Производная $\frac{dp}{dT}$ для перехода твердое тело — пар всегда положительна ($\lambda > 0$; $T > 0$; $v_2 - v_1 > 0$). Кривая в этом случае идет круче, чем кривая испарения, так как λ сублимации $= \lambda$ плавления $+ \lambda$ испарения (при примерно одинаковых значениях величин, стоящих в знаменателе выражения для производной $\frac{dp}{dT}$).

§ 38. Уравнения Эренфеста

Впервые соотношения, характеризующие фазовые переходы II рода с количественной стороны, были получены в 1933 г. П. С. Эренфестом. Ему удалось вывести уравнения, связывающие между собой скачки различных физических величин, испытывающих разрыв: c_p, $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$.

Вывод этих уравнений основан на условии непрерывности первых производных от изобарно-изотермического потенциала по p и T.

Условие отсутствия скачков первых производных записывается в виде

$$\Delta\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = 0; \quad \Delta\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = 0, \tag{38.1}$$

где

$$\Delta\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial p}\right)_T = v_2 - v_1 = 0;$$

$$\Delta\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial T}\right)_p = s_1 - s_2 = 0.$$

φ_1 и φ_2 — по-прежнему изобарно-изотермические удельные потенциалы первой и второй фаз.

Если рассматривать равновесные изменения переменных p и T, т. е. принять, что изменение состояния системы происходит вдоль кривой фазового равновесия, то уравнение (38.1) будет справедливо не только для самих скачков, но и для их дифференциалов. Поэтому продифференцируем уравнения (38.1), учитывая, что $\varphi = \varphi(p, T)$. Имеем

$$d\left[\Delta\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T\right] = 0; \quad d\left[\Delta\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p\right] = 0,$$

или

$$\left.\begin{aligned}\Delta\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial p^2}\right)_T dp+\Delta\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial T\partial p}\right)_{T,\,p} dT=0,\\ \Delta\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial p\partial T}\right)_{p,\,T} dp+\Delta\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial T^2}\right)_p dT=0,\end{aligned}\right\}\qquad(38.2)$$

где дифференциалы dp и dT взяты вдоль кривой равновесия. Подставим вместо вторых производных их значения из (35.8). Тогда уравнения (38.2) перепишутся в виде

$$\left.\begin{aligned}\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp+\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT=0;\\ \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp-\frac{\Delta c_p}{T}\,dT=0.\end{aligned}\right\}\qquad(38.3)$$

Эти уравнения носят название *уравнений Эренфеста*.

Если определить из них производную $\frac{dp}{dT}$, то получим

$$\left.\begin{aligned}\frac{dp}{dT}=-\frac{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T};\\ \frac{dp}{dT}=\frac{\Delta c_p}{T\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}.\end{aligned}\right\}\qquad(38.4)$$

Уравнения (38.4), определяющие производную $\frac{dp}{dT}$ вдоль кривой равновесия в случае фазовых переходов второго рода, являются аналогами уравнения Клапейрона — Клаузиуса, справедливого в условиях перехода первого рода.

Рассмотрим нетривиальное решение системы (38.3). Система уравнений имеет нетривиальное решение в том случае, если определитель, составленный из коэффициентов, обращается в нуль.

Составим определитель

$$\begin{vmatrix}\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T & \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\\ \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p & -\frac{\Delta c_p}{T}\end{vmatrix}=0.\qquad(38.5)$$

Раскрыв определитель, получим уравнение связи между скачками физических величин

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{\Delta c_p}{T} + \left[\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]^2 = 0.$$

Отсюда

$$\Delta c_p = -T\frac{\left[\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]^2}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}. \qquad (38.6)$$

§ 39. Развитие теории фазовых переходов II рода советскими учеными

В последние годы, начиная с конца 40-х годов XX столетия, советские физики занимались разработкой теории фазовых переходов II рода.

В настоящее время не существует общепризнанной теории фазовых переходов II рода. Для их описания используются два различных подхода, разработанных советскими учеными: метод Семенченко и метод Ландау. Дадим краткую характеристику этих методов.

Семенченко обобщает уравнения Эренфеста на любую термодинамическую систему (не только термодинамическую) и показывает, что в случае фазовых переходов II рода не претерпевает скачкообразного изменения ни одна из координат данной системы.

Если система имеет n степеней свободы, которым соответствуют координаты

$$x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_n,$$

то, в случае фазовых переходов II рода, все

$$\Delta x_i = 0. \qquad (39.1)$$

Это обстоятельство позволяет распространить уравнение Эренфеста в обобщенном виде на любую систему.

Ландау по-иному подходит к описанию фазовых переходов II рода. Он считает, что при этих переходах происходит изменение внутренней симметрии системы. Симметрия системы характеризуется некоторой физической величиной (например, при переходе ферромагнитного тела в парамагнитное состояние такой физической величиной, характеризующей изменение