



高 等 学 校 规 划 教 材
工 科 电 子 类

GH

材料物理基础

恽正中 张 鹰 邱吉衡

CAILIAO

WULI

JICHU

电子科技大学出版社

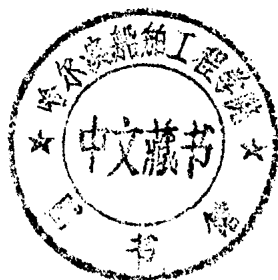
TB303

Y99

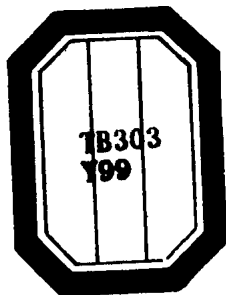
441157

材料物理基础

恽正中 张鹰 邱吉衡



00441157



电子科技大学出版社

[川]新登字 016 号

E1A09/20

内 容 提 要

本书为电子材料与元器件教材编审组在八·五期间组织编写的“材料物理学”的一个分册。有针对性地向材料科学与工程类型专业的学生讲述热力学、量子力学、统计物理的基本原理和应用。主要内容有：热力学基本定律和热力学函数；微观粒子的性质与运动规律，薛定谔方程对简单体系的应用，力学量的算符理论，微扰及多体问题；统计力学基本原理，理想气体的分布，涨落与非平衡态等。

本书可作为材料、元器件等专业教学用书，也可作为科技人员的参考书和青年读者的自学用书。

材料物理基础

恽正中 张鹰 邱吉衡

*

电子科技大学出版社出版

(成都建设北路二段四号)邮编 610054

成都市立彩印厂印刷

四川省新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 13.875 字数 337 千字

版次 1995年8月第一版 印次 1995年8月第一次印刷

印数 1—1500 册

中国标准书号 ISBN7-81043-261-3/O·22

定价：8.25 元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作的规定,我部承担了全国高等学校和中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力,有关出版社的紧密配合,从1978~1990年,已编审、出版了三个轮次教材,及时供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要,贯彻国家教委《高等教育“八五”期间教材建设规划纲要》的精神,“以全面提高教材质量水平为中心,保证重点教材,保持教材相对稳定,适当扩大教材品种,逐步完善教材配套”,作为“八五”期间工科电子类专业教材建设工作的指导思想,组织我部所属的九个高等学校教材编审委员会和四个中等专业学校专业教学指导委员会,在总结前三轮教材工作的基础上,根据教育形势的发展和教学改革的需要,制订了1991~1995年的“八五”(第四轮)教材编审出版规划。列入规划的,以主要专业主干课程教材及其辅助教材为主的教材约300多种。这批教材的评选推荐和编审工作,由各编委会或教学指导委员会组织进行。

这批教材的书稿,其一是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐,由编审委员会(小组)评选择优产生出来的,其二是在认真遴选主编人的条件下进行约编的,其三是经过质量调查在前几轮组织编写出版的教材中修编的。广大编审者、各编审委员会(小组)、教学指导委员会和有关出版社,为保证教材的出版和提高教材的质量,作出了不懈的努力。

限于水平和经验,这批教材的编审、出版工作还可能有缺点和不足之处,希望使用教材的单位,广大教师和同学积极提出批评和建议,共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部电子类
专业教材办公室

前 言

本书系由《电子材料与固体器件》教材编审委员会《电子材料与元器件》编审小组审定并推荐出版。

《材料物理基础》和《材料物理导论》是为电子材料与元器件和相关专业本科生编写的两本专业基础教科书。现代信息社会三大支柱之一的材料科学,涉及的范围很宽:从结构材料到功能材料;从单晶、多晶等常规材料到新型的纳米材料、智能材料。近年来材料科学得到了迅猛长足的发展。作为电子材料与元器件专业的学生,必须熟悉和了解材料的基本性质,制造技术,性能测试,器件设计、制作、测量等多方面的知识。为满足以上要求,学生必须学习理论力学、物理化学、热力学、统计物理、量子力学、固体物理等专业基础课;半导体物理、电介质物理、磁性物理等专业课;以及电工学、无线电技术、测量、计算机等“电”类课程。所以本专业的学生要学习的课程门数多,学时多,课程之间存在不必要的重复,学生负担重,影响教学质量。这一直是本专业教学改革中亟待解决的问题。

1991年11月,电子材料与元器件教材编审组在电子科技大学召开电子材料与元器件专业基础课教学改革研讨会。与会的有:西安电子科技大学、西安交通大学、华中理工大学、天津大学、上海交通大学、东南大学、四川大学、电子科技大学等学校的专业基础课教师和部分编委。会上对本专业基础课教学现况、存在问题和解决方案等进行了认真的讨论。会议建议将专业基础课合并为两门:热力学、统计物理、量子力学合并称《材料物理基础》;将固体物理的内容与材料科学相结合,称《材料物理导论》。初步确定了两门课程的内容框架。1992年3月在东南大学召开的教材编审会上,通过了研讨会的建议,决定由电子科技大学恽正中教授为这两本书的责任编委。

《材料物理基础》的编写起点是普通物理,所用数学知识以数学分析中基本内容为限(包括常微分和偏微分等初步知识)。在研究材料的稳定性、相变、扩散、固相反应、烧结等过程时,热力学仍是一种重要方法,学生也容易接受其中的概念。为此,我们将热力学安排在第一部分。主要内容有:热力学基本定律、热力学函数及其应用等。对材料的性质、工艺原理、元器件工作机理等,只有从微观的角度来分析和研究,才能有正确、深刻而全面的认识,并进而开发新材料,研制新器件。本书中量子力学的内容就是从掌握微观粒子基本运动规律这个要求来选编的。为此,我们删去了早期量子理论,加进与材料结构和电子过程有直接关系的原子轨道和价键理论等内容。量子力学涉及面宽,数学计算繁杂,我们采用删繁就简,同时又有一定的深度和广度,以简明扼要方式进行介绍。其内容有:微观粒子的性质与运动规律,力学量的算符理论,量子力学的表述形式,粒子在外场中的运动和微扰及多体问题等。当学生建立了微观粒子的运动规律、基本粒子的类型等概念后,就较容易理解状态空间、分布、系综等概念。所以我们将统计物理放在《材料物理基础》的最后一部分。这样还可以避免以往在量子力学与统计物理间不必要的重复。这部分有统计力学基本原理,理想气体的分布和涨落与非平衡态等三章。本书每章都有习题,学生通过练习能熟悉和掌握重要概念和公式,能进行初步的应用。授课的建议学时为90~110学时(热力学14~16学时,量子力学46~58学时,统计物理30~36学时),书中加*号的内容供选读。本书所用单位是SI制(国际单位制),在个别地方根据材料工作者习惯,用了一些其他单位如埃(\AA)、电子伏(eV)等。

本书编写过程如下:主编按研讨会确定的框架拟定了章节编写大纲和参考资料,编者写出第一稿,主编主审阅读讨论后提出修改意见,编者又写出第二稿,经编审组审定通过后,主编综合评审意见交各编者进一步修改,最后由主编统稿,主审通过。《材料物理基础》由电子科技大学恽正中教授主编,西安电子科技大学徐毓龙教授主审。热力学和统计物理部分由电子科技大学张鹰副教授编写;量子力学部分由西安电子科技大学邱吉衡副教授编写。我们对编写过程中与我们密切配合的各位编者表示衷心的感谢,对电子材料与元器件编审组,电子科技大学出版社对本教材编写、出版的关心与支持表示衷心的感谢。

将热力学、量子力学、统计物理从材料科学的角度并成一门专业基础课是一个新的尝试,尽管我们作了最大的努力,由于经验不足学识有限,选材和处理可能不很得当,教材中错漏难免,敬请读者原谅和指正。

恽正中

徐毓龙

1994年8月

目 录

第一章 热力学基本定律	
§ 1.1 基本概念 热平衡定律	(1)
§ 1.2 热力学第一定律	(7)
§ 1.3 热力学第二定律	(12)
§ 1.4 热力学第三定律	(17)
习题一	(18)
第二章 热力学函数及其应用	
§ 2.1 热力学函数的意义	(21)
§ 2.2 麦氏关系与特性函数	(24)
§ 2.3 常见系统的热力学性质	(27)
§ 2.4 单元复相系的热力学性质	(33)
§ 2.5 不可逆过程热力学简介	(38)
习题二	(40)
第三章 微观粒子的性质与运动规律	
§ 3.1 微观粒子的波粒二象性	(42)
§ 3.2 波函数及其统计解释	(45)
§ 3.3 薛定谔方程 定态方程	(48)
§ 3.4 势阱中的粒子	(52)
§ 3.5 谐振子	(55)
§ 3.6 一维散射和隧道效应	(58)
习题三	(62)
第四章 力学量的算符理论	
§ 4.1 算符的基本性质	(64)
§ 4.2 本征值与本征函数	(68)
§ 4.3 两个力学量的相互关系	(72)
§ 4.4 动量本征方程	(77)
§ 4.5 角动量本征方程	(80)
§ 4.6 力学量随时间的变化 守恒定律	(82)
习题四	(85)
第五章 量子力学的表述形式	
§ 5.1 希尔伯特空间	(88)
§ 5.2 表象理论	(91)
§ 5.3 狄拉克(Dirac)符号	(99)
§ 5.4 薛定谔图象与海森堡图象简介	(103)
§ 5.5 谐振子与角动量	(107)
习题五	(111)

第六章 粒子在外场中的运动	
§ 6.1 有心力场定态问题·····	(112)
§ 6.2 氢原子·····	(117)
§ 6.3 自旋·····	(120)
§ 6.4 原子磁矩与塞曼效应·····	(123)
习题六·····	(125)
第七章 微扰及多体问题	
§ 7.1 定态微扰·····	(127)
§ 7.2 含时微扰与量子跃迁·····	(132)
§ 7.3 散射基本概念·····	(137)
§ 7.4 全同粒子·····	(141)
§ 7.5 单电子近似与多电子原子·····	(147)
§ 7.6 原子轨道与价键理论·····	(149)
习题七·····	(159)
第八章 统计力学基本原理	
§ 8.1 基本概念和基本假设·····	(161)
§ 8.2 热力学量的统计意义·····	(167)
§ 8.3 正则分布与巨正则分布·····	(172)
§ 8.4 统计力学的应用·····	(176)
习题八·····	(179)
第九章 理想气体的分布	
§ 9.1 粒子在单粒子态上的分布·····	(181)
§ 9.2 经典分布的性质及应用·····	(184)
§ 9.3 量子分布的性质及应用·····	(191)
习题九·····	(197)
第十章 涨落与非平衡态	
§ 10.1 围绕平均值的涨落·····	(200)
§ 10.2 布朗运动及其相关问题·····	(204)
§ 10.3 非平衡态的统计理论·····	(207)
习题十·····	(211)
附录 常用物理常数简表 ·····	(213)
参考文献 ·····	(214)

第一章 热力学基本定律

热力学是热运动的宏观理论。它以实验观测为基础,以热力学定律为依据,以应用数学和逻辑演绎的方法来讨论物质各种宏观性质之间的关系。它具有高度的可靠性和普遍性。本章简明扼要地介绍热力学基本定律及其应用。

§ 1.1 基本概念 热平衡定律

一、热力学基本概念

在学习热力学定律之前,首先需要了解热力学的一些基本定义及概念。这些定义包括:系统、状态、状态参量、过程等。

(一)热力学系统

热力学研究的对象称为热力学系统(简称为系统)。

系统的周围环境称为系统的外界(简称为外界)。将系统与外界分隔开的真实或想象的面称为界面。

例如:封闭在容器中的水与蒸气,若将水-气作为研究对象,则它就是系统,容器器壁及壁外环境就是外界,器壁内表面就是界面;若只研究水的性质,则可将水单独看作为一个系统,则蒸气也成为系统的外界,水面(将水与汽分离开的表面)成为界面。

根据系统与外界相互作用的情况,常将系统分为三类:

开放系统:系统与外界之间可以交换能量与物质。例如前述容器中的水与蒸气,将水单独作为一个系统时,它与蒸气之间存在粒子与能量交换,因此构成一个开放系统。

封闭系统:系统与外界可以交换能量,但不能交换物质。如密闭金属容器中的液体或气体等;对常温下的固体,通常与外界发生的物质交换极少,也常常将其作为封闭系统。

孤立系统:系统与外界之间不存在任何相互作用,既无能量交换也无物质交换。孤立系统是一种理想情况,在实际观测中是不存在的,但在热力学中是一个重要概念,它有助于许多重要理论公式的推导。对于实际系统,当系统与外界相互作用足够小,可以忽略不计时,可将系统看作孤立系统。

除以上划分外,根据系统的化学性质和物理性质还可将系统分为单元系和多元系,单相系和复相系。“元”是指系统物质中可独立变化的化学组分。如水、氢气、纯铜是单元系,而盐水、黄铜(铜锌合金)是二元系。“相”是指系统中物理性质均匀的部分。盐水溶液是二元单相系,水-水蒸气系统则是单元双相系,冰-水-水蒸气系统则是单元三相系。

(二)状态

热力学系统的状态用描述系统宏观性质的一些物理量来确定。

经验指出,一个孤立系统经过足够长的时间,必定会达到这样的情况:系统的各种宏观性质在长时间内不发生改变。这样的状态称为热平衡状态。在热平衡状态中,各种宏观参数

有其确定的数值。本教程中所讨论的状态主要就指这样的平衡态。

对于平衡态,还应注意以下几点:

1. 热力学系统都是由大量粒子构成的宏观系统。系统处于平衡态时,内部不再有任何宏观物理过程发生,但组成系统的粒子仍在进行不停的运动,只是这些粒子运动的平均效果不变。因此,这种平衡是一种热动平衡。由于粒子的无规则运动,系统的宏观参量值会发生或大或小的变化,这种情况称为涨落。一般情况下,热力学系统的涨落极其微小,可以忽略。在本教程热力学部分将不考虑涨落问题。

2. 若孤立系统在初始时刻处于非平衡态,则经过一段时间后它会自动趋于平衡态。这一过程称为弛豫过程,所需时间为弛豫时间。

3. 有时虽然整个系统没有达到平衡态,但将系统划分为若干足够小的部分(子系统),忽略其间的相互作用,则可使每一部分分别处于平衡态。这种情况称为局部平衡。利用局部平衡概念可对子系统进行热力学理论推导。这是热力学中常用的方式。

(三) 状态参量

在平衡状态下,热力学系统的许多宏观物理量都具有确定的数值。我们可以利用这些物理量的值来确定系统的状态。这些物理量就被称为状态参量。经常用到的状态参量有:压强 P , 体积 V , 温度 T , 内能 U , 熵 S 等等。

对一个给定系统,各宏观物理量之间往往存在一定的内在联系,可以选择其中少数几个状态参量作为自变量。这些自变量本身可以独立变化,而系统的其他状态参量又都可以表达为它们的函数。这样,仅用这些自变量就足以确定系统的平衡状态。我们将这些自变量称为状态变量,而其他的状态参量称为状态函数。

以状态变量为坐标构成的抽象空间称为状态空间(或称相空间)。状态空间中每一个点都代表系统的一个平衡态,在这种状态中,状态函数都有确定的数值。因此,状态函数是状态空间的点函数。

(四) 状态函数的性质

下面,讨论一下状态函数的性质。

设某系统的状态变量为 x 和 y , 同时存在另一状态参量 z 。如上所述,必定存在函数关系

$$z = z(x, y) \quad (1-1)$$

将上式求全微分得

$$\begin{aligned} dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \\ &= M(x, y)dx + N(x, y)dy \end{aligned} \quad (1-2)$$

两个偏导数 M 、 N 均为 (x, y) 的函数。根据全微分性质,必定有

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (1-3)$$

考虑 dz 在状态空间(此时为 x - y 平面)上的积分,在任意两点 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) 之间的积分总可表为

$$\int_{x_1, y_1}^{x_2, y_2} dz = z(x_2, y_2) - z(x_1, y_1) \quad (1-4)$$

即积分结果只与起点和终点的位置有关,而与积分路径无关。若积分路径构成一闭合路径,起点与终点相同,则有

$$\oint dz = 0 \quad (1-5)$$

当我们判断某物理量能否作为状态函数时,其一是看形如式(1-2)的微分式是否满足式(1-3);其二是看其沿任意闭合路径的积分值是否都为零(即满足式(1-5))。

对于不同的系统,所需状态变量的个数通常不同。一个系统状态变量的个数称为系统的自由度。对于均匀、各向同性的气体、液体和固体,通常可以只用压强 P 和体积 V 作为状态变量来描述。这种系统称为简单系统,其自由度为 2。如果考虑在外场作用下的介质极化问题,则必须将外场(电场强度 \mathcal{E} , 磁场强度 H_m 等)作为独立变量引入。

应该注意到,状态变量和状态函数同属于状态参量。根据问题的不同,对同一系统,可选用不同的状态参量作为状态变量。状态变量一旦选定,其余的状态参量即成为状态函数。例如,在简单系统中,选取 (P, V) 作为状态变量,则温度为状态函数,可表为 $T = T(P, V)$;若选取 (P, T) 为状态变量,则体积成为状态函数,表为 $V = V(P, T)$ 。

根据状态参量与系统质量的关系,可将状态参量分为两大类:一类与系统质量无关,称为强度量,如温度 T , 压强 P 等;另一类与系统质量成正比,称为广延量,如体积 V 、内能 U 等。广延量具有相加性,即系统某广延量之值可看作是构成该系统的各子系统该广延量之和。

(五)过程

当系统在外界影响下,从一个平衡态变化到另一个平衡态时,称系统经历了一个过程。

在热力学中所讨论的过程通常指准静态过程,即在过程中系统时时处在平衡态。这样的过程在状态空间可表为一系列代表点(中间状态)的集合。只有对这样的过程,才便于从热力学理论上加以讨论。对于实际的过程,只要状态参量改变一微小量所经历的时间比弛豫时间长得多,就可将其视为准静态过程。

若系统从一个状态出发,经历了一系列变化后,又回到原来的状态,则称系统经历了一个循环过程。在状态空间中,循环过程表现为闭合曲线。图 1-1 是简单系统的循环过程示意图,状态为 $P-V$ 图上的点,过程为 $P-V$ 图上的曲线。

如果系统能够沿原来过程的每一步的逆方向,从未态回到初态而不引起外界的任何变化,则称该过程为可逆过程。例如,无摩擦的外界推动就可近似看作为可逆过程。在热力学中,主要研究理想的可逆过程。

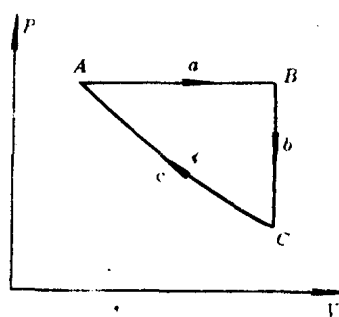


图 1-1 简单系统的循环过程示意图

二、热平衡定律与温度

· 现在讨论热力学中最重要的一个物理量——温度。

温度表征物体的冷热程度,温度概念的建立和定量测量都是以热平衡现象为基础的。

设想两系统之间靠一刚性的透热壁相连,二者之间除了热交换外,不发生力的相互作用和物质的交换。实验表明,从接触开始,两个系统的状态都将发生变化,但经过足够长的时间后,各系统的状态将达到平衡,不再变化。两个系统的这种平衡称为热平衡。

现在考虑三个系统 A, B, C ,用绝热壁将系统 A 和 B 隔开,令 A, B 同时与系统 C 进行热

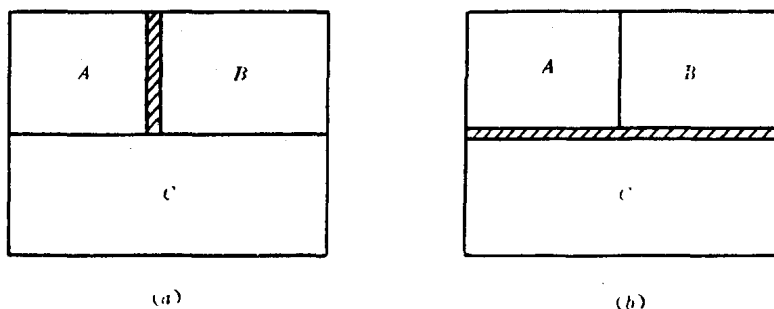


图 1-2 热平衡定律示意图

—代表透热壁
 IIII代表绝热壁

接触(如图 1-2(a)所示),经过一段时间后, A 和 B 将与 C 达到热平衡。如果这时将 A、B 与 C 隔绝,而将 A、B 之间的绝热壁换成透热壁(如图 1-2(b)所示),实验表明, A、B 的状态不会发生任何改变。也就是说, A、B 已经处于热平衡。这一实验事实称为热平衡定律。

热平衡定律(热力学第零定律):若两个系统各自同时与第三个系统处于热平衡,则这两个系统彼此也必定处于热平衡。

热平衡定律是无数实验事实的总结。根据这一定律,处于同一热平衡状态的系统,必定具有某种共同的物理性质,即存在一个描述系统状态(冷热程度)的物理量。这一物理量称为温度 T 。凡处于同一热平衡状态的一切物体,都具有同一温度。利用温度,可将温度为 T_1 和 T_2 的两系统的热平衡条件表示为

$$T_1 = T_2 \quad (1-6)$$

温度是热力学中最重要的物理参量。系统的每一个平衡态都具有确定的温度。

温度与系统的质量无关,是一个强度量。

热平衡定律不仅给出了温度的概念,而且指明了比较温度的方法。为比较各物体的温度,不需将物体直接接触,只需取一个作为标准的“第三系统”分别与各物体达成热平衡即可。取作标准的这个“第三系统”就是常用的温度计。

度量温度高低的标准称为温标。常见的温标包括经验温标、标准温标和绝对温标三类。经验温标采用物体随温度改变的物理量来作为测温标准,例如一定量物体的体积、金属丝的电阻等。标准温标则是以理想气体作为测温物质,由理想气体性质表示。绝对温标又称为热力学温标,它不依赖于任何具体物质,是在热力学第二定律的基础上建立的。

在国际单位制中,温度的单位为 K(开尔文)。如水的三相点温度为 273.16K。

三、物态方程

如前所述,温度是状态参量,它和其他状态参量 x_i 之间必然存在一定的联系。表示这一联系的数学关系式就称为系统的物态方程,记为

$$f(T, x_i) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (1-7)$$

对于简单系统,可以只用体积 V 和压强 P 来描述平衡态,其物态方程可写为

$$f(T, P, V) = 0 \quad (1-8)$$

或写为

$$T = T(P, V) \quad (1-9)$$

不同的系统物态方程的具体形式不同。

例如,在“普通物理”⁽¹⁾中已学过的理想气体,其物态方程可表示为

$$PV = nRT \quad (1-10)$$

其中 n 为系统所含气体摩尔数, R 为气体常数。

对于均匀的各向同性的液体和固体,其体积随温度和压力变化而改变的量很小,其物态方程可写为

$$V(T, P) = V_0(T_0, 0)[1 + \alpha(T - T_0) - kP] \quad (1-11)$$

其中 α, k 分别称为膨胀系数和压缩系数,与具体物质构成有关。

物态方程在热力学中是一个很重要的方程。各种物质的物态方程具体形式不可能由热力学理论推得,只能通过实验测定。这是热力学研究的基本实验规律。根据物质的微观结构,原则上可以推导出具体系统的物态方程,这将在统计力学中讨论。

对于简单系统,有几个物理量与物态方程关系密切,在此作一介绍:

$$\text{热膨胀系数} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1-12)$$

$$\text{定容压强系数} \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1-13)$$

$$\text{等温压缩系数} \quad k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1-14)$$

通过实验测得这些数据,可以推导出系统的物态方程;反之,如果已知物态方程,也可由定义式求得这些系数的具体表示式。下面举例说明。

[例 1] 经测量,对某种气体有

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{R}{P} + \frac{a}{T^2} \right), \quad k = \frac{1}{V} T f(P)$$

其中 a 为常数, $f(P)$ 只是 P 的函数。求该气体的物态方程。

解:选取 (T, P) 为状态变量,则体积 V 为状态函数,物态方程形式为

$$V = V(T, P)$$

对此式求全微分得

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

根据 α, k 的定义,上式可写为

$$dV = \alpha V dT - kV dP$$

将题中 α, k 表达式代入得

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{R}{P} + \frac{a}{T^2} \right) dT - T f(P) dP \\ &= M(P, T) dT + N(P, T) dP \end{aligned}$$

由于 dV 为全微分,必有

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_P$$

即

$$-\frac{R}{P^2} = -f(P)$$

将此结果代入 dV 表达式中, 整理得

$$dV = \left(\frac{R}{P} + \frac{a}{T^2}\right)dT - \frac{RT}{P^2}dP$$

选取 (T_0, P_0) 为积分起点, 对上式积分得

$$\begin{aligned} V &= \int_{T_0}^T \left(\frac{R}{P} + \frac{a}{T^2}\right)dT - \int_{P_0}^P \frac{RT}{P^2}dP \\ &= \frac{RT}{P} - \frac{a}{T} + c(T_0, P_0) \end{aligned}$$

c 为常数。考虑到在压强一定时, 高温下的气体可近似看作理想气体, 可令 $c=0$ 。于是该气体的物态方程为

$$PV = RT - \frac{a}{T}P$$

[例 2] 求理想气体的 α, β, k 表达式。

解: 已知理想气体的状态方程为(考虑单摩尔气体)

$$PV = RT$$

将其改写为

$$V = \frac{RT}{P}$$

求偏导数

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2} = -\frac{V}{P}$$

再据 α, k 的定义

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{PV} = \frac{1}{T}$$

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P}$$

再将状态方程改写为

$$P = \frac{RT}{V}$$

求偏导数, 根据 β 的定义可得

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{PV} = \frac{1}{T}$$

所以, 对理想气体

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T}, \quad k = \frac{1}{P}$$

以上讨论了简单系统, 对于其他系统, 也可采用类似的方法由测得的偏导数关系求系统的物态方程。

[例 3] 在一定条件下, 顺磁固体的状态可用磁化强度 M , 磁场强度 H_m 来描述。对单位

体积顺磁物质,实验测得

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_M = \frac{H_m}{T}, \quad \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H_m} = -\frac{aH_m}{T^2}$$

其中 a 为常数。求此系统的物态方程 $f(H_m, M, T) = 0$ 。

解:选取 (H_m, T) 为状态变量,此系统物态方程形式可写为

$$M = M(H_m, T)$$

求全微分可得

$$\begin{aligned} dM &= \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H_m} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial H_m}\right)_T dH_m \\ &= \left(-\frac{aH_m}{T^2}\right) dT - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H_m} \left(\frac{\partial T}{\partial H_m}\right)_M dH_m \\ &= -\frac{aH_m}{T^2} dT + \frac{a}{T} dH_m \end{aligned}$$

选取 $(T_0, 0)$ 作为积分起点,考虑到对于顺磁物质,磁场 H_m 为零时,磁化强度 M 为零,积分可得

$$\begin{aligned} M(H_m, T) &= \int_0^{H_m} \frac{a}{T} dH_m - \int_{T_0}^T \frac{a}{T^2} \cdot 0 \cdot dT \\ &= \frac{a}{T} H_m \end{aligned}$$

此式即为顺磁固体的物态方程,通常称为居里(Curie)方程。

§ 1.2 热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒与转化定律在热现象的宏观过程中的具体表现,是长期实践和科学实验的总结。对于热力学系统,能量交换主要表现为系统与外界之间的做功与传热。本节将首先介绍功与热量的概念,再讨论第一定律的表达形式及其应用。

一、功

外力作用于系统,使系统的状态发生变化,这种现象称之为做功。

做功是系统与外界交换能量的一种主要方式。

在国际单位制中,功的单位与能量相同,采用 J(焦耳)。

考虑到能量传递的方向,热力学中规定:系统对外界做功(输出能量)为正值,外界对系统做功(输入能量)为负值。

热力学中,外界对系统做功(或系统对外界做功)可用系统的状态参量表示出来。在普通物理中已经学过,当气体受到压强 P 的作用,其体积 V 改变了 dV 时,系统做功可写为

$$dW = PdV \quad (1-15)$$

在此, P, V 都是系统的状态参量。

对于不同的系统,受到的外界作用力不同,采用的状态参量不同,因而功的表达式也各不相同。一般地说,若某系统状态参量为 y, x , 其中 y 为系统所受广义力, x 为对应的广义坐标(广义位移),则系统做功总可表示为下述形式:

$$dW = ydx \quad (1-16)$$

例如,对简单系统, y 对应于压强 P , x 对应于体积 V , 对应的功称为体积功; 对磁介质系统, y 对应于磁场强度 $-\mu_0 H_m$ (μ_0 的存在是出于国际单位制的考虑, μ_0 为真空磁导率), x 对应于磁化强度 M , 对应的功称为磁化功。关于常见热力学系统的做功表达式, 将在 § 2.3 中加以讨论。

当一个系统中存在多种广义力做功时, 系统所作总功应为各种功之和, 即

$$dW = \sum_i y_i dx_i \quad (1-17)$$

下面讨论一下功的图示。简单系统经历一有限过程, 从状态 I 变化到状态 II, 此过程中所作的功可由式(1-15)积分得出

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (1-18)$$

如前所述, 这一过程可用 P - V 图(状态空间)上的曲线表示。图 1-3 所示为连接状态 I 和状态 II 的一个过程。图中 PdV 可用画有密斜线的狭条面积表示, 于是式(1-18)的积分就可用曲线 $P(V)$ 下的面积(画有稀斜线的部分)表示出来。

从图 1-4 中可以看出, 从状态 I 到状态 II 显然不止存在一条路径。既然功可由过程曲线下的面积表示, 则经由过程 a 所作的功比经由过程 b 所作的功大。做功与过程路径有关, 它不是状态参量, 因而 dW 也不能看作是状态变量的全微分。有的热力学教程^[2]也采用 dW 代替 dW 以强调这一性质。

以上讨论虽为简单系统, 但不难推广到其他系统。

[例 1] 1kg 某金属在可逆等温过程中其压强由 10^5Pa 增至 10^8Pa 。设该金属的压缩系数为 $6.75 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$, 可视为常数, 初始密度为 10^4kg/m^3 。计算在此过程中外界所作的功。

解: 根据简单固体物态方程

$$V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - kP]$$

求全微分(选取 (T, P) 为变量)

$$dV = V_0 \alpha dT - V_0 k dP$$

对于等温过程

$$dT = 0, \quad dV = -V_0 k dP$$

做功为

$$\Delta W = \int_{P_0}^{P_1} P dV = \frac{1}{2} V_0 k (P_1^2 - P_0^2)$$

据题意

$$P_0 = 10^5 \quad P_1 = 10^8 \quad k = 6.75 \times 10^{-12} \quad V_0 = 10^{-4} \text{m}^3$$

代入功的表达式可得

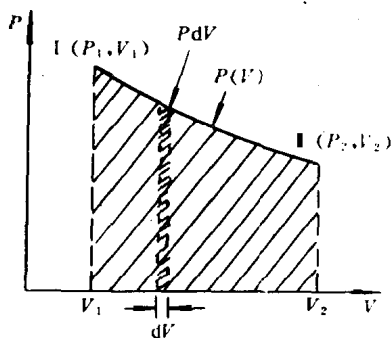


图 1-3 功的图示

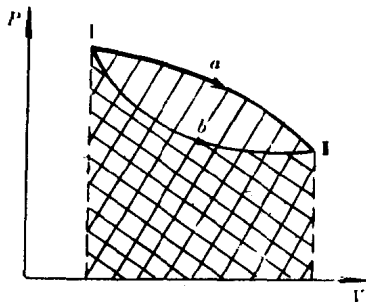


图 1-4 功与路径的关系

$$\Delta W = -3.38\text{J}$$

在此,功为负值是由于计算时将金属作为系统,在压缩过程中金属系统所作负功即为外界所作的功。

二、热量、内能及第一定律

由于温度差异而在系统与外界之间传递的能量称为热量,记为 Q 。热量的单位与能量相同,采用J(焦耳)。

做功与传热都是系统与外界交换能量的途径。做功与广义力的作用有关,热量则与广义力、广义位移无关。从微观角度来看,做功代表了粒子通过有序运动进行能量交换,而热量则代表了粒子通过无序运动所作的能量交换。与功类同,热量也是一个与过程路径有关的量,不是系统的状态参量。说“系统中含热量多少”或“系统在某状态下的热量是多少”是没有意义的。

在热力学中规定:系统吸收热量为正,系统放出热量为负。

系统与外界的能量交换可以通过做功进行,也可以通过传热进行。无数实验结果表明,当系统经过一个任意循环过程回到原状态时,与外界所交换的功与热量一般都不等于零,即

$$\oint dW \neq 0, \quad \oint dQ \neq 0$$

然而在循环过程中系统对外所作的功总是等于系统所吸收的热量,即有

$$\oint dW = \oint dQ \quad (1-19)$$

或写为

$$\oint (dQ - dW) = 0 \quad (1-20)$$

由上式可以看出,被积函数 $(dQ - dW)$ 是一个全微分,其积分结果只与积分的起点和终点有关,与路径无关。因此存在一个系统的状态参量。将此状态参量定义为系统的内能。记为 U ,其全微分为

$$dU = dQ - dW \quad (1-21)$$

在循环过程中,显然有

$$\oint dU = 0$$

而对于一个有限过程,则有

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dW \quad (1-22)$$

即

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta Q - \Delta W \quad (1-23)$$

式(1-21)和式(1-23)即为常见的热力学第一定律的表达形式。

热力学第一定律:系统在某过程中内能的增量等于系统在此过程中吸收的热量减去对外所作的功。

热力学第一定律的意义在于:可以将热力学系统看作一个“能库”(存储能量的场所),系统经历的过程则是能量变化的过程。系统吸热使能量增加,对外做功使能量减少,内能的变化则是系统与外界交换能量的净结果。在热力学过程中,能量只是在系统与外界之间交换,