

核反应堆燃料元件 基本问题

[美]唐纳德·奥兰德 著

上

原子能出版社

内 容 简 介

本书共21章。前8章是统计热力学、固体物理以及物理化学中有关基础的介绍，内容精辟。第17章至第19章是对辐照损伤和辐照效应理论的阐述。其它各章是针对核燃料和核燃料元件基本问题的专门分析。燃料元件的行为是很复杂的问题，但作者力求用分析的方法来处理这些问题，就比描述现象和列举数据前进了一大步，这是本书的特点和贡献。读者不仅可以从本书中学到基本的知识和原理，而且还能够学到在这一领域中研究工作者试图阐明问题和解决问题时所采取的途径和方法。

本书分上下两册，上册包括第1—16章，下册包括第17—21章以及附录和索引。

本书可供从事核材料研究的科学技术人员及大专院校有关专业教师和研究生使用，也可供从事离子束与固体交互作用领域研究的科学技术人员参考。

Donald R. Olander

FUNDAMENTAL ASPECTS OF NUCLEAR REACTOR FUEL ELEMENTS

Technical Information Center, Office of Public Affairs,
U.S. Energy Research and Development Administration, 1976.

核反应堆燃料元件基本问题

(上册)

[美]唐纳德·奥兰德 著

李恒德 潘金生 柳百新 马春来 李文治 译

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/16·印张35 1/2·字数840千字

1983年8月第一版·1983年8月第一次印刷

印数1—1200·统一书号：15175·474

定价：4.45元

作者为中文版写的序言

象世界上所有工业国家一样，中华人民共和国已决定发展核动力。在发展核动力工业所必需的许多科学技术中，了解核燃料元件材料的行为是其中最重要的问题之一。尽管现在要以中文出版的这本书已有六年的历史，但因为它着重于一些基本问题的理解，这就使得内容不至于显得太过时。本书的目的是为核材料专业的学生们和从事这一领域实际工作的工程师们提供对于基本的物理过程、化学过程和冶金学过程的深入理解。在一个反应堆堆芯里，这些过程左右了温度和辐照环境对燃料及包壳材料的影响。文中在细节分析时所选用的某些模型可能会被（而且许多已经被）更新的模型所取代，但是在理解基本过程的线索方面和如何应用这些知识来设计核燃料元件方面并没有改变。作者希望这本书对中华人民共和国的工程师和科学家们在他们着手建设核动力工业时会给予一些微小的帮助。



唐纳德 R. 奥兰德 教授

1981年8月24日

序 言

世界上大多数工业化的国家，在克服能源危机的努力中，都已经将发展核反应堆放在高度优先的地位。而决定这种发电形式在经济上能否生存的关键问题之一，就是堆芯陶瓷燃料和金属构件工作在高温和辐射场条件下所表现出来的行为。对于处在这样工作条件下的材料行为，研究工作是比较新的，本书便是将这方面的研究成果应用到实际问题上来，以便能够预计核反应堆燃料元件的行为和寿命。

本书既可以作为研究生第一年核材料课程的教材，也可以作为从事核反应堆电站的材料设计和性能研究人员的参考书。它是作者以在加利福尼亚大学（伯克利）核工程系给研究生开课时的讲稿作为基础而编成的。核工程系的研究生具有不同的大学专业训练，但总的来说，他们对本书在处理大多数实际问题中所需要的基础物理和化学的知识是不够的。因此，本书的前八章选择了统计热力学、晶体学、化学热力学和物理冶金学的某些方面加以介绍。其余的十三章则是将这些原理应用到核燃料元件所遇到的各种问题上。第九到十六章讨论氧化物燃料的性质和辐照行为。第十七到二十章讨论包壳材料中的类似问题。第二十一章则是将前述各章对材料行为的分析综合起来，以形成燃料元件整体行为的计算方法。

本书主要讨论在发展液态金属快中子增殖堆（LMFBR）的过程中所暴露的材料问题。由于轻水堆（LWR）的燃料在运行时的辐照和热工条件不如 LMFBR 的燃料细棒的工作环境那样苛刻，因此，快中子增殖堆受材料的限制比起水堆来讲是更为严重的。除了本书未加讨论的锆合金包壳的水腐蚀、氢化和各向异性生长以外，对于 LWR 和 LMFBR 二者的燃料元件来讲，其基本的辐照效应是相同的。同样，除了因为用液态钠作冷却剂而引起的问题以外，气冷快中子增殖堆（GCFBR）也有 LMFBR 所遇到的所有材料问题。

对于在快中子增殖堆中使用的先进燃料，例如碳化物和氮化物，本书没有作具体的讨论。在反应堆的工作环境里，影响氧化物燃料行为的种种现象，大多数也同样地存在于碳化物和氮化物之中。先进陶瓷燃料与氧化物之间的不同，可以说只是在量上，而不是在质上，而且书中对燃料行为的分析中，有时也采用 $(U,Pu)C$ 作为具体例子而不是用 $(U,Pu)O_2$ 。

本书的方针是采取分析的方法，而不是叙述。目的是把燃料元件某些行为的模型与读者所熟悉的、简单的物理基本原理之间的联系写得更清楚。这样的方针意味着，对于在燃料元件许多性质的分析中作为出发点的一些标准和经典公式，就要进行一定的推导而不是简单地列出。从这一点上讲，本书希望尽可能作到完整，而且自相一致，书的篇幅在很大程度上也是由这个方针所左右的。最终的目的是要促进对发生在金属和陶瓷中的种种物理过程有所理解，而这些过程联系在一起时就会产生核反应堆燃料元件细棒中的复杂的辐照行为。这里没有企图为燃料元件的合理设计提供一个成规。那样的成规并不存在，而且，即使存在的话，它在技术上的寿命，与它所依据的基本现象比较起来，也会要短得多。

为使学生掌握本书内容，每章后面都安排了一些习题，习题的解答已单独作为一本书由美国商业部的全国技术情报处以 TID-26711-P2 出版发行。全书力图保持一套自相一致的符号，这本身就为近十年来出现在技术文献上关于燃料和包壳行为的许多理论提供了一条连贯的线索。全书一律使用公制单位。

对于象核材料这样一个令人目眩的领域，一个人不可能是个专家。要对一个受辐照的燃料元件细棒的命运给出精确的描述，就需要有化学、核物理、固体物理、冶金学、陶瓷学、应用力学和数学分析等各方面的训练。因此我特别要对审阅了有关章节的各位同事们表示感谢。*

唐纳德 R. 奥兰德
加利福尼亚大学（伯克利）

* 以下致谢内容从略。——译者注

译者说明

由美国国家技术资料服务局出版的《核反应堆燃料元件基本问题》一书是加州大学(伯克利)唐纳德·奥兰德教授根据他在学校给研究生使用的讲义编写的。奥兰德教授将多年来散见于各种文献的有关核燃料元件基本行为的大量资料加以整理,成为这一本相当条理化、系统化的巨著;这也是目前这一领域中几乎是唯一的一本系统性的专著。因此,译者在见到此书后决定将此书译成中文,希望能给我国的读者参考。有关领导部门和原子能出版社支持这一工作,决定按教学参考书出版中译本。本书有基础理论知识的章节,也有核燃料元件专题性的章节;它以分析方法为主而不是以罗列现象的方式为主;因而有助于学习者加深理论知识和提高分析能力。

必须说明,因为本书的篇幅很大,我们不得不由五个人分头合译。译书工作基本上是在业余和假期中完成的,时间又不能拖得太长,因而自知译文质量是粗糙的;相互之间的讨论很少,语气更没有能作统一处理,缺点和错误当有不少,希望读者不吝指出。还须说明,原书出版时看来也相当仓促,因而原本中也存在着不少错误和误排的地方,我们在翻译过程中也没能一一仔细推敲,只是对较明显的一些作了改正,还有很多地方只能根据原样译出了。

在翻译过程中我们采取了互相校阅的方式,一部分译稿承张忠岳同志看过,他指出了不少错误并提出了许多中肯的修改意见,谨在此表示感谢。

对此书中译本的出版曾和奥兰德教授讨论过,并得到他的帮助。他除了为中文版写了序言以外,还特别将大量的原始照片和曲线寄来中国,这样能使图片印刷得比较清楚。我们对奥兰德教授的热心支持也深表感谢。

上册目录

作者为中文版写的序言·····	i
序言·····	ii
译者说明·····	iv
第一章 统计热力学·····	1
1.1 定义和术语·····	1
1.2 正则系综中的几率分布·····	2
1.3 热力学性质和配分函数·····	5
1.4 理想气体·····	8
1.5 符号表·····	19
1.6 补充读物·····	20
1.7 习题·····	20
第二章 固体的热学性质·····	23
2.1 固体内部的振动能量·····	23
2.2 简正振动方式的分析·····	25
2.3 振动配分函数·····	25
2.4 爱因斯坦模型·····	28
2.5 德拜模型·····	28
2.6 用德拜模型计算的比热·····	33
2.7 德拜状态方程·····	34
2.8 声子·····	34
2.9 符号表·····	36
2.10 补充读物·····	38
2.11 习题·····	38
第三章 晶体结构·····	41
3.1 立方晶系·····	41
3.2 金刚石结构·····	42
3.3 六方晶系·····	43
3.4 其他的基本点阵系统·····	43
3.5 密勒指数·····	44
3.6 密排结构·····	46
3.7 离子固体的晶体结构·····	47
3.8 符号表·····	48
3.9 习题·····	49
第四章 固体的结合能·····	50
4.1 引言·····	50
4.2 金属的结合能·····	50

4.3	离子固体的结合	56
4.4	共价晶体	62
4.5	符号表	64
4.6	补充读物	66
4.7	习题	66
第五章	化学平衡	69
5.1	多元系统	69
5.2	化学位	70
5.3	化学平衡的判据	71
5.4	用统计力学处理化学平衡问题	72
5.5	用宏观热力学处理化学平衡问题	80
5.6	符号表	86
5.7	习题	87
第六章	固体中的点缺陷	90
6.1	点阵缺陷的类型	90
6.2	元素晶体中的点缺陷	90
6.3	空位的平衡浓度	91
6.4	双空位的平衡浓度	95
6.5	间隙原子的平衡浓度	97
6.6	二组元离子晶体中的点缺陷	98
6.7	符号表	103
6.8	习题	105
第七章	固体中的扩散	110
7.1	费克定律	110
7.2	扩散的原子图象	112
7.3	无规行走理论	114
7.4	立方晶体中的扩散机理	116
7.5	用绝对速率理论计算跳跃频率	118
7.6	热扩散	121
7.7	表面扩散	124
7.8	符号表	125
7.9	补充读物	127
7.10	习题	127
第八章	位错和晶粒间界	130
8.1	单晶体中的滑移	130
8.2	位错	133
8.3	位错的应变能	136
8.4	作用在位错上的力	138
8.5	位错的其他特性	140

8.6	相邻刃型位错间的交互作用力	144
8.7	晶粒间界和晶粒	149
8.8	蠕变	151
8.9	符号表	152
8.10	补充读物	154
8.11	习题	154
第九章	二氧化铀的状态方程	156
9.1	反应堆的熔化事故	156
9.2	对应态理论的微观基础	157
9.3	约化状态方程	159
9.4	UO ₂ 的临界常数	161
9.5	根据对应态理论建立的UO ₂ 状态方程	165
9.6	关于UO ₂ 对应态曲线的解释	169
9.7	符号表	171
9.8	参考文献	173
9.9	习题	173
第十章	燃料元件的热学性能	175
10.1	水堆与氧化物燃料快堆的比较	175
10.2	氧化物燃料的热学性能	181
10.3	热导率	185
10.4	圆柱状燃料棒中的温度分布	195
10.5	总结	212
10.6	符号表	214
10.7	参考文献	217
10.8	习题	219
第十一章	燃料化学	222
11.1	引言	222
11.2	铀和钚的氧化物相图	222
11.3	非化学计量氧化物中的缺陷结构	223
11.4	(U, Pu)O _{2±x} 中的氧化学位	226
11.5	燃料汽化的热化学	234
11.6	氧的重布	242
11.7	锕类元素的重布	248
11.8	符号表	253
11.9	参考文献	255
11.10	习题	256
第十二章	氧化物燃料元件中固体裂变产物的行为	258
12.1	裂变产物的单体产额	258
12.2	裂变产物的物理状态	262

12.3	裂变产物在氧化物燃料中的化学状态	265
12.4	燃耗对燃料中氧化学位的影响	269
12.5	裂变产物迁移	274
12.6	燃料-包壳间的相互作用	277
12.7	固体裂变产物引起燃料肿胀	284
12.8	符号表	288
12.9	参考文献	289
12.10	习题	290
第十三章 裂变气体导致的肿胀		295
13.1	引言	295
13.2	一般考虑	298
13.3	原子尺寸的缺陷的迁移	304
13.4	原子尺寸的缺陷的反应速率	306
13.5	扩散-限制的反应	312
13.6	气泡聚合的速率常数	321
13.7	气泡的重溶	325
13.8	裂变气体气泡的成核	330
13.9	静止气泡的长大	336
13.10	可动气泡的迁移机理和气泡长大	351
13.11	位错和晶界对气泡的钉扎	373
13.12	BUBL程序	376
13.13	符号表	388
13.14	参考文献	391
13.15	习题	394
第十四章 气孔迁移和燃料重构动力学		398
14.1	引言	398
14.2	由蒸气输运机理引起的气孔迁移	402
14.3	气孔率重布动力学	408
14.4	柱状晶粒长大	411
14.5	等轴晶粒长大	415
14.6	符号表	421
14.7	参考文献	423
14.8	习题	423
第十五章 裂变气体的释放		428
15.1	引言	428
15.2	实验技术	428
15.3	反冲和击出	431
15.4	扩散释放的等价球模型	446
15.5	简单扩散	447
15.6	具有捕陷作用的扩散	455

15.7 气体聚积在晶界气泡内	469
15.8 气泡连通所造成的迸发性气体释放	475
15.9 晶界清扫气泡	478
15.10 基于气泡迁移的气体释放模型	482
15.11 工程上裂变气体的释放计算	484
15.12 符号表	489
15.13 参考文献	492
15.14 习题	493
第十六章 二氧化铀的力学性能	497
16.1 UO_2 单晶体中的位错和滑移系统	497
16.2 UO_2 的弹性模量	499
16.3 UO_2 的塑性行为	501
16.4 脆性断裂理论	504
16.5 蠕变理论	508
16.6 扩散蠕变	508
16.7 由位错攀移控制的蠕变	515
16.8 晶界滑动	524
16.9 氧化物燃料中的热蠕变	527
16.10 氧化物燃料的辐照蠕变	532
16.11 烧结、密实和热压	539
16.12 符号表	551
16.13 参考文献	554
16.14 习题	556

第一章 统计热力学

1.1 定义和术语

在研究许多对核材料性能有决定性影响的现象——例如裂变气体的扩散，气泡的长大与迁移，以及辐照损伤等——的时候，需要了解固体内部组元原子的行为。这些主要是动力学范围的现象，此外，对于内能、熵、热容量等热力学参数表示的固体的平衡性质，我们也可以把它们看成是组成材料的所有单个粒子性质的平均值。

统计热力学可以把量子力学对单个粒子所规定的能量状态，与对大量粒子组成的集体所观测到的性质这两方面联系起来。我们把在热力学上需要加以描写的大量粒子组成的集体叫做系统。一个系统通常包含一定数量的粒子（原子、分子、电子等等），同时系统可以同它周围的环境通过共同的界面而交换热和功。

可以用两种等级的精度来描写系统的状态。从整体上来描写，系统可以用它的成分（假若存在一种以上组元的话）和常用的热力学参数中的任意两个参数，例如内能和体积，或者温度和压强来描写。这种用少数几个热力学性质所描写的体系的状态叫做宏观状态。我们能够建立起许多处在某一特定宏观状态的系统，或者，我们能够通过测量而知道一个系统在什么时候处在某一特定的宏观状态。

另一种对系统远为详细的描写，是对系统中的每一个组元粒子逐个地说明它的量子状态。用这种精度所描写的系统的状态叫做微观状态。我们既不能够建立起一个处在某一特定微观状态的系统，也不可能通过测量来确定一个系统是否处在某一特定的微观状态。尽管如此，微观状态这个概念仍然是极其有用的，因为它可以把组成系统的大量单个粒子的量子状态，同表征宏观状态的整体性质这两方面联系起来。

对于一个规定好的宏观状态，可以有非常多的微观状态能满足它所带有的为数不多的几个限制条件。而宏观状态的性质就是这些微观状态的性质的平均值。为了说明这个平均的过程，设想建立起大量的系统，每一个系统都由 N 个粒子组成，并且都带有表征一定宏观状态的几个同样的限制条件。例如，假若系统在宏观上是由它的温度和体积来确定的，我们可以预备许多同样尺寸的容器，每一个容器中都装入 N 个粒子，并且把所有容器都浸在一个恒温槽中。在这些系统中，每一个系统同其他系统都象我们所能做到的那样精确地等同，我们把这个由大量完全等同的系统组成的集体叫做系综。虽然系综中的所有系统都处在相同的宏观状态，但是它们在任一瞬时并不都处在相同的微观状态。它们能够处在任何一个微观状态，只要这个微观状态与确定系统的几个宏观性质相一致。事实上，系综中的每一个系统都是在宏观限制条件所允许的范围内不断地改变着它们的微观状态。

系综可以按照对组成它的系统所加的限制条件的类型来分类。在统计热力学中通常考虑三种系综：

1. 假若系统的内能 U 、体积 V 和粒子数 N 是确定的，系统对于周围的环境就是孤立的。由这样的系统组成的系综称为微正则系综。
2. 假若系统的温度 T 、体积 V 和粒子数 N 是确定的，系统能够同构成它的环境的大热

库交换热量,但不能交换功或粒子。这种系综称为正则系综。

3. 假若系统的温度 T 、体积 V 和化学位 μ 是确定的,系统能够同大热库交换热量和粒子。这种系综称为巨正则系综。

在建立统计热力学理论体系的时候,微正则系综是传统的出发点,因为在这三种系综中,利用微正则系综最容易建立系统中组元粒子的动力学性质同宏观系统的热力学性质之间的联系。但是,用微正则系综对热力学性质作实际的计算是困难的。

正则系综和微正则系综的差别是:在正则系综中,系统的温度是固定的;而在微正则系综中,系统的内能是确定的。固定系统的温度相当于确定系统的平均内能。因为在宏观系统中,热力学性质在它们平均值附近的波动是非常小的,所以分别用微正则系综和正则系综推导出来的热力学性质没有什么不同。然而,由于正则系综的计算比较容易,因此在从单个粒子微观行为的模型来计算热力学性质的时候,通常倾向于用正则系综。

就象在正则系综中温度代表平均内能一样,在巨正则系综中,化学位就代表平均粒子数。对于某些系统(特别是对理想量子气体)来讲巨正则系综具有某些计算上的优点,但是它并不象正则系综那样常用。

虽然统计热力学的理论体系就是用上述三种系综所对应的限制条件 (U, V, N) 、 (T, V, N) 或 (T, V, μ) 建立起来的,但是真实系统的大多数实验资料则是在定温 T 和定压 p 的条件下得到的。一个限制条件概括为 (T, p, N) 的等温-等压系综,是可以建立起来并从理论上进行处理的。但是更加方便的做法是先从正则系综得出热力学参数,然后再针对事实上发生的是等压而不是等容过程,对计算结果加以一定修正。

1.2 正则系综中的几率分布

系统的某一宏观参数是由一系列微观状态的参数用求和所表示的加权平均值,在求和中,每一个给定微观状态的参数用系综中的系统处在这个特定微观状态的几率来加以权重。这种系综平均方法需要知道系综中微观状态的几率分布。在正则系综中,需要知道的唯一的一个性质是微观状态的能量。

在弱相互作用系统中,整个系统的量子状态是由组元粒子的量子状态来确定的,而且一个微观状态的能量是它所有单个粒子能量的相加。每一个粒子可以有多种运动形式贡献能量:粒子质心的平移能量(动能)和粒子内部运动形式的能量(例如粒子的振动能、转动能和电子态所包含的能量)。按照量子力学的规律,这些形式的能量全都是量子化的。假若每一种运动形式的量子数已经确定,那么一个粒子的能量就确定了。如果所有粒子的所有量子数都已经确定,那么微观状态的能量就确定了。设 N 个粒子中与每一个粒子有关的量子数有 b 个,那么为了确定系统的微观状态就需要确定总数为 bN 个量子数。每一组 bN 个量子数标志一个微观状态。把第 i 个微观状态的能量记作 E_i 。因为对于宏观系统来讲,粒子数 N 的数量级是 10^{24} ,所以,为了确定一个微观状态所需要的参数远比确定一个宏观状态所需要的参数要多。由于量子数只能取整数或半整数,因此各个微观状态能量之间的差只能取分立的值。*

* 在强相互作用系统中,例如在液体中, N 个粒子的微观状态不能用单个粒子的量子数来描写。尽管如此,各个微观状态具有分立能量的概念,对于这样的系统同对弱相互作用系统一样也是适用的。

因为一个宏观系统中的粒子数是非常大的，同时单个粒子的能量又远比系统的内能要小，所以改变一个粒子的一个量子数所造成的系统能量变化在总能量中只占非常小的比例。因此，可以把大量粒子集合体的微观状态在能量上的分布看成是一个连续函数 ω ， ω 称为状态密度，它表示在单位能量间隔中系统的微观状态数。

状态密度随系统的能量和系统的粒子数而变化的方式，表征着由大量粒子组成的系统的统计函数所具有的某些独特性质。考虑具有总能量为 U 的 N 个粒子。粒子的平均能量 $\bar{\epsilon} = U/N$ 。假设每一个粒子的能级间距是一个常数 $\Delta\epsilon$ （这只有在简谐振子情况下才是对的，但是这里得出的结论对能级间距不是常数的情况也同样适用），那么在基态和粒子平均能量之间就有 $\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon$ 个量子状态。虽然单个粒子可以具有从零到远比 $\bar{\epsilon}$ 大的能量，但是同平均能量相差很大的那些能量状态，预计不会占重要的比例。单个粒子很可能是处于能量在 $\bar{\epsilon}$ 附近、能量区间约为 $\bar{\epsilon}$ 的那些状态中（能量区间如用 $\bar{\epsilon}/2$ 或 $2\bar{\epsilon}$ 作近似的话，并不影响这个结论）。假若每一个粒子可以处在 $\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon$ 个可供选择的任何一个状态，那么有 N 个粒子的系统的状态数就是 $(\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon)^N$ 。因为这个状态数是分布在约为 $\bar{\epsilon}$ 的能量范围内的，所以状态密度

$$\omega \sim \frac{(\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon)^N}{\bar{\epsilon}} = \frac{1}{\Delta\epsilon} \left(\frac{\bar{\epsilon}}{\Delta\epsilon} \right)^{N-1}$$

式中1比 N 小很多而可以略去，由此可以看出状态密度随 $\bar{\epsilon}$ 和 N 的增加而增大。不仅如此，因为宏观系统的 N 是非常大的数，所以它使 ω 的增大是极快的。因为总能量 U 等于 $\bar{\epsilon}N$ ，所以状态密度也是随着 U 的增加而增大得很快的函数，不管 U 的增加是由 $\bar{\epsilon}$ 或 N 中哪一个增加所引起的。

为了确定正则系综的几率分布，我们首先考虑微正则系综的几率分布。微正则系综中的系统服从内能、体积和粒子数都是常数的限制条件。不过，在这种孤立系统中，对内能的规定必须作一些说明。因为我们不能够建立一个内能被精确规定的系统，而且，按照测不准原理，也不可能精确地知道一个系统的能量。所以，对于微正则系综中的系统，必须把它所具有的内能看成是在 U 到 $U + \delta U$ 的范围内。微能宽 δU 同 U 相比是非常小的，但是它同相邻微观状态的能量间距相比，还是很大的。因为微观状态具有分立的能量，所以能量为 E_i 并处在 U 到 $U + \delta U$ 之间的微观状态数是可数的。假若内能在 U 附近的单位能量间隔内的微观状态数是 $\omega(U)$ 的话，那么具有微能宽 δU 的孤立系统的状态数就是 $\omega(U)\delta U$ 。统计热力学的基本假设认为，这些状态毋需证明应该是等几率的，也就是说，如果对微正则系综抽样的话，那么抽到在 U 附近位于 δU 范围内的任何一个可能能量的微观状态的机会是相同的。

现在考虑能量在 U 到 $U + \delta U$ 之间的一个孤立系统。如图1-1(a)所示，这个孤立系统用

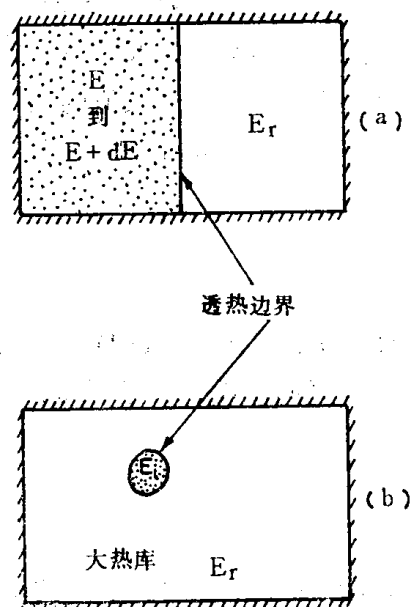


图1-1 一个孤立系统分为两个子系统，它们通过能传热的界面而发生联系

- (a) 在一个孤立系统中的两个子系统；
(b) 孤立系统分为一个小 subsystem 和一个大热库。

一个能传热的界面分为两个部分，每一部分称为一个子系统。虽然两个子系统的能量 E 和 E_r 是可以变化的，但它们的总和是一个常数。因为两个子系统组成一个孤立系统，所以

$$U = E + E_r \quad (1.1)$$

两个子系统的状态密度分别记作为 $\omega(E)$ 和 $\omega(E_r)$ 。

现在，我们要在一个附加条件下，即在规定其中一个子系统的能量处于 E 到 $E + dE$ 之间的条件下（假若没有这个限制条件的话，那么这个子系统可以具有从 0 到 U 之间的任何能量），求出这个复合系统的状态数。这个子系统的微观状态数是 $\omega(E)dE$ 。因为剩下的能量应该留在孤立系统的另一个子系统中，所以另一个子系统的微观状态数就是 $\omega_r(U - E)dE_r$ 。将其中一个子系统的能量限制在 E 到 $E + dE$ 之间，并不改变两个子系统合起来仍然组成一个孤立系统这个事实，对于这个孤立系统来讲，上述等几率假设仍然是适用的。因此，两个子系统的微观状态的所有可能的组合都是等几率的，也就是说，一个子系统的能量范围受到附加限制的复合系统，它的微观状态总数就等于每一个子系统的微观状态数的乘积：

$$[\omega(E)dE][\omega_r(U - E)dE_r] \quad (1.2)$$

如对其中一个子系统的能量范围不加限制，复合系统的状态总数就是将 (1.2) 式从 E 为 0 到 U 进行积分。复合系统处在一个子系统的能量被限制在 E 到 $E + dE$ 之间的这样一种微观状态的几率正比于 (1.2) 式和一个归一化常数的乘积，这个归一化常数即为 (1.2) 式积分值的倒数。因为状态密度随能量增加而急剧增大，所以 $\omega(E)$ 是随 E 的增加而增大得很快函数，同时 $\omega_r(U - E)$ 是随 E 的增加而减小得同样快的函数。因此，这两个函数的乘积在 E 取某一个特定值的时候会出现明显的峰。对于其中一个子系统的能量是可以变化的复合系统，它的微观状态数存在一个突出的最大值，这就意味着假若对系统抽样的话，那么系统处在这种状态的几率将占压倒优势。这个最可几分布描写了热力学平衡的条件，它发生在使乘积 $\omega(E)\omega_r(U - E)$ 达到最大值的某一个 E 值处。因为对这个乘积取对数后求导同对这个乘积本身求导将得出相同的最大值，所以最可几分布发生的条件就是

$$\frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \omega_r(E_r)}{\partial E_r} \quad (1.3)$$

其中已经用 E_r 代替了 (1.2) 式中的 $U - E$ 。方程 (1.3) 两边代表着每一个子系统的性质。这个共同的性质定义了温度，只是需要乘上一个常数，这个常数就是玻尔兹曼常数：

$$\frac{\partial \ln \omega}{\partial E} = \frac{1}{kT} \quad (1.4)$$

方程 (1.3) 表示这样的要求：两个相互能自由地交换热量的系统处于平衡的时候，它们的温度必须相等。

在刚才讨论的情况中，对于两个子系统的相对大小没有作任何规定，只是允许其中一个子系统的能量有一个 dE 的变动范围。 dE 尽管很小，但是在 dE 中还是假设包含有大量的微观状态。现在我们假设有下面两个更加严格的限制条件：(1) 两个子系统中的一个与另一个相比是非常小的。大子系统可以看成是小子系统的大热库。(2) 不是在小系统能量处于 E 到 $E + dE$ 之间的条件下来考虑复合孤立系统的状态；而是要求出小子系统处在某一个允许的微观状态时复合系统的几率。这个情况表示在图 1.1 (b) 中。假若小子系统的能量已被

严格规定为一个确定的值 $E = E_i$ (其中 E_i 是一个分立微观状态的能量), 那么复合系统的状态数由 (1.2) 式给出, 其中第一个方括号用 1 代替, 同时第二个方括号中的 E 用 E_i 代替。这些改变仅仅反映了这样的事实, 即小子系统只有一个确定的状态同大热库的任何一个可能状态进行组合。因此, 小子系统处在能量为 E_i 的微观状态的几率为

$$P_i = \frac{\omega_r(U - E_i)}{\sum_i \omega_r(U - E_i)} \quad (1.5)$$

因为这里涉及到的是小子系统各个微观状态的分立能量, 所以 (1.5) 式分母所表示的归一化条件用一个求和号表示, 而不是用积分。由于小子系统与大热库相比是非常小的, 因而 E_i 也远比 U 小, 所以 (1.5) 式分母中的求和号就能够把小子系统的全部微观状态包括进去。这里限制 E_i 比 U 小的条件是不必要的, 因为即使小子系统的粒子具有反常的高能量, 但是由于小子系统的粒子数远比大热库的粒子数要少, 所以仍不足以使 E_i 可以和 U 相比。

事实上, 在所有的情况下, E_i 总是远比 U 小的, 这就可以在 (1.5) 式中大热库除温度以外的所有性质都去除掉。为此, 将 ω_r 的对数对 U 展开成泰勒级数:

$$\ln[\omega_r(U - E_i)] = \ln[\omega_r(U)] - \left(\frac{\partial \ln \omega_r}{\partial U} \right) E_i + \dots \quad (1.6)$$

因为大热库实际上包含了复合系统中的全部能量, 所以 $U \sim E_r$, 按照 (1.4) 式给出的关系,

(1.6) 式中 E_i 的系数就等于 $\frac{1}{kT}$, 略去级数中的高次项, (1.6) 式就相当于

$$\omega_r(U - E_i) = \omega_r(U) e^{-E_i/kT} \quad (1.7)$$

把这个结果代入 (1.5) 式所表示的几率分布就得到

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}} \quad (1.8)$$

(1.8) 式所适用的小子系统是和热库接触的, 大热库控制了小子系统的温度。小子系统的体积和粒子数由它同大热库之间的界面状况来决定。这样的小子系统在所有方面都与 T 、 V 和 N 已被确定的系统完全相同。因此 (1.8) 式确实就是正则系综的几率分布。

(1.8) 式是一个非常有用的公式。对于一个包含一系列微观状态能量 E_i 的系统, 这个公式形成了系统组元粒子的微观行为同系统的宏观热力学性质之间的主要联系, 系统的宏观热力学性质正是用 P_i 作为权重因子对所有微观状态进行平均而得到的。

1.3 热力学性质和配分函数

1.3.1 基态和参考状态

因为微观状态的能量 E_i 是分立的, 所以可以把它们按照从小到大的顺序排列起来, 如 $E_0, E_1, \dots, E_i$ 。系列中第一项 E_0 是所有粒子都处在允许的最小量子数的状态时, 整个系统的

能量。这个状态通常称为系统的基态, E_0 就是基态能量。系统在绝对温度趋于零度时趋于基态。因为在基态时所有粒子的量子数都取最小值, 所以系统只有一个可能的微观状态。^{*} 此时, 几率分布简化为

$$P_0 = 1 \quad (1.9)$$

$$P_i = 0 \quad (i > 0)$$

同时系统的能量 U 就等于基态能量 E_0 。

因为一个物体的能量并没有绝对的零值, 所以必须规定一个参考状态, 以便相对于它来计算 E_i 和 U 。根据定义, 系统处在参考状态时的能量为零。参考状态的选择是任意的, 而把基态选作为参考状态常常是很方便的, 这时取 $E_0 = 0$ 。除此以外, 也可以选择其他一些状态作为参考状态, 而且在不少情况下是希望这样做的。例如对于结晶固体中原子的能量, 可以把固体拆散成相距无穷远的原子, 而且所有原子都是静止的状态选作为参考状态。

1.3.2 内能

宏观系统的内能就是系综中微观状态的平均能量:

$$U = \sum_i E_i P_i \quad (1.10)$$

(1.10) 式对于任何系综都是适用的。利用 P_i 的公式 (1.8) 就可以将 (1.10) 式应用于正则分布。先把 (1.8) 式改写为

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{Z} \quad (1.11)$$

其中

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT} \quad (1.12)$$

称为配分函数。配分函数 Z 的值就是在一定温度和一定体积内的 N 个粒子系统的所有可能的微观状态的玻尔兹曼因子的总和。

将 (1.11) 式代入 (1.10) 式就得到内能

$$U = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-E_i/kT} \quad (1.13)$$

(1.13) 式右边的求和可以用下述方法来计算。配分函数对温度的偏导数是

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{kT^2} \sum_i E_i e^{-E_i/kT} \quad (1.14)$$

和其他任何宏观热力学性质一样, 配分函数也是另外两个热力学参数的函数。对于正则分布来讲, 配分函数用 (1.12) 式表示, 这两个参数就是温度和体积。正象 (1.14) 式左边所表示的, 在求导时体积保持为常数。在多元系统的情况下, 求导时成分也应该保持为常数。

将 (1.14) 式代入 (1.13) 式, 我们就得到内能的公式:

$$U = \frac{kT^2}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (1.15)$$

* 在有些情况下, 基态不是唯一的。当粒子具有能量相同的两个自旋状态 (例如, 对应的自旋量子数为 $\pm 1/2$) 时便会发生这种情况。改变系统中一个或一个以上粒子的一个自旋量子数, 就会使系统转变到不同的微观状态, 但仍具有相同的能量。在这种情况下, 许多微观状态具有相同的能量 E_0 。这时基态称为是简并的。