DOI:10.16854/j.cnki.1000-0712.1987.02.003

外场中热力学系统能量和功的两种表述

南京工学院 刘 楣 南京大学 邢定钰

在热力学和统计物理教科书中，处于外电场中电介质系统（或处于外磁场中磁介质系统）的热力学第一定律的数学表述采用两种不同形式

$$dU_1=dQ-pdV+\boldsymbol{E}\cdot d\boldsymbol{P}(\boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{M}) \qquad (1)$$

$$dU_2=dQ-pdV-\boldsymbol{P}\cdot d\boldsymbol{E}(-\boldsymbol{M}\cdot d\boldsymbol{H}) \qquad (2)$$

通常热力学部分用(1)式，而统计物理中大多用(2)式．在这两种形式中，功具有不同表达式，系统能量也含有不同的物理意义．为了区别起见，我们分别用 U_1 和 U_2 表示这两式中的能量．能量守恒定律为什么会有两种不同表述？这常使初学者感到困惑不解．本文以外电场中的电介质系统为例分析这两种表述的由来，差别以及它们之间的联系．所有讨论也完全适用于磁场中的磁介质系统．

一

第一定律的两种不同表述来源于对系统能量的不同定义．热力学中内能是用绝热过程中外界对系统所作的功而定义的态函数，一个热力学系统在绝热过程中终态与初态的内能改变量等于外界对系统所作的功．

我们在计算外界对电介质系统所作的功时，通常是考虑一个充满电介质的平行板电容器．两板间直流电压为 V，将 dq 电量传给电容器时外界做功为 $dW=Vdq$，经过一些简单的电学计算容易得到对单位体积的电介质所作的功为

$$dW=d\left(\frac{\varepsilon_0E^2}{2}\right)+\boldsymbol{E}\cdot d\boldsymbol{P} \qquad (3)$$

这里外界作功包括两项，第一项与电介质无关，是激发电场所需作的功，第二项是使电介质极化的功．通常把电介质取为所研究的热力学系统，把电场视为媒质，故外界对系统作的功只取(3)式中的使电介质极化的功 $\boldsymbol{E}\cdot d\boldsymbol{P}$，于是得到第一定律的热力学表述(1)式．

这里要强调指出：上面所定义的系统内能 U_1 仅包括电偶极子无规运动的动能和它们之间互作用的势能，但没有计及电介质与外电场的相互作用能（或简称电场势能）．为了说明这一点，我们设想把一个具有永久偶极矩 $\boldsymbol{p}_0$ 的电偶极子从电场为零的无穷远处移进电场为 $\boldsymbol{E}$ 的电容器内，显然电偶极子的电场势能降低了 $\boldsymbol{p}_0\cdot\boldsymbol{E}$．但是由于在这假想的绝热过程中，电偶极子的 $\boldsymbol{p}_0$ 保持不变，故从(1)式中得到 $dU_1=0$，这说明(1)式中定义的电介质内能确实不包含系统在外电场的势能项．还有一个问题是：dU_1 中未计及外场势能变化，(1)式怎样体现能量守恒呢？当电偶极子逐渐移进电容器时，电容器板极上的电荷对它有一吸引作用，如果想使偶极子无加速地进入电容器中，必须给它一个“拉力”，这一拉力对电偶极子作负功，其数值恰等于偶极子的电场势能的减少量 $\boldsymbol{p}_0\cdot\boldsymbol{E}$．这部份功和电场势能在(1)式中都未考虑，它们相互抵消．

二

统计物理中内能是用微观参量定义的．系综理论中它定义为系统能量对一切可能微观状态的统计平均值，在独立粒子系的统计方法中内能定义为系统最可几微观分布下所有粒子的能量之和．为简单起见，我们用后者进行讨论，但其结论是一般的．独立粒子系统的内能定义为

$$U_2=\sum_k N_k\varepsilon_k \qquad (4)$$

这里 ε_k 是从单粒子哈密顿解出的能级，N_k 对应于最可几分布下能级 ε_k 上占有的粒子数目．

内能的微小变化可写为

$$dU_2=\sum_k \varepsilon_k dN_k+\sum_k N_k d\varepsilon_k \tag{5}$$

右边第一项是系统从外界吸收热量的微观表达式，其意义是各个状态能量 ε_k 不变，但分布在各能级上的粒子数 N_k 发生微变化而引起系统能量的变化；第二项是外界对系统作功的微观表达式，即由于外参量的变化导致各个状态能量 ε_k 的变化.

$$d\varepsilon_k=\sum_j \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial X_j}dX_j$$

$$\begin{aligned} dW&=\sum_k N_k d\varepsilon_k \\ &=-\sum_j\left(-\sum_k N_k\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial X_j}\right)dX_j \\ &\equiv-\sum_j Y_j dX_j \end{aligned} \tag{6}$$

这里 X_j 为系统的外参量，如体积 V，电场强度 $\boldsymbol{E}$ 或磁场强度 $\boldsymbol{H}$. 而广义力 $Y_j\equiv-\sum_k N_k\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial X_j}$ 都是系统的内参量，如压强 p，电极化强度 $\boldsymbol{P}$ 或磁化强度 $\boldsymbol{M}$. 对于电介质系统，取外参量为 V，$\boldsymbol{E}$，其相应的广义力为 p，$\boldsymbol{P}$，这就得到(2)式中功的表达式 $-\boldsymbol{P}\cdot d\boldsymbol{E}$，而不是(1)式中的 $\boldsymbol{E}\cdot d\boldsymbol{P}$. 这一差别来源于统计物理中所定义的内能(由(4)式定义)不仅包括(1)式所定义的内能 U_1，还包括电介质在外场中的势能. 我们知道，(4)式中 ε_k 是电偶极子转动动能和在外场中势能 $-\boldsymbol{p}_k\cdot\boldsymbol{E}$ 之和，前者求和得到 U_1，后者求和得到 $-\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}$，因而从内能微小变化所定义的功也包括了使系统势能变化所需作的功 $d(-\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E})$，它与(1)式中的极化功 $\boldsymbol{E}\cdot d\boldsymbol{P}$ 之和等于 $-\boldsymbol{P}\cdot d\boldsymbol{E}$.

功的这一表达式($-\boldsymbol{P}\cdot d\boldsymbol{E}$)也可由电场对电介质系统的极化直接导出，但它对应的是在固定电荷电场中移动电介质所作的功，这不同于上面所提及的施加直流电压的电容器对其中电介质的极化功. 这两种电场对电介质作功的不同方法在文献[1]和[2]中都有所讨论.

三

第一定律的两种不同表述之间存在着紧密的联系，从数学上看它们只差一个勒让德变换，若在(1)式两边同减去 $d(\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{P})$，则得到

$$d(U_1-\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{P})=dQ-pdV-\boldsymbol{P}\cdot d\boldsymbol{E} \tag{8}$$

注意到 $U_1-\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{P}$ 即为 U_2，(8)式与(2)式完全相同. 由此知道热力学第一定律的两种表述是等价的，采用那种形式常视具体问题处理方便而定. 由于热力学的许多特征函数，如焓，自由能和热力势等，都是从内能定义而来，因而它们的微分表达式也具有两种不同形式，两类特征函数相差一个外场势能项.

在具体运用中，我们感到把外参量作为自变量的第二种表述(式(2))较方便，在热力学中也常通过勒让德变换把表述(1)式化为(2)式. 如讨论外磁场中磁介质的朗道二级相变理论时采用的热力势为

$$G(T,M,H)=G_0(T,0)+\beta M^2+\delta M^4-MH$$

其中 $G\equiv U_1-TS-MH$，包括了磁介质在磁场中势能($-HM$). 又如计算磁致伸缩和压磁效应的关系时要用全微分式

$$dG=-SdT+Vdp-MdH$$

这里的 $G\equiv U-TS+pV-MH$，也是包括了磁场中势能的热力势.

为了使初学者对以上讨论的两种表述不发生混淆，我们建议在热力学和统计物理教材中采用统一的表述. 有两种方案可供选择，其一是采用表述(1)式，定义内能为 U_1，在统计物理中说明系统能量是

$$U_1(\text{内能})+U'(\text{外场势能})=\sum_k N_k\varepsilon_k$$

另一种方案是统一采用表述(2)式，在热力学的功表达式中把改变电场势能的部份考虑进去.

参 考 文 献

[1] C.Kittel, *Thermal Physics*.
[2] 朗道，栗弗席兹，连续媒质电动力学（上册）.
[3] 龚昌德，热力学与统计物理学.