热力学“万能公式”及其应用

宗　兴
(南京大学物理系　南京　210093)

在热力学中定义了体胀系数 α、压强系数 β 和等温压缩系数K_T 之后, 为了寻找三者之间的关系, 我们用了这样一个函数关系, 即$(\partial v/\partial p)_T(\partial p/\partial T)_V\cdot(\partial T/\partial v)_P=-1$, 在用完之后, 往往不少同学就将此公式束之高阁。殊不知, 此公式原型变化多端, 在解热力学问题时屡试不爽, 笔者称之为“万能公式”, 下面就此分析, 与大家共同切磋。

1. “万能公式”及其简证

当三个变量x, y, z 之间存在如下关系 $F(x, y, z)=0$时, 可认为三者地位平等。故存在以下关系, 即

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-1 \quad (^*)$$

特别注意, 下标不能省略。略证如下。在表达式 $F(x, y, z)=0$中, 应用偏导数知识, 可得

$$\mathrm{d}F=\frac{\partial F}{\partial x}\mathrm{d}x+\frac{\partial F}{\partial y}\mathrm{d}y+\frac{\partial F}{\partial z}\mathrm{d}z=0 \qquad (\mathrm{a})$$

令式中 $\mathrm{d}z=0$, 我们可得 y 和x 之间的偏导关系:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=-\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{z,x}\Big\backslash\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} \qquad (\mathrm{b})$$

同理, 分别令 $\mathrm{d}x=0$和 $\mathrm{d}y=0$, 得:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x=-\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{y,x}\Big\backslash\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} \qquad (\mathrm{c})$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{z,y}\Big\backslash\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{y,x} \qquad (\mathrm{d})$$

三式相乘, 便得$(^*)$结论。

2. 公式的特点及其推论

该表达式形式对称、优美, 便于记忆, 前一式分母即为后一式分子, 前一式下标即为后一式分母。它是一个典型的轮换顺序对称等式, 即把自变量 x, y, z 换成y, z, x 或是z, x, y, 表达式均成立。

推论: 在$(^*)$的证明过程中, 我们可以得到“副产品”, 令 $\mathrm{d}z=0$ 之后, 由 y 和x 的对称性, 得

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z=-\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{z,y}\Big\backslash\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} \qquad (\mathrm{b}')$$

将(b) 和(b′)相比较得

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=1\Big\backslash\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z,$$

这也是热力学中常用的一个结果。

3. 公式应用举例

在热力学中, 有众多的题目涉及到物理量之间的导数关系, 令人有不胜其繁之感。而运用$(^*)$式, 往往可化繁为简。下面略举几例。

例 1. 试利用 $(\partial x/\partial y)_z(\partial y/\partial z)_x(\partial z/\partial x)_y=-1$, 从麦氏关系$(\partial T/\partial V)_S=-(\partial p/\partial S)_V$ 证明其他三个等式。

解, 我们来证明第二个关系式, $(\partial T/\partial p)_S=(\partial V/\partial s)_P$. 为了利用已知关系, 可列出$(^*)$的变形,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S=-1$$

对上式再变形, 有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V\Big\backslash\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

代入已知关系,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\Big\backslash\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S,$$

从而证明了结论。另两个关系式留给读者去思考。

例 2. 描述金属丝的几何参量是长度 L, 力学参量是张力 ξ, 物态方程是$f(\zeta, L, T)=0$, 试验通常在大气压下进行, 其体积变化可以忽略。线胀系数定义为 $\alpha=\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\zeta$, 等温杨氏模量定义为 $Y=\frac{L}{A}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial L}\right)_T$。其中 A 是金属丝的界面。一般来说, α 和 Y是T 的函数, 若温度变化不大, 可以看作常数。假如金属丝两端固定。试证明, 当温度由 T_1 降至 T_2 时, 其张力的增加为 $\Delta\zeta=-YA\alpha(T_2-T_1)$

解: 看到两个定义式的形式, 使我们联想起了$(^*)$式, 好, 用 α 乘以Y, 注意: 错了! 必须注意连乘式的顺序。显然有,

$$\left(\frac{\partial\zeta}{\partial L}\right)_T\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\zeta\left(\frac{\partial T}{\partial\zeta}\right)_L=-1,$$

将$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\zeta=\alpha L$ 和$\left(\frac{\partial\zeta}{\partial L}\right)_T=\frac{YA}{L}$, 代入上式, 再利用推论和 L 不变的条件, 得到关系式,

$$\left(\frac{\partial\zeta}{\partial T}\right)_L=-YA\alpha,$$

约瑟夫森效应的历史、性质与应用*

宋　金

(南阳师范学院物理系　河南　473061)

1. 约瑟夫森效应的历史

1959 年, 美国物理学家加埃弗(Ivar Giaever)做了一个重要的实验: 他把一块超导体和一块正常导体连接在一起, 中间放一块很薄的绝缘介质, 这层绝缘介质对于电子来说就是一个势垒, 当他在连接起来的超导体和正常导体两边加上电压后, 发现电子可以穿过, 他把这种现象叫做隧道效应。1960 年加埃弗将两边换成超导体, 仍然产生了隧道效应。但是, 加埃弗的实验现象并没有引起科学界的足够重视, 因为在超导研究的初期人们就已经知道, 超导电流是由电子对构成的, 电子对穿过绝缘层的可能性太小了。1962 年, 英国物理学家约瑟夫森(Josephson)对加埃弗的实验过程进行了理论上的分析和计算。结果表明: 当势垒两边的电压为零时, 电子对能够穿过势垒层产生直流超导电流; 当势垒两边有一定电压时, 有特定频率的交流超导电流存在。同时, 约瑟夫森还对许多可能出现的超导情况都作了详细的计算, 并根据计算结果进行了大量的推论和预言, 这些成果和预言合在一起就是著名的约瑟夫森效应。采用费恩曼方法可以得到基本的约瑟夫森关系式

$$I = I_C \sin\varphi,\ \partial\varphi/\partial t = 2eV/\hbar \qquad (1)$$

其中 φ 为势垒两侧超导体中宏观量子波函数的位相差, I_C 为温度 T 时无噪声时的最大约瑟夫森电流。当 $V=0$ 时, φ 为常数, I 为有限超流, $|I| \le I_C$, 这就是直流约瑟夫森效应; 当 $V \neq 0$ 时, 积分可得 $\varphi = (2eV/\hbar)t + \varphi_0$, 于是超流 $I = I_C\sin(\omega t + \varphi_0)$, 这就是交流约瑟夫森效应。

2. 约瑟夫森效应的模型与性质

实际使用的约瑟夫森器件总是放置在有源电路中, 结的物理特性由其相应的电参量来体现, 一种很有效的方法是利用等效电路理论来分析约瑟夫森器件的物理行为。描述约瑟夫森器件时, 可以把它看成是一个理想的约瑟夫森结(只通过超流)与结电阻 R 和结电容 C 相并联, 这就是斯图尔特–麦尔坎伯模型(Stewart-McCumber 模型), 如图 1 所示。

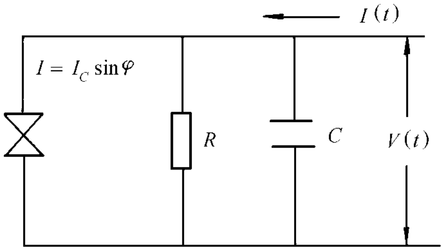

图 1　Stewart-McCumber 模型的等效电路

积分即得 $\Delta\zeta = -YA\alpha(T_2 - T_1)$, 至此, 我们完成了本题的证明。

例 3. 试证明, 对于均匀系统, 物态方程可表示为 $T = T(p, v)$ 时, 有 $A_S/A_T = C_P/C_V$, 其中 A_S 和 A_T 分别为绝热和等温情形下的弹性模量, 即 $A_S = -V(\partial P/\partial V)_S$　$A_T = -V(\partial P/\partial V)_T$。

证明: 这道题有一定的思考性。若一味囿于偏导数的变换, 则非常繁琐。我们考虑用(*)式。A_S 和 A_T 的表达式看似与(*)式无关, 但仔细想一想, 便发现 $A_S = -V(\partial P/\partial V)_S$、$A_T = -V(\partial P/\partial V)_T$ 之比可用(*)式表示出来。如下:

$$\frac{A_S}{A_T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \Big\backslash \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V,$$

注意到两个下标为 P 的偏导数相除, 得到 $(\partial S/\partial T)_P$, 同理, 两个下标为 V 的偏导数相除, 得到 $(\partial T/\partial S)_V$, 故得 $\frac{A_S}{A_T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Big\backslash \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_P}{C_V}$, 完成了证明。

总结: 通过以上两道典型例题的解析, 我们不难得出以下两点:

1. 当题设或结论中等式左右同时出现偏导数表达式, 可以考虑用(*)式。

2. 当题设或结论是某两个系数之比, 例如 $\gamma = C_P/C_V$, 可以考虑用(*)式。总之, 只要我们善于发现表达式中明显或暗存的万能关系, 熟练运用万能公式及其推论, 一些束手无策的难题就会迎刃而解。