Physics. — *Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentiales.* Von P. EHRENFEST. Supplement N⁰. 75*b* zu den Mitteilungen aus dem KAMERLINGH ONNES-Institut, Leiden.

(Communicated at the meeting of February 25, 1933.)

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Messungen von KEESOM und seinen Mitarbeitern ueber den charakteristischen Verlauf der spezifischen Waerme des fluessigen Heliums und auch der Supraleiter legen es nahe, eine bestimmte Verallgemeinerung des Begriffes der Phasenumwandlung zu discutieren. Discontinuitaetscurven verschieden hoher Ordnung auf der Flaeche des thermodynamischen Potentiales werden zu Uebergangscurven fuer die "Umwandlungen erster, zweiter und hoeherer Ordnung zwischen zwei Phasen". Bei den ueblichen Umwandlungen erster Ordnung ergibt sich zwischen den Spruengen der ersten Differentialquotienten des thermodynamischen Potentiales, also zwischen $S''-S'$ und $v''-v'$ die Gleichung von Clapeyron. Bei denen der zweiten Ordnung dazu anologe Gleichungen zwischen den Spruengen der spezifischen Waerme und den Spruengen von $\frac{\partial v}{\partial T}$ und $\frac{\partial v}{\partial p}$.

Die durch KEESOM mit seinen Mitarbeitern [1]) entdeckte, innerhalb der bis jetzt experimentell erreichten Genauigkeit als Discontinuitaet anzusprechende Anomalie im Verlauf der spezifischen Waerme des fluessigen Heliums und die durch ihn mit CLUSIUS [2]) studierte Druck-Verschiebung dieses "Lamda-Punktes" laengs einer "Lamda-Punkt-Curve" in der p, T Ebene rechtfertigt es durchaus diese Curve als eine Uebergangscurve zwischen zwei Modificationen des fluessigen Heliums: He_I und He_{II} anzusehen, also eine *p,T-Umwandlungscurve zwischen zwei (fluessigen) Phasen.* — In diese Auffassungsweise passt es auch, dass KEESOM [3]) durch einen Kreisprozess eine Beziehung zwischen dem Sprung der spezifischen Waerme einerseits und dem Sprung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten anderseits ableiten und befriedigende Uebereinstimmung mit den Messungen nachweisen konnte.

Gerade diese suggestieve *Aehnlichkeit* mit einer Phasenumwandlung macht es umso interessanter auch die characteristische *Unaehnlichkeit* naeher zu betrachten: naemlich das Fehlen einer Entropiedifferenz (Umwandlungswaerme) und einer Volumdifferenz zwischen diesen beiden Phasen.

---

[1]) W. H. KEESOM und K. CLUSIUS. These Proceedings **35**, 307, 1932. Comm. Leiden N⁰. 219*e*. W. H. KEESOM and Miss A. P. KEESOM. These Proceedings **35**, 736, 1932. Comm. Leiden N⁰. 221*d*.

[2]) W. H. KEESOM und K. CLUSIUS. These Proceedings **34**, 605, 1931. Comm. Leiden N⁰. 216*b*.

[3]) Proceedings of this meeting. Comm. Leiden Suppl. N⁰. 75*a*.

In der fuer mich sehr lehrreichen Discussion, in der KEESOM meine Aufmerksamkeit auf diese Vorkommnisse lenkte wurde sichtbar, dass man besonders bequem in der Sprache des thermodynamischen Potentiales der Zetafunction $Z(T, p)$ die eigenthuemliche *Erweiterung des Begriffes Phasenumwandlung* formulieren kann, die durch die Entdeckung der Lamda-Punkt-Curve nahegelegt wird. Der Aufforderung Herrn KEESOMs die betreffenden Bemerkungen zu publizieren glaube ich folgen zu duerfen, weil wahrscheinlich auch fuer das Verhalten der Supraleiter bei der Spungtemperatur und der Ferromagnetika bei der Curietemperatur eine analoge Art von Formulierung sich als bequem erweisen wird.

§ 1. *Singulaere Curven verschieden hoher Ordnung auf der $Z(T, p)$-Flaeche.* Es sei zunaechst an folgende Formeln erinnert:

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = -S \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

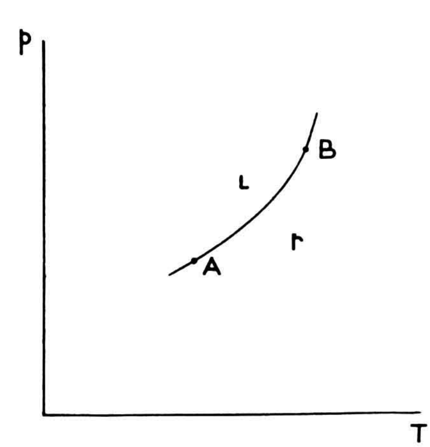
$$\frac{\partial Z}{\partial p} = v \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{C}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial p^2} = \frac{\partial v}{\partial p} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial p} = -\frac{\partial S}{\partial p} = \frac{\partial v}{\partial T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

wo $Z(T, p)$ das thermodynamische Potential, S die Entropie, c die spezifische Waerme bei constantem p ist. Im allgemeinen verlaeuft $Z(T, p)$ mit allen niedrigen Differentialquotienten stetig. Doch sei nun ein Stueck einer „Umwandlungs-Curve" in der p, T-Ebene betrachtet, an der naeher zu besprechende Discontinuitaeten vorliegen.



Jedenfalls koennen wir einen Sprung von Z selber ausser Betracht lassen. Das heisst jedenfalls soll laengs der ganzen Uebergangscurve A, B gelten:

$$Z_r - Z_l = ((Z)) = 0 \quad . \quad . \quad (I)$$

denn ein Sprung von Z wuerde ja wegen 1, 2 ein unendlichwerden von Volumen und Entropie bedeuten.

Hingegen wird man wohl zulassen, dass:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_r - \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_e = \left(\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)\right) \neq 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_r - \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_e = \left(\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)\right) \neq 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

d. h. dass die $Z(T, p)$ — Flaeche ueber der Curve A, B *geknickt* ist.

Diese *"Discontinuitaet erster Ordnung"* liegt bei den ueblichen Phasenumwandlungen vor, denn da ist ja (siehe 1, 2):

$$\left(\left(-\frac{\partial Z}{\partial T}\right)\right) = ((S)) = \frac{Q}{T} \quad (Q \text{ die Umwandlungswaerme}) \quad . \quad (7a)$$

$$\left(\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)\right) = ((v)) = v_r - v_e \quad \left\{\begin{array}{c}\text{(Volumdifferenz der Masseneinheit} \\ \text{in den beiden Phasen)}\end{array}\right. \quad (8a)$$

Bei einer *Discontinuitaet zweiter Ordnung* soll dagegen gelten

$$(I)\; ((Z)) = 0 \qquad (II) \left(\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)\right) = 0 \qquad (III) \left(\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)\right) = 0$$

und nur erst:

$$\left(\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)\right) = -\frac{((c))}{T} \neq 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

$$\left(\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial p^2}\right)\right) = \left(\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)\right) \neq 0. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

$$\left(\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial p}\right)\right) = \left(\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)\right) = \left(\left(-\frac{\partial S}{\partial p}\right)\right) \neq 0. \quad . \; . \; . \; . \quad (11)$$

(vergl. 3, 4, 5). Die Relation (9) laesst sehen, dass gerade bei der KEESOMschen Lamda-Punkt-Curve, an der ja die spezifische Waerme diskontinu ist, aber $Q = O$ und $((v)) = O$ bleibt, solch eine Discontinuitaet *zweiter* Ordnung vorliegt.

§ 2. *Die Gleichung von* CLAPEYRON *und die analogen Beziehungen im Falle von Phasen-Umwandlungen hoeherer Ordnung.* Wenn von irgend einer Groesse G feststeht, dass sie an der "Umwandlungscurve" A, B *keinen* Sprung aufweist, dass also entlang der ganzen Curve gilt:

$$((G)) = 0. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (A)$$

so folgt daraus:

$$Dp \cdot \left(\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)\right) + DT \cdot \left(\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)\right) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (B)$$

oder auch:

$$\frac{Dp}{DT} = - \frac{\left(\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)\right)}{\left(\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)\right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (C)$$

wo die gross geschriebenen Dp, DT ein Fortschreiten entlang der Umwandlungscurve bezeichnen sollen. Somit folgt aus (I) wegen (C, 7a, 8a)

$$\frac{Dp}{DT} = \frac{Q}{T(v_r - v_e)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (D)$$

Im Fall einer Discontinuitaet *erster* Ordnung ist das die Gleichung von CLAPEYRON. Im Fall einer Discontinuitaet *zweiter* Ordnung entartet aber die rechte Seite in 0/0. — Dagegen gilt wegen (II) und (III) dass: laengs der ganzen Umwandlungscurve A, B:

$$(II') \ ((S)) = 0 \qquad (III') \ ((v)) = 0$$

dass also die Groessen S und v hier das Verhalten (A) zeigen. Somit hat man hier wegen (C):

$$\frac{Dp}{DT} = - \frac{\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)\right)}{\left(\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)\right)} = \frac{((c))}{T\left(\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)\right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (E)$$

$$\frac{Dp}{DT} = - \frac{\left(\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)\right)}{\left(\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)\right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (F)$$

(vergl. naemlich 3, 5). (E) ist die durch KEESOM l.c. abgeleitete und experimentell gepruefte Beziehung. Aus (E) und (F) folgt noch:

$$((c)) = - T \frac{\left(\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)\right)^2}{\left(\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)\right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (G)$$

§ 3. *Einzelne Bemerkungen:*

a. Unsere Ueberlegung beschaeftigt sich ausschliesslich mit dem Vor-kommen von *Discontinuitaeten* in der spezifischen Waerme [1]), lässt aber unbesprochen das eventuelle Auftreten von den "BUCKELN" [2]) in ihrem Verlauf, die man als so etwas, wie eine unscharfe Phasenumwandlung behandeln will.

b. Obwohl wir es fuer zweckmaessig halten auch bei Discontinuitaeten zweiter Ordnung von einer "Umwandlung einer Phase in eine andere" zu sprechen, scheint hier nicht moeglich zu sein, die beiden Phasen "raeumlich nebeneinander" im Gleichgewicht miteinander zu haben. Ich wuerde sehr wuenschen diesen characteristischen Unterschied gegenueber der "gewoehnlichen" Phasenumwandlung besser formulieren und durchschauen zu koennen!

c. Hier fuehlt man besonders gut die Verwandtschaft mit der Umwandlung in den Supraleitenden Zustand und in den ferromagnetischen Zustand. Uebrigens scheint im letzteren Fall keine t, H-Discontinuitaets-Curve in Betracht zu kommen sondern nur ein Punkt: $H=O$, $T=T_c$

d. Beim Suchen nach der *wesentlichen* kinetischen Interpretation der obenbesprochenen Discontinuitaeten gelangt man zur *Vermutung*, dass sie an folgendes Vorkommnis gebunden ist: Die Verteilung der Hyperflaechen constanter Totalenergie im "*Gamma*-Phasen-Raum" des Systems muss derartig sein, dass das durch consecutieve Energieflaechen umschlossene Volumen $V(E)$ fuer einen bestimmten Energiewert E_0 einen abnormal hohen Wert von dV/dE aufweist.

Nachtrag bei Correctur. — Dr. A. J. RUTGERS machte in einer Discussion betreffs der Anwendung auf Supraleiter noch folgende Bemerkung: Ersetzt man in (E) und (F) die Grössen p und v durch die magnetische Feldstärke und die Magnetisation und multipliziert man die entstehenden Gleichungen mit einander, so erhält man eine Relation zwischen: *Einerseits* DH/DT, der Verschiebung der Sprungtemperatur mit dem angelegten Feld (siehe die untersuchungen von W. J. DE HAAS und seinen Mitarbeitern) und *anderseits* dem Sprung der spezifischen Wärme beim Sprungpunkt (siehe die Untersuchungen von W. H. KEESOM und seinen Mitarbeitern). Für Zinn scheint sich gute Übereinstimmung zu ergeben. Dr. P. M. VAN ALPHEN weist ergänzend darauf hin, dass die sehr grossen Werte von DH/DT bei gewissen Legierungen (z. B. bei $Bi_5\ Tl_3$ — siehe J. VOOGD Leidner Dissert. 1931) besonders hohe c-Sprünge erwarten lassen! Dr. RUTGERS hofft an anderer Stelle ausführlicher über alles das zu berichten, sobald gewisse Zweifel über die exacte Bedeutung der zu $\partial v/\partial p$ analogen Groesse aufgeklärt sein werden.

---

[1]) Ob man annäherungsweise z.B. auch die von F. SIMON, Ann. d. Phys. (4) 68, 241, 1922, zuerst entdeckten Anomalien in diesem Sinne idealisieren konnte, vermag ich nicht zu beurteilen.

[2]) F. SIMON. Berlin Sitz. Ber. 1926, S. 477.