第 14 卷　第 2 期　　化 学 物 理 学 报　　Vol.14, No.2
2001 年 4 月　　CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS　　Apr. 2001

1003 - 7713/2001/02 - 0246 - 5

临界点二级相变的有限时间热力学逼近

袁都奇 *
(宝鸡文理学院物理系，应用物理研究所，宝鸡　721007)

摘　要： 应用内可逆卡诺循环的方法,导出了各种物质在临界点附近可逆与不可逆二级相变普遍适用的比热跃变公式以及广义的爱伦菲斯特方程。对简单(P,V,T)系统、超导、电介质顺电一铁电二级相变进行了应用讨论。

关键词： 二级相变；比热跃变；不可逆；有限时间热力学
中图分类号：O414.13, O414.14　　　**文献标识码**：A

1　前　言

二级相变的显著特征之一就是系统的比热发生跃变。在经典热力学中分别导出了不同系统二级相变的比热跃变公式。例如对简单系统(以 P、V、T 为参量的系统)[1]

$$\Delta C_p = \frac{T_c V(\Delta\alpha)^2}{\Delta\kappa} \tag{1}$$

式中，$\Delta C_p = C_{p2} - C_{p1}$,为定压比热跃变；$T_c$ 为临界温度；V 为比容；$\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ 为定压膨胀系数的跃变；$\Delta\kappa = \kappa_2 - \kappa_1$ 为等温压缩系数的跃变。对于超导二级相变,应用可逆卡诺循环的方法,可以导出其比热跃变的公式—Rutgers 公式[2]

$$\Delta C\mid_{T_c} = C_n - C_s = -\frac{VT_c}{4\pi}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2\Bigg|_{T_c} \tag{2}$$

式中，C_n、C_s 分别为正常态和超导态的比热；H_c 为临界磁场强度。若从京茨堡—朗道理论出发,对超导相变和电介质的顺电—铁电二级相变,可以得到类似公式[1,3]

$$\Delta C\mid_{T_c} = \frac{T_c a_0^2}{2a_4} \tag{3}$$

式中，a_0、a_4 分别为自由能或吉布斯函数展开式中的系数。

现在的问题一是按照唯象理论,不同物质二级相变的比热跃变没有一个普适表达式；二是经典热力学是在研究可逆二级相变的情况下得到上述比热跃变公式的,而热力学实际过程总是不可逆的,当这种不可逆性较强时,上述比热跃变公式将与实验结果不符。例如高 T_c 超导相变中存在比热跃变的理论值与实验值不符[4],文献[5-7]仅给出了超导相变中 Rutgers 公式的有限时间热力学逼近,解决了高 T_c 超导相变中存在的这一问题。实际在自然界众多发生二级相变的物质中,其不可逆性较强的,不限于高 T_c 超导二级相变,它们也必然出现比热跃变公式与实际不符的情况。

本文拟采用有限时间热力学内可逆卡诺循环的有关理论和方法,导出各种物质在临界点

* 通讯联系人，Email：yuanduq@21cn.com
收稿日期：2000 - 10 - 16。

附近的可逆与不可逆二级相变中普遍适用的比热跃变公式以及广义的爱伦菲斯特方程，对于简单系统（P、V、T 为参量）、超导、电介质顺电——铁电二级相变进行应用讨论。

2　内可逆卡诺循环的有关理论

有限时间热力学提出以来，已有了许多成熟的理论。其内可逆卡诺循环的功率 P 与效率 η 间的优化关系为[8]

$$P = K\eta\left(T_H - \frac{T_L}{1-\eta}\right) \tag{4}$$

式中，T_H、T_L 分别为高、低温热源的温度；$K = \frac{\alpha\beta}{(\sqrt{\alpha}+\sqrt{\beta})^2}$，$\alpha$、$\beta$ 分别为工质与高、低温热源间的传热系数。

引入等熵温比指数 r 以后，内可逆卡诺循环的效率可表示为[9]

$$\eta = 1 - \left(\frac{T_L}{T_H}\right)^r \tag{5}$$

其中，$0 \leqslant r \leqslant 1$。考虑到熵产生率 σ 与效率 η 的优化关系[8]

$$\sigma = K\frac{1-\eta}{1-\eta_c}\left(1 - \frac{1-\eta_c}{1-\eta}\right)^2 \tag{6}$$

式中，η_c 为可逆卡诺循环的效率，$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H}$，由（4）（6）式求得等熵温比指数 r 与熵产生率 σ 的关系为[7]

$$r = 1 - \frac{2\ln\left[\frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{\sigma}{K}} + \sqrt{\frac{\sigma}{K}+4}\right)\right]}{\ln\frac{T_H}{T_L}} \tag{7}$$

（7）式说明，r 随 σ 的增大而减小。当循环的不可逆性愈大，即 σ 愈大时，r 愈小，从而 η 也愈低。所以 r 能像 σ 一样，反映循环的不可逆特征。$r = 1$ 时，则为可逆过程。

3　临界点二级相变比热跃变的有限时间热力学逼近

由于二级相变可在临界点附近两相之间的微小邻域内发生，为求比热跃变，设一摩尔物质在发生二级相变的临界点附近完成经历两相的可逆卡诺循环与内可逆卡诺循环。令两循环中高、低温热源温度均为 T、$T - \mathrm{d}T$ 其等温过程的热力学坐标变化 Δy 相同。则对于可逆循环的吸热过程，由于系统与热源处于热平衡，其熵 S 改变

$$\Delta S_r = \frac{\partial S}{\partial y}\Delta y = -\frac{\partial Y}{\partial T}\Delta y \tag{8}$$

式中，Y 为广义力。对内可逆卡诺循环的吸热过程，注意到系统与热源有温差存在，其总熵的改变 ΔS_e 除了与（8）式相同的一部分外，还存在温度变化引起的熵改变。可见 $\Delta S_e > \Delta S_r$。对可逆卡诺循环与仅存在热阻不可逆性的内可逆卡诺循环，功的计算有相同的形式，在热力学坐标改变 Δy 相同时，对外作功相同。根据

$$\eta_r = 1 - \frac{T_L}{T_H} = \frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{9}$$

$$\eta_e = 1 - \left(\frac{T_L}{T_H}\right)^r$$

$$= 1 - \left(\frac{T - \mathrm{d}T}{T}\right)^r \approx r\frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{10}$$

$$\eta_r = \frac{W}{T\Delta S_r} \tag{11}$$

$$\eta_e = \frac{W}{T\Delta S_e} \tag{12}$$

可得
$$\Delta S_e = \frac{1}{r}\Delta S_r = -\frac{1}{r}\frac{\partial Y}{\partial T}\Delta y \tag{13}$$

式中,下标 e 表示内可逆循环 ;下标 r 表示可逆循环。利用(13)式,可以求得在临界点附近发生二级相变时,普遍的比热跃变的有限时间热力学表达式为

$$\Delta C\,|_{T_c} = T\frac{\partial(\Delta S_e)}{\partial T}$$
$$= -\frac{T_c}{r}\frac{\partial Y}{\partial T}\left(\frac{\partial y_2}{\partial T} - \frac{\partial y_1}{\partial T}\right)\Big|_{T_c} \tag{14}$$

由此得到一般意义上的爱伦菲斯特方程为

$$\frac{\partial Y}{\partial T} = -\frac{r\Delta C\,|_{T_c}}{T_c\left(\frac{\partial y_2}{\partial T} - \frac{\partial y_1}{\partial T}\right)} \tag{15}$$

式(14)、(15)中出现的等熵温比指数 r 反应了不可逆因素对临界点二级相变的影响。对不同类物质的二级相变,其不可逆程度不同,r 取不同值。当 $r = 1$ 时为经典热力学的可逆过程。通过 r 的各种不同取值,(14)式表示的比热跃变可以覆盖从可逆到不可逆的全部范围,且(14)式预言,相变中的任何不可逆性,都将导致比热跃变的增大。这从物理上是不难理解的。

4 应 用

式(14)、(15)是普遍意义上的比热跃变与爱伦菲斯特方程,它适用于各类物质的各种可逆与不可逆二级相变过程。作为应用,讨论以下例子。

4.1 简单(P、V、T 为参量)系统的应用

将(14)、(15)式用于简单系统时,注意到 $Y \to -P$,$y \to V$,且二级相变时 $\frac{\partial V_2}{\partial T} \neq \frac{\partial V_1}{\partial T}$,可以得到

$$\Delta C\,|_{T_c} = \frac{T_c V(\Delta a)^2}{r\Delta k} \tag{16}$$

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{r\Delta C\,|_{T_c}}{T_c V\Delta a} \tag{17}$$

对于可逆过程,$r = 1$,则(16)、(17)式过渡到经典热力学的结果[1]。

4.2 对超导二级相变的应用

注意到对于磁介质系统,$Y \to H$,$y \to \mu$,其中 H 表示磁场,μ 为总磁矩。当越过邻界点发生正常态与超导态的二级相变时

$$\mu_n - \mu_s = \frac{VH}{4\pi} \tag{18}$$

由(14)、(18)两式可以求得

$$\Delta C\mid_{T_c} = -\frac{T_c V}{4\pi r}\left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2\Bigg|_{T_c} \tag{19}$$

上式正是与实际符合、能覆盖 ΔC 实验数据较宽范围,包括可逆、不可逆二级相变过程的新的 Rutgers 公式。

4.3　对顺电—电铁二级相变的应用

对电介质系统，$Y\to E$，$y\to \Pi$,其中 E 为电场，Π 为总电矩。为简单计,设电场 E 和电位移 D 沿某个容许自发极化取向的方向,则有以下标量关系，

$$D = \varepsilon_0 E + \frac{\Pi}{V} \tag{20}$$

式中，ε_0 为真空中的介电常数；V 为体积。顺电相是非极化态，$D=0$[3] ,此时

$$\Pi_1 = -\varepsilon_0 VE \tag{21}$$

对铁电相

$$\Pi_2 = VD - \varepsilon_0 VE \tag{22}$$

由(14)式可知,当电介质系统通过 T_c 发生顺电—铁电二级相变时,其比热跃变的唯象公式为

$$\Delta C\mid_{T_c} = -\frac{T_c}{r}\frac{\partial E_c}{\partial T}\cdot\frac{\partial(VD)}{\partial T}\Bigg|_{T_c} \tag{23}$$

上式是包括可逆、不可逆多种情形下各种电介质顺电—铁电二级相变的普遍的比热跃变的唯象公式,当 $r=1$ 时,过渡到可逆情况。

参　考　文　献

[1] Su Rukeng (苏汝铿). Statistical Physics (统计物理学), Fudan University Press (复旦大学出版社), Shanghai(上海), 1990∶307, 337

[2] Lynton E A. Superconductivity, Methen, Lonton, 1964

[3] Fang Junxin (方俊鑫), Yin Zhiwen (殷之文), *et al*. . Dielectric Physics (电介质物理学), Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1989∶165, 160

[4] Shaviv R, *et al*. . *J*. *Chem*. *Phys*. , 1989, **87**∶5040

[5] Anguol - Brown F, *et al*. . *Phys*. *Lett*. *A*. , 1993, **183**∶431

[6] Zijun Yan, *et al*. . *Phys*. *Lett*. *A*. , 1996, **217**∶137

[7] Yan Zijun (严子浚), Chen Lixuan (陈丽璇), *et al*. . *Journal of Xiamen University* (*Natural Science*) (厦门大学学报), 1997, **36**∶225

[8] Yan Zijun (严子浚). *J*. *Engineering Thermophysics* (工程热物理学报), 1985, **6**∶1

[9] Chen Wenzhen (陈文振), Sun Fengrui (孙丰瑞), Chen Lingen (陈林根), *et al*. . *Chin*. *Sci*. *Bull*. (科学通报), 1990, **3**∶237

Finite – time Thermodynamics Approach to the Phase Transition of the Second Order

Yuan Duqi *

(*Department of Physics*, *Baoji College of Arts and Science*, *Baoji* 721007)

Abstract A new formula for the specific heat jump $\Delta C|_{T_c}$ to the phase transition of the second order and generalized Ehrenfest equation are derived by means of the method of endoreversible Carnot cycle, which can mirror the irreversible features in a phase transition of the second order. The results are universal for reversible phase transition and irreversible phase transition of various substances. Then, the irreversible phase transition of the second order for simple system (P, V, T), the superconducting transition and paraelectricity – ferroelectrics transition are discussed by means of the new formula for the specific heat jump.

Key words Phase transition of the second order, Specific heat jump, Irreversible, Finite – time thermodynamics

* To whom correspondence should be addressed, Email: yuanduq@21cn.com