

静磁场中物体的热力学

金晓峰[†]

(复旦大学物理系 上海 200438)

2025-02-09 收到

[†] email: xjfin@fudan.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20250313

CSTR: 32040.14.wl20250313

针对当前《热力学与统计物理》教材中磁功表达式存在的普遍矛盾, 文章通过梳理理论的历史演进, 阐明了从(包括物体和磁场的)整体表达式 $\delta w = \int_{\text{全空间}} \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3 r$ 到物体表达式 $\delta w' = \mu_0 \int_{\text{物体内部}} \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{M} d^3 r$ 的物理关联性, 为相关教学内容提供了清晰的物理图像和理论框架。

1 引言

宏观物质的平衡态热力学理论虽已完备且无学术争议, 但其教学实践则不然, 确实存在若干有争议的问题, 而静磁场中物体(或称磁介质)的热力学基本方程就是其中之一。这一教学难点不仅使学生理解受阻, 也常令教师陷入困惑。

$dU = TdS - pdV$ 是我们熟知的气体体系的热力学基本方程(U, T, S, p, V , 分别代表体系的内能、温度、熵、压强和体积), 其中 TdS 是外界对系统的输热, $-pdV$ 是外界对系统所做的功。对于磁性体系的热力学基本方程, 方程右边的第一项 TdS 不变, 但第二项磁功的表达式, 国内外诸多教材之间存在着明显的分歧。以单位体积磁功表达式为例, 它究竟应该是 $\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$ 还是 $\mathbf{B} \cdot d\mathbf{H}$? 是 $\mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ 还是 $\mu_0 \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}$? 或者应该写成 $\mu_0 \mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{M}$? (这里的 $\mathbf{B}, \mathbf{H}, \mathbf{M}$ 分别是存在物体后的局域磁感应强度、磁场强度和磁化强度, $\mathbf{H}_a$ 是不存在物体时的外加磁场强度, μ_0 是真空磁导率。)这种表述体系的混乱直接导致了热力学关系式的“五花八门”。值得注意的是, 权威学者间亦存在根本性分歧: 泡利在其著作中写的是

$\mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}^{[1]}$, 而朗道的书则是 $\mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{M}^{[2]}$ 。为了澄清这个问题, 别无他法, 只能溯本求源。

事实上, Guggenheim 是历史上第一个系统研究这个问题并得到正确结果的人^[3, 4]。将热力学应用在静磁系统上——它包含全空间的磁场, 以及所有在磁场中的物体, 他发现: 通过改变电流, 外界(电源)对整个系统(包括物体和磁场)所作的磁功 δw , 可写成如下整体表达式:

$$\delta w = \int_{\text{全空间}} \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3 r. \quad (1)$$

这里的 $\mathbf{H}$ 和 $\mathbf{B}$ 都是局域场, $\delta \mathbf{B}$ 是电流改变所引起的磁感应强度变化, 用 $\delta \mathbf{B}$ 而非 $d\mathbf{B}$ 仅仅是为避免造成对 $\mathbf{B}$ 积分的误解; 对体积的积分必须涵盖所有磁场不为零的地方。然而, 因为实验上无法测量物体内部的 $\mathbf{H}$ 和 $\mathbf{B}$, 所以虽然理论上得到了正确的结果, 但它却无法与实验相联系。这显然不能令人满意。另外, 在统计物理的模型计算中, 磁场用的是外加磁场 $\mathbf{H}_a$, 而不是物体中实际的局域场 $\mathbf{H}$ 。因此, 无论是从实验还是理论的角度, 都应该想办法改写方程(1), 使之变得更为实用。

Casimir 是历史上第一个得到这

一实用结果的人^[5-7]。他考察了一个比较简单的模型: 磁偶极矩在螺线管电流中的情形, 得到了外界对物体所做的功 $\delta w'$:

$$\delta w' = \mu_0 \int_{\text{物体内部}} \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{M} d^3 r. \quad (2)$$

这里, $\mathbf{H}_a$ 是不存在物体时的外加磁场, $\delta \mathbf{M}$ 是磁化强度的变化, 对体积的积分只需涉及物体所在的区域。假定在磁场中的物体足够小, 所处区域可以看成是匀强磁场, 则(2)式可化简为:

$$\delta w' = \mu_0 \mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{M}. \quad (3)$$

$\mathbf{M} = V\mathbf{M}$ 代表物体的总磁矩, V 是物体的体积。至此, 得到了令人满意的结果, 因为外加磁场和样品的总磁矩皆为实验可直接测量的物理量。

事实上, 从电动力学出发直接推导方程(1)和(2), 并非轻而易举。因此, 一般的热力学教材在讲磁功时, 都不会详细推导它们, 而只是简单地通过与 $\mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$ 或 $-pdV$ 作类比而直接写下类似于方程(3)的式子。不幸的是, 在磁的问题上, $\mathbf{H}$ 和 $\mathbf{B}$, 究竟哪个是强度量, 哪个是广延量, 又是另一个电磁学中不易搞明白的问题(见 Sommerfeld 的《电动力学》)。或许就是因为这些因素的叠加, 使得静磁场中物体的热力学成了一个在教学上有争议的问题。

接下来,我们将在第2节中,根据Landau和Lifshitz的方法^[2],从理论上严格推导方程(1)。在第3节中,我们除了用Landau和Lifshitz的方法严格推导方程(2)之外,也将根据Pippard比较直观和简单的方法^[8],得到同样的结果。在第4节中,我们将指出王竹溪先生《热力学教程》^[9]中相关部分的两个错误。

2 整体磁功表达式 $\delta w =$

$$\int_{\text{全空间}} \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3 r$$

如Landau和Lifshitz所言^[2],由于静磁场对于在其中运动的电荷不做功,因此在计算加上磁场后物体的能量变化时,我们必须考察变化的磁场所产生的电场,然后确定这个电场对于产生磁场的电流所作的功。根据Maxwell方程:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (4)$$

在时间 δt 内,电场 $\mathbf{E}$ 对电流 $\mathbf{J}$ 所作的功为 $\delta t \int \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} d^3 r$ 。这个量与维持电流的外加电动势对整个系统所作的功 δw 大小相等,符号相反。

因为 $\mathbf{J} = \nabla \times \mathbf{H}$,所以

$$\begin{aligned} \delta w &= -\delta t \int \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) d^3 r \\ &= \delta t \int_{\text{全空间}} \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) d^3 r - \\ &\quad \delta t \int \mathbf{H} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) d^3 r. \end{aligned}$$

这里用了矢量分析中的公式:

$\nabla \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = \mathbf{b} \cdot (\nabla \times \mathbf{a}) - \mathbf{a} \cdot (\nabla \times \mathbf{b})$ 。利用 $\int_V \nabla \cdot \mathbf{a} dV = \int_S \mathbf{a} \cdot d\mathbf{S}$,可知上述第一个积分,在变换到无穷远处面积分时为零。第二个积分,用(4)式替代 $\nabla \times \mathbf{E}$,同时记 $\delta t \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \delta \mathbf{B}$,则

$$\delta w = \int_{\text{全空间}} \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3 r \quad (5)$$

这是一个很重要的结果。在物理上,它表明当磁感应强度有一个微

小增量 $\delta \mathbf{B}$ 时,外界(也就是电源)对整个磁性系统(包括磁场和物体)所需做的功为 δw 。如果把整个磁性系统看作是我们关心的热力学体系,则相应的热力学基本方程如下:

$$dU_{\text{总}} = TdS + \int_{\text{全空间}} \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3 r \quad (6)$$

若将 $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ 代入,则上式可以写成:

$$\begin{aligned} dU_{\text{总}} &= TdS + \int_{\text{全空间}} \frac{1}{2} \mu_0 \delta(H^2) d^3 r \\ &\quad + \int_{\text{物体内部}} \mu_0 \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{M} d^3 r \quad (6^*) \end{aligned}$$

参考图1(见参考文献[10]),我们可以对这个式子作如下三点讨论:

(a) (6*)式的第二项积分,不仅需要考虑物体内的磁场贡献,而且物体之外的空旷空间的磁场贡献也需计入——显然 $\int_{\text{空旷空间}} \frac{1}{2} \mu_0 \delta(H^2) d^3 r \neq 0$ 。这一点对于第4节的讨论很重要。

(b) (6*)式第三项中的 $\mathbf{H}$ 并不是外加磁场 $\mathbf{H}_a$,它是存在物体情况下的局域磁场,即使在物体之外的空旷空间,也与物体的存在密切相关,受到物体大小、形状及其性质的影响。另外,物质内部的 $\mathbf{H}$ 无法从实验上直接获得。

(c) 必须强调指出, (6*)式的第二项与真空中的磁场能贡献 $\int_{\text{全空间}} \frac{1}{2} \mu_0 \delta(H_a^2) d^3 r$ 完全不是一回事,它是包

括物体在内的局域磁场能的贡献;显而易见,即使我们仅仅关心物体的热力学,它也不可以被随意舍弃不管或移到方程左边

加以扣除,从而企图将整个系统(包括全空间磁场和物体)的内能转换成物体的内能。简言之, (6*)式并没有比(6)式提供更多有用的信息。

3 物体磁功表达式 $\delta w' =$

$$\mu_0 \int_{\text{物体内部}} \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{M} d^3 r$$

为了得到令人满意的静磁场中物体的热力学基本方程,我们设想这样的思想实验:首先调节电源电流 I ,让它在不存在物体的情况下产生外加磁场 $\mathbf{H}_a$,则 $\frac{1}{2} \mu_0 \int_{\text{全空间}} \mathbf{H}_a^2 d^3 r$

就是不存在物体情况下的全空间磁能;然后,我们维持电源电流不变,将物体放入磁场之中。现在,若将存在物体时的系统总磁功 $\int_{\text{全空间}} \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3 r$,减去没

有物体时的磁功 $\int_{\text{全空间}} \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{B}_a d^3 r = \mu_0 \int_{\text{全空间}} \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{H}_a d^3 r$,我们来看看会有什么结果。也就是说,我们来考察下式:

$$\delta w' = \int_{\text{全空间}} (\mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{H}_a) d^3 r \quad (7)$$

这个式子也可以这样理解,它相当于存在物体之后,我们让产生磁场的电流有一点变化 δI ,从而将导致 $\delta \mathbf{H}_a$ 和 $\delta \mathbf{B}$ 的变化,但扣除外加磁

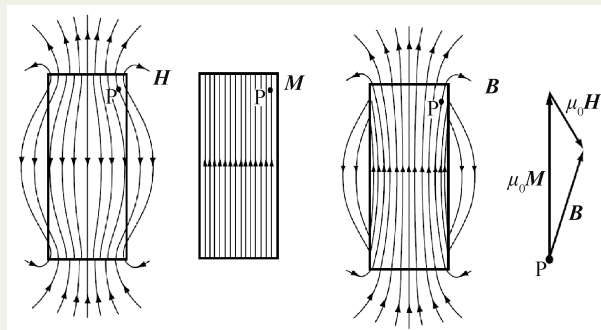


图1 磁体中的 $\mathbf{B}$, $\mathbf{M}$ 和 $\mathbf{H}$

场本身(仅仅取决于所加电流的大小)的贡献后,电源对系统所做的净功。

利用 $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$, 上式变为:

$$\delta w' = \int_V \mu_0 \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{M} d^3 r + \int_{\text{全空间}} (\mathbf{H} - \mathbf{H}_a) \cdot \delta \mathbf{B} d^3 r + \int_{\text{全空间}} \mu_0 \mathbf{H}_a \cdot (\delta \mathbf{H} - \delta \mathbf{H}_a) d^3 r. \quad (8)$$

再利用 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, (8)式第二项:

$$\begin{aligned} (\mathbf{H} - \mathbf{H}_a) \cdot \delta \mathbf{B} &= (\mathbf{H} - \mathbf{H}_a) \cdot \nabla \times \delta \mathbf{A} \\ &= \nabla \cdot [\delta \mathbf{A} \times (\mathbf{H} - \mathbf{H}_a)] + \\ &\quad \delta \mathbf{A} \cdot \nabla \times [(\mathbf{H} - \mathbf{H}_a)]. \quad (8^*) \end{aligned}$$

又因为 $\nabla \times \mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{H}_a = \mathbf{J}$ (同一电流产生的磁场), 所以(8*)式第二项为零, 而第一项的积分:

$$\begin{aligned} \int_{\text{全空间}} \nabla \cdot [\delta \mathbf{A} \times (\mathbf{H} - \mathbf{H}_a)] d^3 r &= \\ \int_{\text{无穷远处}} [\delta \mathbf{A} \times (\mathbf{H} - \mathbf{H}_a)] \cdot d\mathbf{S} &= 0 \end{aligned}$$

类似地, 对于没有物体的外加磁场: $\mathbf{B}_a = \mu_0 \mathbf{H}_a = \nabla \times \mathbf{A}_a$, 同理可证(8)式的第三项也为零。这样, (7)式最后可简化成下式:

$$\delta w' = \mu_0 \int_{\text{物体内部}} \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{M} d^3 r. \quad (9)$$

很重要的一点是, 这里的积分只需涉及物体所在的空间。这个结果非常漂亮。它意味着, 电源对整个系统所做的总功恰好可分成两部分:

一部分用来增加外加磁场的能量, 另一部分则用来对物体做磁功。从数学上看, 这就是:

$$\begin{aligned} \int_{\text{全空间}} \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3 r &= \int_{\text{全空间}} \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{B}_a d^3 r \\ &\quad + \mu_0 \int_{\text{物体内部}} \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{M} d^3 r. \quad (10) \end{aligned}$$

或者, 用单位体积磁功来表达:

$$\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} = \mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{B}_a + \mu_0 \mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{M}. \quad (11)$$

也就是说, 我们现在可将外界对场所做的功(上两式右边第一项), 从总功中剥离而剩下外界对物体所做的功(上两式右边第二项)。这就使得静磁场中的物体被看作独立的热力学体系成为可能, 这一点非常重要。事实上, 静磁场中物体的热力学之所以成为教学难点, 一个重要因素在于, 当写下 $\delta w =$

$\int_{\text{全空间}} \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3 r$ 或 $\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$ 时, 我们是把磁场和物体一起构成的整体作为所考察的热力学体系。但这个体系有点“怪”, 其中的两者都可以与外界交换功(如(10)或(11)式所示), 但却只有物体可以与外界交换热, 当我们谈论温度或熵时, 它们只是物体的热力学态函数, 而与场完全无关。所以, 能将外界对场所做的功与对物体所做的功干净地剥离开来, 这就使得静磁场中的物体可以真正地被看作独立的热力学体系;

就像普通的热力学体系一样, 它可以与外界交换功与热, 其所满足的热力学基本方程为

$$dU = TdS + \mu_0 \int_{\text{物体内部}} \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{M} d^3 r. \quad (12)$$

假定在磁场中的物体足够小, 其所处区域的磁场可以看成匀强磁场, 则(12)式可进一步简化成:

$$dU = TdS + \mu_0 \mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{M}. \quad (13)$$

而且这里的 $\mathbf{H}_a$ 和 $\mathbf{M}$ 都是实验上可测量的物理量, 所以我们终于得到了一个令人满意的结果。当然, 上述 $\mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{M}$ 也常常进一步简化成 $H_a dM$, 只要把后者理解为总磁矩在外磁场方向上的投影(或分量)即可:

$$dU = TdS + \mu_0 H_a dM. \quad (14)$$

如果进一步考虑物体处于均匀的外压之下(如大气压), 其体积还可以发生变化的话, 那么相应的热力学基本方程就应该写成:

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 H_a dM. \quad (15)$$

至此为止, 我们原则上已经澄清了引言中所提到的争议, 即对单位体积的磁功, 事实上, 只有 $\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$ 和 $\mu_0 \mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{M}$ 的表达式是正确的, 但两者针对的热力学体系不同, 物理含义也不同, 而且只有 $\mu_0 \mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{M}$ 的表达式才具实用价值。

或许, 对一些“热力学与统计物理”课程的任课教师而言, 上述磁功的推导, “理论味”太过浓重了一点。下面我们想从非常不同的角度, 用比较“实验味”的方式再次得到上述结果(9)式。

正如Pippard所言, 热力学首先是对实验结果的系统性表述。如图2所示, 为了简单起见, 我们考虑一个由电池提供电流的近闭合螺线管, 其产生的磁场完全集中在螺线管的内部空间。真实情况下, 螺线管当然有电阻, 但即将得到的结果与电阻无关; 为方便起见, 我们就假定它为零。如此一来, 电源的功能仅仅是产生或改变螺线管中的磁场, 而我们关心的热力学系统仅仅是局限在螺线管的内部空间以及处于其中的小物体。热量可以通过边界与系统进行传递; 外部的电池也可以对系统做功。

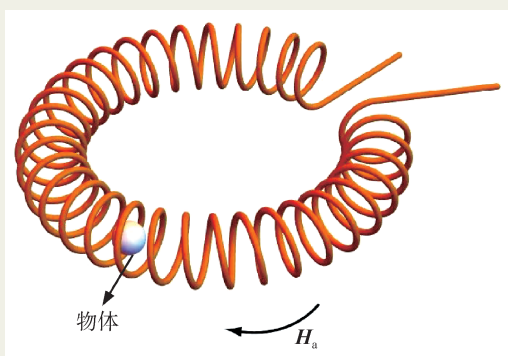


图2 一个由电池提供电流的近闭合螺线管, 其产生的磁场完全集中在螺线管的内部空间

首先考虑未放物体的空螺线管,若其中任意点的磁场强度用 H_a 表示,则相应的磁能为 $\frac{1}{2}\mu_0\int H_a^2 d^3r$ 。这是为了产生这个磁场,电池所必须做的功。原则上,我们不必假定 H_a 在螺线管内是均匀的,但是它在每一点上都正比于通过电池的电流 I ,即

$$H_a = hI, \quad (16)$$

这里 h 是空间位置的矢量函数。

现在我们来考察由磁场中的物体所产生的效应。不管出于什么原因,若物体的磁化强度变了,相应的磁感应强度就会变化进而造成磁通量的变化,这就会在螺线管中产生反向的电动势。因此,为了维持原有的电流,电池就必须产生同样大小的正向电动势;这是一个磁性物体与螺线管之间的互感问题。类似地,若改变电流而引起磁场 H_a 的变化,同样会在螺线管中产生一个反向的电动势;这是一个自感问题。电池因而需要输出以下两部分功率。

一方面,对于空的螺线管(自感问题),电池的输出功率全部用于外加磁场能量的增加:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \mu_0 \int H_a^2 d^3r \right). \quad (17)$$

这一输出功率与磁场中是否存在物体无关,它仅仅取决于电源的电流 I 。因此,在 I 固定,也就是外加磁场 H_a 固定的条件下,将物体放入磁场,电源的这部分输出功率不会变化。

另一方面,为了计算由于物体磁化强度变化而产生的功率(互感问题),我们将利用这样一个事实:由每个基本磁偶极子(或磁矩)单元产生的反向电动势,不依赖于磁偶极子的本质,即无论它是由环电流还是由电子自旋产生都无所谓,而仅

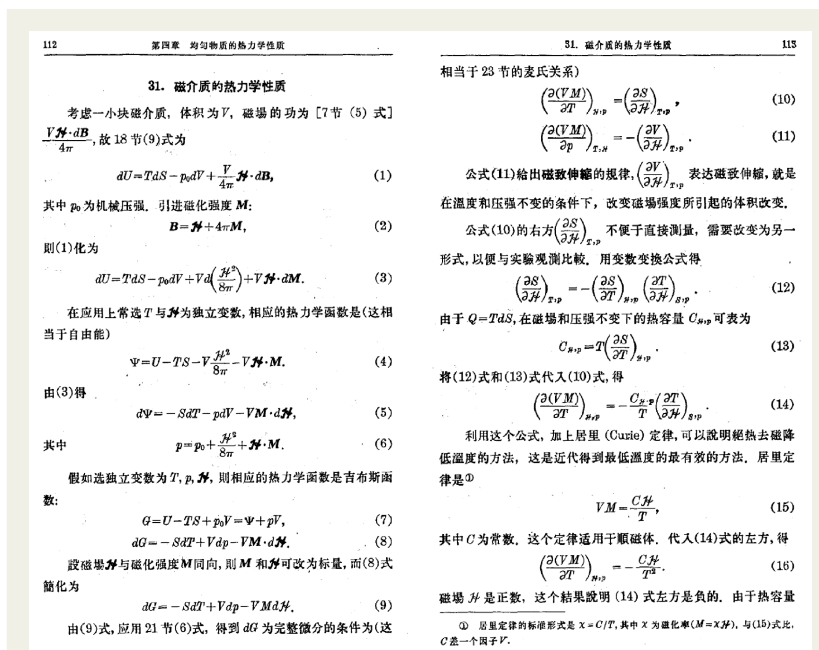


图3 王竹溪《热力学简程》第31节

仅依赖于磁矩的产生速率以及螺线管的几何因子。这样,我们就可用一个小的环流作为磁偶极子的简单模型,来计算产生一个单元磁矩 dm' 所需做的功。假设我们有一个面积为 a (矢量方向为环面的法向),电流为 I' 的小圆环电流。由上述(16)式可知,螺线管中的电流 I 在小圆环处产生的磁场为 lh ,相应的通过小圆环的磁通量 $\Phi = \mu_0 h \cdot a I = MI$, M 实际上就是小圆环与螺线管之间的互感($M_{12} = M_{21} = M$)。反过来,如果环中的电流 I' 变化了,将会在螺线管中产生电动势 $M \frac{dI'}{dt} = (\mu_0 h \cdot a) \frac{dI'}{dt}$ 。所以,电池必须输出相应的补偿功率 $I(\mu_0 h \cdot a) \frac{dI'}{dt}$,才能维持原来的电流。根据安培环流和磁矩的关系, $I'a$ 就是这个小环流的磁矩 m' ,因此电池的这部分输出功率可以写成:

$$\mu_0 lh \cdot d(aI')/dt = \mu_0 H_a \cdot \frac{dm'}{dt}. \quad (18)$$

对全空间积分,并结合(17)式,我

们最后就得到 dt 时间内电池输出的总功:

$$\delta W = d \left(\frac{1}{2} \mu_0 \int H_a^2 d^3r \right) + \mu_0 \int H_a \cdot dM d^3r. \quad (19)$$

其中第一项是电源为其电流增加导致的外加磁场能量增加所做的功,第二项是电源为其电流增加导致的物体磁化强度增加(由于小圆环内增加的感生电流)所做的功。因为第一项与磁场中是否存在物体无关,将它移到方程左边并定义: $w' = w - \frac{1}{2} \mu_0 \int H_a^2 d^3r$,我们便得到与(9)式完全相同的结果。

另外,Coey给出了有别于这里介绍的Landau/Lifshitz和Pippard的第三种推导磁功(9)式的方法^[10]。我们的以上讨论只强调了局域磁场 H 与外加磁场 H_a 的不同,但并没说明它们之间的联系,而Coey的推导恰恰利用了这一关系: $H = H_a + H_d$, $B = \mu_0(H_a + H_d + M)$,其中, H_d 为物体所产生的退磁场。这一推导

Box 1 Legendre 变换

对于二维空间的一条光滑曲线 $Y(x)$, 其曲线上的任一点既可以通过点坐标 (x, Y) 加以描述, 也可以用通过该点的切线斜率和截距 (ζ, ω) 所构成的线坐标来描述。换句话说, 二维空间的一条光滑曲线既可以用一系列点坐标来表示, 也可以用一系列切线所构成的包络线来表示。可以证明^[11, 12]:

$$\begin{cases} Y(x) + \omega(\zeta) = x\zeta, \\ \frac{dY}{dx} = \zeta, \\ \frac{d\omega}{d\zeta} = x. \end{cases} \quad (21)$$

显而易见, 自变量 x 和 ζ 的地位完全对称, 相互对偶。

同理, 三维空间的一个光滑曲面, 也是既可用一系列点坐标 (x_1, x_2, Y) 来表示, 也可用一系列切平面所构成的包络面 $(\zeta_1, \zeta_2, \omega)$ 来表示。它们满足:

$$\begin{cases} Y(x_1, x_2) + \omega(\zeta_1, \zeta_2) = x_1\zeta_1 + x_2\zeta_2, \\ \frac{\partial Y}{\partial x_1} = \zeta_1, \quad \frac{\partial Y}{\partial x_2} = \zeta_2, \\ \frac{\partial \omega}{\partial \zeta_1} = x_1, \quad \frac{\partial \omega}{\partial \zeta_2} = x_2. \end{cases} \quad (22)$$

两组自变量 (x_1, x_2) 和 (ζ_1, ζ_2) 的地位分别完全对称, 相互对偶。

以此类推, 可以将 Legendre 变换应用于任意多变量:

$$\begin{cases} Y(x_1, x_2, \dots, x_n) + \omega(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_n) = \sum_{i=1}^n x_i \zeta_i, \\ \frac{\partial Y}{\partial x_1} = \zeta_1, \quad \frac{\partial Y}{\partial x_2} = \zeta_2, \quad \dots, \quad \frac{\partial Y}{\partial x_n} = \zeta_n, \\ \frac{\partial \omega}{\partial \zeta_1} = x_1, \quad \frac{\partial \omega}{\partial \zeta_2} = x_2, \quad \dots, \quad \frac{\partial \omega}{\partial \zeta_n} = x_n. \end{cases} \quad (23)$$

两组自变量 $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 和 $(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_n)$ 的地位分别完全对称, 相互对偶。

接下来我们通过几个具体例子来说明上述数学结果在物理中的应用。

(1) 在理论力学中, 我们熟知的单粒子的拉格朗日函数 $L(q, \dot{q}, t)$ 与哈密顿函数 $H(q, p, t)$ 之间的变换是一个 Legendre 变换。因为其中的自变量 q 和 t 都一样, 仅仅是从 $L(\dot{q})$ 变换到 $H(p)$, 这就相当于在 (21) 式中, 令 $Y(x)=L(\dot{q})$, $\omega(\zeta)=H(p)$ 。所以, 所有理论力学教材就是这么给出拉格朗日函数与哈密顿函数之间 Legendre 变化的:

$$\begin{aligned} -H(p) &= L(\dot{q}) - \dot{q}p, \\ \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} &= p, \\ \frac{\partial H}{\partial p} &= \dot{q}. \end{aligned}$$

类似的, 多粒子的拉格朗日函数 L 与哈密顿函数 H 之间的变换就是一个多变量的 Legendre 变换。

(2) 气体体系的热力学基本方程是 $dU = TdS - pdV$, 因此 $U = U(S, V)$ 。如果我们想用 Legendre 变换得到以 (T, p) 为独立变量的 $G(T, p)$, 就可以直接用 (22) 式加以变换, 但与理论力学中不同, 在热力学中我们令 $Y(x_1, x_2) = U(S, V)$, $\omega(\zeta_1, \zeta_2) = -G(T, p)$:

$$\begin{aligned} U(S, V) - G(T, p) &= TS - pV, \\ \frac{\partial U}{\partial S} &= T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p, \\ \frac{\partial(-G)}{\partial T} &= S, \quad \frac{\partial(-G)}{\partial(-p)} = V. \end{aligned}$$

能够更好地帮助我们理解前两种推导的物理机制。Landau/Lifshitz 的推导告诉我们, 只要磁场变化了 $d\mathbf{B}$, 电场就会做功 $\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} = \mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{B}_a + \mu_0 \mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{M}$, 但我们不知道其中的过程是如何发生的。幸运的是, Pippard 的直观推导清楚地告诉我们, 它是通过外磁场的自感和外磁场与物体磁矩的互感来实现的。但细心的读者会发现, Pippard 的推导忽略了磁矩之间的偶极相互作用即退磁场的贡献。有趣的是, Coey

的严格推导告诉我们, 即使考虑了退磁场, Pippard 的最终结果仍然是对的, 因为退磁场的自感和它与物体磁矩的互感恰好相互抵消。由于篇幅所限, 我们在此就不再作详细介绍, 有兴趣的读者请自行参考文献[10]。

4 有关王竹溪《热力学简程》第31节的讨论

基于前面第2节和第3节的讨论, 我们已经澄清了有关磁功表

达式的问题; 正确的表达式存在下列两种形式, 分别具有不同的物理含义: 第一, 第2节的公式(5)所给的整体表达式 $\delta w = \int_{\text{全空间}} \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3r$,

它代表了外界对物体和磁场一起构成的热力学体系所做的总功, 积分不仅要考虑物体所在区域, 还需计入磁场不为零的空旷空间; 第二, 第3节的公式(9)所给的物体表达式 $\delta w' = \mu_0 \int_{\text{物体内}} \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{M} d^3r$, 它代表了外界对物体本身作为热力学

体系所做的功,积分只需考虑物体所在区域。

基于这两条重要的认知,读者便不难发现诸多教材中的有关错误,并能自己加以修正。我们这里以王竹溪《热力学简程》第31节(图3)为例,作为应用本文结论的一个示例。

王先生所用标题“磁介质的热力学性质”,与本文标题“静磁场中物体的热力学”其实没什么差别。我们选择“物体”而非“介质”,只是想突出处于磁场中的一个小样品而非充满磁场之连续介质的物理图像,仅此而已。

(I) 基于我们第2节的公式(5)所给的整体表达式 $\delta w = \int_{\text{全空间}} \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3r$, 不难看出,图3中王先生所说“考虑一小块磁介质,体积为 V , 磁场的功为 $\frac{V\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}}{4\pi}$ ”并不正确(这里的 4π 差别不重要,只是SI制和CGS制的差别),因为这个表达式漏计了磁场不为零的空旷空间的贡献。正因为样品很小,所以磁场中的空旷空间很大,对典型的实验测量而言,这部分空旷空间可以占到99%以上。因此,对一个普通的顺磁样品而言, $\frac{V\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}}{4\pi}$ 很可能

只占外界所做总功中一个极小的部分。而且,这个表达式还使得本应该对全空间进行积分的参量 d^3r , 变成了描写体系热力学状态的独立变量 V , 见图3公式(3)。另外,图3中没有区分 $\mathbf{H}$ 和 $\mathbf{H}_a$ 。

(II) 基于我们第3节的公式(9)所给的物体表达式 $\delta w' = \mu_0 \int_V \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{M} d^3r$, 如果进一步考虑物体处于外压之下其体积还可发生变化的话,相应的热力学基本方程就可写成公式(15),由它通过Legendre变换得到:

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_0 M dH_a, \quad (20)$$

这里的 p 就是普通的外压,即图3中(6)式里的 p_0 。由此可见,图3的公式(9)是不成立的。若将(20)式取代图3中的(9)式,之后的所有推导便可顺理成章。

(III) 事实上, Legendre变换具有特殊的数学结构(见Box 1)。从这个角度看热力学特征函数(或称势函数)间的变换,就会发现它们只会涉及成对出现的对偶变量,而不会有两个相互不对偶、三个或三个以上独立变量的情形。因此,不难看出,图3中由(3)式至(4)式的 U 到 ψ 的变换不成立,因为它

涉及了相互不对偶的 $V \frac{H^2}{8\pi}$ 项以及含有三个独立变量的 $V\mathbf{H} \cdot \mathbf{M}$ 项,它们导致了图3中(6)式不应该存在的后两项。

王竹溪先生的这本《热力学简程》,是国内几代物理人包括笔者本人学习热力学的经典教材,它的影响之大确实难以估量。然而,令人遗憾的是,上述若干美中不足竟然也“遗传”了多年,在多本晚辈的《热力学与统计物理》书中,甚至在最新出版的“101计划”教材中都继续流传。因此,从这个意义上说,指出问题并期待在今后再版时能够纠正过来,应该是一件有意义的事;特别是,对于曾经受教于这本经典教材的笔者而言,这或许也是向王先生致敬的一种最好方式。

致谢 非常感谢肖江、胡燦明、戴希和吴詠时四位教授,与他们的详细讨论让笔者受益匪浅;非常感谢陶瑞宝、牛谦、卢德馨、赵鸿、吴从军、刘全慧、石兢、戚扬等教授对文章初稿提出的宝贵意见。当然,文章中依然存在的任何错误和疏漏则完全由笔者自己负责。最后,还要特别感谢岳迪博士帮忙在网上查找笔者所需的资料。

参考文献

[1] Pauli W. 泡利物理学讲义:热力学和气体分子运动论. 北京:世界图书出版有限公司北京分公司,2020
[2] Landau L D, Lifshitz E M, Pitaevskii L P. 连续介质电动力学,第2版. 北京:世界图书出版公司北京分公司,1999
[3] Guggenheim E A. Proc. Roy. Soc. A, 1936, 155:49
[4] Fowler R H. Statistical Mechanics, 2nd

edition. Cambridge Univ. pr., 1936. p.481
[5] Heine V. Proc. Camb. Phil. Soc., 1956, 52:546
[6] Casimir H B G. Magnetism and Very Low Temperature. Cambridge, 1940. p.21
[7] Guggenheim E A. Thermodynamics. North-Holland Publishing Co., 1949
[8] Pippard A V. Elements of Classical thermodynamics. Cambridge, 1964. p.23—27

[9] 王竹溪. 热力学简程. 北京:人民教育出版社,1964
[10] Coey J M D. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge, 2009
[11] Callen H B. Thermodynamics, 2nd edition. John Wiley & sons, 1985
[12] Courant R, Hilbert D. Methods of Mathematical Physics, 1989, II :6