

ЛЕКЦИЯ 6

Изотермы в системе Ван-дер-Ваальса

Условия равновесия и устойчивости пространственно однородной системы типа газ (лекция 4) по отношению к механическому воздействию

$$\frac{\partial^2 F(\theta, V, N)}{\partial V^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\theta, N} < 0 \quad (1)$$

Следовательно, имеются ограничения на УРС:

$$p = p(\theta, v) \quad (2)$$

Устойчивость системы по отношению к тепловому воздействию (для системы, находящейся в условиях постоянного давления):

$$\frac{\partial^2 H(S, p, N)}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial S} \right)_{p, N} = \frac{\theta}{C_{p, N}} > 0 \quad (3)$$

$$F = F(\theta, V, N) = U - \theta S \quad (4)$$

$$H = H(S, p, N) = U + pV$$

Условия удовлетворяются всюду для идеального газа

$$pv = \theta \quad (5)$$

1

Уравнения Ван-дер-Ваальса (J. Van der Waals, 1873)

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \theta \quad (6)$$

Дитеричи (C. Dieterici, 1898)

$$p(v - b) = \theta \exp\left(-\frac{a}{\theta v^\alpha}\right), \quad \alpha \approx 1,27 \quad (7)$$

и подобные им имеют на своих изотермах, соответствующих температуре ниже критической $\theta < \theta_{kp}$, участки, на которых полученное условие устойчивости не выполняется

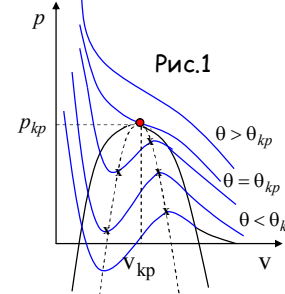


Рис.1

Изотермы уравнений состояния Ван-дер-Ваальсова типа. В случае $\theta < \theta_{kp}$ на плоскости $p-v$ выделяется область нереализуемых состояний (участки изотерм между крестиками с положительной производной давления по объему), разделяющая все изотермы на 2 подсемейства

В крайних точках этих изотерм, отмеченных на рис.1 крестиками, мы имеем $(\partial p / \partial V)_{\theta} = 0$

2

На критической изотерме эти точки, сливаясь, образуют точку перегиба, так что исследование устойчивости этих состояний нужно продолжить по известным правилам математического анализа $G = G(S, p, N) = F + pV$

Для этого выпишем отклонение потенциала Гиббса от равновесного значения ΔG , которое, согласно условию устойчивости, должно быть больше нуля, с учетом более высоких степеней δV

$$\begin{aligned} (\Delta G)_{\theta, p, N} = & \left(p + \frac{\partial F(\theta, V, N)}{\partial V} \right) (\delta V)_{\theta, p, N} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F(\theta, V, N)}{\partial V^2} (\delta V)^2 + \\ & + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 F(\theta, V, N)}{\partial V^3} (\delta V)^3 + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 F(\theta, V, N)}{\partial V^4} (\delta V)^4 + \dots > 0. \end{aligned}$$

Это выполняется при условии обращения в нуль коэффициентов при нечетных степенях вариации объема и положительности коэффициентов при четных степенях. Поэтому если в некоторой точке изотермы $p = p(\theta, V, N)$ производная $(\partial p / \partial V)_{\theta, N} = 0$, то соответствующие этой точке состояния будут устойчивыми только в том случае, если в этой точке

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{\theta, N} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_{\theta, N} < 0 \quad (8)$$

т.е. эта точка будет не только экстремальной, но и точкой перегиба. Эти соотношения определяют условия существования и устойчивости критического состояния системы, определяемой заданным УРС $p = p(\theta, V, N)$

Полученные требования к уравнению состояния переносятся, естественно, на зависимость от объема и других параметров системы.

Покажем, что для изотермического изменения термодинамически устойчивого состояния ее химический потенциал является неубывающей функцией плотности числа частиц $n = 1/v$

Т.к. $\mu = \mu(\theta, n)$, $d\theta = 0$:

$$d\mu = v dp = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{\theta} dn \quad \rightarrow$$

Условие устойчивости $(\partial p / \partial n)_{\theta} > 0$

по отношению к химическому потенциалу приобретает вид

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{\theta} > 0 \quad (9)$$

В критической точке, когда на $p-v$ диаграмме для изотермы θ_{kp} имеется точка перегиба, автоматически получаем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{\theta=\theta_{kp}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial n^2} \right)_{\theta=\theta_{kp}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial n^3} \right)_{\theta=\theta_{kp}} > 0$$

4

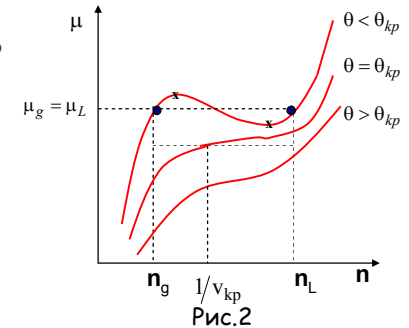


Рис.2

Правило Максвелла

Ряд модельных уравнений состояния имеет Ван-дер-Ваальсов тип изотерм: при $\theta < \theta_{кр}$ на p - V плоскости возникает нефизическая область, в которой

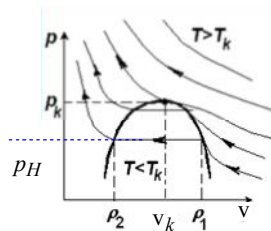


Рис.3

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\theta, N} > 0$$

и которая разделяет изотермы на 2 подсемейства

Изотермы же двухфазной области реальных систем непрерывны и имеют горизонтальные участки в интервале

$$v_L \leq v \leq v_g$$

Эти участки соответствуют уровню давления насыщенного пара над жидкостью $p_H = p_H(\theta)$

Вы должны каким-то способом исключить из диаграмм нефизическую область и дополнить уравнения состояния процедурой построения горизонтальных участков изотерм, описывающих двухфазные состояния и обоснованных с термодинамической точки зрения.

Это позволит реабилитировать феноменологические УРС!

5

Тогда на границе раздела жидкости и двухфазной области имеем условие равновесия

$$\mu(\theta, v_L(\theta, p)) = \mu_L(\theta, p),$$

а на границе раздела пара и двухфазной области -

$$\mu(\theta, v_g(\theta, p)) = \mu_g(\theta, p)$$

Следовательно, в двухфазной области имеем

$$\mu(\theta, v_L(\theta, p)) = \mu(\theta, v_g(\theta, p)) \quad (10)$$

Это и есть уравнение для того единственного давления, при котором реализуется равновесное состояние двух фаз.

Так как $\mu = f + pv$, из (10) имеем

$$f(\theta, v_L) + pv_L = f(\theta, v_g) + pv_g \quad \rightarrow$$

$$p(v_g - v_L) = -[f(\theta, v_g) - f(\theta, v_L)]$$

Воспользуемся математическим преобразованием

$$-[f(\theta, v_g) - f(\theta, v_L)] = -f(\theta, v) \Big|_{v=v_L}^{v=v_g} = - \int_{v_L}^{v_g} \frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v} dv = - \int_{v_L}^{v_g} p(\theta, v) dv$$

7

Выделим 2 изотермы (рис.4).

Видим, что имеется целый диапазон давлений Δp , которым соответствуют 2 значения удельного объема. Меньший из них соответствует объему жидкой фазы v_L , больший - объему газовой фазы v_g . Определим значения давления из этого интервала, которые при данном значении температуры $\theta < \theta_{кр}$ соответствуют давлению насыщенного пара, определяемому условием фазового равновесия пар-жидкость

$$\mu_L(\theta, p) = \mu_g(\theta, p)$$

Так как уравнение состояния у нас задано, то, как мы уже знаем, мы можем рассчитать все термодинамические характеристики для всех значений аргументов уравнения состояния, в том числе, и в нефизической области.

Допустим, что мы это уже сделали

Левую ветвь изотермы мы будем интерпретировать как изотерму жидкой фазы, а правую - как изотерму газовой фазы или пара.

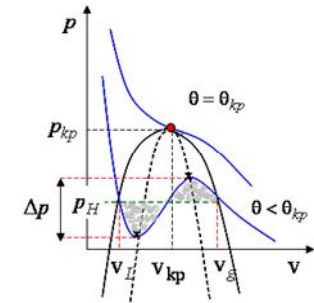


Рис.4

6

Хотя и интервал объема, по которому идет интегрирование, содержит совершенно бессмысленные участки (не исключено, что при некоторых объемах и давлении отрицательно), зная уравнение состояния, интеграл можем вычислить. В результате мы приходим к формуле

$$p(v_g - v_L) = - \int_{v_L}^{v_g} p(\theta, v) dv, \quad (11)$$

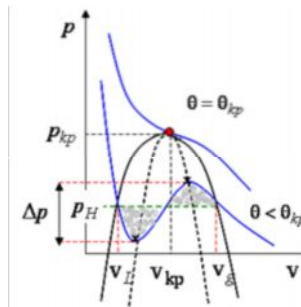


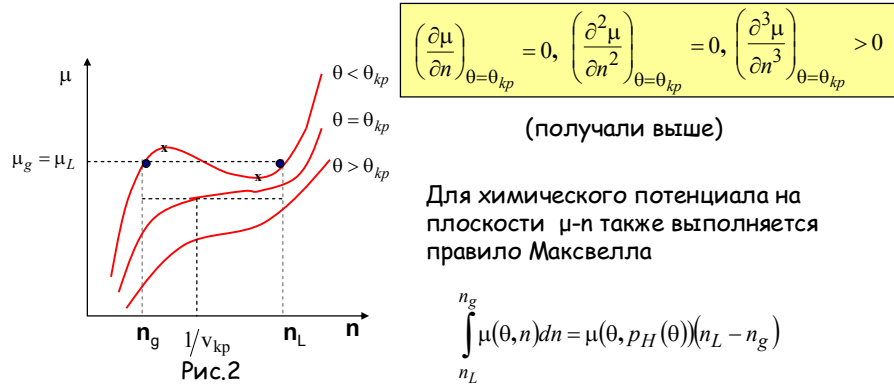
Рис.4

которая и выражает правило Максвелла (J.C.Maxwell, 1874): прямая, соответствующая давлению насыщенного пара при данной температуре и описывающая на диаграмме двухфазные состояния газ-жидкость, должна быть проведена по отношению к выбранной изотерме так, чтобы ограничиваемые этой прямой и изотермой (заштрихованные на рис.4) области были бы равновеликими. Только в этом случае площадь прямоугольника под прямой и площадь нелинейной фигуры в этом же интервале объемов будут равны.

8

Горизонтальному участку изотермы на p-V диаграмме (область двухфазных состояний, в которой $(\partial p / \partial v)_\theta = 0$) соответствуют такие же прямолинейные и горизонтальные участки на диаграммах $\mu-v$ и $\mu-n$:

Так как $d\mu = -s d\theta + v dp$,
то в области $v_L \leq v \leq v_g$ (или в области $n_g \leq n \leq n_L$)



9

Фазовый переход в системе Ван-дер-Ваальса

Итак, пусть имеется ТС с уравнением состояния типа Ван-дер-Ваальса и постоянной теплоемкостью:

$$\begin{cases} \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = \theta, \\ C_V = const \end{cases}$$

Пользуясь известной из прошлых лекций процедурой, рассчитаем все термодинамические характеристики системы

Разрешаем уравнение Ван-дер-Ваальса относительно давления: $p = \frac{\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2}$

Найдем систему уравнений для внутренней энергии, пользуясь УРС и общими соотношениями:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_{V,N} = c_V, N(\theta, v), \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v - p \quad (\text{лекция 2})$$

Определяем нужные производные и находим:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_V = c_V, \\ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = \frac{a}{v^2} \end{cases}$$

$$\rightarrow u(\theta, v) = C_V \theta + u_0 - \frac{a}{v} = u^0(\theta) - \frac{a}{v} \quad (12)$$

10

Система уравнений для энтропии (лекция 2)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \frac{1}{\theta} c_V(\theta, v), \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta = \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta + p \right] = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v$$

принимает вид

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \frac{c_V}{\theta}, \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta = \frac{1}{v-b} \end{cases}$$

$$s(\theta, v) = C_V \ln \theta + s_0 + \ln(v-b) = C_V \ln \theta + \ln v + s_0 + \ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) = s^0(\theta) + \ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) \quad (13)$$

В полученных формулах $u^0(\theta)$, $s^0(\theta)$ - внутренняя энергия и энтропия идеального газа с уравнением состояния $pv = \theta$

Из формулы (14) 2-й лекции $c_p = c_v + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p$

найдем
$$c_p - c_v = -\theta \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \right]^2 \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \quad (14)$$

Определяя производные непосредственно, найдем
$$c_p - c_v = 1 + \frac{2a(v-b)^2}{\theta v^3 - 2a(v-b)^2} \quad (15)$$

11

Для расчета свободной энергии и химического потенциала требуются чисто арифметические действия:

$$f(\theta, v) = u(\theta, v) - \theta s(\theta, v) = f^0(\theta, v) - \frac{a}{v} - \theta \ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) \quad (16)$$

$$\mu(\theta, v) = f(\theta, v) + pv = \mu^0(\theta, v) - \theta \ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) - 2\frac{a}{v} + \frac{\theta b}{v-b} \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} f^0 &= C_V \theta (1 - \ln \theta) - \theta \ln v + u_0 - \theta s_0 \\ \mu^0 &= C_V \theta (1 - \ln \theta) - \theta \ln v + u_0 - \theta s_0 + \theta = \theta \ln p + C_p \theta (1 - \ln \theta) + u_0 - \theta s_0 \end{aligned}$$

Теперь определим **скрытую теплоту перехода** и **давление насыщенного пара**

Условие фазового равновесия (10) $\mu(\theta, v_L) = \mu(\theta, v_g)$ можем записать в виде реализации правила Максвелла. Так как

$$\mu = u - \theta s + pv,$$

из (10) найдем: $p(v_g - v_L) = \theta(s(\theta, v_g) - s(\theta, v_L)) - u(\theta, v_g) + u(\theta, v_L) \quad (18)$

Используя полученные выше формулы для энтропии и внутренней энергии (12) и (13), найдем формулы для давления насыщенного пара и теплоты перехода, которые требуется решать совместно с УРС

12

$$p = \frac{\theta}{v_g - v_L} \ln \frac{v_g - b}{v_L - b} - \frac{a}{v_L v_g} \quad (19)$$

$$q = \theta \Delta s = p \Delta v + \Delta u = p(v_g - v_L) + \frac{a}{v_L} - \frac{a}{v_g} \quad (20)$$

$$\text{УРС: } \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = \theta \quad \text{или} \quad p = \frac{\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Ограничимся частным случаем, когда можно использовать приближенные аналитические методы

В критической точке должны выполняться равенства (как мы уже установили)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta = -\frac{\theta}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\theta = \frac{2\theta}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

Совместно с уравнением Ван-дер-Ваальса это дает:

$$p_{kp} = \frac{a}{27b^2}, \quad \theta_{kp} = \frac{8a}{27b}, \quad v_{kp} = 3b$$

Пусть $\theta/\theta_{kp} \ll 1$.

Тогда для газовой фазы ($v_g \gg v_L$, $p \gg a/v_g^2$) исходное УРС представим в виде

$$v_g = \frac{\theta}{p} \left(1 + \frac{b}{v_g - b} - \frac{a}{v_g \theta}\right)$$

13

Уравнение Эренфеста

Формально применение уравнения Клапейрона-Клаузиуса к ФТ2 (для которых $q=0$ и нет скачка объема) приводит к неопределенности. Но эту неопределенность можно раскрыть по правилу Лопитала

$$\frac{dp}{dT} = \lim_{T \rightarrow T_{ph}} \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{V_0 \Delta C_p}{T \Delta \alpha_T}$$

Это одно из соотношений Эренфеста

$$T^{-1} \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p = C_p^{(1)} - C_p^{(2)},$$

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^{(1)} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^{(2)},$$

$$\alpha_T = V_0^{-1} (\partial V / \partial T)_p$$

С другими соотношениями Эренфеста мы позже познакомимся. Связывают эти соотношения скачки физических свойств в точке ФТ.

15

Для жидкой фазы ($v_L \sim b$, $p \ll a/v_L^2$) запишем:

$$v_L - b = \frac{v_L^2 \theta}{a} \left/ \left(1 + \frac{p v_L^2}{a}\right)\right.$$

Из этих формул легко получить приближенные выражения для удельных объемов газа и жидкости вдали от критической точки:

$$v_g \approx \frac{\theta}{p} \left(1 - \frac{ap}{\theta^2}\right), \quad v_L - b \approx \frac{b^2 \theta}{a} \quad (21)$$

Подставляя (21) в формулу для теплоты перехода, получим

$$q \approx \frac{a}{b} = \frac{27}{8} \theta_{kp} \quad (22)$$

Формула же для давления насыщенного пара в самом грубом приближении принимает вид

$$p = \frac{a}{b^2} \exp\left(-\frac{a}{b\theta}\right) = \frac{a}{b^2} \exp\left(-\frac{q}{\theta}\right) = 27 p_{kp} \exp\left(-\frac{27\theta_{kp}}{8\theta}\right) \quad (23)$$

Аналогичные расчеты можно провести для какого-либо другого УРС

14

К ФТ2 относят переход парамагнетик - ферромагнетик, сопровождающийся появлением макроскопического магнитного момента; переход парамагнетик - антиферромагнетик, сопровождающийся появлением антиферромагнитного упорядочения; переход параэлектрик - сегнетоэлектрик с появлением самопроизвольной поляризации вещества; нормальный проводник - сверхпроводник с изменением типа распределения в электронной подсистеме. Но в чистом виде ФТ с $q=0$ конечными разрывами в свойствах - явление довольно редкое

По настоящему ФТ2 только 1 - это переход проводника из сверхпроводящего состояния в нормальное, происходящий в отсутствие магнитного поля.

Поведение физических свойств в окрестности ФТ с $q=0$ напоминает греческую букву λ .

16

Теория Ландау

Наиболее общей термодинамической теорией фазовых переходов второго рода является **теория фазовых переходов Ландау Л.Д.** Она применима к ФП2, связанным с изменением симметрии или упорядоченности структуры системы, например, в диэлектриках, магнетиках, сверхпроводниках.

Отдельные фазы отличаются друг от друга физическими свойствами, изменение которых характеризуют некоторые дополнительные параметры (кроме давления, температуры...), которые входят в термодинамический потенциал и называются **параметрами упорядочения** или конфигурациями соответствующих подсистем.

$$g = g(T, p, \eta)$$

$$\eta_1, \eta_2, \eta_3, \dots, \eta_n$$

Условно принимают, что фаза для которой $\eta = 0$, называется неупорядоченной, а фаза с $\eta \neq 0$ - упорядоченной. В такой интерпретации ФП связан с переходом системы из упорядоченного состояния в неупорядоченное.

В кристаллофизике ПУ называют параметром дисимметричности, так как он непосредственно связан с изменением типа симметрии (понижением симметрии) кристалла, причем принимают, что $\eta = 1$ соответствует симметричной модификации, а $\eta = 0$ - дисимметричной фазе.

17

В общем случае изменение ПУ вблизи точки фазового перехода может быть как непрерывным, так и скачкообразным.

Ландау Л.Д. развил свою теорию, в основном для ФП2, но основные идеи этой теории применимы и для ФП1. Основной задачей теории Ландау является **нахождение закона изменения параметра упорядочения** и выражение основных физических величин через ПУ

Рассмотрим вариант теории для $p_h = const$:

При построении теории **учитывается**, что в равновесном состоянии термодинамический потенциал имеет минимум относительно ПУ, а вблизи точки фазового перехода функция $g(T, \eta)$ может быть разложена в ряд по целым степеням параметра η , причем коэффициенты разложения не имеют особенностей и при описании конкретного фазового перехода можно ограничиться конечным числом членов ряда

$$g(T, \eta) \approx g(T, 0) + \left(\frac{\partial g}{\partial \eta}\right)_0 \eta + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2}\right)_0 \eta^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 g}{\partial \eta^3}\right)_0 \eta^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial \eta^4}\right)_0 \eta^4 + \dots \quad (1)$$

Величина ПУ и возможность существования той или иной фазы следуют из условия минимума термодинамического потенциала при заданных T и p .

Вид разложения (1) можно существенно упростить, если потребовать выполнение условия инвариантности потенциала относительно ПУ, т.е. его неизменность при замене η на $-\eta$. Такое требование обосновывается в теоретической физике. 19

Пример определения параметра порядка:

Рассмотрим сплав, состоящий из 50 атомных процентов элементов A и 50 атомных процентов элемента B , который стремится образовать упорядоченную фазу, т.е. атомы сорта A стремятся упорядочиться на местах типа α , а атомы B - на местах другого типа β . Пусть r_α - число α -мест, занимаемых правильными атомами A (т.е. атомами A на своих местах), а r_β - доля β -мест, занимаемых правильными атомами B (т.е., атомами B на своих местах).

Доля α -мест, занимаемых неправильными атомами B $w_\alpha = 1 - r_\alpha$

доля β -мест, занимаемых неправильными атомами A $w_\beta = 1 - r_\beta$

Для полного порядка в системе справедливо $r_\alpha = r_\beta = 1$

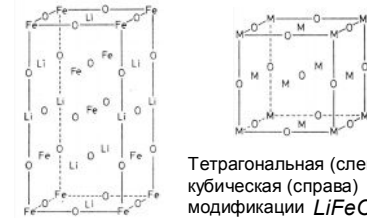
Для полного беспорядка вероятность того, что место α занято атомами A есть x_A , следовательно, доля α -мест, занимаемых атомами A , также будет равна x_A .

Введем степень дальнего порядка в терминах беспорядка на α -местах

$$\eta = \frac{r_\alpha - x_A}{1 - x_A}$$

В терминах беспорядка на β -местах -

$$\eta = \frac{r_\beta - x_B}{1 - x_B}$$



Тетрагональная (слева) и кубическая (справа) модификации $LiFeO_2$

18

$$g(T, \eta) \approx g_0 + \alpha \eta^2 + \frac{\beta}{2} \eta^4 + \dots \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2}\right)_0, \quad \frac{\beta}{2} = \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial \eta^4}\right)_0,$$

$g_0 = g(\eta = 0)$ т.е. для неупорядоченной фазы

Условие минимума термодинамического потенциала в равновесном состоянии:

$$\frac{\partial g}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} > 0 \quad (3)$$

Первое условие дает: $2\eta(\alpha + \beta\eta^2) = 0 \implies$ (4)

$$\eta = 0 \quad \text{и} \quad \eta^2 = -\frac{\alpha(p, T)}{\beta(p, T)} \quad (5)$$

$\eta = 0$
НФ, $T > T_0$

$\eta^2 = -\frac{\alpha(p, T)}{\beta(p, T)}$
УФ, $T < T_0$

Из второго условия (3) имеем: $2\alpha + 6\beta\eta^2 > 0$ (6)

20

Для НФ $\eta = 0$: $\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} = 2\alpha > 0$

Для УФ $\eta \neq 0$: $\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} = 2\alpha + 6\beta \left(-\frac{\alpha}{\beta}\right) = -4\alpha > 0$ (подставляем из (5))
 $\alpha < 0$

$\alpha(T_0) = 0$ (7)

Это равенство фактически постулирует точку Кюри в теории Ландау. Учитывая это обстоятельство, можно разложить величину в ряд в окрестности точки ФП2

$\alpha(T) = \alpha(T_0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_0 (T - T_0) + \dots$ (8)

или $\alpha(T) = \alpha_0 \cdot (T - T_0)$

$\alpha_0 = (\partial \alpha / \partial T)_0$, $\alpha_0 > 0$ (следует из неравенств)

Тогда из (5) следует $\beta > 0$

В простейшем варианте теории Ландау принимается:

$\beta(p, T) = \beta(T) \approx \beta_0 = const$ (вблизи T_0)

$\eta^2 = -\frac{\alpha(p, T)}{\beta(p, T)}$ (5)
 УФ, $T < T_0$

В результате для равновесного значения η

$[\eta(T)]^2 = -\frac{\alpha_0}{\beta_0} (T - T_0)$ (9)

Следовательно, для термодинамического потенциала **упорядоченной фазы** из (2), (5) и (9) получим

$g = g_0 + \alpha \eta^2 + \frac{\beta}{2} \left(-\frac{\alpha}{\beta}\right) \eta^2 = g_0 - \frac{1}{2} \alpha \eta^2 \equiv g_0 - \frac{\alpha_0^2}{2\beta_0} (T - T_0)^2$ (10)

$s = -\frac{\partial g}{\partial T} = -\frac{\partial g_0}{\partial T} + \frac{\alpha_0^2}{\beta_0} (T - T_0) = s_0 - \alpha_0 \eta^2$ (11)

s_0 энтропия неупорядоченной фазы ($dg = -s dT + \gamma dp_H + A d\eta$)

$s < s_0$

Найдем изобарную теплоемкость:

Для НФ

$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial s_0}{\partial T}\right)_p + T \frac{\alpha_0^2}{\beta_0} = c_{p0} + T \frac{\alpha_0^2}{\beta_0}$ (12)

Изменение теплоемкости при ФП

$\Delta c_p = T_0 \frac{\alpha_0^2}{\beta_0} > 0$, $[\eta(T)]^2 = \frac{\Delta c_p}{T_0 \alpha_0} (T_0 - T)$ (13)

Если кристалл помещен в электрическое поле или подвергается действию механических напряжений, разложение следует дополнить членами, зависящими от компонент вектора напряженности электрического поля и тензора напряжений с учетом группы симметрии кристалла. Тогда на основе теории Ландау можно выяснить, как ведут себя при фазовом переходе физические свойства кристаллов различных классов