

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. СОКОЛОВ

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 22 II 1951)

1. Общая черта теории фазовых переходов второго рода состоит в том, что в выражение для термодинамического потенциала вводится дополнительный параметр κ . Величина этого параметра определяет дополнительные внутреннюю энергию, теплоемкость, расширение и т. п. величины, вычисление которых и составляет задачу теории. Обычно полагают, что дополнительная энергия, связанная с параметром κ , характеризует одну из фаз, тогда как для другой фазы эта дополнительная энергия равна нулю или очень мала.

Определим дополнительную энергию $A_{доп}$, как величину, пропорциональную квадрату параметра κ :

$$A_{доп} = a\kappa^2. \quad (1)$$

Положим далее, что $A_{доп}$ представляет собою часть внутренней энергии E , так что:

$$E = U(T, v, \kappa) + a\kappa^2, \quad (2)$$

причем $U(T, v, \kappa)$ представляет собою колебательную часть внутренней энергии. Уравнение (2) является формулировкой основного предположения, которое делается здесь при рассмотрении фазовых переходов второго рода.

Введем функцию $\zeta(T, v, \kappa)$

$$\zeta = E - TS - a\kappa^2 = \psi - a\kappa^2, \quad (3)$$

которая является потенциалом* при постоянных T и κ .

Как обычно, для элемента теплоты будем иметь:

$$\delta Q = T dS = dE + p dv = dU + 2a\kappa d\kappa + p dv. \quad (4)$$

Из (3) и (4) получим для $d\zeta$:

$$d\zeta = -S dT - p dv - 2a\kappa d\kappa. \quad (5)$$

Если ограничить рассмотрение только равновесными состояниями (определяемые минимумом ζ -потенциала), то коэффициент при $d\kappa$, равный $dA/d\kappa = 2a\kappa$, будет функцией только температуры (при

* Легко показать, следуя Гиббсу, что условие минимума ζ -функции (при $T_1\kappa = \text{const}$) эквивалентно условию минимума внутренней энергии при постоянной энтропии. Действительно, из (3) получаем: $dE - TdS = d\zeta + S dT + 2a\kappa d\kappa$, что при $dS = 0$, $dT = 0$ и $d\kappa = 0$ дает $dE = d\zeta$.

$v = \text{const}$), т. е. не будет функцией независимой переменной x . Обозначив $x_{\text{равновесное}} = L(T)$ и подставив в (5), получим (так как $d\zeta$ — полный дифференциал):

$$(\partial S / \partial L)_{v, T} = 2a (\partial L / \partial T)_{v, T}. \quad (6)$$

Из (6) получаем величину дифференциала дополнительной энтропии в виде:

$$\partial S_{\text{доп}} = 2a (\partial L / \partial T)_{v, T} dL. \quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) и все из них вытекающее точны до знака. Дифференциал дополнительной энтропии определяет разницу между энтропией вещества при отсутствии работы A и энтропией при учете этой работы (при $dv = 0$), т. е. разницу между энтропией S_v при наличии работы сил молекулярного поля ($x \neq \text{const}$) и энтропией $S_{v, x}$ при отсутствии работы этих сил ($x = \text{const}$).

Из (7) получим выражение для дополнительной теплоемкости в виде:

$$c_{\text{доп}} = T dS_{\text{доп}} / dT = c_v - c_{vx} = 2aT (\partial L / \partial T)_{v, T}, \quad (8)$$

что совпадает с формулой (17в) ((¹), стр. 77). Неопределенности в знаке левой части (8) нет, ибо $(\partial L / \partial T)^2$ существенно положительная величина.

Определим идеальный случай перехода второго рода условиями:

$$\partial U / \partial x = 0, \quad \partial v / \partial x = 0. \quad (9)$$

Из (4) и (6) получим для идеального случая:

$$T \partial L / \partial T = L. \quad (10)$$

Уравнение (10) точно до знака, так же как и получаемое из (8) и (10) выражение для дополнительной теплоемкости в идеальном случае

$$c_{\text{доп}} (\text{идеальная}) = 2aL dL / dT. \quad (11)$$

Из условия экстремума ζ -функции, определяющего равновесное состояние, получим $S = -2aL dL / dT$.

Так как энтропия S — величина существенно положительная и коэффициент a положителен по условию, то, следовательно, L и dL / dT всегда должны иметь разные знаки, а значит, уравнение (10) следует окончательно переписать в виде:

$$T \partial L / \partial T = -L. \quad (10a)$$

Можно убедиться, что уравнению (10a) удовлетворяет решение вида

$$L = \varphi(L / T), \quad (12)$$

дающее зависимость L от температуры (аналог закона Кюри для парамагнетиков).

Рассматривая потенциал $Z(p, T, x)$, можно получить величину дополнительной теплоемкости при постоянном давлении в виде:

$$c_{p \text{ доп}} = c_p - c_{p, x} = T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)^2 + p \frac{\partial v_{\text{доп}}}{\partial T} = T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)^2 - p \left(\frac{\partial L}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p.$$

Рассуждая аналогичным образом, получим так же выражение для дополнительного коэффициента давления: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, \text{доп}} = 2a \left(\frac{\partial L}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_v$;

дополнительной сжимаемости: $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, \text{доп}} = -2a \left(\frac{\partial L}{\partial v}\right)_T^2$.

2. В своей теории разупорядочения Брегг и Вильямс ⁽²⁾ принимают, что $A_{\text{доп}} = \frac{1}{4} NW (1 - \xi^2)$. Здесь N — число Авогадро, W — работа перемены местами двух атомов и ξ — степень разупорядоченности. Сравнивая это выражение с уравнением (1), находим, что $a = \frac{1}{4} NW$, $\chi^2 = (1 - \xi^2)$ и $\chi d\chi = -\xi d\xi$. Тогда для дополнительной теплоемкости немедленно получаем из (8) и (11):

для общего случая:

$$c_{\text{доп}} = T \frac{NW}{2} \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} \left(\frac{d\xi}{dT}\right)^2, \quad (12a)$$

для идеального случая:

$$c_{\text{доп}} = -\frac{NW}{2} \xi \frac{d\xi}{dT}. \quad (12b)$$

Последнее уравнение, отвечающее идеальному разупорядочению, и было получено Бреггом и Вильямсом.

Уравнение вида (10) может служить для отыскания температурной зависимости степени упорядочения. В случае Брегга — Вильямса оно принимает вид:

$$-T \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} \frac{d\xi}{dT} = \xi. \quad (13)$$

Для того чтобы получить $\xi = f(T)$ в виде, полученном Бреггом и Вильямсом, необходимо прибегнуть к приближению, заключающемуся в том, что $\text{arth} \xi \approx \xi$, т. е. первому члену разложения $\text{arth} \xi$ в ряд по степеням ξ ($\xi^2 < 1$).

Совершенно аналогичное приближение приходится делать, чтобы из уравнения Ланжевена получить закон Кюри для парамагнетиков. Вводя принятое приближение в (13), разделяя переменные и интегрируя, получим:

$$\xi / aT = \text{arth} \xi, \quad (14)$$

что совпадает с соответствующим выражением Брегга — Вильямса (a — константа интегрирования).

Изложенное выше ясно показывает приближенный характер уравнения (14). Точный вид $\xi = f(T)$ можно получить интегрированием уравнения (13).

Из уравнений (4) и (7) получим (при постоянном объеме) выражение для дифференциала дополнительной энергии $dE_{\text{доп}}$ в виде:

$$dE_{\text{доп}} = T dS = T 2a \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_v = dL, \quad (15)$$

которое может служить для вычисления $\xi = f(T)$ в общем (не идеальном) случае.

Приняв, по Бреггу и Вильямсу, определение $\xi = 1 - 2N_2 / N_e$, где N_2 — число атомов, занимающих чужие углы, и N — общее число атомов, и подставив в (15), найдем: $\frac{dE}{dN_2} = -WT \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} \frac{d\xi}{dT}$. Применен-

ие принципа Больцмана в виде $\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{W}{kT} T \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} \frac{d\xi}{dT}}$ дает сразу $\xi = f(T)$ в виде:

$$-\xi = \text{th} \left(\frac{W}{2kT} T \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} \frac{d\xi}{dT} \right). \quad (16)$$

Ясно, что в идеальном случае ($\partial U/\partial x = 0$, принимая во внимание уравнение (13)) уравнение (16) переходит в уравнение Брегга — Вильямса.

Как известно, теория Брегга — Вильямса приводит к предельному значению дополнительной теплоемкости в точке Кюри, равному $3/2 R$ (R — газовая постоянная), не зависящему от природы вещества, что, вообще говоря, неверно.

Разлагая (16) в ряд, вычисляя значение $(d\xi/dT)^2$ при $\xi = 0$ и подставив полученное выражение $\left(\frac{d\xi}{dT}\right) = \frac{3 \cdot 4k}{W^2} \left(\frac{1 - \xi^2}{\xi^2}\right)^2$ в выражение (12а), получим для дополнительной теплоемкости в точке Кюри в общем случае $c_{доп} = T \frac{N \cdot 3 \cdot 2}{W} \frac{1 - 0}{0} = \infty$, указывающее, что дополнительная теплоемкость в случае неидеального разупорядочения принимает значение, равное бесконечности, и, следовательно, вблизи точки Кюри возрастает быстрее, чем это получено Бреггом и Вильямсом, как и наблюдается на опыте.

З. Л. Д. Ландау⁽³⁾ в термодинамической теории фазовых переходов второго рода вводит параметр $\xi = -\alpha/\beta$, где α и β — коэффициенты при разложении термодинамического потенциала $\Phi(\xi, p, T)$ в ряд: $\Phi(\xi, p, T) = \Phi_0(p, T) + \alpha(p, T)\xi + 1/2\beta(p, T)\xi^2$. Считая, что работа разупорядочения A выражается линейной функцией квадрата $\xi = -\alpha/\beta$, как это было принято нами выше ($A = a\xi^2$), получим выражение для дополнительной теплоемкости в точке Кюри (где $x=0$) в виде (ср. уравнение (8)): $c_{доп} = 2aT \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)^2$. Коэффициент a в этом выражении определяется из уравнения: $\Phi_{доп} = a\xi^2 = \alpha\xi + 1/2\beta\xi^2$ (принимая во внимание, что в точке Кюри $\alpha = 0$), $a = 1/2\beta$. Тогда для дополнительной теплоемкости окончательно получим $c_{доп} = \frac{T}{\beta} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)^2$, что совершенно совпадает с выражением Л. Д. Ландау.

Аналогичные рассуждения приводят также и к выражению для теплоемкости вблизи критической точки Кюри, вид которого совпадает с выражением, полученным Л. Д. Ландау.

Эта схема рассуждений может быть с успехом применена к случаю ориентационного плавления. Ясно также, что изложенная схема рассуждений может быть применена для обсуждения аномалии теплоемкости в псевдобинарных системах и, таким образом, объяснение фазовых переходов второго рода, предложенное Смитсом, получается из нее как частный случай.

Изложенное в этой статье, а также в⁽⁴⁾ позволяет разделить фазовые переходы второго рода на два класса: 1) неинвариантные, которые имеют место в точке перехода, после того как состояние одной из фаз постепенно изменялось по мере приближения к этой точке вследствие изменения дополнительного параметра, и 2) моноинвариантные переходы (в двухфазных в простейшем случае системах). Первый случай, повидимому, совпадает с понятием ложной точки Кюри, введенным В. К. Семенченко⁽⁵⁾, тогда как второй случай представляет собою истинную точку Кюри.

Поступило
21 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М.—Л., Изд. АН СССР, 1945. ² W. L. Bragg and E. J. Williams, Proc. Roy. Soc., A, 145, 699 (1934); 152, 231 (1935). ³ Л. Д. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, М.—Л., 1940. ⁴ В. А. Соколов, ДАН, 65, 883 (1949). ⁵ В. К. Семенченко, ЖФХ, 21, 1461 (1947).