

# Chapter 1. 热力学基本问题与假设

实际上，有一个中心问题定义了热力学理论的核心：

在移动一个封闭的复合系统的内部限制之后，确定系统最终演化到的平衡态。

热力学基本问题的解决方法，将以一系列**后验性**的假设给出。后验性指：假设的正确性由它导出的结论的正确性验证。

四个基本假设：

- 任意简单系统存在宏观上由内能 $U$ ，体积 $V$ 与各组分摩尔数 $N_1, N_2, \dots, N_r$ 完全确定的宏观状态，称为平衡态
- 任意复合系统的平衡态都存在一个广延量的函数，称为熵，记作 $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ ；在系统的广延量没有内部限制时，平衡态对应的广延量使熵函数取最大值
- 复合系统的熵等于所有子系统的熵之和，即熵具有可加性
- 在 $(\frac{\partial U}{\partial S})_{V, N_1, \dots, N_r} = 0$ 的状态下，任何系统的熵为零

对上面几个假设的说明：

1. 物理学的人生经验告诉我们：想要判断平衡态，其黄金准则是让某个量取极值，所以我们假想存在熵函数，并且它有非常好的数学性质。熵关于广延量的函数关系式称为**热力学基本关系**，因此若系统基本关系已知，则该系统所有热力学信息都可以从中得出。

2. 由假设(3)可以导出熵函数的一些数学性质：首先熵应该是广延量的一阶齐次函数，即

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.1)$$

熵关于内能单调递增意味着其偏导数大于零，即

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0 \quad (1.2)$$

后面我们会看到，是(1.2)左边的倒数便是温度的定义。

3. 熵的连续、可微性以及关于内能的单调性意味着熵可以转化为内能关于 $S, V, N_1, \dots, N_r$ 的单值、连续以及可微的函数，即

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.3)$$

熵和(1.3)式基本关系的两种形式, 它们中每一个都包含了系统所有热力学信息.

4.由熵的广延性应有

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = NS \left( \frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_r}{N} \right) \quad (1.4)$$

令

$$u \equiv \frac{U}{N}, v \equiv \frac{V}{N} \quad (1.5)$$

把 $u$ 叫做摩尔内能,  $v$ 叫做摩尔体积.

5.假设(4)是Planck对Nernst假设或称为热力学第三定律的拓展.它与经典统计力学不一致, 只有在量子统计的框架下才被接受.

6. $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ 取极大值对应 $U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ 取极小值在数学上的条件是 $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0$ , 这也是我们引入假设(3)的动机之一.

7.假设(4)表明 $S$ 有确定的零点, 就像 $N$ 和 $V$ 那样, 而不像 $U$ .

# Chapter 2. 平衡条件

## 一、强度量

基于对广延量相应变化的兴趣，我们自然相对基本方程的微分形式进行研究，将基本方程写成

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.1)$$

计算一阶微分

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_r} dN_j \quad (2.2)$$

上式中的偏导数十分有用，称为**强度量**，记作

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T, \text{ 温度} \quad (2.3)$$

$$-\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \equiv P, \text{ 压强} \quad (2.4)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_r} \equiv \mu_j, \text{ 第 } j \text{ 种组分的化学势} \quad (2.5)$$

这样一来，式(2.2)可写成

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (2.6)$$

目前，我们定义的温度、压强和化学势都只是数学定义，没有说它们就是现实生活的物理量！

式(2.6)中， $TdS$ 叫做准静态热流， $\delta Q = TdS$ ； $-PdV$ 式外界对系统做的准静态功， $\delta W_M = -PdV$ ； $\sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$ 是指系统加入物质后的内能变化，叫做准静态化学功， $\delta W_c = \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$ 。这样一来，

$$dU = \delta Q + \delta W_M + \delta W_c \quad (2.7)$$

## 二、状态方程

$T, P, \mu$ 都是基本方程对 $S, V, N_1, \dots, N_r$ 的偏导数，因此它们也是 $S, V, N_1, \dots, N_r$ 的函数，即

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.8)$$

$$P = P(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.9)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.10)$$

上面这样将强度量用广延量表示的方程称为**状态方程**。

对于状态方程，要说明几点：

- 单个状态方程并不包含系统的全部热力学信息，全体状态方程才和基本方程一样完备描述热力学系统
- 状态方程是零阶齐次的，也就是说广延量变化 $\lambda$ 倍，强度量不变

将广延量 $V, N_1, \dots, N_r$ 统一记作 $X_1, X_2, \dots, X_t$ ，则基本方程可以写成

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t) \quad (2.11)$$

强度量为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_1, X_2, \dots, X_t} \equiv T = T(S, X_1, X_2, \dots, X_t) \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_j}\right)_{S, \dots, X_k, \dots} \equiv P_j = P_j(S, X_1, X_2, \dots, X_t), j = 1, 2, \dots, t \quad (2.13)$$

则基本方程的微分形式为

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j \quad (2.14)$$

### 三、熵表象下的强度量

把 $U$ 记作 $X_0$ ，则基本方程可写为

$$S = S(X_0, X_1, \dots, X_t) \quad (2.15)$$

对上式取微分：

$$dS = \sum_{k=0}^t \frac{\partial S}{\partial X_k} dX_k \quad (2.16)$$

单独标记一下上式的偏导数

$$F_k \equiv \frac{\partial S}{\partial X_k} \quad (2.17)$$

结合式(2.12),(2.13)，可以推出

$$F_0 = \frac{1}{T}, F_k = -\frac{P_k}{T} (k = 1, 2, \dots) \quad (2.18)$$

如果选 $S$ 作为因变量，基本方程为 $S = S(U, \dots, X_k, \dots)$ ，则称为在**熵表象**下分析问题；  
如果选 $U$ 作为因变量，基本方程为 $U = U(S, \dots, X_k, \dots)$ ，则称为在**能量表象**下分析问题。

- 关系式  $S = S(X_0, \dots, X_j, \dots)$  称为熵的热力学基本关系 (*entropic fundamental relation*),
  - 独立变量集合  $X_0, \dots, X_j, \dots$  称为熵的广延量 (*entropic extensive parameters*),
  - $F_0, \dots, F_j, \dots$  称为熵的强度量 (*entropic intensive parameters*)。
- 类似地,
- 关系式  $U = U(S, X_1, \dots, X, \dots)$  称为能量的热力学基本关系 (*energetic fundamental relation*),
  - $S, X_1, \dots, X, \dots$  称为能量的广延量 (*energetic extensive parameters*),
  - $T, P_1, \dots, P_j, \dots$  称为能量的强度量 (*energetic intensive parameters*)。

#### 四、热平衡态——温度

考虑一个封闭的简单复合系统, 它的两个子系统由固定且不可透过物质的透热壁分隔. 因此子系统的体积与摩尔数恒定, 但内能  $U^{(1)}, U^{(2)}$  可变, 由封闭性应有

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const} \Rightarrow dU^{(1)} = -dU^{(2)} \quad (2.19)$$

平衡时, 熵有极大值, 也就是  $dS = 0$ . 由熵的可加性, 可写出

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots) \quad (2.20)$$

$U^{(1)}, U^{(2)}$  的微小变化造成的熵的变化是

$$dS = \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dU^{(1)} + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dU^{(2)} \quad (2.21)$$

再由温度的定义有

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} \quad (2.22)$$

利用式(2.19), 得

$$dS = \left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} \quad (2.23)$$

由于  $dS = 0$ , 因此

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (2.24)$$

这就是平衡态条件. 也就是说两个子系统在平衡态下的温度相等.

## 五、力学平衡

如果我们把上一节的透热壁变成可移动的，那么此时对两个子系统除了满足式(2.19)之外，还应有

$$V^{(1)} + V^{(2)} = \text{const} \Rightarrow dV^{(1)} = -dV^{(2)} \quad (2.25)$$

由

$$\begin{aligned} dS &= \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dU^{(1)} + \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dV^{(1)} \\ &+ \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dU^{(2)} + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dV^{(2)} \end{aligned} \quad (2.26)$$

且

$$\frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{\partial S}{\partial U} \cdot \frac{\partial U}{\partial V} = \frac{P}{T} \quad (2.27)$$

因此

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} dV^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} + \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} dV^{(2)} \\ &= \left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left( \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)} \end{aligned} \quad (2.28)$$

由 $dS = 0$ ，可得到

$$T^{(1)} = T^{(2)}, P^{(1)} = P^{(2)} \quad (2.29)$$

## 六、存在物质交换时的平衡态

现在透热壁不可移动，且允许第 $\alpha$ 种组分通过壁，其他组分 $N_\beta, \dots$ 不可透过，则

$$dS = \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right) dU^{(1)} + \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial N_\alpha^{(1)}} \right) dN_\alpha^{(1)} + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right) dU^{(2)} + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial N_\alpha^{(2)}} \right) dN_\alpha^{(2)} \quad (2.30)$$

由于

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\partial S}{\partial U} \cdot \frac{\partial U}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad (2.31)$$

因此

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{\mu_\alpha^{(1)}}{T^{(1)}} dN_\alpha^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} - \frac{\mu_\alpha^{(2)}}{T^{(2)}} dN_\alpha^{(2)} \\ &= \left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} - \left( \frac{\mu_\alpha^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_\alpha^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dN_\alpha^{(1)} \end{aligned} \quad (2.32)$$

由 $dS = 0$ ，有

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \mu_{\alpha}^{(1)} = \mu_{\alpha}^{(2)} \quad (2.33)$$

化学势可以视为物质流动的“势”，化学势的差值是造成物质流动的“广义力”，物质从高化学势流向低化学势的地方。

# Chapter 3. 形式关系和样例系统

## 一、热力学Euler方程

在理论力学中我们已接触过齐次函数的Euler定理, 由于 $U = U(S, X_1, \dots, X_t)$ 是一次齐函数, 因此

$$U = \frac{\partial U}{\partial S} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j = TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j \quad (3.1)$$

对于简单系统, 上式可写成

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_r N_r \quad (3.2)$$

类似地, 可以写出熵表象下的Euler方程:

$$S = \sum_{j=0}^t F_j X_j = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \sum_{k=1}^r \frac{\mu_k}{T} N_k \quad (3.3)$$

## 二、Gibbs-Duhem关系

事实上, 在Chapter 2中引入的三个强度量并不是相互独立的, 它们之间存在某种函数关系. 对式(3.1)求微分有

$$dU = TdS + SdT + \sum_{j=1}^t P_j dX_j + \sum_{j=1}^t X_j dP_j \quad (3.4)$$

而之前已经学习了基本方程的微分形式

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j \quad (3.5)$$

式(3.4)减去式(3.5)得到

$$SdT + \sum_{j=1}^t X_j dP_j = 0 \quad (3.6)$$

这便是Gibbs-Duhem关系. 对单组分简单系统, 有

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (3.7)$$

或写成

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (3.8)$$

可见 $\mu$ 的变化与 $T, P$ 的变化有关, 三者中任知两个的变化就可确定其余一个的变化.

同时, Gibbs-Duhem关系还可以写成积分形式, 把式(3.6)积分得

$$\int S(T, P_1, \dots, P_t) dT + \sum_{j=1}^t \int X_j(T, P_1, \dots, P_t) dP_j = 0 \quad (3.9)$$

系统可独立变化的强度量个数称为系统的**热力学自由度**, 一个具有 $r$ 个组分的简单系统的热力学自由度为 $r + 1$ .

观察式(3.6)我们会发现, Gibbs-Duhem关系的实质就是说: **全体广延量与相应强度量微分之积的和为零**.因此我们可以很容易写出熵表象下的Gibbs-Duhem关系:

$$\sum_{j=0}^t X_j dF_j = 0 \quad (3.10)$$

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^r N_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0 \quad (3.11)$$

### 三、单组分/多组分简单理想气体

单组分简单理想气体可用下面两个方程描述

$$PV = NRT \quad (3.12)$$

$$U = cNRT \quad (3.13)$$

对于摩尔单组分系统, 有摩尔量方程

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \quad (3.14)$$

利用(3.12)和(3.13), 可将(3.14)改写为

$$ds = cR \frac{du}{u} + R \frac{dv}{v} \quad (3.15)$$

两边同时积分得

$$s = s_0 + cR \ln\left(\frac{u}{u_0}\right) + R \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) \quad (3.16)$$

对于多组分简单理想气体, 我们先给出它的基本方程, 然后再讨论:

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j\right) R \ln \frac{T}{T_0} + \sum_j N_j R \ln \left(\frac{V}{N_j v_0}\right) \quad (3.17)$$

$$U = \left(\sum_j N_j c_j\right) RT \quad (3.18)$$

将 $T$ 从这两个方程中消去, 就得到了具有标准形式 $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots)$ 的方程.

**Gibbs定理:** 理想气体混合物的熵是其中每一种气体在温度 $T$ 下、单独占据体积 $V$ 时的熵之和.

观察式(3.17)的组成, 就可以直观体会到Gibbs定理到底说了啥.

Callen的书中除理想气体外, 举出的样例系统还有: van der Waals流体、黑体辐射、橡胶带、磁系统. 它们的热力学规律均可以从基本的知识点出发而推出.

## 四、一些二阶微分量

我们已经看到基本方程中的一阶导数具有重要的物理意义, 而不少二阶微分描述的物质性质, 在物理上更易于引起关注, 因此下面我们介绍一些常用的二阶微分量. 对于不考虑磁作用的简单系统, 基本的二阶微分量只有三个:

- 热膨胀系数:

$$\alpha \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.19)$$

它描述了系统压强恒定、组分的摩尔数也恒定的情况下, 增加一个单位的温度后, 系统体积的相对增量.

- 等温压缩系数:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3.20)$$

它描述了系统温度恒定、摩尔数恒定的情况下, 增加一个单位的压强后, 系统体积的相对增量.

- 摩尔定压热容:

$$c_P \equiv T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{N} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P \quad (3.21)$$

它描述了系统压强恒定、摩尔数恒定的情况下, 让体系的温度增加一个单位所需的热量.

为了分析的方便, 我们再额外介绍两个具有实际意义的二阶微分量:

- 绝热压缩率:

$$\kappa_s \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \quad (3.22)$$

它表示了熵恒定的情况下(如绝热系统), 体积在压强变化时的下降率.

- 摩尔定容热容:

$$c_v \equiv T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{N} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V \quad (3.23)$$

它表示了恒容准静态过程中，体系中一摩尔物质的温度每升高一单位所需要的热量。

到了后面介绍Maxwell关系时，会更加详细介绍各热力学量之间的关系。

# Chapter 4.可逆过程和最大功定理

## 一、最大功问题

一个过程是否能够实现, 取决于两点: 一是要满足力学定律, 二是要使熵最大化地增加. 下面我们以例题代替复杂的说明. 想象有一个系统具有确定的摩尔数和体积, 则它不能对外做功. 另外这个系统的热容是常数 $C$ , 基本方程是 $S = S_0 + C \ln(U/U_0)$ . 两个具有相同热容的此类系统, 初态温度分别是 $T_{10}$ 和 $T_{20}$ , 其中 $T_{10} < T_{20}$ . 一个发动机从这两个热力学系统中获取能量, 求它最大能获得多少功?

首先, 由 $S = S_0 + C \ln(U/U_0)$ , 可得

$$U = U_0 \exp \left[ \frac{1}{C} (S - S_0) \right] \quad (4.1)$$

因此

$$T = \frac{dU}{dS} = U_0 \exp \left[ \frac{1}{C} (S - S_0) \right] \frac{1}{C} = \frac{U}{C} \quad (4.2)$$

$$U = CT \quad (4.3)$$

设两个热力学系统最终达到相同的温度为 $T_f$ , 则其能量的总改变量为

$$\Delta U = 2CT_f - C(T_{10} + T_{20}) \quad (4.4)$$

发动机获得的功 $W = -\Delta U$ , 即

$$W = C(T_{10} + T_{20} - 2T_f) \quad (4.5)$$

熵的总改变量为

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_{10}} + C \ln \frac{T_f}{T_{20}} = 2C \ln \frac{T_f}{\sqrt{T_{10}T_{20}}} \quad (4.6)$$

为了使 $W$ 最大, 则 $T_f$ 要尽可能小, 那么 $\Delta S$ 也取极小. 而 $\Delta S$ 最小就只能是零, 对应一个可逆过程, 则

$$T_f = \sqrt{T_{10}T_{20}} \quad (4.7)$$

最大功

$$W = C \left( T_{10} + T_{20} - 2\sqrt{T_{10}T_{20}} \right) \quad (4.8)$$

下面我们对这个例题进行一个变体: 假设有三个物体(每个物体都满足上述的热力学规律, 即 $U = CT$ ), 它们的初温分别为300K, 350K, 400K. 现要求尽可能高地提高一个物体的温度, 而不论其他两个物体怎么样, 那么这里一个物体最高能到达多少温度?

设三个初始温度为 $T_1, T_2, T_3$ , 单位取100 K, 则 $T_1 = 3, T_2 = 3.5, T_3 = 4$ . 设单个物体所能达到的最高温度为 $T_h$ , 另外两个物体的温度都为 $T_c$ , 能量守恒要求

$$T_h + 2T_c = T_1 + T_2 + T_3 = 10.5 \quad (4.9)$$

总的熵增为

$$\Delta S = C \ln \frac{T_c^2 T_h}{T_1 T_2 T_3} \quad (4.10)$$

熵增为正要求

$$T_c^2 T_h \geq T_1 T_2 T_3 = 42 \quad (4.11)$$

利用式(4.9)可消去 $T_c$

$$\left(5.25 - \frac{1}{2}T_h\right)^2 T_h \geq 42 \quad (4.12)$$

解这个不等式, 最终可得

$$T_{h \max} = 4.095 \quad (T_{h \max} = 409.5\text{K}) \quad (4.13)$$

## 二、准静态和绝热过程

为了后面的学习, 我们先引入热力学位形空间的概念:

**热力学位形空间:** 由熵和诸广延量 $U, V, N_1, \dots, N_r$ 坐标轴张成的抽象空间, 叫做热力学位形空间. 系统的基本方程 $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ 在热力学位形空间中定义了一个超曲面.

根据定义, 位形空间中的每个点代表一个平衡态, 而非平衡态需要一个维度大得多的空间去描述. 超曲面上任意一条从初态到末态的曲线, 称为一个**准静态过程**. 一个准静态过程是由无数个平衡态组成的.

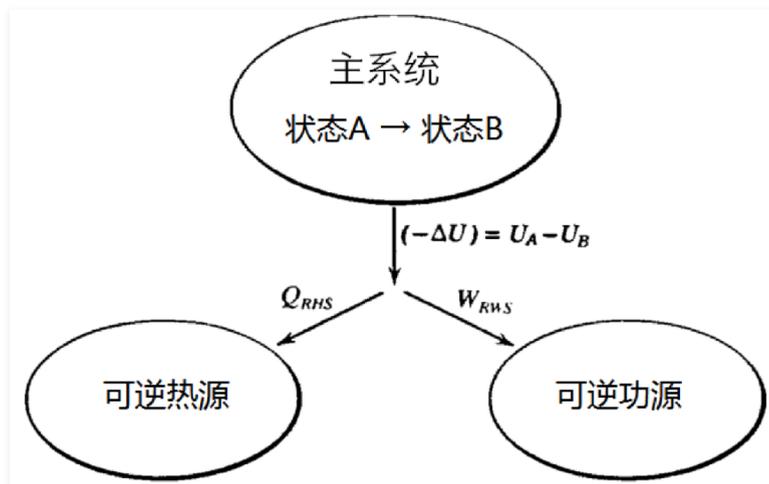
$PdV$ 作为机械功以及 $TdS$ 作为热交换的定义仅对准静态过程成立.

熵增为零的准静态过程被称为可逆过程.

## 三、最大功定理

考虑有一个初末态确定的主系统, 与两个附加系统. 一个可以与主系统交换功(可逆功源, RWS), 一个可以与主系统交换热(可逆热源, RHS).

**最大功定理：**在可逆过程中主系统做功最大(放热最小)，且对于任一可逆过程，主系统做功(传热)是相等的。



首先，能量守恒要求

$$\Delta U + W_{RWS} + Q_{RHS} = 0 \rightarrow dU + dW_{RWS} + dQ_{RHS} = 0 \quad (4.14)$$

熵增原理要求

$$dS_{\text{total}} = dS + \frac{dQ_{RHS}}{T_{RHS}} \geq 0 \quad (4.15)$$

由此有

$$dW_{RWS} \leq T_{RHS}dS - dU \quad (4.16)$$

最大功对应式(4.15)或(4.16)取等号的情况.由(4.16)，可写出最大功为

$$\begin{aligned} dW_{RWS}(\text{max}) &= \left( \frac{T_{RHS}}{T} \right) dQ - dU \\ \frac{dU = dQ + dW}{\left[ 1 - \left( \frac{T_{RHS}}{T} \right) \right]} & (-dQ) + (-dW) \end{aligned} \quad (4.17)$$

由式(4.17)可看出，在无穷小过程中，能对可逆功源所做的最大功为下面二者之和：

- 主系统对外做功 $(-dW)$
- 主系统释放热量 $(-dQ)$ 的 $(1 - T_{RHS}/T)$ 倍.

占主系统释放热量总量 $(1 - T_{RHS}/T)$ 的热量可在无穷小过程中“转化”为功，我们把这个分数称为热机效率.

因此回到整个过程(非无穷小)，最大功问题的一般解决方法为：

$$\Delta U_{\text{main system}} + Q_{RHS} + W_{RWS} = 0 \quad (4.18)$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{main system}} + \int \frac{dQ_{RHS}}{T_{RHS}} = 0 \quad (4.19)$$

# Chapter 5. 其它表象, Legendre变换

## 一、能量最小原理

在力学中会出现许多等价的形式——Newton形式, Lagrange形式, Hamilton形式, 同一个问题用不同形式的方法求解, 难度的差别有时候是非常显著的. 热力学也是如此, 在恰当的表象下可使问题的分析变得非常简单. 我们已经学了两种等价的表象, 即能量表象和熵表象. 它们拥有相同的极值原理:

- **熵最大原理**: 在总的内部能量确定时, 任何不受约束的内部参量在平衡时的取值都使得熵最大.
- **能量最小原理**: 在总的熵确定时, 任何不受约束的内部参量在平衡时的取值都使得能量最小.

这就类似于数学上对于一个圆的定义: 既可以描述为给定周长下面积最大的二维图形, 也可以描述为给定面积下周长最小的二维图形. 但这两种说法其实是完全等价的, 每一个都适用于所有的圆.

我们可以用能量最小原理, 重新推导Ch2中的平衡问题. 考虑一个封闭的简单复合系统, 它的两个子系统由固定且不可透过物质的透热壁分隔. 能量表象下的基本方程是

$$U = U^{(1)}(S^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots) + U^{(2)}(S^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots) \quad (5.1)$$

$S^{(1)}, S^{(2)}$ 变化造成的 $U$ 的变化是

$$\begin{aligned} dU &= \left( \frac{\partial U^{(1)}}{\partial S^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots} dS^{(1)} + \left( \frac{\partial U^{(2)}}{\partial S^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots} dS^{(2)} \\ &= T^{(1)} dS^{(1)} + T^{(2)} dS^{(2)} \end{aligned} \quad (5.2)$$

在总熵不变的情况下, 有

$$S^{(1)} + S^{(2)} = \text{const} \rightarrow dS^{(1)} + dS^{(2)} = 0 \quad (5.3)$$

联立(5.2)(5.3), 得到

$$dU = (T^{(1)} - T^{(2)}) dS^{(1)} = 0 \quad (5.4)$$

于是可得到

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (5.5)$$

## 二、Legendre变换

在之前的两种表象中, 广延量都作为独立变量, 而强度量被视为导出的物理量, 这与现实中的操作截然不同. 因为人们发现强度量往往更易于测量和控制, 因此更喜欢把强度量当成独立变量而把广延量当成导出量. 比如说温度和熵, 显然温度的测量是再简单不过的, 而并不存在能测量和控制熵的仪器. 所以我们不禁要问: 能否改变数学形式使得强度量代替广延量成为数学上的独立变量?

这就是下面要讲的Legendre变换.

Legendre变换在分析力学中已有所接触, 下面仅给出其概要的公式.

$$F = F(x_1, \dots, x_n), G = G(u_1, \dots, u_n), F + G = \sum_i x_i u_i$$

$$u_i = \frac{\partial F}{\partial x_i}, x_i = \frac{\partial G}{\partial u_i}$$

同时我们还可以写出推广形式:

$$F = F(x_1, \dots, x_n; y_1, \dots, y_m), u_i = \frac{\partial F}{\partial x_i}$$

$$G = G(u_1, \dots, u_n; y_1, \dots, y_m) = \sum_{i=1}^n x_i u_i - F$$

$$u_i = \frac{\partial F}{\partial x_i}, x_i = \frac{\partial G}{\partial u_i}, \frac{\partial F}{\partial y_j} = -\frac{\partial G}{\partial y_j}$$

在Callen这本热力学书中, Legendre变换的公式稍有些变化, 为了后续推导的方便, 也把它放在下面:

$$Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_t), P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k}$$

$$\psi = \psi(P_0, P_1, \dots, P_t), \psi = Y - \sum_k P_k X_k$$

$$-X_k = \frac{\partial \psi}{\partial P_k}$$

### 三、热力学势

能量表象的热力学基本方程经Legendre变换得到的新函数叫做热力学势. 下面我们介绍几个特定的热力学势.

#### 1. Helmholtz自由能

对于能量表象  $U = U(S, V, N_1, \dots)$ , 用  $T$  代替  $S$  便得到 Helmholtz 自由能, 记为  $F = F(T, V, N_1, \dots)$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (5.6)$$

$$F = U - TS, U = F + TS \quad (5.7)$$

Helmholtz自由能的全微分是

$$dF = -SdT - PdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \quad (5.8)$$

## 2.焓

对于能量表象 $U = U(S, V, N_1, \dots)$ , 用 $P$ 代替 $V$ 便得到焓, 记为 $H = H(S, P, N_1, \dots)$

$$-P = \frac{\partial U}{\partial V}, V = \frac{\partial H}{\partial P} \quad (5.9)$$

$$H = U + PV, U = H - PV \quad (5.10)$$

## 3.Gibbs自由能

对于能量表象 $U = U(S, V, N_1, \dots)$ , 同时用 $T$ 和 $P$ 代替 $S$ 和 $V$ 便得到Gibbs自由能, 记为 $G = G(T, P, N_1, \dots)$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, -P = \frac{\partial U}{\partial V}, S = -\frac{\partial G}{\partial T}, V = \frac{\partial G}{\partial P} \quad (5.11)$$

$$G = U - TS + PV, U = G + TS - PV \quad (5.12)$$

## 4.巨热力势

对于能量表象 $U = U(S, V, N)$ , 同时用 $T$ 和 $\mu$ 代替 $S$ 和 $N$ 便得到巨热力势, 记为 $J = J(T, V, \mu)$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, -S = \frac{\partial J}{\partial T}, \mu = \frac{\partial U}{\partial N}, -N = \frac{\partial J}{\partial \mu} \quad (5.13)$$

$$J = U - TS - \mu N, U = J + TS + \mu N \quad (5.14)$$

## 四、Massieu函数

上一节我们是对能量做Legendre变换, 得到的函数叫热力学势. 如果对熵做Legendre变换, 则会得到Massieu函数. Massieu函数在不可逆热力学中会特别有用, 并且在统计力学以及热涨落理论中会自然出现. 常用的三个Massieu函数列举如下:

$$S \left[ \frac{1}{T} \right] \equiv S - \frac{1}{T}U = -\frac{F}{T} \quad (5.15)$$

$$S \left[ \frac{P}{T} \right] \equiv S - \frac{P}{T}V \quad (5.16)$$

$$S \left[ \frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right] \equiv S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V = -\frac{G}{T} \quad (5.17)$$

# Chapter 6. Legendre表象变换中的极值原理

## 一、势能最小原理

第五章已经为我们展示了Legendre变换的威力，基于它可以得到很多新的热力学表象.但我们必须指明一点：任何一种表象都必须体现出极值原理，否则就毫无意义.因此这一节我们将给出新表象下的极值原理.

首先，我们介绍一个统领全局的原理：

**一般Legendre表象变换下的能量最小原理：**平衡态下，系统与热库进行关于 $P_1, P_2, \dots$ 这些强度量的接触时，系统的各个无约束的内部参量取值满足在 $P_1, P_2, \dots = P_1^r, P_2^r, \dots$ 的条件下最小化热力学势能 $U [P_1, P_2, \dots]$

基于上面的原理，我们直接乱杀，推出下面的不同表象的极值原理.

### 1. Helmholtz自由能最小原理

平衡态下，系统与恒温库进行热接触，假如约束条件为 $T = T^r$ ，则此时应有 $U [T]$ 取最小值，也就是 $F \equiv U - TS$ 取最小值.

### 2. 焓最小原理

平衡态下，系统与常压库进行力学接触，假如约束条件为 $P = P^r$ ，则此时应有 $U [P]$ 取最小值，也就是 $H \equiv U + PV$ 取最小值

### 3. Gibbs自由能最小原理

平衡态下，系统与恒温恒压库进行热学、力学接触，假如约束条件为 $(T, P) = (T^r, P^r)$ ，则此时应有 $U [T, P]$ 取最小值，也就是 $G \equiv U - TS + PV$ 取最小值

## 二、Massieu函数的最大值原则

由于能量表象下，有能量最小原理，因此基于能量表象做Legendre变换得到的热力学势，也要服从最小值原理.但在熵表象中，我们有熵最大原理，因此基于熵表象做Legendre变换得到的Massieu函数要服从最大值原理.

对于三个常见的Massieu函数中的两个，最大值原理可以简单得到.比如说

$$S \left[ \frac{1}{T} \right] = -\frac{F}{T} \quad (6.1)$$

当 $T$ 恒定时有 $F$ 取最小值, 那么此时显然有 $S [1/T]$ 取最大值. 又比如说

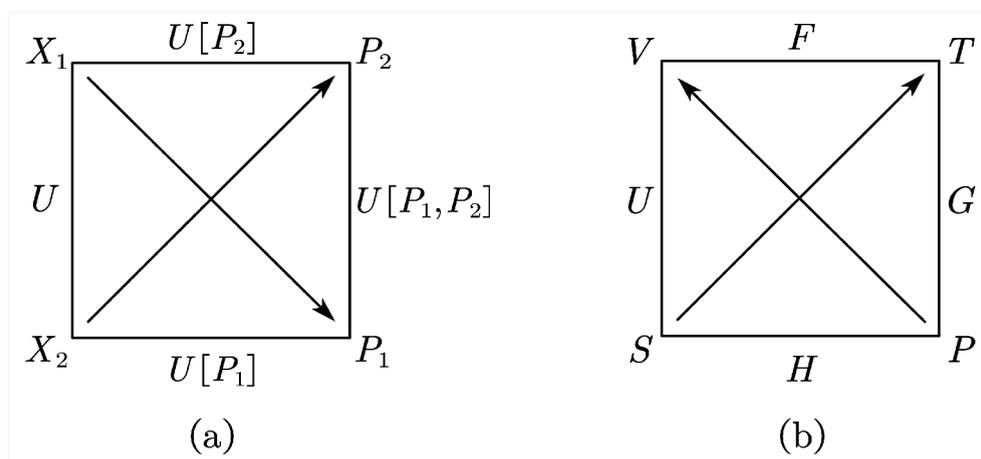
$$S \left[ \frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right] = -\frac{G}{T} \quad (6.2)$$

当恒温恒压时 $G$ 取最小值, 那么自然有 $S [1/T, P/T]$ 取最大值.

# Chapter 7. Maxwell关系

## 一、Maxwell关系的辅助记忆图

Maxwell关系的导出，是基于基本方程在不同表象下的混合偏导数不依赖于求导次序。翻阅国内热力学教材，会发现几个基本微分方程错综复杂，各种偏导数结论繁琐至极。下面用一个简单的正方形，帮助我们记忆所有的公式。



图(a)是热力学正方形的一般形式，图(b)是最常用的一个特例。我们来说明这个正方形蕴含了哪些信息。

- 位于边上的四个热力学势是它们附近两个顶点上的独立变量的函数。如 $U$ 是 $V, S$ 的函数， $G$ 是 $T, P$ 的函数等。
- 基本微分方程中每一项的正负号可由对角线箭头辅助记忆。箭头背离变量为正，指向变量为负，那么有

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k \quad (7.1)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_k \mu_k dN_k \quad (7.2)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dN_k \quad (7.3)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_k \mu_k dN_k \quad (7.4)$$

- 读取Maxwell关系只需要看顶点的量，左右两条边依次从上往下读，箭头同时指向上(下)则没有负号，指向不同则有负号。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (7.5)$$

然后把正方形顺时针旋转 $90^\circ$ ，可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (7.6)$$

再旋转两次，可得到剩下两个Maxwell关系

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (7.7)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (7.8)$$

式(7.5)-(7.8)即为最常用的Maxwell关系.

## 二、单组分系统中一种导数约化的步骤

在热力学的实际应用中，常常需要借助一些偏导数来分析一个过程.比如要分析单组分系统在恒容条件下压强随温度的变化关系，有

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V,N} dP \quad (7.9)$$

然后就是要计算偏导数 $(\partial T/\partial P)_{V,N}$ .对于这些偏导数量，基本上都会有一些共同特点：

- 求导过程中 $N$ 均不变，并且同时含有广延量和强度量
- 所有这些导数中只有三个是独立的，任意选定作为基的三个量后，其余的偏导数都可以用这三者表示，通常选 $c_P, \alpha, \kappa_T$ 作为基.

选择 $c_P, \alpha, \kappa_T$ 作为基，意味着使用Gibbs表象，因为 $G$ 表象下独立变量为 $T, P$ ，且三个二阶偏导数满足

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} = -\frac{c_P}{T}, \quad \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P} = v\alpha, \quad \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} = -v\kappa_T \quad (7.10)$$

所有一阶导数(既包括对广延量，也包括对强度量求导)可表为Gibbs势二阶偏导数的函数，例如上面的 $c_P, \alpha, \kappa_T$ 就构成一组完备集.

下面我们讲解导数约化的方法.首先补充三个基本的偏导数关系：

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = 1/\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z \quad (7.11)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z / \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z \quad (7.12)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X / \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \quad (7.13)$$

然后，按照顺序执行下列计算：

1. 如果导数中含有势函数，那么把它们化到分子中，并且用四个基本微分方程(7.1)-(7.4)将它消去

2. 如果导数中含有化学势，那么把它化到分子中，再利用Gibbs-Duhem关系 $d\mu = -sdT + vdP$ 消去它
3. 如果导数中含有熵，则将它化到分子.如果可以利用基本Maxwell关系消去这个熵的导数，则将它消去.如果不能，则利用式(7.12)凑出 $\partial S/\partial T$ ，这样分子就能表示为 $c_v$ 或 $c_P$ 的函数
4. 将 $V$ 化入分子，这样出现的量都能表示为 $\alpha$ 与 $\kappa_T$ 的函数
5. 最初给定的导数经上述步骤已经化成了用 $c_v, c_P, \alpha, \kappa_T$ 表示的形式，恒容热容可用下式消去：

$$c_v = c_P - \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T} \quad (7.14)$$

上面的方法需要大量练习才能真正掌握！这恐怕也是热力学里面较难的一个部分了。

Callen的书中在7.3节详细介绍了上面方法的应用，举了绝热压缩、等温压缩、自由膨胀等例子。

# Chapter 8. 热力学系统的稳定性

## 一、S的稳定性条件

考虑两个完全相同的子系统，基本方程都是 $S = S(U, V, N)$ ，这两个子系统用完全不透的隔板分开。假设 $S$ 对 $U$ 的依赖关系如图(a)所示。现从第一个子系统挪出 $\Delta U$ 的能量给第二个系统，此时系统总熵的改变量为

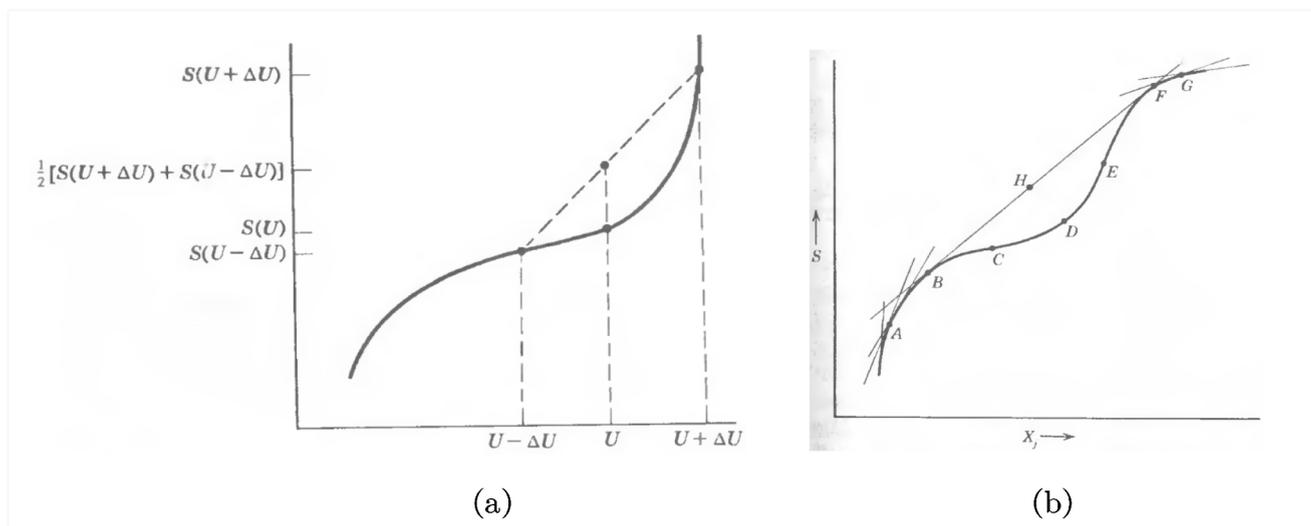
$$\Delta S = S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) - 2S(U, V, N) \quad (8.1)$$

从图(a)可以看出，此时系统的总熵反而增大了，显然此时不可能是一个平衡态。也就是说，系统稳定的条件应该是**熵曲线是凸函数**。

我们可以把对内能和对体积的稳定条件整理一下：

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) \leq 2S(U, V, N) \rightarrow \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} \leq 0 \quad (8.2)$$

$$S(U, V + \Delta V, N) + S(U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N) \rightarrow \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U, N} \leq 0 \quad (8.3)$$



在由统计力学和实验数据推得的基本方程中，有一些不满足上述的凸条件。这时如果非要得到一个稳定的基本方程，我们可以按照图(b)所示的方法构造。在真实的基本方程上作切线，取那些处于曲线上方的切线，**稳定的状态方程就是这些取出来的切线的上包络线**。

在 $S - U - V$ 组成的三维空间中，**全局稳定要求熵曲面处于它的所有切面之下**，也就是说

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N) \quad (8.4)$$

由上式可推得(8.2),(8.3)和

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (8.5)$$

全局稳定：熵曲面处于它的所有切面之下

局部稳定：满足式(8.2)(8.3)和(8.5)即可

## 二、其他热力学势的稳定性条件

熵最大对应能量最小，那么能量表象的稳定性条件可以很好写出：

- 稳定的能量曲面总处于它的切平面之上.

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) \geq 2U(S, V, N) \quad (8.6)$$

- 局域凹条件：

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} \geq 0, \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} \geq 0 \quad (8.7)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (8.8)$$

更严格的做法是进行Legendre变化推出稳定性条件，但由于笔者暂时没看懂Callen书上的推导，因此给出结论：

$N$ 恒定时，热力学势是广延量的凹函数，强度量的凸函数；Massieu函数是广延量的凸函数，强度量的凹函数.