$P_1 = P + \frac{2\sigma}{r},$$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial m_1}\right)_{v_1v_2} = f_1 + \left(P + \frac{2\sigma}{r}\right)v_1 - f_2 - Pv_2 = (f_1 + P_1v_1) - (f_2 + Pv_2).$$

Введемо питомі термодинамічні потенціали Гіббса пари та рідини

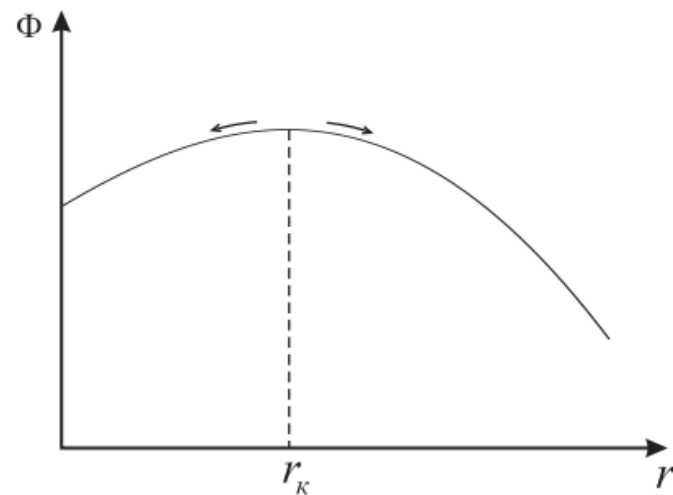
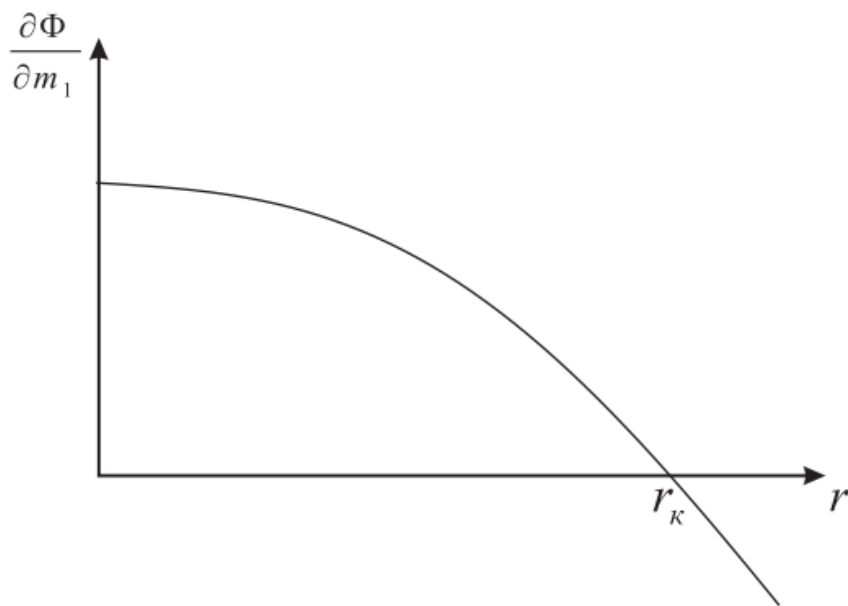
$$\varphi_1(P_1, T) = f_1(v_1, T) + P_1v_1, \quad \varphi_2(P_2, T) = f_2(v_2, T) + Pv_2.$$

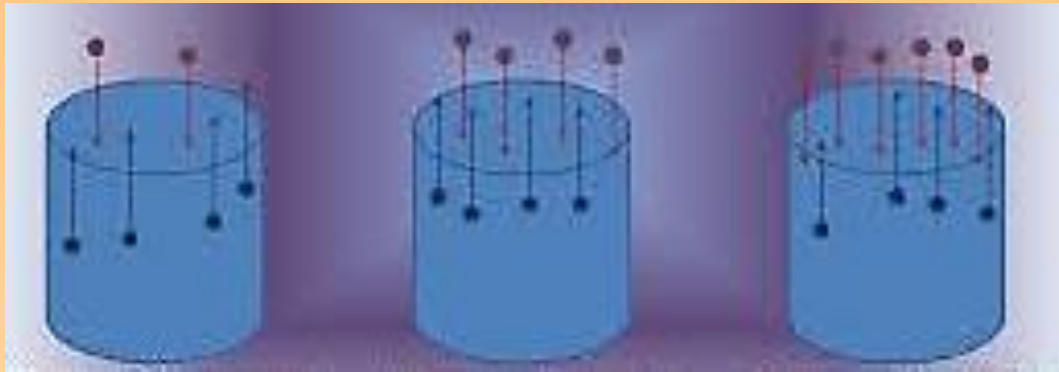
Тоді

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial m_1}\right)_{v_1v_2} = \varphi_1(P_1, T) - \varphi_2(P_2, T).$$

Якщо крапля мала, то $P_1 > P$ і так як, $\partial\varphi/\partial P = v > 0$,
 то $\varphi_1(P_1) > \varphi_2(P)$, а тому $\partial\Phi/\partial m_1 > 0$. При збільшенні краплі
 $r \rightarrow \infty$ (плоска поверхня), то, так як $P > P_H$ і рівновага відповідає рідко-
 му стану, то $\varphi_1(P_1) < \varphi_2(P)$ і $\partial\Phi/\partial m_1 < 0$. В точці, де $\varphi_1(P_1) = \varphi_2(P)$ і
 $\partial\Phi/\partial m_1 = 0$ потенціал Φ має максимум. Радіус краплі r_K , який відповідає
 цьому максимуму, називається **критичним радіусом**, який визначається
 з рівняння

$$\varphi_1\left(P + \frac{2\sigma}{r_K}\right) = \varphi_2(P).$$





- 1 – ненасичена пара;
- 2 – насичена пара – пара, яка знаходиться в стані динамічної рівноваги зі своєю рідиною;
- 3 – пересичена пара

$$\varphi_1(P_1) = \varphi_1(P) + \frac{\partial \varphi_1}{\partial P_1}(P_1 - P),$$

і так як $\partial \varphi / \partial P_1 = v_1$, $P_1 - P = 2\sigma/r$, то

$$\varphi_1(P_1) = \varphi_1(P) + \frac{2\sigma v_1}{r},$$

так що рівняння для критичного радіуса r_K (врахувавши, що $\varphi_1(P_1) = \varphi_2(P)$) можна записати у вигляді:

$$\varphi_1(P) - \varphi_2(P) = -\frac{2\sigma v_1}{r_K}.$$

Далі, вважаючи що перенасичення пари є невеликим $P - P_H \ll 1$,

$$\varphi_1(P) - \varphi_2(P) = \varphi_1(P_H) + \frac{\partial \varphi_1}{\partial P}(P - P_H) - \varphi_2(P_H) - \frac{\partial \varphi_2}{\partial P}(P - P_H).$$

Врахувавши, що $\varphi_1(P_H) = \varphi_2(P_H)$, маємо

$$\varphi_1(P) - \varphi_2(P) = \frac{\partial \varphi_1}{\partial P}(P - P_H) - \frac{\partial \varphi_2}{\partial P}(P - P_H) = (v_1 - v_2)(P - P_H).$$

Тоді рівняння для критичного радіуса r_K буде мати вигляд

$$\frac{2\sigma v_1}{r_K} = (v_2 - v_1)(P - P_H).$$

звідки

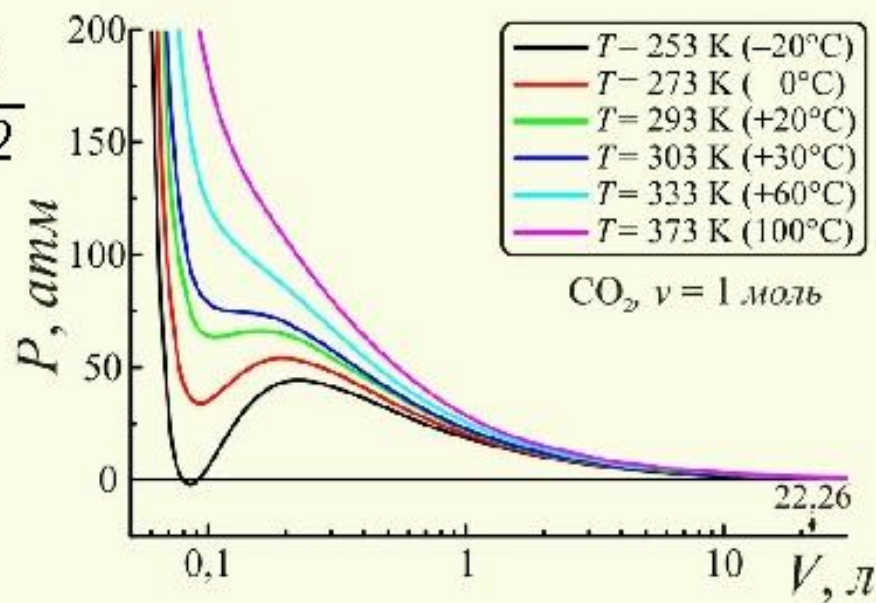
$$r_K = \frac{2\sigma v_1}{(v_2 - v_1)(P - P_H)}.$$

Висновок: Критичний радіус пропорційний поверхневому натягу. Чим більше перенасичена пара, тим менший критичний радіус та тим швидше розпочинається конденсація.

Рівняння Ван-дер-Ваальса і фазова рівновага

$$\left(P + \frac{v^2 a}{V^2} \right) (V - vb) = vRT$$

$$P(V) = \frac{vRT}{V - vb} - v^2 \frac{a}{V^2}$$

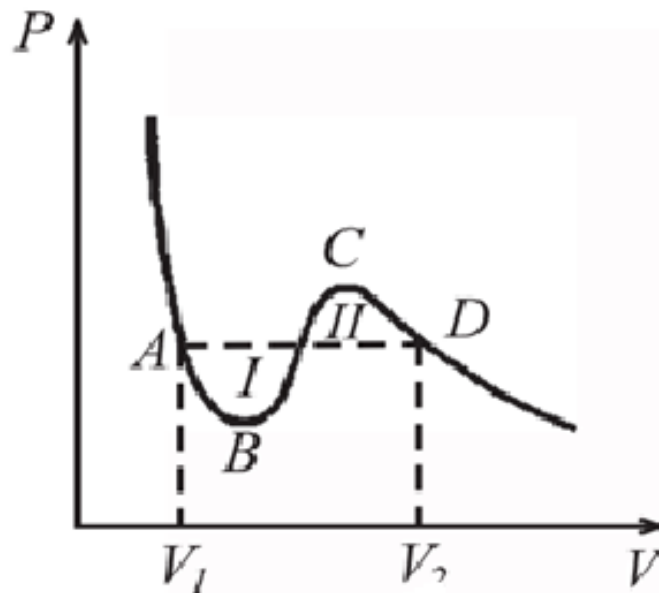


Рівняння Ван-дер-Ваальса

Рівняння Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

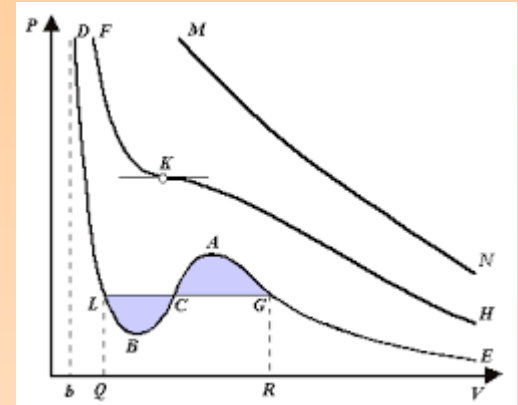
є інтерполяційним рівнянням стану, що приблизно описує як газоподібний, так і рідкий стан речовини.



$$PV^3 - (Pb + RT)V^2 + aV - ab = 0,$$

Доведемо, що рівняння фазової рівноваги еквівалентне умові рівності площ I і II на рисунку (правило Максвелла).

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$



$$A_T = \int_{ABCD} PdV = F_1 - F_2.$$

З іншого боку, умова рівності хімічних потенціалів рідини і газу $\mu_1 = \mu_2$ дає

$$F_1 + PV_1 = F_2 + PV_2$$

$$\int_{ABCD} PdV = P(V_2 - V_1),$$

Будемо розглядати протікання фазового переходу при постійному тиску і температурі. Термодинамічний потенціал для двофазної системи залежить, окрім P і T , від числа частинок (молів) у кожній фазі N_1 і N_2 :

$$d\Phi(T, P, N_1, N_2) = -SdT + VdP + \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2,$$

де

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} \right)_{T, P, N_2}, \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_2} \right)_{T, P, N_1}$$

– хімічні потенціали першої і другої фази відповідно, або

$$d\Phi_{T, P} = \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2.$$

$$N_1 + N_2 = N = \text{const}, \quad dN_1 = -dN_2$$

а, отже,

$$(\mu_1 - \mu_2)dN_1 < 0,$$

звідки витікає, що $dN_1 < 0$ при $\mu_1 > \mu_2$ і, навпаки, $dN_1 > 0$ при $\mu_1 < \mu_2$, тобто потік речовини направлений від фази з більшим хімічним потенціалом до фази з меншим хімічним потенціалом.

Поряд з розглянутими вище фазовими переходами першого роду, при яких в точці переходу хімічний потенціал змінюється неперервно $\mu_1 = \mu_2$, а його похідні $\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -\tilde{S}$ і $\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \tilde{V}$ змінюються стрибкоподібно, існують **фазові переходи другого роду**, при яких перші похідні хімічного потенціалу не мають стрибків (у точці переходу $\tilde{S}_1 = \tilde{S}_2$, $\tilde{V}_1 = \tilde{V}_2$), але стрибком змінюються другі похідні:

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\tilde{C}_P}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P\partial T}\right) = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P.$$

Таким чином, при фазових переходах другого роду не відбувається стрибкоподібної зміни об'єму та поглинання чи виділення теплоти переходу, але стрибком змінюються стисливість, коефіцієнт об'ємного розширення і теплоємність.

$$[\mu] = \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \right] dP + \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \right] dT + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T \right] (dP)^2 +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} \right)_T \right] dP dT + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P \right] (dT)^2,$$

або

$$[\mu] = [\tilde{V}]dP - [\tilde{S}]dT + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] (dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_T \right] dP dT - \frac{1}{2} \frac{[C_P]}{T} (dT)^2.$$

Оскільки при фазовому переході другого роду $[\tilde{V}] = 0$ і $[\tilde{S}] = 0$, то

$$[\mu] = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] (dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_T \right] dP dT - \frac{1}{2} \frac{[C_P]}{T} (dT)^2.$$

Рівняння Еренфеста

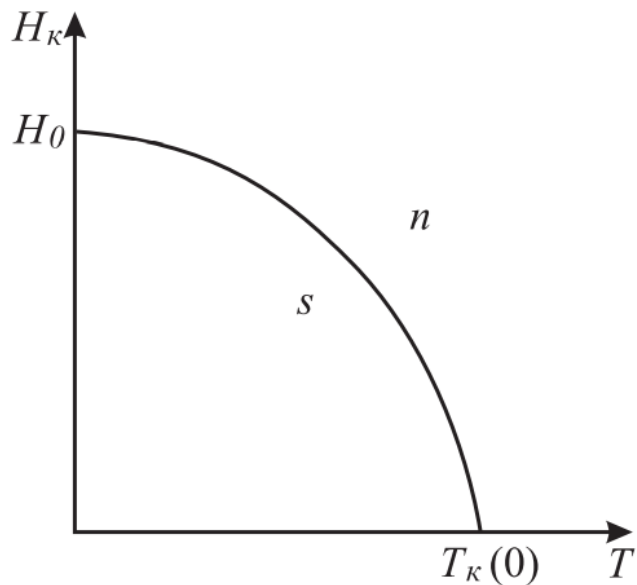
$$\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right]^2 + \frac{[C_P]}{T} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] = 0.$$

Для похідної dP/dT вздовж кривої фазової рівноваги отримуємо два еквівалентні вирази

$$\frac{dP}{dT} = - \frac{\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right]}{\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right]} = \frac{[C_P]}{T \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right]}.$$

$$[C_A] = -T \left(\frac{dA}{dT} \right)^2 \left[\left(\frac{\partial a}{\partial A} \right)_T \right],$$

$$\left[\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P \right] = - \frac{dA}{dT} \left[\left(\frac{\partial a}{\partial A} \right)_T \right].$$



$$H_K(T) = H_0 \left[1 - (T/T_K)^2 \right].$$

$$B_s = H + 4\pi M_s = 0,$$

тому намагніченість надпровідника рівна

$$M_s = -\frac{1}{4\pi} H.$$

Звідки знаходимо магнітну сприйнятливість $\kappa = \partial M_s / \partial H$ для надпровідника

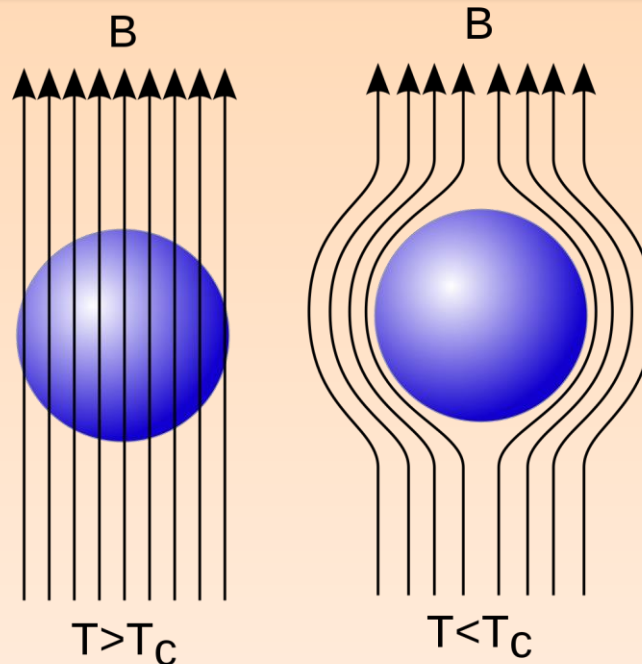
$$\kappa = -\frac{1}{4\pi}.$$

Перехід металу із нормального стану у надпровідний супроводжується зміною його магнітних властивостей. Ця зміна полягає в тому, що магнітне поле не проникає в середину провідника. Отже, в товщі масивного надпровідника індукція магнітного поля рівна нулю (ефект Мейснера):

$$B_s = H + 4\pi M_s = 0,$$

тому намагніченість надпровідника рівна

$$M_s = -\frac{1}{4\pi}H.$$



Дякую за увагу!