Детали вывода уравнений Эренфеста.

При выводе уравнений Эренфеста мы используем правило Лопиталя, доказанное для функции одной переменной. Здесь же у функций - две переменных, p и T, и приходится брать частные производные. Насколько обоснован такой прием?

Переход второго рода по Эренфесту происходит на линии фазового равновесия при равенстве химических потенциалов в фазах 1 и 2. Эта линия описывается уравнением Клаузиуса - Клайперона. Дополнительно предполагается, что равны и первые частные производные химических потенциалов по температуре и давлению. Тогда в правой части уравнения Клаузиуса-Клапейрона возникает неопределенность вида 0/0

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} = \frac{0}{0} \qquad (1)$$

Представим себе функцию

$$\Phi(p,T) = \frac{S^{(2)}(p,T) - S^{(1)}(p,T)}{V^{(2)}(p,T) - V^{(1)}(p,T)}\,. \qquad (2)$$

Она определена на всей плоскости p-T и непрерывна. Нас интересует ее значение в точке фазового перехода второго рода с координатами $p_0; T_0$. Уравнение (1) не определяет этого значения.

Предположим, однако, что $\Phi(p,T)$ в этой точке имеет конечное значение, т.е.

$$\Phi(p_0,T_0) = \lim_{T\to T_0;\, p\to p_0} \Phi(p,T) = \lim_{T\to T_0;\, p\to p_0} \frac{S^{(2)}(p,T) - S^{(1)}(p,T)}{V^{(2)}(p,T) - V^{(1)}(p,T)} = \mathrm{A} \qquad (3)$$

Это важнейшее предположение, без которого нельзя продвинуться дальше. Если предел функции $\Phi(p,T)$ в (3) существует и конечен, то он будет достигаться при подходе к точке $p_0; T_0$ по любому направлению на плоскости p, T. Нас интересуют три направления:

$$p = p_0 = const, T = \mathrm{var}; \qquad T = T_0 = const, p = \mathrm{var} \qquad (4)$$

и направление вдоль линии Клаузиуса-Клапейрона, т.е. вдоль линии, описываемой уравнением (1) (см. рис.1).

В первом и втором случае (см. (4)) речь идет о функциях одной переменной, T или p, соответственно, и применение правила Лопиталя затруднений не вызывает. Получаем два уравнения Эренфеста:

$$\Phi\left(p_0T_0\right)=\underset{\lim\ T\to T_0}{\Phi(p_0,T)}=\frac{\left(\dfrac{\partial S^{(2)}}{\partial T}\right)_p-\left(\dfrac{\partial S^{(1)}}{\partial T}\right)_p}{\left(\dfrac{\partial V^{(2)}}{\partial T}\right)_p-\left(\dfrac{\partial V^{(1)}}{\partial T}\right)_p}=A=\frac{\Delta c_p}{TV\Delta\alpha_V} \tag{5}$$

и

$$\Phi\left(p_0T_0\right)=\underset{\lim\ p\to p_0}{\Phi(p,T_0)}=\frac{\left(\dfrac{\partial S^{(2)}}{\partial p}\right)_T-\left(\dfrac{\partial S^{(1)}}{\partial p}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial V^{(2)}}{\partial p}\right)_T-\left(\dfrac{\partial V^{(1)}}{\partial p}\right)_T}=A=\frac{\Delta\alpha_V}{\Delta k} \tag{6}$$

В третьем случае речь о значении производной вдоль линии Клаузиуса-Клапейрона. Здесь провести расчет сложнее, но значение функции $\Phi\left(p,T\right)$ в точке $p_0;T_0$ нам уже известно, поэтому

$$\frac{dp}{dT}=\Phi\left(p_0T_0\right)=\underset{\lim\ p\to p_0}{\Phi(p,T_0)}=\underset{\lim\ T\to T_0}{\Phi(p_0,T)}=A\left(p_0T_0\right) \tag{7}$$

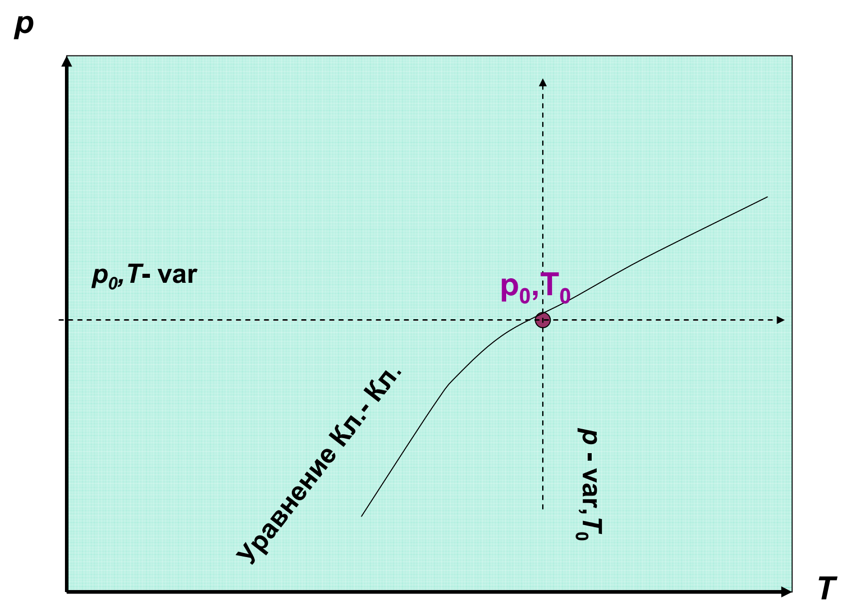

Рис.1. Три нужных нам направления для расчета предела функции $\Phi\left(p,T\right)$ в точке $p_0;T_0$.

Из (5) - (7) получаем уравнение Эренфеста для скачка теплоемкости

$$\Delta c_p = \frac{\left(\Delta\alpha_V\right)^2 VT}{\Delta k} \tag{8}$$

Итак, ключевое значение имеет предположение о существовании предела функции $\Phi\left(p,T\right)$ в точке фазового перехода второго рода. Если оно выполняется, и подобные состояния системы существуют – существуют и переходы второго рода по классификации Эренфеста. Уравнение

$$\frac{dp}{dT} = A\left(p,T\right) = \frac{\Delta c_p}{TV\Delta\alpha_V}\left(p,T\right) = \frac{\Delta\alpha_V}{\Delta k}\left(p,T\right) \tag{9}$$

можно считать уравнением линии фазового равновесия для фазовых переходов второго рода по Эренфесту.