热力学与统计物理导论

原著：Herbert B. Callen　翻译：超理汉化组

2017 年 2 月 24 日

前言

本书第一版完成于二十五年前，我深感荣幸地看到此书已成为热力学领域常用的参考文献，书中建立的具有探索性的新体系如今已被广泛接纳。然而第一版仍有许多值得改进之处，因而我们在之前的基础上加以延伸，推出了这一新版本。

首先，热力学在 19 世纪 60-70 年代有重要进展，特别是临界相变领域。尽管这些前沿进展远远超出了这本教材的范围，但我仍尽力描述这些问题的本质，在二阶相变的基础上介绍 critical exponents 与 scaling function。这一讲法生动简洁，并且替代了第一版当中有关二阶相变的相对复杂的理论（许多学生认为这是第一版中最难的章节）。

其次，部分内容进行教学法方面的改良，以使得它能胜任面向物理系大三、研一，物理学家，工程师和化学家的课程。我得到了许多教师与学生在这方面的建议。第二版简化了一些说明内容，并添加了大量有详细解答的例题。课后习题的数量有所增加，部分习题给出了答案或提示。

第三，添加了统计力学原理的介绍。该部分保持了第一版的风格，强调统计力学原理潜在的简洁性与逻辑思辨的培养，而不止着眼于统计力学的众多应用。为此本书避免直接从量子力学中的非对易问题入手，所需的先修知识只包括基本的量子论（例如熟悉有限系统的分立能级），这使得高年级本科生可以学习这些内容。同时更高年级的学生不难从教材的体系中导出非对易情形的理论。

第四，长期以来我对热力学基础中的一些潜在的概念性问题感到疑惑，这让我尝试建立热力学“含义”(“meaning”) 的一种诠释。本书最后一章 — 教材的“诠释性结束语” — 介绍一种热力学 & 统计力学源自基

本物理定律的对称性（而非热力学定律的定量描述）的理论。这部分只是定性的描述性内容，凭借直觉搭建起理论框架，使读者认识到热力学的自然与基本，进而体会科学理论的优美结构。

新版本包含热力学与统计力学，但本书并未完全分割它们，也没有将二者融为一体（不然题目就是“热物理学”(thermal physics) 了）。我认为这两种“极端”做法都有点跑偏。将热力学从它的统计力学基础中完全剥离出来的行为让热力学丧失其基本的物理起源。缺少统计力学视角的热力学只会停留在 19 世纪的宏观经验层次，而忽视了 19 世纪至今的科学进展。相对的，将热力学与统计力学合体为“热物理学”则会使热力学比重过低。宏大深邃的统计力学（与热力学相比）理论气息过浓[1]。“热物理学”课程往往忽视了宏观运行原理。[1] 此外，热力学与统计力学的融合与“物理理论的经济原则”相违背：理论预言应该从尽可能一般、尽可能少的假设中导出。热力学的基本理论完全可以避开统计力学特有的假设。把“热力学”当做从属的学科组织方式是与这种思想不相容的[2]。

[1] 原文为 The fundamentality and profundity of statistical mechanics are treacherously seductive, 这里译者斗胆进行自行理解的意译。

[2] 这句话的翻译来自超理论坛 @monad，译者在此致谢。

本书通过如下方式平衡热学的两大部分。首先在宏观层面上介绍公式化的热力学，由此热力学基本假设与统计力学定理可以精确而清楚地表述，同时这两大部分之间的联系也会经常提及。不过教师在授课时可以根据下文的顺序表在热力学章节中交错讲授统计力学部分，即便如此，热力学的宏观结构总是在统计因素之前引入的。这种分开、排序的方式保留与强调了科学的分层结构，将物理学按连贯的单元组织起来，并且各单元间的联系清晰而好记。与此相似的是经典力学，只有将它看成是量子力学的极限之后它才可以作为自洽的理论体系而深入理解。

下文的“菜单”是两种主要的授课顺序。一种选项是平推（菜单的 A 列上完再上 B 列）。另一种“交错”的选项是按菜单自上而下的顺序进行。第 15 章是简洁而基本的熵的统计诠释的内容，它可以在学完第 1，4 或 7 章之后立即讲述。

第一条横线下面的章节是可选内容，为了平衡课程中的具体与抽象成分，教师可以讲述第 13 章（材料性能）的部分内容，或者第 21 章（对称性与概念基础）中的理论假设。

大三一学期课程（最少内容）包括本书前七章，时间充裕的话第 15、16 章也可加入。

Philadelphia, Pennsylvania

Herbert B. Callen

[1]美国物理学会委员会 (The American Physical Society Committee) 在 Applications of Physics [*Bulletin of the APS*, Vol 22 #10, 1233 (1971)] 工业研究领导人中的调查显示在所有本科物理系科目中热力学比起其他课程需要加深学习，然而热力学的重视程度近来不断降低。

第四次重印前言

第二版第四次重印承蒙出版社厚意得以更正一些印刷错误与“微小”误差。我深切认识到任何数字或文本的错误对读者的影响都不会是“微小”的。因此我深深感谢指出错误的大量读者，以及允许更正错误的靠谱的出版社。

1987 年 11 月

Herbert B. Callen

1. 理论假设

15

2. 平衡态条件
3. 形式关系与样例系统
4. 可逆循环，引擎

15. 熵表象中的统计力学

5. Legendre 变换
6. Legendre 变换表象的极值条件
7. Maxwell 关系

15

16. 正则形式
17. 广义正则形式

8. 稳定性
9. 一阶相变

---

10. 临界现象
11. Nernst 假设
12. 原理总结
13. 材料性能
14. 不可逆热力学

18. 量子流体
19. 涨落
20. 变分性质与平均场理论

---

21. 假设：对称性与热力学概念基础

Contents

I 经典热力学基本原理

引言

热力学本质与统计力学基础

无论是物理学家、化学家、生物学家或是工程师，我们总是主要与自然界中宏观物质的性质打交道。宏观性质具有一般规律，而且具有严格的限制。表面上无关的各种性质实际有着微妙的联系。

这一潜在规律有着深远的含义。非常熟悉西方这一套理论的物理学家与化学家在处理新材料时不至于一无所知。工程师们能在材料还只是想象中（没有实际做出来）的时候就根据所需的性质预判出器件的性能极限。这种潜在规律的具体形式则正是追寻基本物理理论的线索。

一些热力学的基本概念则是非常直观的。例如在比较光滑的金属碗的边缘释放一个金属块，它在碗里来回滚动，每一次来回的动能与势能之和近似守恒。不过金属块总会在碗底停下，机械能似乎消失了，但块和碗有某种可观测的变化，它们“变热”了（尽管很轻微但能感觉到）。就算在学习热力学之前，我们都可以定性地认为机械能仅仅是转化成了另一种形式（而非消失），从而使得基本定律——能量守恒成立。并且还知道生理感觉的“热”与热力学概念“温度”有关。

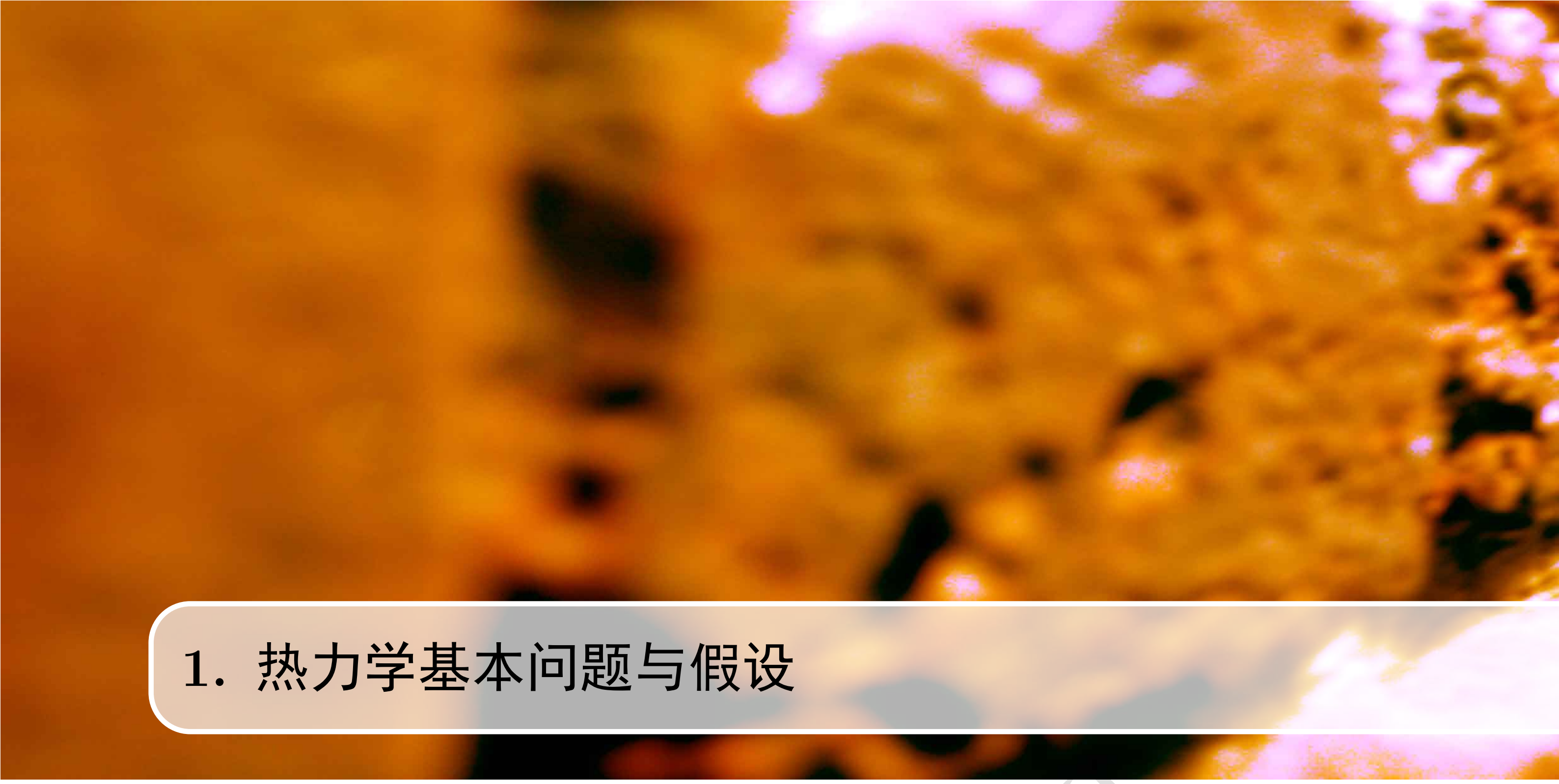
上述实验观测模棱两可且未经定义，然而这仍揭示了热力学与经典物理其他分支明显的不同。力学与电磁学是经典物理的两大“元典”理论。前者描述力作用于质点的动力学，后者描述力的媒介——场的的动力学。它们各自有相应的基本“定律”——力学的 Newton 定律（或者 Lagrange 或 Hamilton 体系），电磁学的 Maxwell 方程组。这两门学科余下的内容无非是解释这些基本定律的作用。

热力学相当不一样。它没有特定的适用范围，也不引入像 Newton 定律或 Maxwell 方程组那样的基本定律。与力学和电磁学的专一性相比，

热力学的特点是普遍性 (generality)。普遍性首先是指热力学可以应用于所用宏观聚合物，第二层含义是热力学不预言可观测量的特定的数值结果，而是对允许进行的物理过程做出限制（通过不等式），这样在表面上无关的宏观性质之间建立联系。

热力学与其他学科对比产生的基本问题只在最后一章讨论。在那里我们会看到热力学并非以自然界新的或特定的定律为基础，而是反映所有基本定律的共有或普遍的特征。简言之，*热力学是从物理学基本定律的对称性出发的，研究物质性质的限制条件的科学*。

基本定律的对称性与物质宏观性质之间的联系不那么明显，并且本书不试图从前者推导出后者，而是采用本书第一版基于公设的热力学形式体系，在第 21 章才阐述性地讨论对称性根源。但是即使是热力学这一基础的初步断言也可以帮助读者了解热力学理论的有点不常见的形式。热力学从对称性的本质的角度，热力学同样有它的普遍性，和非度量性质 (nonmetric nature)。



1. 热力学基本问题与假设

1.1 宏观测量的时间性质

宏观物质最显著的特征或许是难以置信的简单性——用很少的量即可表征。例如我们去药房买“一升乙醇”，这一信息量少的可怜的描述实际是足够的。但是从原子层面看，“一升乙醇”所指定的条件实在少得可怜，这个系统完整的数学描述包括指定所有乙醇分子的坐标、动量，以及描述每个分子内部状态的量——起码有 10^{23} 量级那么多物理量才能完整描述“一升乙醇”！如果一台电脑每 1 微秒在屏幕上打印一个坐标，那么 100 亿年（宇宙年龄的量级）才能打印完。神奇的是，在这 10^{23} 个原子坐标，或者它们的线性组合除了一小部分之外，在宏观上是相互独立的。那些宏观相关的一小部分称为“*宏观量*”(macroscopic coordinates)，或者“*热力学量*”(thermodynamic coordinates)[1]。

作为一门自然科学，热力学必须要预言某些实验观测的结果，热力学需要的是合适的描述性变量，这些变量规定了热力学的范围与结构。

描述宏观物质的简单性，以及选取热力学量的标准都与宏观测量的特性有关。*宏观测量与原子时间尺度相比极其缓慢，与原子空间尺度相比十分粗糙。*

进行宏观测量时，原子系统内其实正在迅速而复杂的运动着。设想一个通过单色光的干涉条纹测量细金属条长度的实验，在照相底片上的光积累形成干涉条纹，于是这一观测的持续时间与相机的快门速度有关——一般在 10^{-2} 秒的量级。而金属棒原子振动特征周期的量级为 10^{-15} 秒！

宏观测量不可能探测到无数个以原子周期时间尺度疯狂变化的微观量，*只有一小部分原子坐标的特定组合才几乎不依赖时间，因而可以宏*

[1] 为了与符合中文习惯，“atomistic coordinates” 译作 “原子坐标”，“macroscopic coordinates”, “thermodynamic coordinates” 译作 “宏观量”、“热力学量”。“coordinates” 根据不同习惯译成“坐标”或“（物理）量”。

观测量。

“几乎”[2]这个词是一个重要限定条件，实际上我们可观测的宏观过程是几乎完全，但也不确切的，不依赖于时间的。稍微努力一点的话，人类可以观测时间尺度在 $=10^{-7}$ s或更短一点的过程[3]，不过就算如此还是远大于原子时间尺度（$\sim 10^{-15}$ 秒）。因此首先考虑极限情况，建立有关不依赖时间的现象的理论是非常合理的。这个理论就是热力学。

根据定义，考虑到宏观测量的性质，热力学只描述宏观系统的静态。

在 $\sim 10^{23}$ 个原子坐标以及它们的线性组合当中，仅有一小部分是与时间无关的。

守恒量是最明显的与时间无关的热力学量：系统的能量，总动量（的分量），总角动量（的分量）。不过还存在着其他一些与时间无关的热力学量，为此需要讨论宏观测量的空间本质。

1.2 宏观测量的空间本质

宏观测量不仅与原子时间尺度相比及其缓慢，而且在原子空间尺度上十分粗糙。用来观测宏观物质的工具总是“钝”的。例如光学仪器的分辨能力与光波长（量级约 1000 个原子间距）有关[4]，因此可分辨的最小体积得含有大约 10^9 个原子！*宏观测量只能测量到一团原子坐标的粗略平均。*

宏观测量暗含的时间空间上的两种平均大大减少了相关变量的数目：从开始的 10^{23} 个原子坐标减少为少数几个热力学量。这一减少的原理可以通过考虑如下的简单系统来扼要地解释。如图1.1，模型系统由 9 个原子（不是 10^{23} 个）组成，它们只能在连线上做一维运动，相互之间通过线性回复力相互作用（就像连着弹簧那样）。

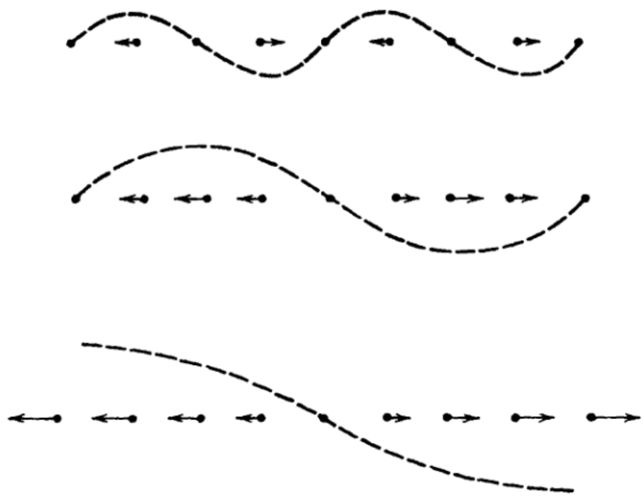


图 1.1: 9 个原子组成的一维原子链系统的三种简正模。三种模的波长自上而下依次是 4 个、8 个与 16 个原子间距。虚线表示原子纵向位移的大小。

各个原子之间相互耦合，全体原子具有的规则的运动模式称为简正模式 (normal modes)，简称简正模[5]。图1.1中显示了三种简正模的运动

[2] 原文为 essentially

[3] 借助近年来迅速发展的飞秒光学和阿秒光学的手段，人们已经可以测量到数十阿秒 (1 as=10^{-18} s) 时间上发生的过程了。

[4] 通过扫描电子显微镜 (SEM)、扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM) 等手段，人们已经可以分辨亚原子尺度的结构。而 SEM 利用的就是短波长的高能电子。

[5] 简正模的概念参见任意一本理论力学教材，例如 Herbert Goldstein, Classical Mechanics, 3rd edition,Addison Wesley, §6.3, Page 252.

形式。图中的箭头方向表示原子位移方向，箭头长度表示位移大小。原子来回振动，每过半个周期图中的箭头反向。[6]

给出每个原子的位置即描述了系统的原子状态，但更方便的做法是给出各种简正模的瞬时振幅（二者在数学上等价）。这些振幅称为简正坐标 (normal coordinates)，且简正坐标的数量与原子坐标数目相等。

把 9 个原子组成的系统硬要说成“宏观系统”的话“宏观”与“原子”层面的观测就会没什么区别。为了说明，我们可以将用分辨率很低的“模糊的”仪器进行的观测当作这个系统的宏观测量。于是宏观测量的粗糙性可以类比为用分辨率低的模糊镜片的视野。这种模糊的观测无法分辨图1.1中的前两种模式的细节，这些模式不能分辨且宏观上无关。相对而言，第三种模式对应的是系统整体均匀的整体膨胀或收缩，与前两种不同，这种整体的均匀胀缩即使是“模糊镜片”也能观测到。这一模式的幅度与系统的长度有关（三维情形则为体积）。长度（体积）是一个热力学变量，空间均匀性（长波模式）结构使得它不会被宏观平均所抹除。[7]

宏观测量的时间平均效果则印证了这些情况。与上述情形类似，系统的每一种简正模有相应的特征频率，长波模式的频率更低。图1.1第三种模式的频率是三者中最低的，如果系统原子数非常多，则长波模式的频率极低甚至趋于零（进一步讨论见第??章）。故而高频的短波模式在时间平均后被抹除，而与“体积”有关的长波模式频率甚低，它在时间平均下“保留”下来，就像空间平均的情形那样。

上述简单例子的结论其实非常普遍，只有极少具有高度对称性的原子坐标组合才能在宏观测量的统计平均中生存下来，它们就是宏观热力学量。一些量是力学的：系统的体积、形状参量（如弹性应变）等等，还有的来自电磁学：系统的电或磁的偶极矩、多极矩什么的。力学（包括弹性力学）研究一部分“保留”下来的的宏观量，电磁学（包括静电学、静磁学与铁磁学）研究另一部分宏观量。[8]

由于宏观测量的粗糙性，系统的宏观描述与大多数原子坐标不直接相关。热力学只关心大量原子坐标的平均后的宏观量。[9]

在诸多宏观系统有大量“隐藏的”原子模式所带来的结果中，最有力的证据是这些模式能储存能量，然后通过“力学模式”（即与宏观力学量有关）的机械功 *(mechanical work)*，和“电磁模式”的电功 *(electrical work)* 传递能量。前者的典型代表是 $-PdV$（P 为压强，V 为体积），后者的代表为 $-E_e d\mathscr{P}$（E_e 为电场，$\mathscr{P}$ 为电偶极矩）。这些能量传递的完整内容在力学与电磁学文献讨论。从宏观可观测模式到“隐藏”模式的能量传递同样可能进行。[10] 相应传递的能量称为热 *(heat)*。当然这只是热的形象化描述，在之后正式的体系中将会给出热的可操作的定量定义。

在进行上文的讨论后，下面建立理论所需的概念定义与惯例约定。

[6] 未来会不会有一天教科书可以播放 gif 动图？

[7] 原文：*The length (of volume) remains as a thermodynamic variable, undestroyed by the spatial averaging, because of its spatially homogeneous (long wavelength) structure.*

[8] 原文：*The study of mechanics (including elasticity) is the study of one set of surviving coordinates. The subject of electricity (including electrostatics, magnetostatics, and ferromagnetism) is the study of another set of surviving coordinates.*

[9] 原文：*Thermodynamics, in contrast, is concerned with the macroscopic consequences of the myriads of atomic coordinates that, by virtue of the coarseness of macroscopic observations, do not appear explicitly in a macroscopic description of a system.*

[10] 原文：*But it is equally possible to transfer energy via the hidden atomic modes of motion as well as via those that happen to be macroscopically observable.*

1.3 热力学系统的组成

热力学非常具有普遍性，它可以描述任意复杂体系的所有力学、电磁学与热力学性质。在一开始我们主要关注热学性质，因此系统的力学与电磁性质经常理想化或简化。这很合理，力学基本只考虑不带电而未极化的系统，而电磁学的系统没有弹性形变或其它复杂力学性质。这些学科的普遍性并未因此而降低，在各种性质分别研究透彻后，将它们结合起来处理复杂系统是比较容易的。热力学也一样，一开始我们只考虑力学、电磁学性质最平凡的系统，从而可以专注于热力学的本质内容，再之后容易结合各种理论处理复杂系统。强调一遍：接下来几章所考虑的简单系统不影响热力学的普遍性，只是为了研究方便。

（暂时）只考虑如下的简单系统：宏观均匀、各向同性且不带电，体积足够大可忽略边界效应，而且无外场（如电场磁场重力场）作用。[11]

[11] 原文：We (temporarily) restrict our attention to *simple systems*, defined as *systems that are macroscopically homogeneous, isotropic, and uncharged, that are large enough so that surface effects can be neglected, and that are not acted on by electric, magnetic, or gravitational fields.*

这样一个简单系统没有宏观电磁学量：系统不带电、没有电磁二极四极与多极矩。也没有所有的弹性应变以及其他类似的复杂力学量。体积 V 是一个用得到的力学参量。此外，简单系统还需要一组参量描述其化学成分。当系统由多种物质组成时，可以用各组分的原子数作为描述化学成分的参量。为了让原子数参量的数值不那么大，我们采用参量摩尔数 *(mole numbers)*，定义为组分的原子数除以 Avogadro 常数 $N_A = 6.02217 \times 10^{23}$.

摩尔数由原子数定义，这超出了纯粹的宏观物理学范围，避免这一情况的等效定义是钦点 1 摩尔 C12 同位素的质量为 12 g. 其它核素的摩尔质量按照 C12 的比例定义。表 1.1 列出了部分元素的摩尔质量。

表 1.1: 一些自然环境中元素（同位素混合）的摩尔质量（单位为 g). 数据来自 *the International Union of Pure and Applied Chemistry 1969* 年数据.

H	1.0080	F	18.9984
Li	6.941	Na	22.9898
C	12.011	Al	26.9815
N	14.0067	S	32.06
O	15.9994	Cl	35.453

若系统由 r 种化学成分混合而成，则这 r 种组分各自的摩尔分数 *(mole fractions)* 定义为 $N_k/(\sum_{j=1}^r N_j)$, $\quad (k = 1, 2, \ldots, r)$, 其中 N_i 为第 i 种组分的摩尔数。所有组分的摩尔分数之和为 1. 系统的摩尔体积 *(molar volume)* 定义为 $V/(\sum_{j=1}^r N_j)$.

宏观参量 $V, N_1, N_2, \ldots, N_r$ 有一个超级重要的性质，设想把两个完全相同的系统合体为一个大系统，则大系统的体积是单个子系统体积的两倍，每种组分的摩尔数也是如此。若系统的某个物理量等于每个子系统的该物理量之和，则这个物理量称为广延量 *(extensive parameters)*。广延量在热力学理论中起到关键的作用。

1.4 内能

能量守恒是物理学最重要的结论之一，这一信念并非一日建成的，而是经历了两个半世纪缓慢而曲折的发展。它的首次提出是在 1693 年，Leibniz 指出地球附近重力场中质点的动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 与重力势能 mgh 之和才是守恒的。每当新的相互作用被引入，能量似乎就不守恒了，但是总可以添加新的数学项——一种“新能量”使得能量依然守恒。例如系统带电时，必须引入 Coulomb 相互作用能量（静电势能）Q_1Q_2/r 以及电磁场能量。1905 年，Einstein 将能量守恒扩展到相对论领域，引入了相对论性静质能。20 世纪 30 年代 Enrico Fermi 假设存在中微子，目的是保证核反应过程的能量守恒。现代物理中，能量守恒是物理学基本假设——时间平移对称性的体现，即物理学定律在过去未来从不改变，不在时间平移 ($t \to t+$ 常数) 下变化。第 21 章进一步讨论能量守恒的这一基础。现在我们把能量守恒作为最基本、最普遍、最重要的物理定律就可以了。

宏观系统可以视为大量电子与原子核通过复杂但确定的相互作用（服从能量守恒）结合的整体，由此可推论*宏观系统具有确定的能量值，服从确定的守恒定律*[12]。也就是说，我们现在接受明确定义的热力学系统能量作为一种守恒定律的宏观表现形式而存在，它是一种经过高度发展之后的、经测试在原子尺度具有极度精确且明显完整普遍性的能量。[13]

[12] 原文：*macroscopic systems have definite and precise energies, subject to a definite conservation principle.*

[13] 原文：That is, we now accept the existence of a well-defined energy of a thermodynamic system as a macroscopic manifestation of a conservation law, highly developed, tested to an extreme precision, and apparently of complete generality at the atomic level. 这句话来自百度人工翻译~~校对君做子润色~~，向 ta 致谢。~~我能想象到接到订单的那位翻译蛋疼的神情~~

下面论证热力学能量函数的存在性，但论证方式与历史进程十分不同。因为热力学在原子学说被公认之前就已经蓬勃发展，宏观的能量守恒可以由纯粹的宏观方式验证。这方面的重大突破是 1798 年 Count Rumford 观察到大炮钻孔过程中的热效应。Sir Humphry Davy, Sadi Carnot, Robert Mayer, 以及最终的（1840-1850 年间）James Joule 在 Rumford 的基础上形成了完整的论证体系。历史上热的概念的形成过程是科学理论曲折发展的经典案例，体现出新学说被公认所经受的巨大阻力，以及人类在处理精细抽象的问题时的智慧。对此感兴趣的读者可参考 D. Roller 的著作 *The Early Development of the Concepts of Temperature and Heat*(Harvard University Press, 1950)，或者阅读物理学史文献。

本书不利用 Rumford 与 Joule 的实验论证能量函数的*存在性*，但第1.7节会通过这些实验讨论热力学能量的*可测量性 (measurability)*。

无论原子还是宏观层面，具有物理意义的只是能量的差值，而非绝对的值。因此通常选定某一特定状态作为基准态，其能量规定为零。其他状态相对于基准态的能量称为系统的热力学*内能 (internal energy)*，通常记作 U. 内能与体积、摩尔数一样是广延量。

1.5 热力学平衡态

宏观系统往往对演化历史有某种“记忆”作用。一杯搅拌过的茶还会旋转一会儿，冷加工过的钢材硬度增加。但记忆终将褪色，扰动总会衰减，内应变屈服成塑性流[14]，不均匀的浓度扩散成一致。系统倾向于演化到与特定的过往条件无关的简单状态。

[14] 原文：internal strains yield to plastic flow.

某些情形中系统很快平息到简单态，另外一些情况的演化过程则慢得要命。但是所有系统都有向如下特征状态演化的趋势：由系统内部因素决定，与先前的外部影响无关。根据定义，这种简单的终态不依赖时间。这种状态称为平衡态。[15]

[15] 原文：*in all systems there is a tendency to evolve toward states in which the properties are determined by intrinsic factors and not by previously applied external influences. Such simple terminal states are, by definition, time independent. They are called equilibrium states.*

热力学致力于描述系统最终演化到的这种简单、静止的“平衡”状态。

为了将上面的定性陈述转化为定量的正式假设，我们将“简单”的标准设定为使用很少的热力学量即可描述系统。由此引出下面的假设，该假设还受到实验观测的启示，它所导出的理论的正确性验证了它自身的正确性。

假设 I.

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 $N_1, N_2, \ldots, N_r$ 完全确定的宏观状态，称为平衡态。

Postulate I.

There exist particular states (called equilibrium states) of simple systems that, macroscopically, are characterized completely by the internal energy U, the volume V, and the mole numbers $N_1, N_2, \ldots, N_r$ of the chemical components.

当考虑更一般的、具有更复杂力学电磁学性质的系统时，确定一个平衡态所需的参量也相应增加，例如系统的电偶极矩或弹性应变。新变量的形式体系与简单系统的体积 V 十分相似。

实验中经常要判断一个系统是否处于平衡态，因而是否可以用热力学进行分析。首先可以观察该系统是否不再活动、处于静态，但“不活动”不是平衡态的充分条件。平衡态由广延量 $U, V, N_1, N_2, \ldots, N_r$ 完全确定，故而与演化历史无关，这很难在实际中判断。而且许多系统的演化显然与历史有关，这些情形促使我们考虑平衡态的意义。例如，两块相同的钢材经历不同的冷加工、淬火和退火过程最终的性质可以十分不同，因而它们不处于平衡态。类似的，玻璃的性质取决于加工过程（如冷却速率），玻璃也不在平衡态。

（基于平衡态的）热力学理论强行分析非平衡态系统就会在将来的报道上出现偏差，实验者根据理论失效（后验标准）判断系统处于非平衡

态。

量子统计理论通常会对热力学失效的情形中系统为何不处于平衡态作出更深刻的解释。偶然出现的理论失效往往蕴藏着系统在微观层面未知的复杂过程。例如正氢 (orthohydrogen) 与仲氢 (parahydrogen)[1]的发现及其微观机制的研究。

一个给定的宏观平衡态（因而给定了系统的边界条件）对应许多微观态，在原子层面上，处于平衡态的系统仍在对应的众多微观态中不断而迅速地转变。转变的速度往往很快，使得宏观测量过程中系统经历各种可能的微观态，这就是系统处于平衡的情况。然而在某些特殊情况下，各微观态的遍历机制失效，系统只能限制在某一特定的微观态的子集中演化转变。或者系统仍可遍历各态，但转变速度较慢，以至于宏观测量结果并非对所有微观态的平均。这些情况的系统都不是平衡态。容易看出，这些奇异情况更容易出现在固体，而非流体（液/气）系统，因为后者相对而言原子的移动性更强，原子随机碰撞强烈消除了微观态遍历限制。

实际上很少有系统处于绝对的平衡态。例如放射性物质的绝对平衡态要求完全衰变为最稳定的同位素，这需要宇宙年龄量级的时间，这种慢的要命的过程可以近似视为平衡态。完成了自发演化、可以用相对较少的参量描述的系统可认为处于*亚稳态 (metastable equilibrium)*。这种稍弱的平衡状态对热力学的应用而言是足够的。

综上，实践中的平衡态判据是循环的。*若热力学理论成功描述了一个系统，则该系统就处于平衡态！*[16]

[16] 原文：*Operationally, a system is in an equilibrium state if its properties are consistently described by thermodynamic theory!*

应该指出，上述~~要流氓的~~循环逻辑与力学的情形没有不同。例如力学预言质点在已知的引力场中沿特定轨迹运动，如果报道出了偏差，没人会因此否定力学，而是会推测质点受到其他的力。例如如果粒子带电，则考虑电磁力之后动力学预言才正确，这只有通过循环一圈（预言-出了偏差-加上电磁力-预言成功）才推论得知，因而不是先验的。力学系统模型（如质量、转动惯量、电荷、电偶极矩等等）与实验符合之后才是“正确”的。

1.6 壁与限制

一个热力学系统需要一个“壁”(walls) 来将它从周围环境中隔离出来，并为它提供边界条件。通过对壁进行操作，可以改变系统的广延量，以及开始某些演化过程。

通过对壁进行操作而开始的过程通常是某些物理量在不同系统或大系统的子体系之间的重新分布。由此可将热力学壁分为允许或禁止重新

[1] 正氢分子 H_2 两个氢核的角动量平行，仲氢的反平行。处于平衡态氢气系统的正氢/仲氢比例应该是定值，但热力学的预言失败了，这促使正氢、仲氢微观性质的研究。

分布两种。例如，考虑一个刚性圆筒内部的活塞，如果活塞是固定的，则它是禁止两个子系统的体系重新分布的壁，若活塞可以活动，则允许体积重新分布。刚性圆筒与固定的活塞称为限制体积的壁，而可动活塞对体积是非限制的。一般的，将一个系统的某个广延量限制为特定值的壁称为对该广延量有限制，而允许该量自由改变的壁对该广延量是非限制的。

系统的某种化学组分不能渗透的壁限制了该组分的摩尔数；而可以透过的膜对摩尔数无限制。半透膜限制特定组分的摩尔数而对其他成分无影响；一个有孔的壁对任意组分的摩尔数都无限制。

要考虑限制能量的壁是否存在需要先解决能量的可测量性问题，我们下一节就讨论它。

1.7 能量的可测量性

基于原子层面的能量守恒可以推论出存在守恒的宏观能量函数。为了证明能量具有实际意义，必须说明它是可控制的 *(controllable)* 与可测量的 *(measurable)*。下面首先指出存在测量能量的定量方法，并据此导出热的定量的操作性定义。

论证能量可测量性的关键是绝热壁的存在。下述的简单实验表明存在这种绝热壁。

考虑盛有冰水混合物的容器。实验发现剧烈搅拌容器可使得冰迅速融化，搅拌过程向系统传递了机械功，由此可推论冰的融化与系统能量增加有关。将容器放在夏日的阳光下可以发现冰自然地迅速融化了，该过程外界并未对系统做功，因此可以认为能量通过传热的形式进入系统中。将容器壁从薄金属换成厚玻璃，再换成 Dewar 瓶壁（两层镀银的玻璃，中间抽真空）会发现冰融化的越来越慢，这强烈暗示金属、玻璃与 Dewar 壁的隔热性越来越好。机智的实验家可以制造性能超好的隔热壁使得冰的融化速度十分慢，这种壁是理想绝热壁在三次元现实的良好近似。

通常称不透热的壁为绝热的 *(adiabatic)*，而允许热传递的壁称为导热的 *(diathermal)*。如果系统的壁既不传递做功也不导热，则它可以限制系统的能量。若系统的壁限制能量、体积与所有组分的摩尔数，则称这个系统是封闭的 *(closed)*[2]。

利用上述几种壁可以论证宏观热力学能量的可控制性，比如可以用绝热壁关住能量，用透热壁使能量流动。再比如将系统用限制能量的壁封印起来的话，该系统明天的能量也可以确定。没有这些壁的话，热力学就成了空谈的纯理论了。

[2]本书的封闭性的定义与化学中的惯例不同，化学的封闭性只是限制系统组分的摩尔数不变。

下面讨论能量的可测量性，更确切的说，是讨论（具有物理意义的）能量差的可测量性。被绝热壁包围的简单系统只可能通过做功的方式向它传递能量。机械功可根据力学理论计算。例如压缩活塞做的功等于力乘以位移，用杆搅拌的功等于力矩乘以角位移。这种情况的功在力学里已经完备地讨论了定义与测量方法。由此可得，如果系统被绝热壁包围，并通过做机械功从一个状态达到另一个状态，则这两个状态的能量差即为所做机械功的值。[17]

例：考虑刚性绝热容器中达到平衡态的冰水混合物系统。在壁上开一个小洞穿过一个杆，杆的一侧是桨，另一侧是曲柄，这样就能通过转动曲柄对系统做机械功，机械功等于力矩乘以角位移。转一段时间后，系统达到新的平衡态（一些冰融化了）。系统末态减初态的能量差即为转动曲柄做的功。

还有一个问题。将系统由绝热壁包围[18]，初状态任意，它能否只通过做机械功达到任意指定的末态？这要借助 Joule 完成的实验，他的工作表明绝热系统摩尔数 $N_1, \ldots, N_r$ 相等的任意两个状态，都存在力学过程将它们联系起来。[19] Joule 还发现给定（绝热系统的）两个状态（记作 A, B）后，从 $A \to B$ **或者**$B \to A$ 的力学过程至少存在一个，但其中的某一个（比如 $A \to B$）可能不存在。我们的目的是测量状态的能量差，因此存在一个过程就够用了。综上，借助机械功可以测量摩尔数相同的任意两个状态的能量差。

Joule 观察到的只有 $A \to B$ 或 $B \to A$ 一个过程存在的情形具有深刻意义。这两个状态的不对称是不可逆性 *(irreversibility)* 概念的体现，后面会深入讨论。

上述测量能量差的方法的唯一限制是初末状态摩尔数相同。这可以由如下方式解决：考虑由挡板（物质不可透过）隔开的两个子系统，它们的相对于基准态的能量可由上述方法测出。移除挡板，子系统混合，并且二者的总能量守恒。因此混合系统的终态能量等于两个子系统的初态能量之和。这样就可以测量摩尔数不同的状态间的能量差。

总结：利用绝热壁与机械功可以测量热力学系统任意状态相对于基准态的能量。[20]

1.8 热的定量定义

利用任意两个平衡态的能量差的可测量性，可以对热进行定量定义：系统在某一（摩尔数不变）过程中外界流入系统的热量定义为系统末态与初态的能量差减去外界对系统做的功。[21]

设系统经某一过程由初态 A 演化为末态 B，该过程中外界对系统做的功以及外界传递给系统的热量是多少？前者根据力学理论不难计算。根据1.7节介绍的方法可得能量差 $U_B - U_A$，从能量差中减去机械功即可

[17] 原文：we are able to measure the energy difference of two states *provided that one state can be reached from the other by some mechanical process while the system is enclosed by an adiabatic impermeable wall.*

[18] 如无特别说明，本节涉及的壁都是不可透过物质的 (impermeable)。

[19] 原文：*system enclosed by an adiabatic impermeable wall any two equilibrium states with the same set of mole numbers $N_1, N_2, ..., N_r$. can be joined by some possible mechanical process.*

[20] 原文：*by employing adiabatic walls and by measuring only mechanical work, the energy of any thermodynamic system. relative to an appropriate reference state, can be measured.*

[21] 原文：*The heat flux to a system in any process (at constant mole numbers) is simply the difference in internal energy between the final and initial states, diminished by the work done in that process.*

得该过程中传递给系统的热流。

应该指出，相同的初末状态对应的不同过程的做功大小可以不同，同样，传热大小也可以不同，但是做功与传热的和——能量差 $U_B - U_A$ 在初末态给定后对所有过程都是相等的。计算能量差只需给定初末状态，而计算做功、传热大小必须给出联系初末态的特定过程。

外界对简单热力学系统通过改变体积所做的准静态功为：

$$đW_M = -PdV \tag{1.1}$$

其中 P 为系统压强。上式不难从力学导出，必须强调上式只适用于*准静态过程 (quasi-static processes)*。准静态过程的准确定义在4.2节讨论，这里只进行定性解释。考虑一个带有可移动活塞的气缸，气缸内封闭有一定气体。迅速压动活塞，则在活塞附近的气体立即获得动能，气体出现湍流，压强无法定义。这种过程不是准静态的，对系统做的功也不能由(1.1)式计算。如果以极其慢（准静态地）速率推动活塞，则系统在每一时刻都可视为处于静平衡态，(1.1)式可以使用。粗略地说，“无穷慢”即为准静态过程的本质。

(1.1)式的符号惯例值得注意。若系统的能量增加，则外界对系统做正功。若系统体积减少，则外界对系统做正功，使系统的能量增加，因此(1.1)式等号右侧有个负号。

利用准静态功的定量表述 $đW_M = -PdV$ 可导出传热的定量公式，一个摩尔数不变的无穷小准静态过程中传递给系统的*准静态热量 (quasi-static heat)*$đQ$ 定义为：

$$đQ = dU - đW_M, \quad \text{摩尔数不变。} \tag{1.2}$$

或者：

$$đQ = dU + PdV, \quad \text{摩尔数不变。} \tag{1.3}$$

热量 (heat) 与*热流 (heat flux)* 这两个术语经常混用，因为热量就像功那样，是能量的*传递 (transfer)* 形式。能量传入系统之后就不能分辨是通过做功还是传热传给系统的，尽管 dU 分为 $đQ$ 与 $đW_M$ 两部分，但能量 U 不能分为“做功”部分与“传热”部分。我们采用符号 đ 表示无穷小做功与传热，$đQ$ 与 $đW_M$ 称为*不完整微分 (imperfect differentials)*。$đW_M$ 与 $đQ$ 沿某一特定过程进行积分得到该过程的做功与传热值，而它们的和——能量差 ΔU 与具体过程无关（只与初末状态有关）。

热量，功与能量的概念可通过如下的类比来说明。设一位农场主有个池塘，一条溪流注入池塘，另一条从池塘流出。池塘还通过降雨获得

水分、通过蒸发流失水分（“负降雨”）。将池塘比作热力学系统，水量视为系统内能，溪流注入流出类比做功，降雨蒸发当做传热。

首先，在任何时刻，池塘的水不能分成来自降水与来自溪流的部分。降雨只是水转移的形式。

然后考虑测量池塘水量的方法。可以使用流量计测量流入流出池塘的溪流水量，但是对降雨而言没有那样的雨量计。为了测量降雨量，可以用防水布将池塘覆盖，使得降雨和蒸发不能改变水量。将一带刻度的长直杆垂直插入池塘以记录水位变化，通过在两条溪流筑坝即可控制池塘水位，结合流量计与刻度杆即可测定池塘水量。因此在防水布的帮助下，池塘任意水位的水量都可测定[22]。

[22] 当然，就像1.7节只是测定系统任意状态**相对于基准状态**的能量那样，这里只测定池塘的任意水位相对于某一基准水位对应的水量。

把防水布撤去从而使降水可以影响池塘水量，要得到某一过程中降水导致的水量变化，可以通过如下间接方式。首先在刻度杆上读出水位的变化，从而水量的变化可以由上一段的方法得出。然后根据流量计测量溪流造成水量的变化。水量的变化减溪流造成的变化即为降水量。读者不难看出其中的类比关系。

因为做功与传热都是能量传递的形式，故功和热量的都是能量的单位。能量在 cgs 单位制[23]中的单位是 erg（尔格），在 mks 单位制[24]中为 joule （焦耳），记作 J，二者的关系为 $1\,\mathrm{J} = 10^7\,\mathrm{erg}$.

[23] cgs: centimeter-gram-second 单位制，或者厘米-克-秒单位制，又称高斯单位制。

[24] mks: metre-kilogram-second 单位制，或者米-千克-秒单位制，又称国际单位制。

常用的能量单位还有 calorie（卡，1 cal = 4.1858 J）[3]。历史上，calorie 是在热与功的关系澄清之前所用的热量单位，直到现在，还有人只用 calorie 计量热量、用 joule 计量功。然而 calorie 与 joule 都是能量单位，它们描述功与热量都是可以的。

其他的能量单位制还有英国热量单位 (the British thermal unit, Btu)，升-大气压单位 (liter-atmosphere)，英尺-磅单位 (foot-pound) 与瓦特-时单位 (watt-hour)。各单位制能量单位间的转换参见本书封底。

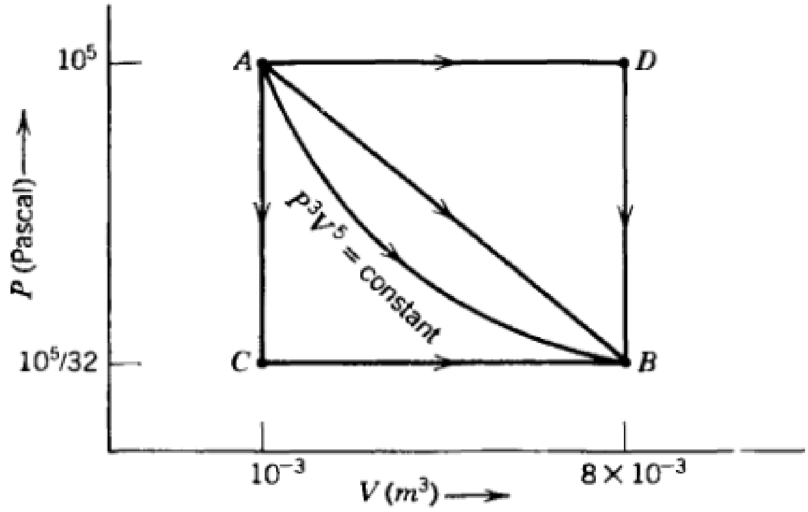
例 1

带有可移动活塞的气缸内封印着一定气体。通过观测发现，气体在绝热过程中满足：

$$P^3V^5 = \text{constant}, \quad (\text{đ}Q = 0)$$

(a) 求下图 $ADB, ACB, A \xrightarrow{\text{直线}} B$ 三个过程中外界对系统做的准静态功、外界传递给系统的热量。

[3] 营养学家习惯把一千 calorie 简记为 “Calorie”（这使得能量的数值合适不至于太大），但要命的是他们经常忘了大写字母 C，于是一千 calorie 成了一 “calorie”！



在 ADB 过程中气体保持压强不变 ($P = 10^5\,\mathrm{Pa}$) 被加热，从初始体积 $10^{-3}\,\mathrm{m}^3$ 变为末态体积 $8\times10^{-3}\,\mathrm{m}^3$. 然后保持体积不变，将气体冷却至压强降为 $10^5/32\,\mathrm{Pa}$。同样，其他过程 (ACB, AB) 的具体内容由图不难看出。

(b) 在系统内安装一个由发动机驱动的桨，在发动机提供的力矩作用下桨以均匀角速度 ω 转动，观测到气体系统（体积不变）压强的变化率为：

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2}{3}\frac{\omega}{V}\times \text{力矩}$$

求证系统任意两个体积相等的状态的内能差可通过该过程计算。算出 $U_C - U_A$ 和 $U_D - U_B$.
这个过程只能单向进行（只能从 $P-V$ 图垂直向上而不能向下进行），这是为啥？

(c) 求证系统的任意两个平衡态（即 $P-V$ 图中的任意两点）可通过 (a)、(b) 描述的两个过程联系起来。计算 $U_D - U_A$.

(d) 计算图中 $A\to D$ 过程外界对系统做的功 W_{AD} 以及传递给系统的热 Q_{AD}. 计算 $D\to B, C\to A$ 过程同样的量，并说明这些计算结果与 (a) 一致。

读者在参考下面的答案之前应该先尝试解答这些题目。

解答

(a) 利用绝热条件 $Q=0, \Delta U = W$ 以及 $P^3V^5 = \text{constant} \quad (Q=0)$ 可得：

$$\begin{aligned}U_B - U_A = W_{AB} &= -\int_{V_A}^{V_B} PdV = -P_A\int_{V_A}^{V_B}\left(\frac{V_A}{V}\right)^{5/3}dV\\ &= \frac{3}{2}P_A V_A^{5/3}\left(V_B^{-2/3} - V_A^{-2/3}\right)\end{aligned}$$

$$= \frac{3}{2}(25 - 100)\,\mathrm{J} = -112.5\,\mathrm{J}.$$

考虑 ADB 过程：

$$\begin{aligned}
W_{ADB} &= -\int PdV = -10^5 \times (8\times 10^{-3} - 10^{-3})\,\mathrm{J} = -700\,\mathrm{J} \\
U_B - U_A &= W_{ADB} + Q_{ADB} \\
Q_{ADB} &= (-112.5 + 700)\,\mathrm{J} = 587.5\,\mathrm{J}.
\end{aligned}$$

尽管能算出 Q_{ADB}，但不能分别得到 Q_{AD}, Q_{DB}，因为还不知道 $U_D - U_A$.

其他过程的计算同理。答案是 $W_{ACB} = -21.9\,\mathrm{J}, Q_{ACB} = -90.6\,\mathrm{J}; W_{AB} = -360.9\,\mathrm{J}, Q_{AB} = 248.4\,\mathrm{J}$.

(b) 电动机的力矩使桨旋转角度 $d\theta$ 传递给系统的能量[4]为 $dU =$ 力矩$\times d\theta$, 另外 $d\theta = \omega dt$，因此

$$\begin{aligned}
dP &= \frac{2}{3}\frac{1}{V}\cdot \text{力矩} \cdot \omega dt \\
&= \frac{2}{3}\frac{1}{V}dU
\end{aligned}$$

整理得

$$dU = \frac{3}{2}VdP$$

$dU =$ 力矩 $\times\, d\theta \to dU \geq 0$（$d\theta$ 与力矩符号相同），再结合 $V > 0$ 可得 $dP \geq 0$，因此该过程只能向压强增大的方向单向进行。

$$\begin{aligned}
U_A - U_C &= \frac{3}{2}V(P_A - P_C) = \frac{3}{2}\times 10^{-3} \times \left(10^5 - \frac{1}{32}\times 10^5\right) = 143.5\,\mathrm{J} \\
U_D - U_B &= \frac{3}{2}
\end{aligned}$$

(c) 任意给定 $P-V$ 图上两点，为了将它们联系起来，过其中任意一点画一条绝热线（绝热过程对应的线），再过另一点画等容线（$V =$ 常数），这两条线相交，于是两个过程联系起来。

前面已经利用绝热过程求出 $U_B - U_A = -112.5\,\mathrm{J}$，利用不可逆的搅拌过程求出 $U_D - U_B = 1162.5\,\mathrm{J}$。因此 $U_D - U_A = 1050\,\mathrm{J}$。等

[4]注意电动机传递能量给系统既不是做功也不是传热的方式——这是一种非准静态 *(non-quasi-static)* 的能量传递。

价地，可以将状态 A 设为基准态，则

$$U_A=0,\quad U_B=-112.5\,\mathrm{J},\quad U_C=-145.3\,\mathrm{J},\quad U_D=1050\,\mathrm{J}.$$

任意状态的内能 U 都可以求出。

(d) 已经计算出了 U_D-U_A 以及 W_{AD}，由此可得 Q_{AD}：

$$\begin{aligned}U_D-U_A&=W_{AD}+Q_{AD}\\1050\,\mathrm{J}&=-700\,\mathrm{J}+Q_{AD}\\Q_{AD}&=1750\,\mathrm{J}\end{aligned}$$

同样

$$\begin{aligned}U_B-U_D&=W_{DB}+Q_{DB}\\-1162.5\,\mathrm{J}&=0+Q_{DB}.\end{aligned}$$

为了检验，计算 $Q_{AD}+Q_{DB}=587.5\,\mathrm{J}$，等于在 (a) 中计算的 Q_{ADB}，nice！

习题

[25]

[25] 译者水平有限只敢列出原文有答案的习题的解题过程……（没答案的不知道对错不敢放上去）

1.8-1. 计算本节例 1 中系统状态 ($P=5\times10^4\,\mathrm{Pa},V=8\times10^{-3}\,\mathrm{m}^3$) 对应的内能。

以状态 A 为参考状态，即设 $U_A=0$.

记 ($P=5\times10^4\,\mathrm{Pa},V=8\times10^{-3}\,\mathrm{m}^3$) 为状态 E. 因 $V_B=V_E$，故可通过例 1(b) 描述的不可逆搅拌过程从 E 演化到 B 态：

$$E\xrightarrow{\text{不可逆搅拌}}B$$

$$\begin{aligned}U_B-U_E&=\frac{3}{2}V_E(P_B-P_E)\\&=\frac{3}{2}\times8\times10^{-3}\times\left(\frac{1}{32}\times10^5-5\times10^4\right)\,\mathrm{J}\\&=-562.5\,\mathrm{J}.\end{aligned}$$

由例 1(c)，以 A 为参考态时，$U_B=-112.5\,\mathrm{J}$，故

$$U_E=\big(-112.5-(-562.5)\big)\,\mathrm{J}=450\,\mathrm{J}.$$

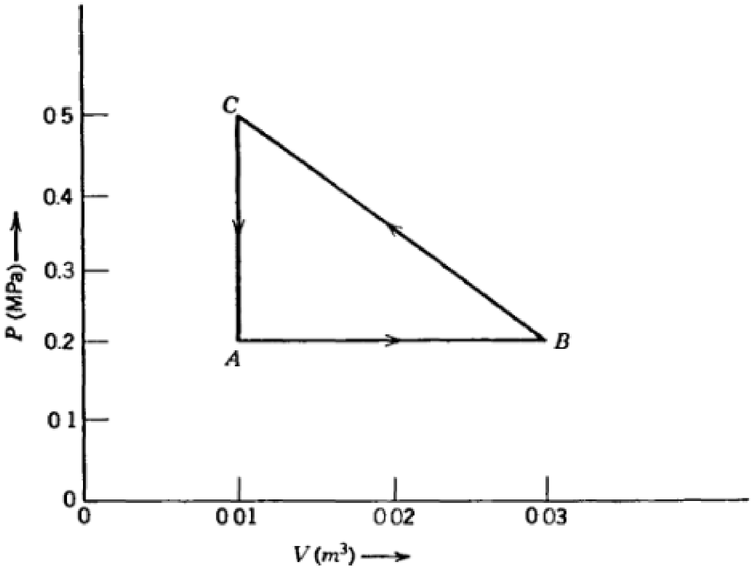
1.8-2. 还是例 1 的条件。记上一问的状态 ($P=5\times10^4\,\mathrm{Pa},V=8\times10^{-3}\,\mathrm{m}^3$) 为 X，计算系统从状态 A 沿 $P-V$ 图的直线演化到状

态 X 过程中吸收的热量。

1.8-3. 某一气体系统的能量为:

$$U = 2.8PV + \text{constant}.$$

系统的初始状态为 $P = 0.2\,\text{MPa}\ (10^6\text{Pa}), V = 0.01\,m^3$，对应下图中的 A 点。系统经历图中的循环过程 $(A \to B, B \to C, C \to A)$。计算每个过程中系统的吸热量 Q 与外界对系统做的功 W。



以 $B \to C$ 过程为例（答案只给了 BC 过程的……）

状态 B：$V = 0.03\,\text{m}^3, P = 0.2\text{MPa}.$

状态 C：$V = 0.01\,\text{m}^3, P = 0.5\,\text{MPa}.$

直线 BC: $P = (-15\,\text{MPa}\,\text{m}^{-3})V + 0.65\,\text{MPa}.$

$$W_{BC} = -\int_{V_B}^{V_C} PdV = -\int_{0.03}^{0.01} (-15V + 0.65)dV = 7 \times 10^3\,\text{J}.$$

$$U_C - U_B = 2.5(P_C V_C - P_B V_B = 2.5(0.5 \times 0.01 - 0.2 \times 0.03)\,\text{MJ} = -2.5 \times 10^3\,\text{J}.$$

$$Q_{BC} = (U_C - U_B) - W_{BC} = (-2.5 \times 10^3)\,\text{J} - 7 \times 10^3\,\text{J} = -9.5 \times 10^3\,\text{J}.$$

1.8-4. 求习题 1.8-3 中的系统在绝热过程中的 $P-V$ 曲线，即求 $P = P(V)$ 使得沿这条线的过程满足 $đQ = 0$。

外界对系统做的功为

$$W = -\int_{V_0}^{V} P(V')\,dV'.$$

绝热过程中系统吸热 $Q=0$，故内能变化量 $U=W$。由 *1.8-3* 中条件[26]可知，初末状态的内能差为：

[26] $U = 2.5PV + \text{constant}.$

$$U = 2.5(PV - P_0V_0).$$

联立得

$$\begin{aligned}2.5(PV - P_0V_0) &= -\int_{V_0}^{V} P(V')\,dV' \\ = 2.5\left(P + \frac{dP}{dV}V\right) &= -P(V) \\ \frac{dP}{dV} &= -\frac{7}{5}\frac{P(V)}{V} \\ &\to P \propto V^{-7/5} \\ &\to P^5V^7 = \text{constant}.\end{aligned}$$

1.8-5 单位摩尔数物质的某系统的内能为

$$U = AP^2V.$$

其中 A 是正的常数，量纲为 $[\mathrm{P}]^{-1}$. 求 $P-V$ 图绝热线的形式。

1.8-6 实验观测发现某系统保持体积 V_0 不变，压强从 P_0 变化到任意值 P' 时，系统吸收的热量为

$$Q' = A(P' - P_0) \quad (A > 0).$$

此外，系统在绝热过程满足：

$$PV^{\gamma} = \text{constant} \quad (\gamma\text{是正的常数})$$

求任意状态的内能 $U(P,V)$.（用已知量 $P_0, V_0, A, U_0 \equiv U(P_0,V_0)$与$\gamma$，当然还有自变量 P,V 表示）

$$A:(V_0,P_0),\quad B:(V_0,P_B),\quad C:(V,P).$$

构造如下状态使得系统从初态 A 演化到末态（任意状态）C:

$$A \xrightarrow{\text{定容过程}} B \xrightarrow{\text{绝热过程}} C.$$

$A \xrightarrow{\text{定容过程}} B$:

$W_{AB} = 0, Q_{AB} = A(P_B - P_0)$,

$$U_B - U_A = W_{AB} + Q_{AB} = A(P_B - P_0).$$

$B \xrightarrow{\text{绝热过程}} C$:

$Q_{BC} = 0$.

$$PV^\gamma = P_B V_0^\gamma \to P = \frac{P_B V_0^\gamma}{V^\gamma}.$$

$$W_{BC} = -\int_{V_0}^{V} \frac{P_B V_0^\gamma}{V'^\gamma}\, dV' = -P_B V_0^\gamma \frac{V^{-\gamma+1} - V_B^{-\gamma+1}}{-\gamma+1}.$$

$$U - U_B = Q_{BC} + W_{BC} = -P_B V_0^\gamma \frac{V^{-\gamma+1} - V_0^{-\gamma+1}}{-\gamma+1}.$$

因此初末状态内能差为

$$\begin{aligned} U - U_0 &= (U - U_B) + (U_B - U_A) \\ &= -P_B V_0^\gamma \frac{V^{-\gamma+1} - V_0^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} + A(P_B - P_0). \end{aligned}$$

将 $P_B = PV^\gamma / V_0^\gamma$ 带入得

$$\begin{aligned} U - U_0 &= -PV^\gamma \frac{V^{-\gamma+1} - V_0^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} + A(\frac{PV^\gamma}{V_0^\gamma} - P_0) \\ &= A(Pr^\gamma - P_0) + PV \frac{1 - r^{\gamma-1}}{\gamma - 1}. \quad (r \equiv \frac{V}{V_0}) \end{aligned}$$

1.8-7 实验观测发现，某具有 2 摩尔单一组分的系统内能 U 与压强、体积的关系为：

$$U = APV^2. \quad (N = 2)$$

注意，如果把系统的体积、内能与摩尔数均变为原来的两倍，压强不会改变。求任意摩尔数 N 的 $U = U(P, V, N)$.

1.9 热力学基本问题

现在准备工作已经完成，可以开始讨论热力学的基本问题以及它的解了。

回顾准备过程，我们发现仅仅选择了热力学变量就可以得到大量有意义的结果，热力学变量的选择标准揭示了测量的作用，宏观变量与杂乱的微观变量之间的区别体现出功与热的不同，热力学变量能否完整描述系统定义了平衡态。现在，热力学变量可以为热力学基本问题的解决提供框架。

实际上，有一个中心问题定义了热力学理论的核心，所有热力学的结果都可以从该问题的答案演化产生。

这独一无二、无所不包的热力学核心问题是——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。[27]

[27] 原文：*The single, all-encompassing problem of thermodynamics is the determination of the equilibrium state that eventually results after the removal of internal constraints in a closed, composite system.*

考虑封闭气缸内由活塞分隔的两个简单系统。设气缸壁与活塞刚性、绝热、不能透过物质，并且活塞被固定住，则每个系统都是封闭的。如果去掉活塞的固定，一般情况下活塞会移动到新平衡位置。同样，去掉固定住的活塞绝热的限制，两个系统间的能量会重新分布。如果在活塞上打孔，则两系统的物质会重新分布（从而能量也会）。上述几种情形中，限制条件的去除使某些自发演化过程开始，当两个系统进入新平衡态之后，它们由热力学量 $U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \cdots$ 以及 $U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \cdots$ 描述。热力学的基本问题就是计算这些参量的值。

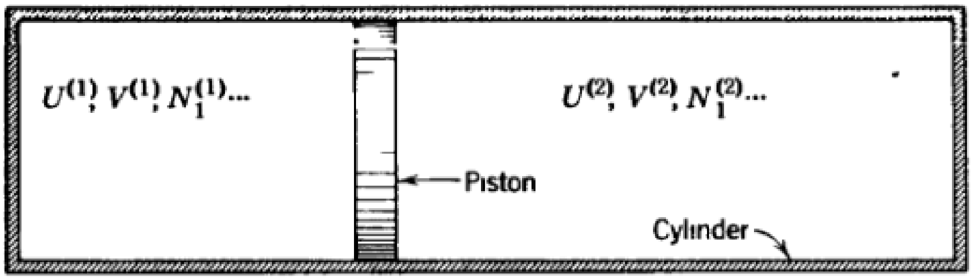


图 1.2

在下一节讲述解决此问题的定量方法之前，我们用更一般的方式重述基本问题，无需借助气缸与活塞。给定两个或多个简单系统，它们整体可以视为一个复合 *(composite)* 系统。封闭的复合系统被限制总能量、总体积与总摩尔数的壁包围，而封闭复合系统的简单子系统无需是封闭的，比如复合系统内部的活塞可以透热或者有个洞。复合系统的内部 *(internal)* 限制阻止了各简单系统之间的能量、体积或物质重新分布。一个封闭的复合系统在某一内部限制下达到平衡态，若将该内部限制去掉，则之前禁止的某些状态现在可能达到。这一过程使系统达到新平衡态。热力学的基本问题就是预言这一新平衡态。

1.10 最大熵假设

由热力学的中心原理出发可解决热力学基本问题，而从实验观测归纳出中心原理的过程相当微妙。这一人类智慧的杰作在历史上最终由 Caratheodory 分析完成。以 Josiah Willard Gibbs 为先驱的统计力学方法需要熟练的归纳性灵感。The symmetry-based foundations to be developed in Chapter 21 will provide retrospective understanding and interpretation, but they are not yet formulated as a deductive basis. 因此我们仅仅将热力学基本问题的解决方法以一系列后验性的[28]假设给出，而非以先验的证据的形式。实际上在考虑到基本问题最简单的形式解之后，这些假设是非常自然的。On this basis alone the problem *might* have been solved; 将一个问题的最简形式解作为试探性的假设是理论物理学常见而管用的套路。

[28] 意思是假设的正确性由它导出的结论的正确性（后验性地）验证。

平衡态最简单而又靠谱的判断标准是什么？物理学的人生经验告诉我们——平衡的黄金准则是让某个量取极值。亦即，我们猜想，处于平衡终态系统的各广延量（$U, V, N, \dots$）使得某个函数取最大值[5]。再（乐观地）假设这个函数有非常好的数学性质[29]，这样能保证所导出的理论的简洁性。如前述，下面提出一系列（三个，1.5节还有一个）假设以解决热力学基本问题。

[29] 数学家眼中搞物理的耍流氓系列

假设 II. 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 $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$），熵在系统处于任意平衡态时定义为有如下性质：

在系统的广延量没有内部限制时，平衡态对应的广延量使得熵函数取最大值。

原文：*There exists a function (called the entropy S) of the extensive parameters of any composite system, defined for all equilibrium states and having the following property: The values assumed by the extensive parameters in the absence of an internal constraint are those that maximize the entropy over the manifold of constrained equilibrium states.*

必须强调，上面的假设只定义了熵在系统处于平衡态的性质，丝毫未涉及非平衡态。没有内部限制的系统可以处于任何状态，而其中每个状态都可以当存在某些限制时达到。这种有限制的平衡态的熵在上面已经被定义，且其中某一平衡态的熵最大。在没有限制的情况下，系统的平衡态就是该最大熵对应的平衡态。

设想两个被透热壁分隔的子系统，总能量 U 在两个子系统之间如何分配？首先考虑将透热壁换为绝热壁的复合系统，子系统的能量分别为 $U^{(1)}, U^{(2)}$（当然 $U^{(1)} + U^{(2)} = U$）。每个有限制的平衡态 $(U^{(1)}, U^{(2)})$ 对

[5]其实取最小值也可以，假设取最大值只是惯例，两个选项只差一个负号，不影响理论的逻辑结构。

应一个熵，熵在某个特定的 $U^{(1)*}, U^{(2)*}$ 处取最大值。因此当绝热的限制去掉，即子系统由透热壁分隔时，复合系统的平衡态对应的能量分配为 $U^{(1)*}, U^{(2)*}$。

热力学的所有问题都可以从1.9节介绍的基本问题导出。若系统的熵关于广延量的函数关系已知，则基本问题就可迎刃而解。熵关于广延量的函数关系式称为*热力学基本关系 (fundamental relation)*。*因此若系统的基本关系已知，则该系统所有热力学信息都可从中得出。*

上文陈述的内容极其重要。基本关系包含了系统所有的热力学信息——它等价于系统所有的数据、图表等任何描述热力学性质的内容。若系统的基本关系已知，则任何热力学性质都可精确求出。

假设 III. *复合系统的熵等于所有子系统的熵之和，即熵具有可加性。*

熵是连续、可微，且关于内能单调递增的函数。

由该假设立即可导出一些熵的数学性质。熵具有可加性，即复合系统的熵 S 是各子系统的熵 $S^{(\alpha)}$ 之和：

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}. \tag{1.4}$$

每个子系统的熵是各自的广延量的函数：

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}\left(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \ldots, N_r^{(\alpha)}\right). \tag{1.5}$$

将可加性应用于空间上分开的几个子系统，可得熵的如下性质：*简单系统的熵是广延量的一阶齐次函数*。也就是说，将系统的所有广延量变为 λ 倍，则熵也变为 λ 倍，用公式表示为：

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1 \ \ldots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \ldots, N_r). \tag{1.6}$$

熵关于内能单调递增意味着偏导数大于零：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \ldots, N_r} > 0. \tag{1.7}$$

下一章会看到，上式左侧的倒数即为温度 T 的定义，因此根据该假设，温度是非负的[6]。[30]

熵的连续、可微性以及关于内能的单调性意味着熵函数可以转化为

[30] 尽管如此，至今依旧有人在讨论构建完全排除负温度的统计物理体系的可能性，例如 Dunkel, J. & Hilbert, S. Consistent thermostatistics forbids negative absolute temperatures. Nature Physics 10, 6772 (2013).

[6]这个偏导数为负数（即温度为负数）可能性的讨论可见 N F Ramsey, *Phys. Rev.* 103, 20 (1956). 负温度的真实系统并非处于平衡态，因此与(1.7)式不矛盾。这种状态只能在非常特殊的系统（例如孤立自旋系统）中实现，并且很快就衰变掉了。然而这种负温度状态的研究具有统计力学意义，例如阐明统计力学中温度的概念。

内能关于 $S, V, N_1, \ldots, N_r$ 的单值、连续以及可微的函数，即

$$S = S(U, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{1.8}$$

可以唯一地解出具有如下形式的内能函数 U:

$$U = U(S, V, N_1, \ldots, N_r). \tag{1.9}$$

(1.8)与(1.9)式是基本关系的两种形式，它们中的每一个都包含了系统的所有热力学信息。

熵的广延性表明 N 摩尔物质的系统的熵等于 1 摩尔系统的熵的 N 倍，这用基本关系表示为：

$$S(U, V, N_1, \ldots, N_r) = N\,S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \ldots, \frac{N_r}{N}\right). \tag{1.10}$$

上式即为(1.6)式中的因子 λ 取 $1/N \equiv 1/\sum_k N_k$ 的结果。对于单一组分的简单系统有：

$$S(U, V, N) = N\,S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1\right), \tag{1.11}$$

U/N 是单位摩尔数的内能，将它记作 u：

$$u \equiv \frac{U}{N}, \tag{1.12}$$

同样，单位摩尔数对应的体积 V/N 记作 v:

$$v \equiv \frac{V}{N}. \tag{1.13}$$

因此 $S(U/N, V/N, 1) \equiv S(u, v, 1)$ 是单位摩尔粒子数的系统的熵，记作 $s(u, v)$:

$$s(u, v) \equiv S(u, v, 1). \tag{1.14}$$

于是(1.11)式写为

$$S(U, V, N) = Ns(u, v). \tag{1.15}$$

假设 IV. 在

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \ldots, N_r} = 0 \text{ （即温度为零）}$$

的状态下，任何系统的熵为零。

后面会看到，偏导数 $(\partial U/\partial S)_{V,N_1,\ldots,N_r} = 0$ 等价于温度 $T = 0$。因此假设 IV 的内容是温度为零意味着熵为零。

应该指出，该假设表明熵 S 有确定的零点（就像 V 和 N 那样，而不像 U）。

假设 IV 是 Planck 对 *Nernst* 假设或称为热力学第三定律的拓展。它是历史上最晚提出的热力学假设，并且它与经典统计力学不一致，只有在量子统计的框架下才能被接受。大部分热力学内容不需要该假设，我们在第十章才开始用到它。然而它仍然是不可或缺的基本假设之一。

以上所述的四个假设就是建立热力学的逻辑基础。根据这些假设，我们简要地重述1.9节讲过的热力学基本问题的求解方法。给定一个复合系统，各子系统的基本方程原则上是已知的。子系统处于平衡态时，由基本方程可以算出对应的熵。若复合系统在某些限制下达到平衡态，则每个子系统的广延量会取特定的值以使得总体的熵最大（总熵 = 各子系统熵之和），总系统的熵是各子系统广延量的函数，对基本方程求偏导数以计算熵的极值，再利用二阶偏导将极值点分为极大值、极小值与驻点。在（之后）定义必要的物理概念之后，平衡态可以根据稳定性 *(stability)* 分类。注意，在引入稳定性的概念后，平衡态的定义会有所变化：上面说的“平衡态”今后专指“稳定平衡态”[31]，而“不稳定平衡态”则表示熵函数极大值之外的极值点。

[31] 稳定平衡态对应于熵的极大值点。

应该指出，尽管所有热力学问题原则上都可以按上述套路求解，但有些情况存在着其他更便利的方法，后面的章节会一一介绍。例如，有时求 $U(S,V,N_1,\ldots,N_r)$ 的极小值要比求 $S(U,V,N_1,\ldots,N_r)$ 的极大值更简单，这两种方法对应的平衡态是相同的，就像“给定面积的使得周长最小”或“给定周长使得面积最大”所得图形都是圆一样。在后面的章节中我们会引入更多特征函数，将它们极小化等价于将能量极小化或将熵极大化。

基本方程有能量或熵两种形式，极值原理可以是能量取极小值或者熵取极大值，这使得极值假设看起来更加靠谱。在电磁学和力学中，能量是电磁学/力学参数的函数（忽略热效应），平衡条件是能量取极小值。例如一个侧躺的圆锥体比倒放的情况更稳定，因为前者的重力势能更低。考虑热效应之后，能量不仅仅是力学量的函数，然而根据基本方程的变体[32]，能量的自变量仅仅增加了一个（熵）。将熵引入自变量后最小能量原理就能从力学扩展到热学领域，这样就能得到热力学与力学的对应原理——当热效应可忽略时，热平衡态条件退化到力学平衡条件。

[32] $U = U(S,V,N_1,\ldots,N_r)$.

数学告诉我们 $S(U,V,N_1,\ldots,N_r)$ 的极大值点对应 $U(S,V,N_1,\ldots,N_r)$ 极小值点的条件是 $(\partial S/\partial U)_{V,N_1,\ldots,N_r} > 0$. 这是引入假设 III 的动机之一——最大熵原理对应（基本方程为 $U(S,V,N,\ldots)$ 的）最小能量原理。

第 II 部分和第 III 部分将从对称性根源与统计力学意义上深入探讨熵的概念，但现在就开始的话会脱离正轨。接下来首先要从简单的基本假设出发，导出经典热力学的丰富结论，之后再做深入讨论。

习题

2. 平衡条件

2.1 强度量

基于对过程中广延量相应变化的兴趣，我们希望能对基本方程的微分形式进行研究。将基本方程写为

$$U = U(S, V, N_1, \ldots, N_r). \tag{2.1}$$

计算一阶微分：

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

上式出现的偏导数十分常用，值得用特定符号标记它们。它们称为强度量 (*intensive parameters*)，记作[1]：

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S,V,\ldots,N_k,\ldots} \equiv \mu_j, \quad 第\ j\ 种组分的电化学势 \tag{2.5}$$

这样(2.2)式写为

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j. \tag{2.6}$$

[1] 这里的“温度”、“压强”、“电化学势”只是起了个名字，但本章后面就会看到这些定义合理之处。

稍后就会看到这样定义的温度与生理上冷热感觉的定性概念相符合，没人愿意采用与经验相冲突的定义。不过现在暂时把温度当做一个数学定义就行了。

类似地，后面会证明这样定义的压强与力学里的压强是一回事。人们一般对电化学势没什么直观印象，因此最后一个定义（(2.5)式）不难接受。

电化学势通常简称为化学势 *(chemical potential)*，这两个词语我们都采用[1]。

根据(1.1)式，(2.6)式的 $-PdV$ 项即为（外界对系统做的）准静态功 $\text{đ}W_M$。

摩尔数不变的情况下，(2.6)式化为

$$TdS = dU - \text{đ}W_M, \quad 若 dN_1 = dN_2 = \cdots = dN_r = 0. \tag{2.7}$$

[2] $\text{đ}Q \equiv dU - \text{đ}W$.

利用准静态过程热流的定义[2]，或者比较(2.7)式与(1.2)式可得，TdS 即为准静态热流：

$$\text{đ}Q = TdS. \tag{2.8}$$

流入系统的准静态热流贡献了其一部分熵增。

(2.6)式余下的一项与系统加入物质后的内能变化有关。这种能量流动在热力学之外很少讨论（尽管容易想象），因而没有通用的名字。我们称 $\sum_j \mu_j dN_j$ 为准静态化学功 *(quasi-static chemical work)*，记作 $\text{đ}W_c$:

$$\delta W_c \equiv \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j. \tag{2.9}$$

因此

$$dU = \delta Q + \delta W_M + \delta W_c. \tag{2.10}$$

(2.6)式中的每一项——$TdS, -PdV, \mu_j dN_j$ 都具有能量量纲。2.6节具体讨论单位的事情。这里应该指出，由于尚未指定熵的量纲与单位，故而温度的量纲仍悬而未决。化学势 μ 的单位与能量相同（因为粒子数是无量纲的）。根据定义，压强的单位与力学中的一样，不同单位制的转换参见本书封底。

[1]注意，有些情形（特别是固体理论领域）的“化学势”定义为电化学势 μ 减去分子静电能量。

2.2 状态方程

温度、压强和化学势都是基本方程对自变量 $S, V, N_1, \ldots, N_r$ 的偏导数，因此它们也是 $S, V, N_1, \ldots, N_r$ 的函数，即

$$T = T(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{2.11}$$

$$P = P(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{2.12}$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{2.13}$$

上面这样将强度量用广延量表示的方程称为*状态方程 (equations of state)*。

单个状态方程并不包含系统所有的热力学信息，后面会看到，全体状态方程才与基本方程一样完备描述热力学系统。

由基本方程的一阶齐次性可直接导出状态方程是*零阶齐次的 (homogeneous zero order)*，也就是说将系统所有广延量变化 λ 倍，强度量仍不变：

$$\begin{aligned}
T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \ldots, N_r) &= \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda S)} \\
&= \frac{\partial\big[\lambda U(S, V, N)\big]}{\lambda \partial S} \text{（基本方程的一阶齐次性）} \\
&= \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} = T(S, V, N) \\
T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \ldots, N_r) &= T(S, V, N_1, \ldots, N_r).
\end{aligned} \tag{2.14}$$

可见同一系统部分与整体的温度相等，这符合温度的直观感觉。压强与化学势同样具有(2.14)式的性质。

可以用更简明的符号简化上述式子。将广延量 $V, N_1, \ldots, N_r$ 统一记作 $X_1, X_2, \ldots, X_t$，于是基本方程写为

$$U = U(S, X_1, X_2, \ldots, X_t). \tag{2.15}$$

强度量为：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_1, X_2, \ldots, X_t} \equiv T = T(S, X_1, X_2, \ldots, X_t) \tag{2.16}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_j}\right)_{S, \ldots, X_k, \ldots} \equiv P_j = P_j(S, X_1, X_2, \ldots, X_t), \quad j = 1, 2, \ldots, t. \tag{2.17}$$

基本方程的微分形式为

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^{t} P_j dX_j. \tag{2.18}$$

注意(2.4)式有负号，但(2.17)式没有。按照热力学的体系，与强度量 T, μ_j 地位相同的量是负压强[3]：$-P$，(2.17)式中某个 P_j 代表的是 $-P$.

[3] 麻烦源于压强 P 是力学中早已定义好了的。

对于单组分简单系统，各方程经常用单位摩尔数的物理量表示。类似(1.11)与(1.15)式的关系那样，单位摩尔数的内能为

$$u = u(s, v), \tag{2.19}$$

其中

$$s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N} \tag{2.20}$$

$$u(s, v) = \frac{1}{N} U(S, V, N). \tag{2.21}$$

(2.19)式等号两侧微分：

$$du = \frac{\partial u}{\partial s} ds + \frac{\partial u}{\partial v} dv, \tag{2.22}$$

再结合

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T \tag{2.23}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P \tag{2.24}$$

可得

$$du = T ds - P dv. \tag{2.25}$$

习题

2.2-1 某系统的基本方程为

$$U = \left(\frac{v_0 \theta}{R^2}\right) \frac{S^3}{NV}.$$

（括号里的一坨都是常数，下同）

求相应的三个状态方程，并验证它们是零阶齐次的。

2.2-2 条件同 2.2-1 题，用 T, V, N 表示 μ.

2.2-3 画出 2.2-1 题的系统在恒温条件下压强关于体积的变化曲线（等温线）。画两条温度不同的等温线，指出哪一条温度更高。

2.2-4 某系统的基本方程为

$$u=\left(\frac{\theta}{R}\right)s^2-\left(\frac{R\theta}{v_0^2}\right)v^2,$$

求三个状态方程，并证明对于该系统有 $\mu=-u$.

2.2-5 条件同 2.2-4 问，求 μ 关于 T,P 的函数关系。

2.2-6 某系统的基本方程为

$$u=\left(\frac{v_0\theta}{R}\right)\frac{s^2}{v}\mathrm{e}^{s/R}.$$

求三个状态方程。

2.2-7 观测到某系统具有如下关系：

$$u=Av^{-2}e^{s/R}.$$

N 摩尔该物质组成的系统，初始温度 T_0，初始压强 P_0，经历等熵膨胀 ($S=$ 常数) 过程，终态压强为 $P_0/2$，求终态的温度 T_f。

答案: $T_f=2^{-2/3}T_0=0.63T_0$.

解：

$$\begin{aligned}U&=Nu=NAv^{-2}\mathrm{e}^{s/R}\\&=A\frac{N^3}{V^2}\mathrm{e}^{S/(NR)}\\P&=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}=2AN^3\frac{1}{V^3}\mathrm{e}^{S/(NR)}.\end{aligned}$$

等熵膨胀过程初末状态的熵相等：$S_f=S_0\equiv S$.

由已知条件 $P_f=\frac{1}{2}P_0$, 联立得

$$\begin{aligned}2AN^3\frac{1}{V_f^3}\mathrm{e}^{S/(NR)}&=\frac{1}{2}\left(2AN^3\frac{1}{V_0^3}\mathrm{e}^{S/(NR)}\right)\\&\to V_f=2^{\frac{1}{3}}V_0.\\T&=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}=\frac{AN^2}{RV^2}\mathrm{e}^{S/NR}\\T_f&=\frac{AN^2}{RV_f^2}\mathrm{e}^{S/(NR)}\\&=\frac{AN^2}{RV_0^2}\mathrm{e}^{S/(NR)}\frac{1}{2^{2/3}}\quad(V_f=2^{1/3}V_0)\\&=2^{-2/3}T_0=0.63T_0.\end{aligned}$$

2.2-8 类似(2.25)式，证明由 r 种组分组成的系统满足：

$$du = Tds - Pdv + \sum_{j=1}^{r-1}(\mu_j - \mu_r)dx_j.$$

其中 $x_j \equiv N_j/N$，是第 j 种组分的摩尔分数。

2.2-9 某单组分系统在绝热过程中满足 $PV^k = \text{constant}$, 其中 k 为正的常数，求证系统的内能为：

$$U = \frac{1}{k-1}PV + Nf(PV^k/N^k).$$

其中 f 为任意函数。

提示：由条件知 PV^k 是 S 的函数，且 $(\partial U/\partial V)_S = g(S)V^{-k}$, 其中 $g(S)$ 是任意函数。

2.3 熵表象下的强度量

前两节的基本方程形式为 $U = U(S, \ldots, X_j, \ldots)$，内能 U 是因变量。基本方程还有另一种以熵 S 为因变量的形式，可以按照与前面相似的步骤建立另一种形式，将 U 记作 X_0，基本方程写为

$$S = S(X_0, X_1, \ldots, X_t). \tag{2.26}$$

上式取微分：

$$dS = \sum_{k=0}^{t}\frac{\partial S}{\partial X_k}dX_k. \tag{2.27}$$

偏导数 $\partial S/\partial X_k$ 记作 F_k：

$$F_k \equiv \frac{\partial S}{\partial X_k}. \tag{2.28}$$

F_k 与(2.16)、(2.17)式定义的偏导数 P_j 当然有关系，具体为：

$$F_0 = \frac{1}{T}, \quad F_k = \frac{-P_k}{T} \quad (k = 1, 2, \ldots) \tag{2.29}$$

读者在辨明求偏导数过程中哪些变量保持不变之后不难证明上式，相关的微积分内容可参见附录 A。上式也可通过将(2.18)式变形为 dS 的显式形式进而比较得出。

尽管 F_k 与 P_k 关系密切，但原则上它们是截然不同的。P_k 是微分一个关于 $S, \ldots, X_j, \ldots$ 的函数得到的，因而 P_k 是 $S, \ldots, X_j, \ldots$ 的函数。同理，F_k 是 $U, \ldots, X_j, \ldots$ 的函数。前一种情况里熵 S 是独立变量

中的一个，后者当中内能 U 是独立变量。在热力学的推导/计算过程中必须明确选定其中一种独立变量的集合，并且从一而终不能改变。同一问题混用两套独立变量是许多疑难的万恶之源。

如果选择熵 S 为因变量，因而内能为独立变量，基本方程为 $S = S(U, \ldots, X_k, \ldots)$，则称为在熵表象 *(entropy representation)* 下分析问题。如果选择能量为因变量，熵为独立变量，基本方程 $U = U(S, \ldots, X_k, \ldots)$，则称为在能量表象 *(energy representation)* 下分析。

热力学的标准理论在两种表象下都可以建立，但特定问题在某一表象下可能大大简化。因此我们平行发展两套表象理论，而且在一种表象下详细讨论之后，转化到另一套表象是比较容易的。

- 关系式 $S = S(X_0, \ldots, X_j, \ldots)$ 称为熵的热力学基本关系 *(entropic fundamental relation)*,
- 独立变量集合 $X_0, \ldots, X_j, \ldots$ 称为熵的广延量 *(entropic extensive parameters)*,
- $F_0, \ldots, F_j, \ldots$ 称为熵的强度量 *(entropic intensive parameters)*。

类似地，

- 关系式 $U = U(S, X_1, \ldots, X_{,} \ldots)$ 称为能量的热力学基本关系 *(energetic fundamental relation)*,
- $S, X_1, \ldots, X_{,} \ldots$ 称为能量的广延量 *(energetic extensive parameters)*,
- $T, P_1, \ldots, P_j, \ldots$ 称为能量的强度量 *(energetic intensive parameters)*。

习题

2.3-1. 某系统的基本方程为

$$u = \left(\frac{v_0^{1/2}\theta}{R^{3/2}} \right) \frac{s^{5/2}}{v^{1/2}}.$$

求熵表象下的三个状态方程。

答案

$$\frac{1}{T} = \frac{2}{5} \left(\frac{v_0^{1/2}\theta}{R^{3/2}} \right)^{-2/5} \frac{v^{1/5}}{u^{3/5}}$$

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{2}{5} \left(\frac{v_0^{1/2}\theta}{R^{3/2}} \right)^{-2/5} u^{2/5} v^{1/5}$$

2.3-2. 作出压强恒定条件下温度随体积的关系曲线（等压线），画出两条压强不同的等压线，指出哪条的压强更大。

2.3-3. 某系统的基本方程为

$$u = \left(\frac{\theta}{R}\right) s^2 \mathrm{e}^{-v^2/v_0^2}$$

求熵表象下的三个状态方程。

2.3-4. 某系统的基本方程为

$$S = AU^n V^m N^r$$

其中 A 是正的常数。热力学基本假设要求 n, m, r 必须满足什么条件？如果要求在 N 一定的条件下 P 关于 U/V 单调递增（这个条件是稳定性条件的要求，见第 8 章），则 n, m, r 必须满足什么条件？明确起见，能量的零点规定在零温状态。

2.3-5. 某系统的基本方程为

$$\frac{S}{R} = \frac{UV}{N} - \frac{N^3}{UV}.$$

(a) 验证熵表象下的三个状态方程是零阶齐次的。

(b) 求证温度是正的。

(c) 求“力学状态方程” $P = P(T, v)$.

(d) 求 $P - v$ 平面上绝热线（即等熵线）的形式。

2.4 热平衡态——温度

下面讨论关于熵的极值原理的一些有趣的应用。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，复合系统的封闭性要求

$$U^{(1)} + U^{(2)} = 常数. \tag{2.30}$$

如何求出平衡状态下子系统的内能 $U^{(1)}, U^{(2)}$？根据基本假设，平衡态对应的 $U^{(1)}, U^{(2)}$ 使复合系统的熵取极大值[4]。根据极值条件，平衡状态下子系统之间无穷小的能量传递不改变复合系统的熵，即

$$dS = 0. \tag{2.31}$$

由熵的可加性，复合系统的熵即为两个子系统熵之和：

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, \ldots, N_j^{(1)}, \ldots) + S^{(2)}(U(2), V^{(2)}, \ldots, N_j^{(2)}, \ldots). \tag{2.32}$$

[4] 一直以来原文采用的都是 maximize（最大化），但使用的数学条件是极大值条件 $dS = 0, d^2S < 0$. 因此这里译作极大值。

$U^{(1)}, U^{(2)}$ 的微小变化造成熵的变化为

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right)_{V^{(1)},\ldots,N_j^{(1)},\ldots} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right)_{V^{(2)},\ldots,N_j^{(2)},\ldots} dU^{(2)} \quad (2.33)$$

利用温度的定义，上式化为

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)}. \quad (2.34)$$

由能量守恒（(2.30)式）可得

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)}. \quad (2.35)$$

故而

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dU^{(1)}. \quad (2.36)$$

平衡条件(2.31)式要求 $dU^{(1)}$ 取任意值都有 $dS = 0$，因此

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}. \quad (2.37)$$

这就是平衡态条件。如果各子系统的基本方程已知，则 $1/T^{(1)}$ 是关于 $U^{(1)}$ 的已知函数[5]，同样，$1/T^{(2)}$ 也是 $U^{(2)}$ 的已知函数。方程 $1/T^{(1)} = 1/T^{(2)}$ 是关于 $U^{(1)}, U^{(2)}$ 的等式。守恒条件 $U^{(1)} + U^{(2)} =$ 常数 提供第二个等式，这样 $U^{(1)}, U^{(2)}$ 原则上即可解出。给出基本方程的特定形式后就能解出 $U^{(1)}, U^{(2)}$ 的值。在实际应用中系统的基本方程可以通过经验观测（测量方式见后文）或者统计力学模型导出。这样热力学理论就能给出确定的定量预言。

[5] 当然还有 $V^{(1)}, N_k^{(1)}, \ldots$，不过它们都是常数。

(2.37)式可以写为 $T^{(1)} = T^{(2)}$，前面将它写成 $1/T^{(1)} = 1/T^{(2)}$ 是为了强调分析过程是在熵表象下进行的[6]，$1/T^{(1)}$ 意味着它是 $U^{(1)}, V^{(1)}, \ldots$ 的函数，而 $T^{(1)}$ 是 $S^{(1)}, V^{(1)}, \ldots$ 的函数。不过(2.37)式的物理意义仍然是两个子系统在平衡态下的温度相等。

[6] 能量 U 作为独立变量之一。

这个问题的二阶内容是研究平衡态的稳定性。上面的平衡态只利用了极值条件 $dS = 0$，但基本假设的内容是熵取极大值。极大值的条件除了 $dS = 0$ 之外还有

$$d^2 S < 0. \quad (2.38)$$

这一条件与平衡态的稳定性有关，具体内容在第 8 章讨论。

2.5 温度定义与直观概念的一致性

上一节的例子表明两个由透热壁分隔的系统达到平衡态时它们的温度相等，这是温度的定义与直观概念相符合的几个证据之一。

进一步考虑上面的例子。假设初始时两个被绝热壁分隔的子系统有微小的温度差，不妨设

$$T_0^{(1)} > T_0^{(2)}. \tag{2.39}$$

由绝热壁的限制，初始时系统处于平衡态。移除内部的绝热壁限制后系统不再是平衡态，子系统之间有热量流动，复合系统的熵增加。系统最终的平衡态为 $T^{(1)} = T^{(2)}$，或者复合系统的熵取（相应限制之下的）极大值。末态与初态熵的差值记作 ΔS，则

$$\Delta S > 0. \tag{2.40}$$

但是根据(2.36)式，

$$\Delta S \approx \left(\frac{1}{T_0^{(1)}} - \frac{1}{T_0^{(2)}}\right)\Delta U^{(1)}. \tag{2.41}$$

其中 $T_0^{(1)}, T_0^{(2)}$ 是温度的初始值。根据条件 $T_0^{(1)} > T_0^{(2)}$ 可得

$$\Delta U^{(1)} < 0. \tag{2.42}$$

这意味着热量从系统 1 传递到系统 2。由此推论热量从温度高的系统流向温度低的系统。这再次与温度的直观概念相符。应该注意，这个结论不依赖于 $T^{(1)}, T^{(2)}$ 相差很小的假设，这个假设只是为了计算简明，一般情况进行积分即可。

基于生理学冷热的温度的直观概念有两个基本特征。第一，温度是强度量，系统部分与整体的温度相等。第二，热量从高温系统向低温系统传递。这些特征要求平衡状态下温度相等且具有均匀性。温度的定量定义符合上述要求。

2.6 温度单位

温度的单位是能量单位除以熵的单位，熵的单位尚未指定，实际上熵的单位怎样都可以。因为熵乘以任意有量纲常量所得具有新量纲的函数满足同样的极值原理——因此与熵等价。为了消除这个任意性，我们指定熵是无量纲的[7]。因而温度的量纲与能量相同。注意，就像力矩和功量纲相同但性质不同、单位也不同[8]那样，温度与能量也要清楚区分。能量与温度的量纲 *(dimensions)* 都是 [质量 $\cdot$ (长度)^2/(时间)^2]. 能量的单位

[7] 从后面的统计力学的角度可见这个选择非常具有物理意义。

[8] 力矩：牛顿 • 米 ($\mathrm{N \cdot m}$)，功：焦 (J)

(units) 是焦耳、尔格和卡路里什么的。温度的单位下面讨论[9]。

[9] 需要注意的是,对物理量量纲和单位的理解并不是唯一的。另一种常见的理解是，单位只是用以描述具有某种量纲的物理量时所必须的一个结构原件，即“数-单位”，并不承载其所描述的物理量的具体性质。具有相同量纲的单位一定可以相互替代，比如文中提到的N · m和J，或J和K。

第 4 章会介绍 Carnot 热机，那里会证明一台与两个热力学系统接触而做功的热机的最大效率由两系统温度的比值完全确定。因此热力学理论提供了测量任意两个热力学系统温度比值的实验方法。

二系统温度比值的可测量性有许多直接推论。首先温度的零点是唯一确定的，不能任意钦点或“移动”。其次，我们可以自由地指定任一状态的能量为某个定值，然后其它所有状态的温度都因之确定下来。

同样，温度的计量标准（简称温标，就是温度单位）在指定参考系统某一标准状态的温度之后就完全确定。

不同标准状态的不同钦点温度造成了不同的热力学温标，但是所有热力学温标在 $T = 0$ 处都是一致的。此外，根据(1.7)式，系统的温度不能低于 0。热力学温度内禀的非负性与所有观测高度一致。

国际单位制 (Système International (SI) system) 中的温标为 Kelvin 温标，指定纯水、冰与水蒸气的三相平衡态的温度为 273.16，该参考状态称为“三相点 (triple points)”。相应的温度单位称为 kelvin，记作 K. 同一量纲的两个单位——kelvin 与 joule（焦耳）之间的比值为1.3806×10^{-23} J/K. 这个比值称为 Boltzmann 常数，记作 k_B，因此 $k_\mathrm{B}T$ 是一个能量值。

Rankine 温标将水的三相点温度钦点为 $\frac{9}{5} \times 273.16 = 491.688\,°\mathrm{R}$。Kelvin 温度乘以 $\frac{9}{5}$ 就等于 Rankine 温度。

实际应用的“国际 *Kelvin* 温标”与上文的“绝对”Kelvin 温标关系密切，国际 Kelvin 温标在不同的温度范围利用特定系统分别进行定义，并且保证与（绝对）Kelvin 温标尽量接近。它的优点是提供了不同温度区间内可重复的温度测量实验标准。然而从热力学观点看，它并非真实的热力学温标，因为它与 Kelvin 温标稍有偏差，使得温度之比不符合热力学理论。

日常生活中的温度无论用 Kelvin 还是 Rankine 温标表示数值都很大。例如室温大约是300 K或540 °R. 因此为了方便，人们又定义了两种衍生温标。Celsius 温标[10]定义为

[10] 通常译为摄氏温标，本文统一采用英文名称。

$$T(°\mathrm{C}) = T(K) - 273.15. \tag{2.43}$$

其中 $T(°\mathrm{C})$ 称为“Celsius 温度”[11]，单位称为“*Celsius* 度（摄氏度）”，记作 (°C. Celsius 温标的零点不同于热力学温度的零点，因此 *Celsius* 温标绝不是热力学温标。存在零下的 Celsius 温度，零 Celsius 度可以达到，Celsius 温度的比值不符合热力学理论。只有 Celsius 温度差才有热力学意义。

[11] 通常译为摄氏温度。

根据定义，水的三相点（冰、水及水蒸气混合物处于平衡态）的“温度”为0.01 °C。压强保持1 atm不变的冰水混合物系统温度更接近0 °C，小数点后第三位才非零。1 atm下沸腾的水温度非常接近100 °C. 这两个巧

合源自 Celsius 温标的历史进程[2]。在意识到温度的零点唯一之前，人们确定温标需要指定两个特定温度（而非一个）[12]。Anders Celsius 在 1742 年将0 °C，100 °C指定为上述两个状态。

[12] 这个断言并不完整。为了准确测定温度，我们不止需要指定温度的特殊点，还需要指定测温物质和测温属性。例如，单纯利用物体的热膨胀测温，那么水银温度计和酒精温度计将会给出不同的温度结果。而热力学温标与测温物质无关的特性，使得它在物理中被广泛运用。

实践中常用的还有 Fahrenheit 温标[13]，定义为

[13] 通译为华氏温标。

$$T(°\mathrm{F}) \equiv T(°\mathrm{R}) - 459.67 = \frac{9}{5}T(°\mathrm{C}) + 32. \tag{2.44}$$

1 atm下冰水混合物的 Fahrenheit 温度大约是32 °F. 1 atm下沸水约为212 °F，室温在70 °F左右。Fahrenheit 温标的“巧合”在于1 atm下冰与盐水混合物为0 °F附近，奶牛的体温（直肠温度）大概是100 °F.

尽管前面已经利用热力学基本关系的偏导数正式定义了温度，我们现在简要回顾引入温度概念的通常方法（由 Kelvin 和 Caratheodory 建立）。热流 $đQ$ 按照前面能量守恒的方法定义。考虑一个热力学循环过程，可推断出存在一个将不完整微分 $đQ$ 转换成全微分 dS 的积分因子，记做 $1/T$

$$dS = \frac{1}{T}đQ. \tag{2.45}$$

从而我们便从 *Pfaffian* 型微分方程积分因子的存在性引入了温度和熵的概念。

2.7 力学平衡

本节我们将通过一个更为简单的例子来阐明熵的极值原理的应用。考虑一个封闭的复合系统，它的两个子系统由可移动的透热壁分隔[14]，子系统的摩尔数是定值，但各自的内能 $U^{(1)}, U^{(2)}$ 可以改变，系统的封闭性要求

[14] 如果没有特别说明，本节的壁都是不可透过物质的。

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{常数}. \tag{2.46}$$

体积 $V^{(1)}, V^{(2)}$ 也可变，封闭性也要求

$$V^{(1)} + V^{(2)} = \text{常数}. \tag{2.47}$$

熵的极值原理要求无穷小的传热或无穷小的体积改变造成的熵变均为零，即

$$dS = 0. \tag{2.48}$$

[2]这方面的历史可见 E. R. Jones, Jr., The Physics Teacher 18, 594 (1980).

其中

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right)_{V^{(1)},\dots,N_k^{(1)},\dots} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}}\right)_{U^{(1)},\dots,N_k^{(1)},\dots} dV^{(1)}$$
$$+ \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right)_{V^{(2)},\dots,N_k^{(2)},\dots} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}}\right)_{U^{(2)},\dots,N_k^{(2)},\dots} dV^{(2)} \tag{2.49}$$

由封闭性条件可得

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \tag{2.50}$$
$$dV^{(2)} = -dV^{(1)} \tag{2.51}$$

于是

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dU^{(1)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}\right) dV^{(1)} = 0 \tag{2.52}$$

因 $dU^{(1)}, dV^{(1)}$ 任意取值，故而相应系数为零，即

$$\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \tag{2.53}$$
$$\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = 0 \tag{2.54}$$

上两式是熵表象下平衡态条件的标准形式，它们可以化为更直接的形式：

$$T^{(1)} = T^{(2)} \tag{2.55}$$
$$P^{(1)} = P^{(2)} \tag{2.56}$$

温度相等正是上一节导出的透热壁平衡态的条件。新条件——压强相等对应于壁的可移动特征，压强相等也是力学的平衡条件，由此可见我们定义的压强与力学中压强的一致性。

在熵表象中，$1/T^{(1)}$ 是 $U^{(1)}, V^{(1)}$ 的函数[15]（即熵的状态方程），因此(2.53)式是 $U^{(1)}, V^{(1)}, U^{(2)}, V^{(2)}$ 之间的方程。同样，$P^{(1)}/T^{(1)}$ 是 $U^{(1)}, V^{(1)}$ 的函数，(2.54)式是 $U^{(1)}, V^{(1)}, U^{(2)}, V^{(2)}$ 之间的方程。再加上两个守恒方程(2.46), (2.47)式就构成了四个方程，可以求解四个未知函数 $U^{(1)}, V^{(1)}, U^{(2)}, V^{(2)}$.这就是热力学理论解决这类问题的基本框架，在给定具体的基本方程或状态方程之后即可求解。

[15] 当然还有摩尔数 N，不过它们都是常数。

子系统由可移动的绝热壁（而非透热壁）分隔的情形十分微妙，我们在进一步学习热力学体系之后再来考虑，习题 2.7-3 初步介绍了微妙之处，习题 5.1-2 深入讨论。

■ **例 2.1** 如图，三个圆柱体的横截面积相同，由活塞封印着一定气体（气体的组分不必相同）。活塞通过刚性杠杆连接，它们的“力臂”（即连接点到支点的距离）之比为 1 : 2 : 3。圆柱体放置在质量可忽略的传热板上，板的唯一作用是使三个圆柱体系统可以传热，其它物理效果可忽略。整个大系统是孤立的，活塞不受外部压强影响。求平衡态下三个圆柱体的压强之比与温度之比。

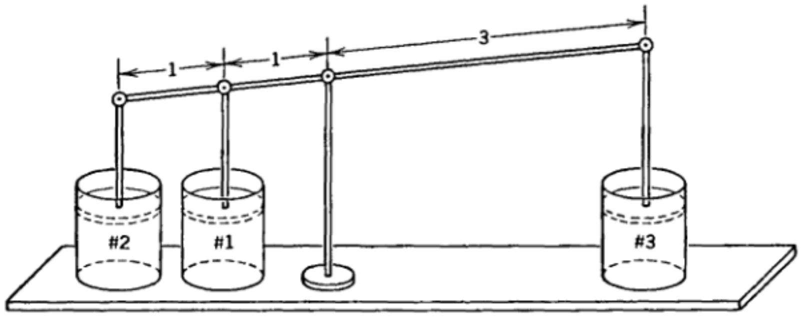


图 2.1: 例 2.7-1 图：三个体积耦合的系统。

解

封闭性条件要求总能量守恒：

$$\delta U^{(1)} + \delta U^{(2)} + \delta U^{(3)} = 0.$$

活塞之间通过杠杆连接，使得三个圆柱体体积变化的关系为

$$\begin{aligned}
\delta V^{(2)} &= 2\delta V^{(1)} \\
\delta V^{(3)} &= -3\delta V^{(1)}
\end{aligned}$$

于是熵的极值条件可化为

$$\begin{aligned}
\delta S =& \frac{1}{T^{(1)}}\delta U^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}}\delta U^{(2)} + \frac{1}{T^{(3)}}\delta U^{(3)} + \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}}\delta V^{(1)} \\
&+ \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}\delta V^{(2)} + \frac{P^{(3)}}{T^{(3)}}\delta V^{(3)} = 0 \\
\delta S =& \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(3)}}\right)\delta U^{(1)} + \left(\frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(3)}}\right)\delta U^{(2)} \\
&+ \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} + 2\frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} - 3\frac{P^{(3)}}{T^{(3)}}\right)\delta V^{(1)} = 0
\end{aligned}$$

$\delta U^{(1)}, \delta U^{(2)}, \delta V^{(1)}$ 相互独立，可任意取值，因此上式意味着它们的系数均为零。$\delta U^{(1)}$ 的系数为零可得 $T^{(1)} = T^{(3)}$，$\delta U^{(2)}$ 可得 $T^{(2)} = T^{(3)}$，$\delta V^{(1)}$ 的系数为零结合三个系统温度相等可得

$$P^{(1)} + 2P^{(2)} = 3P^{(3)}.$$

考虑到力学中的杠杆平衡原理，上面的平衡条件在意料之中。若已知状态方程就可将上式化为三个系统体积的等式。 ■

2.8 存在物质交换时的平衡态

化学势的含义要从存在物质流动的情况考虑。设想由不可移动的透热壁分隔的两个简单系统，且第 α 种物质组分[16]可以透过壁，其他组分 $N_\beta, \ldots$ 不可透过,这个复合系统的平衡态条件是参量 $U^{(1)}, U^{(2)}, N_\alpha^{(1)}, N_\alpha^{(2)}$，复合系统熵的微分为

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{\mu_\alpha^{(1)}}{T^{(1)}} dN_\alpha^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} - \frac{\mu_\alpha^{(2)}}{T^{(2)}} dN_\alpha^{(2)} \tag{2.57}$$

封闭性条件为

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \tag{2.58}$$

$$dN_\alpha^{(2)} = -dN_\alpha^{(1)} \tag{2.59}$$

于是

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} - \left(\frac{\mu_\alpha^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_\alpha^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dN_\alpha^{(1)}. \tag{2.60}$$

对任意 $dU^{(1)}, dN_\alpha^{(1)}$ 有 $dS = 0$，因此平衡条件为

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \tag{2.61}$$

$$\frac{\mu_\alpha^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu_\alpha^{(2)}}{T^{(2)}}, \quad (\text{因此} \mu_\alpha^{(1)} = \mu_\alpha^{(2)}) \tag{2.62}$$

就像温度可以看做热流的“势”，压强为体积变化的“势”那样，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”。

物质流动的方向与化学势的关系可以用2.5节分析热流的方法导出。设子系统温度相等 $T^{(1)} = T^{(2)}$，(2.60)式化为

$$dS = \frac{\mu_\alpha^{(2)} - \mu_\alpha^{(1)}}{T} dN_\alpha^{(1)} \tag{2.63}$$

如果 $\mu_\alpha^{(1)} > \mu_\alpha^{(2)}$，则由于 $dS > 0$, 故而 $dN_\alpha^{(1)} < 0$，即物质从高化学势流向低化学势的地方。

之后会看到化学势除了提供物质流动的“广义力”之外，还与物质相变以及化学反应有关，“化学势”的名字正是源自它在理论化学中的重要地位。

化学势的单位是 Joule 每摩尔（或任意的能量单位每摩尔）。

[16] 为避免与子系统编号 $^{(1)}$, $^{(2)}$ 混淆，本节用希腊字母 $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ 标记不同的物质组分，而非采用原书的数字下标。

2.9 化学平衡

发生化学反应的系统的热力学描述与前面的复合系统相似，它的平衡条件仍然由化学势 μ 的方程表示——这也是化学势名字的来源。

在化学反应过程中，系统物质组分的摩尔数发生变化，有些增加有些减少。摩尔数之间的变化关系由化学反应方程决定，例如

$$2\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} \leftrightharpoons 2\mathrm{H_2O} \tag{2.64}$$

再比如

$$2\mathrm{O} \leftrightharpoons \mathrm{O_2} \tag{2.65}$$

第一个方程里，氢分子、氧分子与水分子变化量之比为 $-2:-1:+2$. 一般形式是，对于 r 种物质参与的化学反应有：

$$0 \leftrightharpoons \sum_j \nu_j A_j. \tag{2.66}$$

其中 ν_j 称为“计量系数 (stoichiometric coefficients)”，例子中氢分子、氧分子与水分子的计量系数分别为 $-2,-1,+2$. A_j 表示化学势，上例中 $A_1=\mathrm{H_2}, A_2=\mathrm{O_2}, A_3=\mathrm{H_2O}$. 如果从反方向考虑化学反应（例如水离解成氢气氧气），则 ν_j 反号。ν_j 没有绝对的正负性，只有相对的正负才有意义。

系统的基本方程为

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \ldots, N_r). \tag{2.67}$$

假设整个反应体系处于封闭的刚性绝热容器中，系统的总能量 U，总体积 V 不变。[17]

[17] 这当然不是化学反应最一般的边界条件，一般情况下容器是开放的，可以与外界交换能量，体积也可改变。我们在 6.4 节讨论这种开放条件下的反应。

化学反应造成的熵变为

$$dS = -\sum_{j=1}^{r} \frac{\mu_j}{T} dN_j. \tag{2.68}$$

注意，摩尔数的改变与计量系数 ν_j 成正比，设比例系数为 $d\bar{N}$，则

$$dS = -\frac{d\bar{N}}{T} \sum_{j=1}^{r} \mu_j \nu_j \tag{2.69}$$

因而熵的极值原理表明平衡条件为

$$\sum_{j=1}^{r} \mu_j \nu_j = 0. \tag{2.70}$$

若系统的状态方程已知，则由平衡条件(2.70)式可以解出平衡状态下各组分的摩尔数。

下面举一个例子。设一个封闭容器内有氢气、氧气与二氧化碳，并进行如下反应：

$$\begin{aligned} H_2 + \frac{1}{2}O_2 &\rightleftharpoons H_2O \\ CO_2 + H_2 &\rightleftharpoons CO + H_2O \\ CO + \frac{1}{2}O_2 &\rightleftharpoons CO_2 \end{aligned} \tag{2.71}$$

平衡条件为

$$\begin{aligned} \mu_{H_2} + \frac{1}{2}\mu_{O_2} &= \mu_{H_2O} \\ \mu_{CO_2} + \mu_{H_2} &= \mu_{CO} + \mu_{H_2O} \\ \mu_{CO} + \frac{1}{2}\mu_{O_2} &= \mu_{CO_2} \end{aligned} \tag{2.72}$$

上面只有两个独立方程（第一个方程是后两个方程的和，第一个化学反应是后两个反应的净结果）。开始反应时氢气、氧气与二氧化碳物质的量之比（可人为控制任意改变）提供另外三个条件。于是有五个未知量（H_2, O_2, H_2O, CO_2, CO 的量），五个方程，原则上可以解出。

通常情况在开放容器中的化学反应终态的温度与压强均为定值。因此尽管未知量增加了两个（能量与体积），但 T 与 P 的关系提供了两个新条件，问题同样可以求解。

关于化学反应更详尽的讨论见 6.4 节。现在只需要记住化学势在物质流动和化学反应中的角色就像温度在热量流动、压强在体积变化中一样。

3. 形式关系与样例系统

3.1 热力学 Euler 方程

上一章从基本假设出发解出了平衡态条件，下面深入探究基本方程的数学特征。

基本方程的一阶齐次性使得它可以写成更方便的形式，称为 Euler 形式。

从一阶齐次性的定义出发，对任意常数 λ 都有：

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \ldots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, \ldots, X_t). \tag{3.1}$$

等式两侧对 λ 求导：

$$\frac{\partial U(\ldots, \lambda X_k, \ldots)}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(\ldots, \lambda X_k, \ldots)}{\partial(\lambda X_j)} \frac{\partial(\lambda X_j)}{\partial \lambda} + \cdots = U(S, X_1, \ldots, X_t) \tag{3.2}$$

$$\frac{\partial U(\ldots, \lambda X_k, \ldots)}{\partial(\lambda S)} S + \sum_{j=1}^{t} \frac{\partial U(\ldots, \lambda X_k, \ldots)}{\partial(\lambda X_j)} X_j = U(S, X_1, \ldots, X_t) \tag{3.3}$$

方程对任意 λ 都成立，取 $\lambda = 1$ 可得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) S + \sum_{j=1}^{t} \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j + \cdots = U \tag{3.4}$$

$$U = TS + \sum_{j=1}^{t} P_j X_j \tag{3.5}$$

对于简单系统，上式写为

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \cdots + \mu_r N_r \tag{3.6}$$

(3.5)或(3.6)式是齐次函数 Euler 定理[1]的一阶齐次情形在热力学理论的应用。公式的推导过程即为齐次定理的证明过程。(3.5)或(3.6)式称为（热力学）Euler 关系。

[1] 若函数 $f(x,y,\dots)$ 满足 $f(\lambda x,\lambda y,\dots)=\lambda^n f(x,y,\dots)$，则 f 称为 n 阶齐次的。齐次函数 Euler 定理为 $x\frac{\partial f}{\partial x}+y\frac{\partial f}{\partial y}+\cdots=nf$.

类似地，熵表象下 Euler 关系的形式为

$$S = \sum_{j=0}^{t} F_j X_j \tag{3.7}$$

$$S = \left(\frac{1}{T}\right) U + \left(\frac{P}{T}\right) V - \sum_{k=1}^{r} \left(\frac{\mu_k}{T}\right) N_k. \tag{3.8}$$

习题

3.1-1. 写出习题 1.10-1 当中具有物理意义的基本方程的 Euler 形式。

3.2 Gibbs-Duhem 关系

第二章导出了用温度、压强和化学势表示的平衡条件。这些强度量的引入过程比较相似，事实上，它们的形式体系也是对称的。尽管号称有对称性，但我们对温度与压强有着非常直观的感受，而对化学势就差了一点。有趣的是，这些强度量之间不是完全独立的，它们之间存在函数关系，例如单组分系统的化学势 μ 可表示为 T,P 的函数。

这种关系是基本方程一阶齐次性的结果。考虑某一单组分系统，基本方程可写为 $u=u(s,v)$（即(2.19)式）；三个强度量也都是 s,v 的函数，原则上这三个状态方程

$$T = T(u,v)$$
$$P = P(u,v)$$
$$\mu = \mu(u,v)$$

可消去 u,v 形成一个关于 T,P,μ 的方程。

容易推广到一般情况，关键还是数清楚变量与方程的数目。设基本方程具有 $t+1$ 个广延量：

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t). \tag{3.9}$$

由此产生 $t+1$ 个状态方程：

$$P_k = P_k(S, X_1, X_2, \dots, X_t). \tag{3.10}$$

令(2.14)式中的任意参量 λ 为 $\lambda = 1/X_t$，可得

$$P_k = P_k\left(\frac{S}{X_t}, \frac{X_1}{X_t}, \ldots, \frac{X_{t-1}}{X_t}, 1\right). \tag{3.11}$$

可见这 $t+1$ 个强度量都是关于 t 个变量的函数，从 $t+1$ 个方程中消去 t 个变量就得到强度量之间的关系。

知道基本方程的具体形式就能求出强度量之间关系的具体形式。给定基本方程之后的套路即为 (3.9) ∼ (3.11) 式的过程。

这种关系的微分形式（称为 **Gibbs-Duhem 关系**）可以从 Euler 关系直接导出。对(3.5)式微分得到

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + S\,\mathrm{d}T + \sum_{j=1}^{t} P_j\,\mathrm{d}X_j + \sum_{j=1}^{t} X_j\,\mathrm{d}P_j. \tag{3.12}$$

由(2.6)式可得

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + \sum_{j=1}^{t} P_j\,\mathrm{d}X_j. \tag{3.13}$$

以上两式相减即得到 Gibbs-Duhem 关系：

$$S\,\mathrm{d}T + \sum_{j=1}^{t} X_j\,\mathrm{d}P_j = 0. \tag{3.14}$$

对于单组分简单系统有

$$S\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}P + N\,\mathrm{d}\mu = 0. \tag{3.15}$$

或者

$$\mathrm{d}\mu = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}P \tag{3.16}$$

可见化学势的变化与温度及压强的变化有关，而非独立变化，并且 μ, T, P 三者中已知任何两个的变化就能确定其余一个的变化。

Gibbs-Duhem 关系是强度量之间关系的微分形式，将该式积分即得到显式形式，这是除 (3.9) ∼ (3.11) 式外的另一种计算套路。Gibbs-Duhem 关系的积分：

$$\int S(T, P_1, \ldots, P_t)\,\mathrm{d}T + \sum_{j=1}^{t} \int X_j(T, P_1, \ldots, P_t)\,\mathrm{d}P_j = 0$$

需要知道各广延量 X_j 用强度量 P_j 表示的形式，这可以从状态方程[2]解出。因此积分 Gibbs-Duhem 关系必须知道系统的状态方程。

[2] 状态方程：强度量作为广延量的函数

系统可独立变化的强度量个数称为系统的热力学自由度 *(thermodynamic degrees of freedom)*。一个具有 r 种组分的简单系统的热力学自由度为 $r+1$.

熵表象下的 Gibbs-Duhem 关系依旧表示为全体广延量与相应强度量微分之积的和为零：

$$\sum_{j=0}^{t} X_j \, \mathrm{d}F_j = 0 \tag{3.17}$$

$$U\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) + V\,\mathrm{d}\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^{r} N_k\,\mathrm{d}\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0 \tag{3.18}$$

习题

3.2-1. 某系统的基本方程为

$$U = \left(\frac{v_0^2\theta}{R^3}\right)\frac{S^4}{NV^2}$$

求 T, P, μ 之间的函数关系。

3.3 形式关系总结

现在总结一下能量表象的热力学体系结构。简明起见，考虑单组分的简单系统，它的基本方程

$$U = U(S, V, N) \tag{3.19}$$

包含了该系统所有的热力学信息。定义了温度 $T \equiv \partial U/\partial S$ 等强度量之后，从基本方程可以导出三个状态方程：

$$T = T(S, V, N) = T(s, v) \tag{3.20}$$

$$P = P(S, V, N) = S(s, v) \tag{3.21}$$

$$\mu = \mu(S, V, N) = \mu(s, v) \tag{3.22}$$

如果三个状态方程均已知，将它们带入 Euler 关系，即可重新得到基本方程。因此三个状态方程整体等价于基本方程，二者都蕴含系统的全部热力学信息，单个的状态方程的热力学信息量少于基本方程。

如果已知两个状态方程，带入 Gibbs-Duhem 关系再积分即可得到第三个，只是这样得到的状态方程含有一个未定的积分常数。因此两个状态方程（几乎）能够确定基本方程，只差一个未定常数。

当已知两个状态方程时，推导基本方程有更直接、更便利的方法（当然，该方法与利用 Gibbs-Duhem 关系的途径在逻辑上是等价的）：直接

积分单位摩尔数的热力学关系：

$$\mathrm{d}u = T\,\mathrm{d}s - P\,\mathrm{d}v. \tag{3.23}$$

将已知的两个状态方程 $T = T(s,v), P = P(s,v)$ 带入上式，即得到 u,s,v 之间的微分方程，再积分就得到

$$u = u(s,v). \tag{3.24}$$

这正是基本方程。当然，这个方程里有一个未定的积分常数。

内能总可以表为除了 S,V,N 以外的其它参量的函数。例如 $U = U(S,V,N)$ 与 $T = T(S,V,N)$ 联立消去 S 得到方程 $U = U(T,V,N)$. 不过，必须强调的是，这样的方程并非基本方程，不包含全部热力学信息。比如，在考虑到 $T \equiv \partial U/\partial S$ 之后，$U = U(T,V,N)$ 实际上是个偏微分方程。即使它可积，积出的基本方程也带有未定函数。

如果基本方程 $U = U(S,V,N)$ 已知，则相应的 $U = U(T,V,N)$ 唯一确定；但反之不然，确定的 $U = U(T,V,N)$ 并不唯一对应 $U = U(S,V,N)$. 它们携带着的都是正确的信息. $U = U(S,V,N)$ 与 $U = U(T,V,N)$ 都是正确的，但只有前者含有最完整的信息。

上述内容可以用如下的图例简单说明。设 V,N 不变，内能 U 只随 S 变化，相应的 U-S 函数图像如图 3.1(a) 中的实线，这条曲线唯一确定了图 3.1(b) 所示的 U-T 曲线，因为 $U(S)$ 每一点都有确定的斜率 $T \equiv \partial U/\partial S$, 从而决定了 $U(T)$。但如果反过来，已知 $U(T)$ 函数（亦即，一个状态方程），能否决定 $U(S)$? 当然不能。图 3.1(a) 中的每条虚线之间之差一个“平移”[3]，它们在相同的 U 处的斜率相等，都能导出给定的 $U(T)$。因此，图 3.1(a) 可以导出 3.1(b)，反之则不然。等价的说法是，只有 $U = U(S)$ 才是基本关系。接下来在讨论几个特定的热力学样例系统后，我们将建立正式的理论结构。

[3] 这来自求解偏微分方程 $U = U(\partial U/\partial S)$ 留下的“积分常数”。

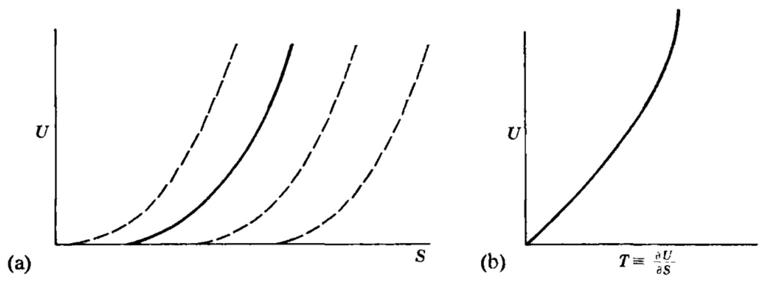


图 3.1

■ **例 3.1** 某热力学系统满足条件

$$U = \frac{1}{2}PV,$$
$$T^2 = \frac{AU^{3/2}}{VN^{1/2}}.$$

其中 A 是大于零的常数。求系统的基本方程。

解

已知条件中出现的独立变量为 U, V, N，因此采用熵表象求解，首先将这两个已知方程化为熵表象标准形式：

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{T} &= A^{-1/2}u^{-3/4}v^{1/2} \\
\frac{P}{T} &= 2A^{-1/2}u^{1/4}v^{-1/2}
\end{aligned}
$$

单位摩尔数基本方程的微分形式（类比(3.23)式）为

$$
\begin{aligned}
ds &= \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv \\
&= A^{-1/2}(u^{-3/4}v^{1/2}du + 2u^{1/4}v^{-1/2}dv) \\
&= 4A^{-1/2}d(u^{1/4}v^{1/2})
\end{aligned}
$$

解得

$$
\begin{aligned}
s &= 4A^{-1/2}u^{1/4}v^{1/2} + s_0 \\
\to S &= 4A^{-1/2}U^{1/4}V^{1/2}N^{1/4} + Ns_0
\end{aligned}
$$

当然还有另一种做法：首先对 Gibbs-Duhem 关系积分从而得到 $\mu(u, v)$，然后将所得的三个状态方程带入 Euler 方程。读者应该尝试一下。

读者还应该注意例题中积分 ds 得到 s 的过程。ds 关于 du 与 dv 的等式是一个偏微分方程，它不能逐项积分，也不能用求解常微分方程的常用套路。我们通过“观察”对该方程进行积分，“恰好”发现 $u^{-3/4}v^{1/2}du + 2u^{1/4}v^{-1/2}dv$ 正是 $d(u^{1/4}v^{1/2})$. ~~所以老师都不太愿意编习题~~

■

习题

3.4 单组分/多组分简单理想气体

单一组分简单理想气体可以用两个方程来描述：

$$
PV = NRT \tag{3.25}
$$

$$
U = cNRT \tag{3.26}
$$

其中 c 是常值，R 是一个普适的气体常数——热力学常数 ($R = N_A k_B = 8.3144$ J/mole K).

上面的是比较理想化的方程。在现实世界中，人们发现，单原子气体 (比如 Ar、He) 有可能符合方程(3.25)(3.26)，如果其温度和压力再满足一定要求的话，具体而言，就是 k_BT 相较于电子激发能而言很小 (比

如当 $T \lesssim 10^4\,\mathrm{K}$) 而且压强相对较低，那么该气体就会符合上面的两个方程. 此外，对所有的这种单原子气体都有 $c = \frac{3}{2}$.

在一些更苛刻的条件下，其他的真实气体也有可能满足简单理想气体方程(3.25)(3.26)，但是其 c 有可能不再是 $\frac{3}{2}$. 举个例子，双原子气体(比如 NO、O_2) 的 c 在一个很大的温度范围内约为 $\frac{5}{2}$，在更高的温度下其 c 约为 $\frac{7}{2}$(两种情况的分界温度数量级一般在 $10^3 K$)。

通过方程(3.25)(3.26)可以确定基本方程. 方程(3.26)中内能 U 的形式很简单，这就启示我们：在熵表象下处理问题可能会更简单。将方程重写为合适的形式：

$$\frac{1}{T} = cR\left(\frac{N}{U}\right) = \frac{cR}{u} \tag{3.27}$$

$$\frac{P}{T} = R\left(\frac{N}{V}\right) = \frac{R}{v} \tag{3.28}$$

如果将这两个熵状态方程代入 Gibbs-Duhem 关系式并积分，我们应该能得到第三个状态方程

$$\frac{\mu}{T} = u, v\text{的函数} \tag{3.29}$$

Gibbs-Duhem 关系式是：

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mu}{T}\right) = u\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) + v\,\mathrm{d}\left(\frac{P}{T}\right) \tag{3.30}$$

最后这三个状态方程会被代入 Euler 方程,Euler 方程为:

$$S = \left(\frac{1}{T}\right)U + \left(\frac{P}{T}\right)V - \frac{\mu}{T}N \tag{3.31}$$

现在我们来实打实地干一番：将(3.25)(3.26)代入 Gibbs-Duhem 关系式可得：

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mu}{T}\right) = \mu \times \left(-\frac{cR}{u^2}\right)\mathrm{d}u + v \times \left(-\frac{R}{v^2}\right)\mathrm{d}v = -cR\frac{\mathrm{d}u}{u} - R\frac{\mathrm{d}v}{v} \tag{3.32}$$

积分之后得

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -cR\ln\frac{u}{u_0} - R\ln\frac{v}{v_0} \tag{3.33}$$

其中 u_0, v_0 是一个固定的参考态，$\left(\frac{\mu}{T}\right)_0$ 即随之产生的积分常数. 然后由 Euler 方程(3.31)可得

$$S = Ns_0 + NR\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)}\right] \tag{3.34}$$

其中

$$s_0 = (c+1)R - \left(\frac{\mu_0}{T_0}\right) \tag{3.35}$$

方程(3.34)就是要求的基本方程;如果积分常数 s_0 已知,那么方程(3.34)就包含了简单理想气体所有的热力学信息.

这种方式并非唯一的求解办法，甚至也非最常用的. 更直接的办法是将下式 (摩尔量方程, molar equation) 积分

$$\mathrm{d}s = \left(\frac{1}{T}\right) \mathrm{d}u + \left(\frac{P}{T}\right) \mathrm{d}v \tag{3.36}$$

在目前的问题中（理想气体），它变为

$$\mathrm{d}s = c\left(\frac{R}{u}\right) \mathrm{d}u + \left(\frac{R}{v}\right) \mathrm{d}v \tag{3.37}$$

积分后得

$$s = s_0 + cR\ln\left(\frac{u}{u_0}\right) + R\ln\left(\frac{v}{v_0}\right) \tag{3.38}$$

这个方程与(3.34)等价.

应当注意，方程(3.37)是逐项可积的，但例 3 会提到，这样的方法在更一般的情况下无法实现. 方程(3.37)中，独立变量 u, v 的分离是一种巧合，这完全是由理想气体方程的特殊性所致. 这种特殊性使得方程(3.37)可以逐项积分.

两种或多种简单理想气体的混合物——“多组分简单理想气体”——可以由一个基本方程描述. 为了使形式更加简单，基本方程写成了参数形式，其中温度 T 作为参数。

$$\begin{aligned} S &= \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j\right) R\ln\frac{T}{T_0} + \sum_j N_j R\ln\left(\frac{V}{N_j v_0}\right) \\ U &= \left(\sum_j N_j c_j\right) RT \end{aligned} \tag{3.39}$$

将 T 从这两个方程中消去,就得到一个具有标准形式 $S = S(U, V, N_1, N_2, \cdots)$ 的方程.

观察(3.39)中关于某一种理想气体的项, 并与该气体单独存在时的熵表达式作比较，可以发现如下事实 (通常称作 Gibbs 定理)：*理想气体混合物的熵是其中每一种气体在温度为 T 下、单独占据体积 V 时的熵之和*. 这个定理对所有的理想气体都成立 (见第 13 章).

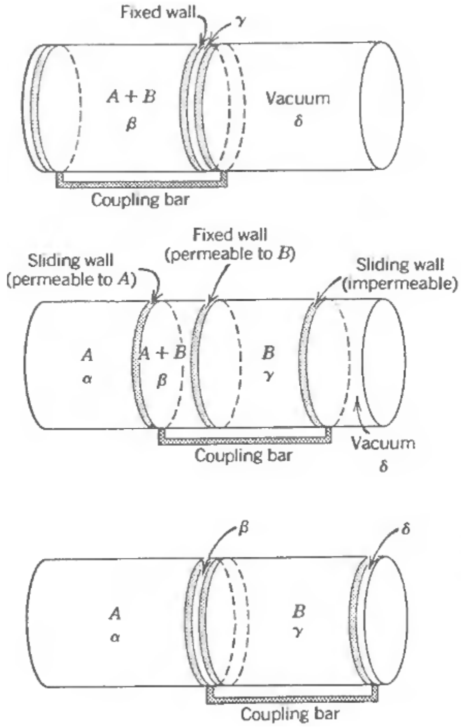


图 3.2: 分离混合理想气体，用以证明 Gibbs 定理。

有趣的是，如果将方程(3.39)写成如下形式:

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j\right) R \ln \frac{T}{T_0} + NR \ln \frac{V}{Nv_0} - R \sum_j N_j \ln \frac{N_j}{N} \tag{3.40}$$

则最后一项可视作“混合熵”. 这一项代表了在同一温度和同一分子数密度 $N_j/V_j = N/V$ （因此压强也相同）下，诸多分开的单一组分气体的熵之和与混合气体的熵之间的差异，见问题 3.4-15. 上面这种阐述与 Gibbs 定理之间既有相当的差别，也有相似之处，读者应当仔细分辨. 混合熵可应用在分离同位素的问题上，我们将在??节 (例 4) 中进行阐述.

一个简单的“思想实验”就能简洁地证明 Gibbs 定理. 某圆柱体 (图3.2) 体积为 $2V_0$，用 3 个隔板将其分成 4 个小室 (分别用 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 来记)，其中一个隔板固定在圆柱中间，两个可滑动的隔板在中心两边. 两边的两个隔板被链在一起，以保证它们之间的距离恒为圆柱长的一半 (因此 $V_\alpha = V_\gamma, V_\beta = V_\delta$). 最开始，两个滑动隔板分别在圆柱左边和圆柱中心，因此 $V_\alpha = V_\gamma = 0$. 此时小室 β 体积为 V_0，其中充有 N_0 mole 理想气体 A 和 N_0 mole 的理想气体 B 的混合物. 而且小室 δ 是真空的，整个系统的温度为 T.

左边的滑动隔板可以任由气体 A 通过，但无法通过气体 B，中间的固定隔板可任由气体 B 通过，但无法通过气体 A，右边的滑动隔板两种气体都无法通过.

然后，这两块链在一起的滑动隔板被向右准静态地推动，直至 $V_\beta = V_\delta = 0$ 且 $V_\alpha = V_\gamma = V_0$. 此时小室 α 中为纯的气体 A，小室 γ 中为纯气体 B. 最开始体积为 V_0 的混合物被分成了两种纯气体，每种纯气体的体积都为 V_0. 假如 Gibbs 定理成立，则系统终态的熵应该等于最开始的熵，接下来可以看到，上面的思想实验证实了这个论断.

需要指出，(3.39)中的第二个方程说明能量仅是温度 T 与摩尔数的函数，这就确保系统终态的能量等于始态的能量. 因此 $-T\Delta S$ 等于移动两个链在一起的滑动隔板所做的功.

气体 A 可以自由通过左边的隔板，因此在准静态过程中，小室 α 中的 A 气体与小室 β 中的 A 气体达到平衡，二平衡条件是 $\mu_{A,\alpha} = \mu_{A,\beta}$. 小室 β 和小室 γ 中的 B 气体也有类似的关系. 习题 3.4-14 会证明由 $\mu_{A,\alpha} = \mu_{A,\beta}$ 和 $\mu_{B,\beta} = \mu_{B,\gamma}$ 可以推出

$$P_\alpha = P_\gamma \qquad P_\beta = 2P_\alpha$$

这就是说，作用在相链结的两块滑动板上的总压力 $P_\alpha - P_\beta + P_\gamma$(当然应该乘上作用面积 S，不过在这里，两边的 S 都相等) 为 0. 因此移动滑板不需要做功，所以该过程中就没有熵变. 最开始体积为 V_0 的 A、B 混合物之熵，与纯体积都为 V_0 的纯气体 A、B 的熵是相等的. 这就是 Gibbs 定理.

最后，需要指出，本节中所考虑的简单理想气体是一般气体的一种特殊情况，现实中，很多气体在压强很小或适中的情况下都可以视作简单理想气体. 与简单理想气体相同，一般理想气体的 (力学) 状态方程也是 $PV = NRT$，其内能也是温度的函数，但不再是线性的了. 一般的理想气体会在第 13 章中讨论，而利用统计力学推导基本方程的方法会现身于第 16 章.

习题

3.5 理想 van der Waals 流体

三次元世界的气体不太符合理想气体方程，除非在密度极低的情况下。1873 年，J. D. van der Waals 提出了对理想气体力学状态方程(3.28)式的改进：

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \tag{3.41}$$

其中 a, b 是与特定气体有关的经验常数。它的定量结果有一定的改进，但在要求更高的应用领域，状态方程还得加上更多的修正项与经验常数（五个甚至更多）。不过 van der Waals 方程在描述三次元流体的定性特征方面取得了极大的成就，例如描述气-液相变。

van der Waals 修正项的动机具有启发意义，看上去比较可信，尽管这些动机超出了热力学的范围[4]。方程 $P = RT/v$ 是假设理想气体压强由许多无相互作用的的分子质点不断撞击容器壁形成的，van der Waals 对这一假设做了两个看上去合理的简单修正。第一个修正考虑到分子并非点粒子，它们每个都占据 b/N_A 的体积。从而理想气体方程的 V 替换为 $V - Nb$；减小的体积 Nb 是分子自身占据的体积。

[4] 后面会看到，这些动机涉及到了微观情形

第二个修正来自分子之间的相互作用力。容器中部的分子受到附近各个方向的分子间作用力，从而相互抵消了。但是容器壁附近的分子受到内部分子净的向内的吸引力，从而减小了分子撞击器壁的等效压强。压强的减小量应该与相互作用的分子对的数量成正比，亦即与单位体积分子数的平方 $(1/v^2)$ 成正比；这就是 van der Waals 方程的第二处修正。

统计力学会用更加定量、正规的方式导出 van der Waals 方程，而且还会揭示(3.41)之上的一系列更高阶修正项。截断高阶项得到的 van der Waals 方程良好描述了真实气体的定性特征，在定量方面也有一定修正（但并未到最好）。

要完整定义一个热力学系统，除了 van der Waals 方程之外还需要一个热状态方程，它当然可以从实验出发钦点一个。但更有意义的做法是，尝试从 van der Waals 方程出发构造最简单、最合理的热方程。可惜不能简单套用现成的理想气体热状态方程，热力学对两个状态方程的限制使得这样不被允许，必须得改动一下理想气体版本。

将 van der Waals 方程写为

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2}\frac{1}{T}. \tag{3.42}$$

要构造的另一个状态方程的一般形式为

$$\frac{1}{T} = f(u, v). \tag{3.43}$$

从上两式就能导出单位摩尔数基本方程的微分形式

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}u + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}v. \tag{3.44}$$

然后积分出基本方程。$\mathrm{d}s$ 是全微分要求 s 关于 u, v 的二阶混合导数必须相等：

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} = \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v}. \tag{3.45}$$

即

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{T}\right)_u = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{P}{T}\right)_v, \tag{3.46}$$

带入具体形式得

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{T}\right)_u = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2}\frac{1}{T}\right)_v$$
$$= -\frac{a}{v^2}\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{1}{T}\right)_v. \tag{3.47}$$

上式可写为

$$\frac{\partial}{\partial(1/v)}\left(\frac{1}{T}\right)_u = \frac{\partial}{\partial(u/a)}\left(\frac{1}{T}\right)_v. \tag{3.48}$$

这意味着 $1/T$ 必须是 $1/v$ 与 u/a 的函数，并且关于这两者的偏导数相等。一种可能的形式为 $1/T$ 是它们的和的函数，即 $1/T = 1/T(1/v+u/a)$. 考虑到简单理想气体满足 $1/T = cR/u$; 这暗示修改得到的 van der Waals 方程最简单的形式为

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u + a/v}. \tag{3.49}$$

便利起见，今后把 van der Waals 状态方程(3.41)与(3.49)式所表征的（理想化的）热力学系统称为“理想 van der Waals 流体”。

应当注意，尽管(3.41)式通常被称为“van der Waals 状态方程”，但它并非状态方程的标准形式。不过将(3.49), (3.42)式联立可得

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{acR}{uv^2 + av}. \tag{3.50}$$

以上两式才是标准的熵表象状态方程，也就是将 $1/T$ 和 P/T 表示为 u, v 的函数。

从这两个方程能够得到如下的热力学基本关系（读者自行推导）：

$$S = NR\ln\left[(v-b)(u+a/v)^c\right] + Ns_0. \tag{3.51}$$

其中 s_0 为积分常数。上式不满足 Nernst 定理（和理想气体基本方程一样），因此在低温下失效。

之后的第 9 章会讲到 van der Waals 流体在某些温度、压强下不稳定，这自然分隔成了两个相（“液相”与“气相”）。基本方程(3.51)式是阐释热力学原理的极好例子。

表3.1给出了一些真实气体的 van der Waals 常量。a, b 是通过拟合 van der Waals 流体在273 K附近的等温线得到的，温度偏离越远，等温线的拟合效果越不好。常量 c 是从室温摩尔热容得到的。

气体	$a(\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{m}^6)$	$b(10^{-6}\mathrm{m}^3)$	c
He	0.00346	23.7	1.5
Ne	0.0215	17.1	1.5
H_2	0.0248	26.6	2.5
A	0.132	30.2	1.5
N_2	0.136	38.5	2.5
O_2	0.138	32.6	2.5
CO	0.151	39.9	2.5
CO_2	0.401	42.7	3.5
N_2O	0.384	44.2	3.5
H_2O	0.544	30.5	3.1
Cl_2	0.659	56.3	2.8
SO_2	0.680	56.4	3.5

表 3.1: 常见气体的 van der Waals 常量与摩尔热容（引自 Paul S Epstem. *Textbook of Thermodynamics,* Wiley, New York, 1937.）

习题

3.6 黑体辐射系统

对于器壁温度为 T 的“空”容器，其可以看做一个电磁能量的贮藏室。在量子理论家眼中，它是光子箱；在工程师心里，它是多种电磁模式并存的谐振腔；在经典热力学学者看来，它与上述任何力学模型都得划清界限。无论采用什么观点，这种电磁腔总是遵循来自实验的、经验性的状态方程——“Stefan-Boltzmann 定律”：

$$U = bVT^4, \tag{3.52}$$

$$P = \frac{U}{3V}. \tag{3.53}$$

其中 $b = 7.56 \times 10^{-16}\mathrm{J/m^3K^4}$，其值可以从 16.8 节的基本理论出发计算。注意，上面经验性的状态方程与 N 无关，只是 U 与 V 的函数。这提醒我们在“空的”容器中不存在用粒子数 N 计数的、数量守恒的粒子。电磁辐射腔的基本方程 $S = S(U, V)$ 只含有两个（而非三个）独立的广延量！

从电磁辐射的两个已知的状态方程出发可以完整导出全部信息，只需把它们带入 Euler 关系：

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V \tag{3.54}$$

即可得到基本方程。

为此，将(3.52)与(3.53)式改写为

$$\frac{1}{T} = b^{1/4}\left(\frac{V}{U}\right)^{1/4}, \tag{3.55}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{1}{3} b^{1/4} \left(\frac{U}{V}\right)^{3/4}. \tag{3.56}$$

带入(3.54)式即得到基本方程

$$S = \frac{4}{3} b^{1/4} U^{3/4} V^{1/4}. \tag{3.57}$$

习题

3.7 橡胶带系统

本节要建立橡胶带系统的物理模型，这是热力学的应用中画风有所不同的一种。我们会看到热力学是如何限制与引导建立简单系统的唯象模型的。

下面开始建立一个描述橡胶带特征的物理模型。橡胶带是一束聚合物分子长链，它的宏观特征量有长度 L，张力 $\mathscr{T}$，温度 T 以及内能 U. 橡胶带系统与之前的简单系统广延量的类比关系大致为长度 $L \sim$ 体积 V，张力 $\mathscr{T} \sim$ 负压强 $-P$. 至于系统的粒子数 N，也许可以比作橡胶带单体聚合物的数量（不过它通常是不变的，可以作为一个常数压缩进公式里消失掉）。

实验观测的定性结论可以总结为如下两点。首先，在长度一定的条件下，橡胶带的张力大小随温度的升高而升高——这个性质与绷紧的金属条完全相反，真是太让人意外了。第二，实验表明橡胶带的能量其实与长度无关，至少在“弹性极限”（该极限对应于分子链不打结，或完全拉伸）范围内是这样。

第二个结论用最简单的公式表示为

$$U = cL_0T, \tag{3.58}$$

其中 c 是常数，L_0（也是常数）是橡胶带未伸长时的自然长度。张力与长度的在自然长度 L_0 到弹性极限 L_1 范围内的线性关系表示为

$$\mathscr{T} = bT\frac{L - L_0}{L_1 - L_0}, \quad L_0 < L < L_1. \tag{3.59}$$

其中 b 是常数。上式右端出现的之所以是 T（而不是 T^2 或 T 的其它函数），是热力学理论对两个状态方程限制的结果，就像(3.46)式那样，

$$\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{1}{T}\right)_U = \frac{\partial}{\partial U}\left(-\frac{\mathscr{T}}{T}\right)_L, \tag{3.60}$$

上式表明了 (3.59) 式右侧 T 的线性形式。从而

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{\mathscr{T}}{T}dL = cL_0\frac{dU}{U} - b\frac{L - L_0}{L_1 - L_0}dL, \tag{3.61}$$

解得基本方程为

$$S = S_0 + cL_0 \ln \frac{U}{U_0} - \frac{b}{2(L_1 - L_0)}(L - L_0)^2. \tag{3.62}$$

尽管这个基本方程是从定性的观测结果导出的，但它合理地描述了橡胶带的经验特性，更重要的是它与实验符合。这一模型体现了科学家利用热力学理论建立基本模型的过程。

第 15 章会用统计力学方法建立一个聚合物弹性体更复杂的模型。

习题

3.7-1. 利用橡胶带模型计算在张力一定、温度变化 δT 的条件下长度的相对变化 $(L - L_0)$，结果用长度和温度表示。

3.7-2. 温度 T 一定，橡胶带长度变化 dL，计算相应的传入橡胶带的热量 δQ，并计算外界对橡胶带做的功。二者之间有什么关系？为什么？

3.7-3. 若未张紧的橡胶带的能量与 T 的平方成正比，即(3.58)式变成 $U = cL_0T^2$，那么(3.59)式是否需要变化？导出新的基本方程。

3.8 不可控变量；磁系统

先前几节讲述了几个特定的热力学系统，它们体现了热力学理论广泛的适用性，以及对简单系统进行建模时给出的约束条件。本节讨论简单的磁系统。之前的例子已经反映了热力学的一般结构，而具体系统的“特质”与特定的热力学量有关，磁系统容易体现这种特异性（这也是本节讲述它的额外目的）。

简明起见，只考虑位于均匀外磁场中的椭圆型磁介质样品（保证磁场的均匀性），样品的主轴与外磁场平行。还假设磁结晶的各向异性不存在，或者即使存在，磁化容易方向[5]也与外场平行。此外，样品是顺磁性或逆磁性介质，也就是说，外场消失后，介质也不再磁化。只在最后讲述相变的内容里考虑铁磁相（能自发磁化的系统状态）。

[5] easy axis，无外场时物体可能出现自发磁化的方向。

表征这种磁系统磁状态的广延量是系统的磁偶极矩 I（证明见附录 B）。基本方程的形式为 $U = U(S, V, I, N)$。稍普遍一点的情形是样品的椭球主轴与外场不共轴，这时单个参量 I 要替换为磁矩的三个直角坐标分量，基本方程为 $U = U(S, V, I_x, I_y, I_z, N)$. 不过简单情形就能体现热力学结构，我们采用这种方便的做法。

磁矩 I 对应的强度量是*外磁场*B_e，也就是样品不存在时的磁场：

$$B_e = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{S,V,N}. \tag{3.63}$$

B_e 的单位是 tesla(T), I 的单位是 Joule/Tesla(J/T).

必须提醒读者注意这些广延量与强度量定义的细微之处（具体见附

录 B)。内能 U 定义为磁系统独有的能量，它不包括系统占据的“真空”所具有的磁能 $\frac{1}{2}\mu_0^{-1}B_e^2V$（其中 $\mu_0 = 4\pi\times10^{-7}\mathrm{Tm/A}$, 真空磁导率）。系统所在的这部分空间区域的总能量是 $U+\frac{1}{2}\mu_0^{-1}B_e^2V$. “真空项”是否包含在系统内能当中只是定义上的问题，两种选择都可以（我们定义 U 不包括真空项），但如果对这两种情况不加以辨别则会造成相当多的困惑。再次强调，系统内能 U 是磁系统所占据空间的能量的变化；它不包括在系统之前就存在于这片区域的能量 $\frac{1}{2}\mu_0^{-1}B_e^2V$.

磁系统的 Euler 关系为

$$U = TS - PV + B_e I + \mu N. \tag{3.64}$$

Gibbs-Duhem 关系为

$$SdT - VdP + IdB_e + Nd\mu = 0. \tag{3.65}$$

磁系统的特性体现在移除限制之后子系统的平衡态条件（有关讨论见2.7, 2.8节）上。人们发现无法控制磁矩；实验中的磁矩总是不可控制的！作用于样品的磁场可以控制（就像改变压强那样），因而可以通过调控磁场使样品磁矩达到某个想要的值，甚至还可以不断调整磁场以使得磁矩保持不变——就像通过反馈装置调整气压以使体积不变那样。但与通过刚性壁来保持体积不变不同，不存在限制磁矩不变的“壁”。

尽管磁矩不可控制，热力学理论仍可应用于磁系统，基本方程、状态方程、Gibbs-Duhem 关系、Euler 关系仍然成立。磁矩的不可控制性看成是“单纯的实验疑难”就好了，它对热力学理论无重大影响。

最后给出磁系统的基本方程的一种具体形式~~用来出题~~——简单顺磁性模型的基本方程：

$$U = NRT_0 \exp\left[\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right]. \tag{3.66}$$

其中 T_0, I_0 是正的常数。这个模型不能描述任何实际系统——它是复杂模型、实际问题基于的简单化、理想化的模型，只是为了描述热磁作用的特征性质。更多相关性质的讨论参见本节习题。

磁系统可以作为简单系统推广化的样例，故而在结束本节之后，我们将回到简单系统，深入讨论它的热力学性质。

习题

3.9 摩尔热容与其他导出量

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，因此本节将考察

一些特别的二阶微分量并阐述其作用. 之后的第7章将以一种更规整的结构回过头来讲述这些二阶微分量，在那里你会看到只有很小一部分二阶微分是独立的，其他的都可以通过一种自成体系的“约化规则”与这些独立量相关联. 对于不考虑磁作用的简单系统，基本的微分量 (其他的微分量与这些基本的量相关) 只有三个.

热膨胀系数 (coefficient of thermal expansion)[6]定义为

6 即定压膨胀系数

$$\alpha \equiv \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{3.67}$$

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

等温压缩系数 (isothermal compressibility) 定义为

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{3.68}$$

它描述了系统温度恒定 (组分的摩尔数也恒定) 的情况下，增加一个单位压强后，系统体积的相对增量.

摩尔定压热容系数 (molar heat capacity at constant pressure) 定义为

$$c_P \equiv T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_P \tag{3.69}$$

它描述了系统压强恒定 (组分的摩尔数也恒定) 的情况下，让体系的温度增加一个单位所需的热量.

对于摩尔数恒定的系统，其他的二阶微分量都可以由这三个来表示，所以这三个量在不同压强和温度下的值经常制成表格.

二阶微分量之间的关系怎么导出？原则上的依据是二阶混合导数不依赖于求导顺序（更完整的表述见第7章）。例如最简单的关系：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} \tag{3.70}$$

可以通过 U 对 S, V 的二阶混合偏导数相等

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \tag{3.71}$$

来导出。

(3.70)中的两个（二阶微分）量具有很直观的物理意义，而且都可以直接测量. $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}$ 对应绝热过程中温度随体积的变化率；而 $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$ 可以写作 $T\left(\frac{\mathrm{d}P}{đQ}\right)_{V,N}$，它是压强与（恒容条件下）传入系统的热量 $đQ$ 之比。两个看起来毫无关系的量被联系在了一起，这是很不寻常的结果，

实际上，这是热力学理论的第一次“胜利”. 毫无疑问，实验结果也支持这个等式.

(3.70)在熵表象下的表达式为：

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right)_{U,N}=\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{P}{T}\right)_{V,N} \tag{3.72}$$

马上就会发现，这个就是(3.46)式中为了求 van der Waals 方程对应的热状态方程所引入的等式.

在第7章中，我们将看到，这些等式实际上就是一类很普遍的关系（称作 Maxwell 关系）的原型. Maxwell 关系以简洁的形式将两个二阶微分量联系在一起，实际上，Maxwell 关系是一个更加普适的定理的退化形式，该定理表明，任意四个微分量之间必然有一个关系. 这些关系可以将任意一个二阶微分量用“基本集”[7]中的元素 c_p,α,κ_T 表示出来 (在 N 恒定的情况下).

[7] 所谓基本集，就是由 c_p,α,κ_T 这些既基础且有明确物理意义的量组成的集合

为了阐明这些预想的关系，我们先额外引入两个具有实际意义的二阶微分量：绝热压缩率 κ_s 和定容摩尔热容 c_v.

绝热压缩率 (isomethermal compressibility) κ_s 定义如下：

$$\kappa_s=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \tag{3.73}$$

它表征了熵恒定的情况下（比如绝热系统），体积在压强变化时的下降率.

定容摩尔热容 (molar heat capacity at constant volume)c_v 定义如下：

$$c_v=T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v=\frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_V \tag{3.74}$$

它表征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.

第7章会证明

$$c_P=c_v+\frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \tag{3.75}$$

以及

$$\kappa_T=\kappa_S+\frac{TV\alpha^2}{Nc_P} \tag{3.76}$$

再次强调，这里并不需要将注意力放在(3.75)(3.76)这两个式子的的细节上，而是要引起对三个基本量 $c_p;\alpha;\kappa_T$ 的注意，这三个基本量可以将所有其他的微分量表示出来（比如 $c_v;\kappa_S$），因此这三个基本量关于 T,P 的函数常被列作表格以资查阅利用. 如何更加系统地导出这些等式？如何

方便的记忆它们？这些将在第7章详细介绍.

推荐学生做做习题 3.9-6.

■ **例 3.2** 一种物质的 c_P, α, κ_T 关于 T, P 的函数已被做成表格（即已知它们关于 T, P 的函数）. 试找出摩尔体积 v 关于 T, P 的函数

解答

我们在 $T-P$ 平面上考虑问题. c_p, α, κ_T 关于 T, P 的函数值在全平面上都已知，然后我们试图寻找 $v(T,P)$ 的表达式，首先

$$\begin{aligned}\mathrm{d}v &= \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T \\ &= -v\kappa_T \,\mathrm{d}P + v\alpha \,\mathrm{d}T\end{aligned}$$

或

$$\frac{\mathrm{d}v}{v} = -\kappa_T \,\mathrm{d}P + \alpha \,\mathrm{d}T$$

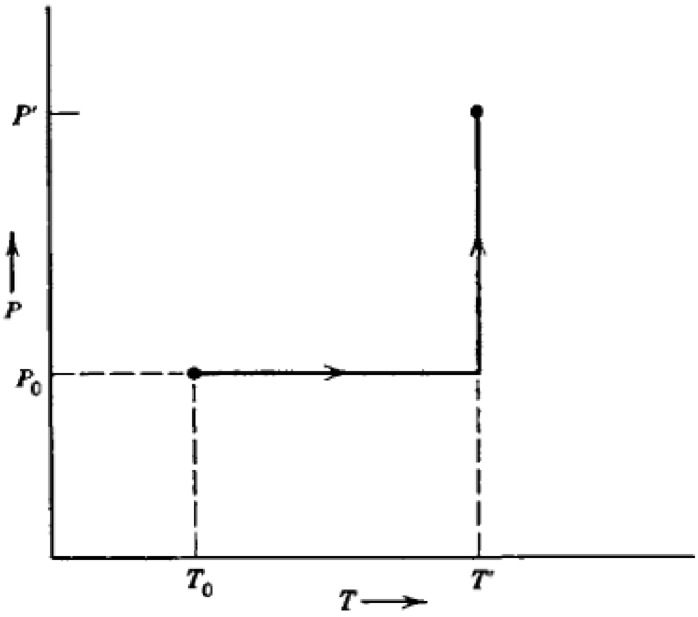
如果选 (T_0, P_0) 为参考点，且 (T', P') 是我们感兴趣的点，那么我们按照图示的路径进行积分（或者你可以选择任意一条合适的路径）. 对于我们选定的这个路径而言，在它的水平段上，$\mathrm{d}T=0$，在它的竖直段上，$\mathrm{d}P=0$，因此

$$\int \frac{dv}{v} = \int_{T_0}^{T'} \alpha(T, P_0) \,\mathrm{d}T - \int_{P_0}^{P'} \kappa_T(T', P) \,\mathrm{d}P$$

或写成

$$\ln \frac{v'}{v_0} = \int_{T_0}^{T'} \alpha(T, P_0) \,\mathrm{d}T - \int_{P_0}^{P'} \kappa_T(T', P) \,\mathrm{d}P$$

需注意，我们需要确定 v_0 时的摩尔体积，因为接下来我们将把其他时候的体积与 v_0 时的摩尔体积关联起来.



■

习题

4. 可逆过程和最大功定理

4.1 可能和不可能的过程

一名工程师常会需要通过设计一个装置来完成某个任务——例如让一个电梯升到高楼上。因此他就得弄出一个联动装置，或者“引擎”，来可控的将能量从火炉里转移到电梯上；如果火炉里的热量通过数个活塞、杠杆和凸轮转换成了电梯上升所需要的能量。但谋事在人，成事由“天”（例如，物理定律）[1]——这件事到底是能办成呢，还是设备干脆就停着不动，没有热量从火炉里出来，电梯也没上升一丝一毫。结果得取决于两点。其一是引擎得要满足力学定律（自然包括能量守恒），其二，这个过程必须使熵向着最大增长。

专利局里充满了各路在逻辑上无可挑剔的（如果 A 发生那么 B 一定发生）失败发明——这些天才般的设计满足所有力学定律，但依旧固执的停在那儿，默默地拒绝熵的减小。其他的一些能动起来，但会产生一些意料之外的结果，比发明者预料中更有效的使熵增加。

如果，虽然如此，这个网络被在保证总能量不变的前提下最大可行的增加总的熵，那么将不会有什么基本定律来否决掉这样一个恰当的过程的存在。尽管实现这样适当的引擎可能需要相当的天才成分，但它起码在原则上来讲是可行的。

■ **例 4.1** 一个约束系统具有确定摩尔数和体积，则其不能对外界做功。另外，这个系统的热容是常数 C。则这个系统的基本方程是 $S = S_0 + C\ln(U/U_0)$，其中 $U = CT$。
两个具有相同热容量的此类系统，初态分别具有温度 T_{10} 和 T_{20}，其中 $T_{10} < T_{20}$。一个用于升降电梯的引擎（即对一个纯力学系统做功），从这两个热力学系统中获取能量。它们最大能获得多少功？

[1] 原文为"But 'nature'(i.e. the law of physics) exercise the crucial decision"

求解：
这两个热力学系统最终会达到相同的温度 T_f。其能量的总改变量为

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

而力学系统（“电梯”）所获得的功为 $W = -\Delta U$，即

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

熵的总改变量为两个热力学系统的改变量之和，为

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

为了使 W 最大，我们自然希望 T_f 最小（从第二式容易看出），根据第三式我们知道这意味着要使 ΔS 取极小。而 ΔS 最小就只能是零了，对应着一个可逆过程。这样最优的引擎能得到

$$T_f = \sqrt{T_{10}T_{20}}$$

和

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

■

作为补充，我们需要注意到假设两个热力学系统最后到达一个相同的温度是不必要的；W 可以分别对 T_{1f} 和 T_{2f} 作优化，最后能得到同样的结果。对于末温相同这个简化假设，我们可以用自洽性来论证：如果末温不同，那么我们可以通过这个办法来继续获取更多的能量。

■ **例 4.2** 例4.1的一个有趣的变体是三物体（每一个都是例4.1中描述的类型，有 $U = CT$）初始温度分别为300 K、350 K、400 K。其需求是尽可能高的提高一个物体的温度，而不论其他两个物体怎么样（并且不改变任何外部系统的状态）。那么这里一个物体最高能到多高温度？

求解：
将三个初始温度用 T_1，T_2，T_3 标记，单位取作100 K（$T_1 = 3$，$T_2 = 3.5$ 以及 $T_3 = 4$）。类似的，令单个物体能达到的最高温度记做 T_h。可以推断剩下两个物体的末温都是 T_c（否则，我们可以用例4.1的办法来对外做功，然后将功转换为热物体上的热）。能量守恒要求

$$T_h + 2T_c = T_1 + T_2 + T_3 = 10.5$$

总的熵增为

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

熵增为正要求

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

利用能量守恒式消去 T_c

$$(5.25 - \frac{T_h}{2})^2 T_h \geq 42$$

方程左端对 T_h 作图。绘图范围从 0 到 10.5，上界是为了保证 T_c 为正。图像表明使纵坐标大于 42 的最大 T_h 值是

$$T_h = 4.095 \quad (或 T_h = 409.5\,\mathrm{K})$$

这个值使不等式取等，即对应可逆过程。 ■

这道题的另一个解法见习题 4.6-7。

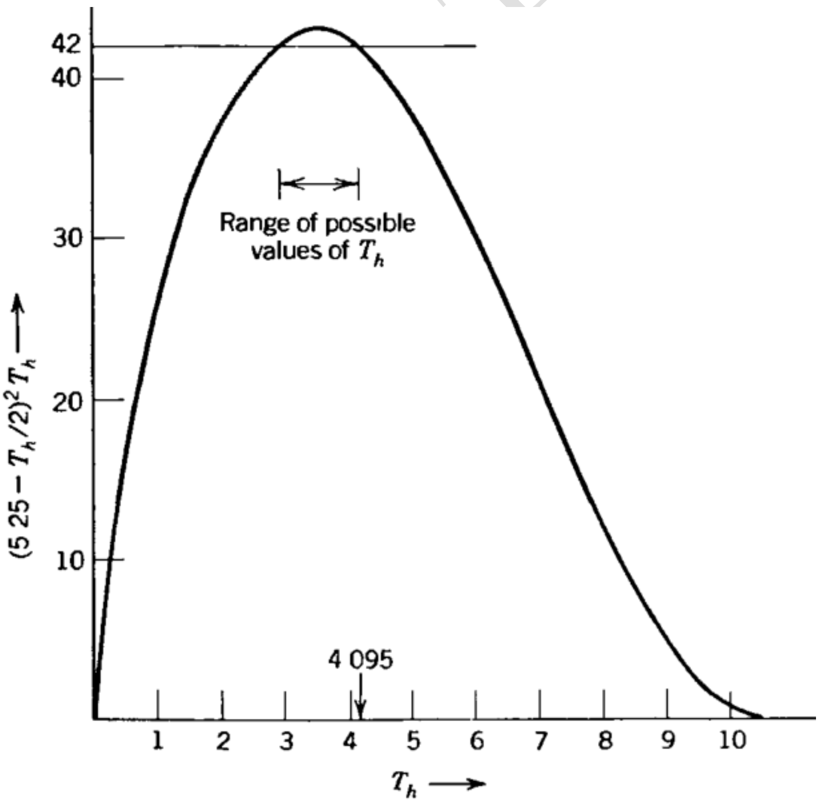


图 4.1

习题

4.1-1. 一摩尔单原子理想气体和一摩尔 $c = 3/2$ 的理想 van der Waals 流体（3.5节）分别装在体积为 v_1 和 v_2 的容器里。理想气体的温度为 T_1 而 van der Waals 流体是 T_2。我们希望将理想气体的温度变成 T_2 而保持总的能量不变。那么 van der Waals 流体的末温是多少？各参数（T_1, T_2, a, b, v_1, v_2）之间需要满足什么关系才能实现这样一个温度转换（总是假定在过程中外界不发生改变）？

4.1-2. 一个橡胶带（3.7节）初始温度为 T_B，长度为 L_B。一摩尔单原子理想气体初温为 T_G，体积为 V_G。理想气体经历一个定容升温过程达到温度 T'_G。其所需要的能量全都从橡胶带中获得。那么橡胶带的长度是否需要改变？如果是的话，改变多少？

答案：

若 $l = L_B - L_0$，

$$l^2-(l')^2 \geq 2b^{-1}cL_0(L_1-L_0)\ln\left(1-\frac{3R}{2RL_0}\frac{T'_G-T_G}{T_B}\right)+3Rb^{-1}(L_1-L_0)\ln(T'_G/T_G)$$

4.1-3. 假设例4.1中的两个系统热容具有形式 $C(T) = DT^n$，其中 $n > 0$：

1. 证明这样的系统内能 $U = U_0 + DT^{n+1}/(n+1)$ 以及熵 $S = S_0 + DT^n/n$。系统的基本方程是什么？
2. 如果其初始温度分别为 T_{10} 和 T_{20}，最大可输出功为多少（两系统最后处于相同温度）？

答案：

对于 $n = 2$：

$$W = \frac{D}{3}\left[T_{10}^3 + T_{20}^3 - \frac{1}{\sqrt{2}}(T_{10}^2 + T_{20}^2)^{3/2}\right]$$

4.2 准静态和绝热过程

熵极大作为中心原理，当应用于不同类型的过程时能给出不同的定理。我们先重新给出对状态和过程的概念的描述，然后再来关注这些定理。

为了描述一个热力学状态的特征及其可能的过程，热力学构形空间 *(thermodynamics configuration space)* 的引入将是有必要的。一个简单系统的热力学构形空间是由熵和诸广延量 $U, V, N_1, \ldots, N_r$ 坐标轴张成的抽象空间。系统的基本方程 $S = S(U, V, N_1, \ldots, N_r)$ 在 r 热力学构形空间中定义了一个曲面，如图4.2所示。另外注意图4.2与 $(\partial U/\partial S)_{\ldots,X_j,\ldots}(\equiv 1/T)$ 为正，以及 U 是 $S_{\ldots,X_j,\ldots}$ 的单值函数的要求相符。根据定义，构

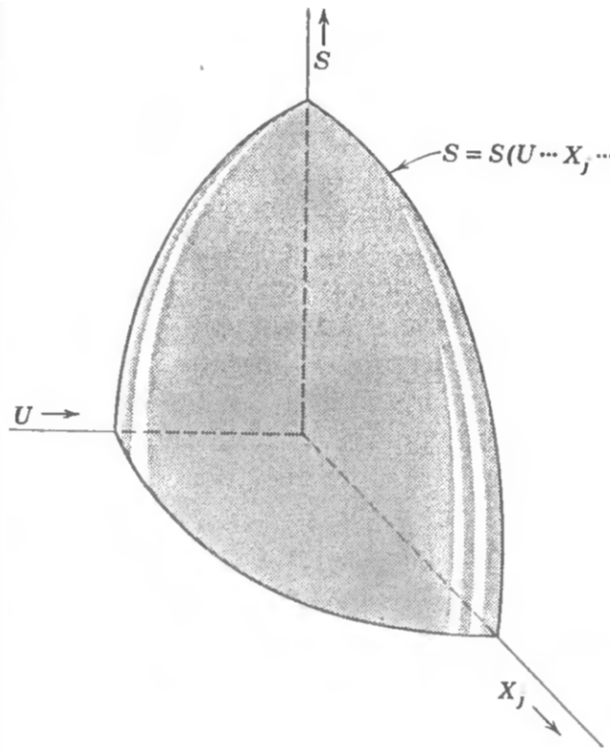


图 4.2: 一个简单系统的热力学构形空间中的超曲面 $S = S(U, \ldots, X_j, \ldots)$。

形空间中的每一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中的点来表示。

一个复合体系的基本方程可以由包括了全部子系统的广延量的构形空间中的一张曲面。对于含有两个子系统的复合系统，其构形空间的坐标轴应该包括总熵 S 和两个子系统的广延量。一个更方面的选择是总的熵 S、第一个子系统的广延量 $(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}, \ldots)$、以及整个复合系统的广延量 $(U, V, N_1, N_2, \ldots)$。复合系统构形空间的一个示例见图4.3。

考虑超曲面上任意一条从初态到末态的曲线，如图。这样的曲线被称为*准静态轨迹 (quasi-static locus)* 或*准静态过程 (quasi-static process)*。一个准静态过程可以由一连串密集的平衡态来定义。值得强调的是，准静态过程是一个理想的概念，而实际过程总是包含着无法在构形空间中表示的非平衡的中间态。另外，相比实际过程，准静态过程从不考虑速率或者时间。准静态过程只是一系列有序的平衡态，而实际过程是一系列在时间上有序的平衡态和非平衡态。

尽管没有哪个实际过程完全就是准静态过程，但将一个实际过程看作和准静态相近是有可能的。特别的，我们能够让一个系统连续通过给定准静态轨迹上的任意多个点。考虑体系初态处在图4.4中的 A 点，考察经过点 $A, B, C, \ldots, H$ 的准静态轨迹。现在我们放宽一点约束，允许系统从 A 不经过轨迹上的点运动到 B。系统从 A 点“消失”，经过一系列无法在图中表示的非平衡态，然后出现在 B。如果进一步去除约束，使

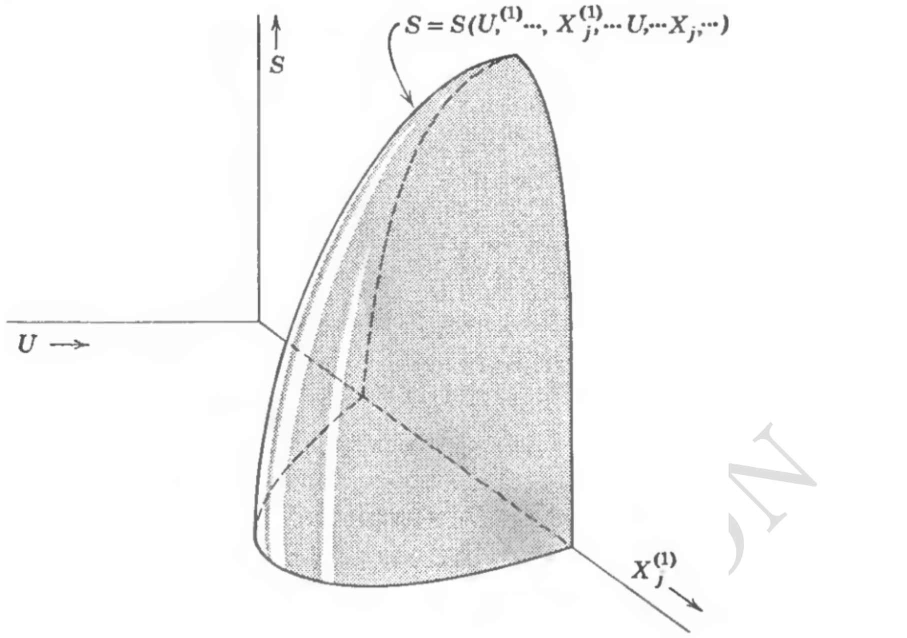


图 4.3: 一个复合系统的热力学构形空间中的超曲面 $S = S(U^{(1)}, \ldots, X_j^{(1)}, \ldots U, \ldots, X_j, \ldots)$。

得 C 态也可以到达，系统也会从 B 点消失，然后重新出现在 C。重复这个操作能让系统到达状态 $D, E, \ldots, H$。通过这样一系列实际过程，我们构造了一个近似于图示理想准静态过程的过程。在准静态轨迹上挪动点 $A, B, C\ldots$，使其间距任意小，我们便可以任意接近于准静态轨迹[2]。

[2] 实际上，两个充分接近的平衡态，也可能由一条相当长的非平衡态轨迹所连接。

$P\,\mathrm{d}V$ 作为机械功以及 $T\,\mathrm{d}S$ 作为热交换的定义仅对准静态过程成立。

考虑一个封闭系统，经历一系列状态 $A, B, C, \ldots, H$，近似于一条准静态轨迹。这个系统能在移除一些内部约束后从 A 到 B。封闭系统能到达 B 当且仅当 B 态在所有可达到的态中有最大的熵值。这里即 B 态的熵比 A 态要高。因此，封闭系统中从 A 态到 B 态的过程是有方向性的。它从一个熵低的态，A，到达一个熵高的态 B，没法倒过来。这样一个过程是*不可逆的 (irreversible)*。

封闭系统的一条准静态轨迹可以由一条实际轨迹近似，仅当轨迹上熵值单调不减。

熵增为零的准静态过程被称为可逆过程 (reversible process)（图4.5）。这类过程末态的熵与初态相等，其可以依两个方向移动。

习题

4.2-1 每个可逆过程是否都对应于一条准静态轨迹？每条准静态轨迹是否都对应于一个可逆过程？对于从 A 态到 H 态的任意实际过程，是否存在一些有着同样的两个末态 A 和 H 的准静态过程？是否存在一些有着同样的两个末态 A 和 H 的可逆过程？

4.2-2 考虑带有活塞的圆柱中的单原子理想气体。圆柱的壁和活塞都是绝热的。系统初始处于平衡态，但外界的压强在缓慢减小。气体的能量

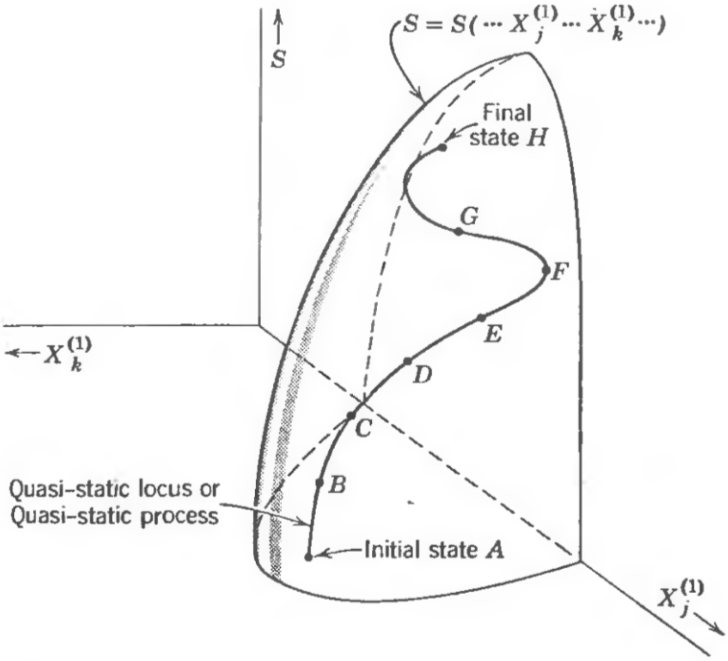


图 4.4: 一个准静态过程在热力学构形空间中的表示。

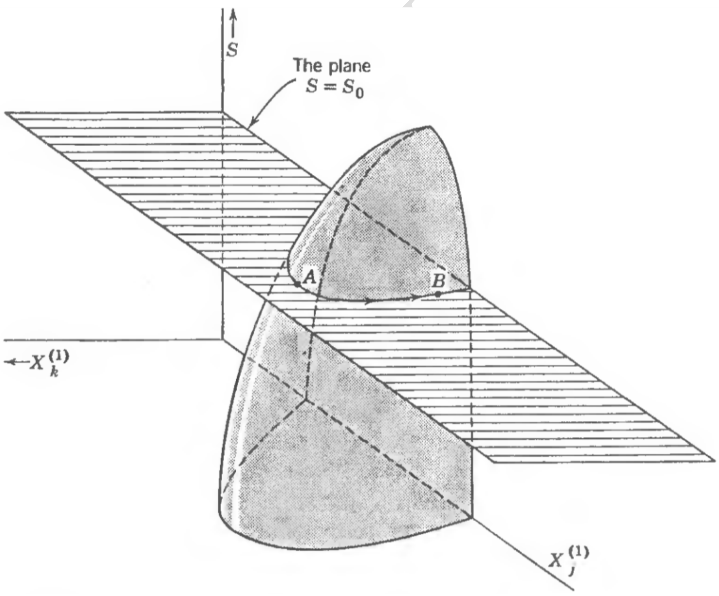


图 4.5: 沿着等熵线的可逆过程

由体积膨胀 $\mathrm{d}V$ 造成的改变为 $\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V$。证明，利用(3.34)式，有 $\mathrm{d}S = 0$，即准静态绝热膨胀是等熵且可逆的。

4.2-3 单原子理想气体由 V 自由膨胀至 $V + \mathrm{d}V$（回忆习题 3.4-8）。证明

$$\mathrm{d}S = \frac{NR}{V}\mathrm{d}V$$

通过这样一系列无穷小自由膨胀，从 V_i 到 V_f，证明

$$\Delta S = NR\ln(\frac{V_f}{V_i})$$

讨论这种非典型（并且臭名昭著的）“连续自由膨胀”过程是否为准静态过程需要一些精细的考虑。作为正面因素，无穷小膨胀的末态可以在轨迹上作到[3]充分的接近。而作为负面因素，在实现上，系统在每次膨胀中必须经历非平衡态；微膨胀的不可逆性是本质的和不可约的。$\mathrm{d}S > 0$ 和 $\mathrm{d}Q = 0$ 的事实与对所有准静态过程的假设 $\mathrm{d}Q = T\mathrm{d}S$ 相冲突。我们定义（某种意义上是循环论证！）连续自由膨胀过程是“本质不可逆的”以及非准静态的 *(non-quasi-static)*[4]。

[3] 与初态

[4] 另一种解释是，单次自由膨胀这个问题中，外界给原系统添加了另一个子系统——尽管没有能量、粒子数交换。

4.2-4 在所考虑的温度范围内，某系统遵循如下方程

$$T = Av^2/s, \quad P = -2Av\ln(s/s_0)$$

其中 A 为正常数。这个系统从 v_0 自由膨胀至 v_f（$v_f > v_0$）。求体系的末温 T_f 关于初温 T_0，以及 v_0, v_f 的函数。求摩尔熵的增量。

4.3 弛豫时间和不可逆性

考虑依图4.4所示准静态轨迹行进的系统。随着约束一步一步的被移除，系统逐步历经轨迹上各个平衡态。每当放松一个约束，我们就得等待一段时间，使系统达到平衡态，然后再放松下一个约束，以此往复。尽管在理论上是这样规定的，但实际执行起来却很少按着这个模式来。实践上，约束常是连续地，在“充分慢”的速度下解除的。

为了得到一条足够像的准静态轨迹，其所要求的解除约束的速度可以用系统的弛豫时间 *(relaxation time)*τ 来表征。对于一个给定弛豫时间 τ 的系统，在少于时间 τ 内发生的过程是非准静态的，而长于时间 τ 的过程可以近似看作准静态的。

如何从物理上估计一个系统的弛豫时间呢？我们可以从气体的绝热膨胀中得到启发（回忆习题 4.2-2）。如果那个活塞只能极慢地向外移动，那么过程便是准静态的（且是可逆的）。如果，外压下降地非常快，致使活塞迅速移动，并伴随着圆柱里的气体紊乱的流动（熵增“驱使”着此

过程）。那么，这个过程便即不是准静态的，也不是可逆的。为了估计弛豫时间，我们先注意到活塞向外的一个微小位移将会马上减小与活塞相邻气体的密度。如果这个膨胀是可逆的，那么这个局部的气体“稀疏区”会在活塞再次移动可观的距离之前被气流所抹平。稀疏区自身会在气体中以声速传播，在容器壁上反射，并逐渐消失。消失来自于壁的漫反射和气体的粘滞阻力。最简单的情形大概就是圆柱的壁足够粗糙，以至于一次反射就足以耗散掉稀疏区的脉冲——尽管这不是普遍情况，但也足以达到我们作启发性思考的目的了。那么弛豫时间就将是稀疏区传播穿过整个系统的时间 $\tau \approx V^{1/3}/c$，其中体积的三次方根代表系统的“尺度”，而 c 为气体中的声速[5]。如果气体绝热膨胀是在远大于弛豫时间的时间内发生的，那么这个膨胀便是可逆且等熵的。如果膨胀是在短于或相当于弛豫时间的时间内发生的，那么系统将会面对不可逆的熵增，膨胀便是绝热但不等熵的。

[5] 有趣的是，不少教材中声速的推导需要用到准静态过程的假定。

习题

4.3-1 一个长为 L，横截面积为 A 的圆柱形容器，被由一个螺钉固定的活塞分为两个等体积的气室。一个气室包含 N 摩尔温度为 T_0 的单原子理想气体。活塞与这个气室的壁之间由一个原长为 $L/2$ 的弹簧连接，即当活塞位于初始位置时，没有额外的力作用在其上。弹簧的劲度系数为 K_{spring}。容器的另一个腔体被抽成真空。突然撤去螺钉。试求气体最终达到平衡态时的体积和温度。假定腔壁和活塞式绝热的，弹簧、活塞和腔壁的热容可以忽略。

讨论导致这个最终平衡态的过程。如果容器中每个腔体中都盛有气体原文缺失将会马上！为什么？

4.4 热流：耦合系统和逆过程

大概最典型的热力学过程就是两个系统之间的热传导了，仔细考察这个过程将会是富有教益的。

作为最简单的情形，我们考虑 $đQ$ 的热量从温度为 T 的一个系统转移到相同温度的另一个系统。这样的过程是可逆的，接受热量的子系统的熵增 $đQ/T$ 正好会被吸收热量的子系统的熵减 $-đQ/T$ 抵消。

作为对比，假定两个子系统有不同的初始温度 T_{10} 和 T_{20}，满足 $T_{10} < T_{20}$，其（定体）热容分别为 $C_1(T)$ 和 $C_2(T)$。如果 $đQ$ 的热量准静态的流入系统一（体积不变），其熵增为

$$\mathrm{d}S_1 = \frac{đQ_1}{T_1} = C_1(T_1)\frac{\mathrm{d}T_1}{T_1}, \tag{4.1}$$

对于系统二是类似的。如果这样无穷小的热传导过程一直进行，直到两

个物体温度相等，那么能量守恒要求

$$\Delta U = \int_{T_{10}}^{T_f} C_1(T_1)\,\mathrm{d}T_1 + \int_{T_{20}}^{T_f} C_2(T_2)\,\mathrm{d}T_2 = 0, \tag{4.2}$$

依此确定 T_f。总的熵变为

$$\Delta S = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{C_1(T_1)}{T_1}\,\mathrm{d}T_1 + \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{C_2(T_2)}{T_2}\,\mathrm{d}T_2 \tag{4.3}$$

对于热容 C_1, C_2 与温度无关的情形，能量守恒式变为

$$T_f = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2} \tag{4.4}$$

熵增为

$$\Delta S = C_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_{10}}\right) + C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_{20}}\right) \tag{4.5}$$

对 ΔS 大于零的证明留作习题。

我们需要从几个不同角度再回顾一下热传导过程。

首先，我们需要注意到这个过程虽然是准静态的，但不是可逆的：它在热力学构形空间中由一条熵单调增的准静态轨迹代表。

其次，对于热量从热系统传递到冷系统，这个准静态过程可以在如下条件下自发进行：(1) 两系统之间传导热量的壁足够薄以致于其质量（以及其对体系热力学性质的影响）可以忽略；(2) 热量传导的速率足够慢（例如，壁的热阻足够高）使得每个子系统内部温度都是均匀的。

最后，我们注意到一个子系统的熵是下降地，而另一子系统的熵上升。使任何特定系统的熵降低都是可行的，但是这会导致其他某些系统更高的熵增。这个对于单个系统的不可逆过程，可以变得“可逆”——当然总得在某个犄角旮旯里付出代价。

习题

4.4-1 两个物体在所考虑的温度区间内都具有如下的热容形式

$$C = A + BT$$

其中 $A = 8\,\mathrm{J/K}$，$B = 2\times10^{-2}\,\mathrm{J/K^2}$。如果两物体初始温度分别为 $T_{10} = 400\,\mathrm{K}$ 和 $T_{20} = 200\,\mathrm{K}$，使其作热接触，试问末温和熵变。

4.4-2 考虑习题 4.4-1 中的系统，再加入第三个物体，其热容为

$$C_3 = BT$$

初始温度为 T_{30}。物体一和物体二相互隔开，物体三与物体二作热

接触。为了使得物体二回到初态，T_{30} 得是多少？第二个过程中物体二减少了多少的熵？

4.4-3 证明式(4.5)给出的熵增总是正的。

4.4-4 证明，对于两个有相同常数热容的物体，其直接热接触得到的末态平衡温度等于两物体初温的代数平均。

4.4-5 在所考虑的温度范围内，某类系统的定体热容量反比于温度。

a) 定体情况下，这类系统的能量与温度的关系如何？

b) 如果两个这样的系统，初温分别为 T_{10} 和 T_{20}，相互作热接触，其最终平衡温度为多少？

4.4-6 $N+1$ 缸水排成一排，其初始温度分别为 $T_0, T_1, T_2, \ldots, T_N$（有 $T_n > T_{n-1}$）。一个小物体定体热容为常数 C，初态与 T_0 的那缸水达到热平衡。随后将物体浸在温度为 T_1 的缸里。这个过程反复 N 次，直到物体与温度为 T_N 的缸达到热平衡。假定相邻两缸水的温度之比为常数，即

$$T_n/T_{n-1} = (T_N/T_0)^{1/N}$$

并且略去每一缸水的（微小）温度变化，计算如下两种过程的熵增：

a) 物体被“升序”移动（从 T_0 到 T_N）

b) 物体被“降序”带回（从 T_N 到 T_0）。

计算熵增在 $N \to \infty$ 时的领头项，T_0, T_N 保持为常数。注意到对于大 N 有如下展开式

$$N(x^{1/N} - 1) = \ln x + (\ln x)^2/2N + \ldots$$

4.5 最大功定理

我们可以利用物理系统倾向于熵增大的性质性质来做功。所有此类应用都遵循最大功定理。

考虑一个初态与末态确定的系统（称为主系统）。与两个附加系统，一个可以与主系统交换功，一个可以与主系统交换热。最大功定理指出，对于主系统从初态变为末态的所有可能过程而言，在可逆过程中主系统做功最大（放热最小）。而且对于任一可逆过程，主系统做功（传热）是相等的。

与主系统交换功的热库系统被称为“可逆功源”。可逆功源可以被定义为由绝热不可渗透（不能进行物质交换）器壁围成的并且弛豫时间足够小以至于其中发生的所有过程都基本上是准静态过程的系统。从热力学的观点来看，力学中的“保守”（非耗散）系统都是可逆功源。

与主系统交换热的热库系统被称为“可逆热源”[1]。可逆热源被定义

[1]源这个字的使用可能使大家倾向于认为主系统从其中吸取而不是向其中释放热量，

为由固定不可渗透器壁围成的并且弛豫时间足够小以至于其中发生的所有过程都基本上是准静态过程的系统。如果可逆热源的温度为 T，由准静态关系 $\text{đ}Q = TdS$（热力学第二定律）交换给可逆热源的热量 $\text{đ}Q$ 会使它的的熵增大。可逆热源与外界的相互作用可以完全由它的热容 $C(T)$ 来描述（可逆热源的定义表明它的热容只能为等容热容，所以我们可以不必用下标标出）。可逆热源内能的变化为 $dU = \text{đ}Q = C(T)dT$，熵的变化为 $dS = [C(T)/T]dT$。最大功定理中涉及的各种传递过程都在图 4.5 中标示出。

最大功定理的证明是直接的。考虑两个过程。每个过程都使主子系统（即上文主系统）产生相同的内能变化 ΔU 和熵的变化 ΔS，因为这些都是由主子系统特定的初态和末态决定的。两个过程不同之处仅仅在于主子系统初态与末态的内能之差（$-\Delta U$）在可逆功源与可逆热源之间的分配（$-\Delta U = W_{RWS} + Q_{RHS}$）。向可逆功源做功最大同时也相应地向可逆热源放热最少的的过程，自然就是引起可逆热源（因此也是也是整个系统，因为可逆功源的熵变为零，主子系统的熵变确定）熵的变化最小的过程。

在所有可能的过程中，ΔS_{total} 的绝对最小值，是通过任何一个可逆过程都可以达到的。（对于所有的可逆过程都有 $\Delta S_{total} = 0$）。

简而言之，能量守恒要求 $\Delta U + W_{RWS} + Q_{RHS} = 0$。$\Delta U$ 确定，要使 W_{RWS} 最大则应该使 Q_{RHS} 最小。这可以通过使 S_{RHS}^{final} 最小来实现（因为 S_{RHS} 随可逆热源的吸热 $Q_{RHS} > 0$ 单调增加）。而 S_{RHS}^{final} 的最小值则通过使 S_{total} 最小，或者说 $S_{total} = 0$ 来取得。

上述“描述性的”证明可以被转化为更规范的语言，当主子系统的初态和末态十分接近它们之间的所有差别都可以用微分来表达时，这种转化显得尤为具有启发性。能量守恒要求

$$dU + \text{đ}Q_{RHS} + \text{đ}W_{RWS} = 0 \tag{4.6}$$

而熵增原理要求

$$dS_{tot} = dS + \frac{\text{đ}Q_{RHS}}{T_{RHS} \geq 0} \tag{4.7}$$

由此可知

$$\text{đ}W_{RWS} \leq T_{RHS}dS - dU \tag{4.8}$$

不等式右边的量都是定值。dS 和 dU 分别是是主子系统给定的初态和末态之间的熵之差与内能之差。最大功 $\text{đ}W_{RWS}$ 对应于(**??**)中等号成立的

这种差别是不存在的

情况，也即(4.7)中等号成立的情况 ($dS_{tot}=0$)。

计算出最大功是很有用的，从(??)和等量关系 $dU = đQ + đW$ 中，得到

$$đW_{RWS}(maximum) = \frac{T_{RHS}}{T}\, đQ - dU = [1-(T_{RHS}/T)](-đQ)+(-đW) \tag{4.9}$$

也就是说，在无穷小过程中，能对可逆功源所做的最大功为以下二者之和：

(a) 主子系统对外做功 $(-đW)$，

(b) 主子系统释放热量 $(-đQ)$ 的 $(1-T_{RHS}/T)$

占主子系统释放热量总量 $(1-T_{RHS}/T)$ 的热量可以在无穷小过程中被转化为功，这个分数被称为热机效率，我们会在4.5中继续讨论这个物理量。但是，我们往往更倾向于依据过程中内能变化和熵变的总量来解决最大功问题（而不是着眼于热机效率）。[6]

[6] 原文: *rather than to integrate over the thermodynamic engine efficiency.* 这里的“integrate over”难道是对什么积分的意思吗？

回到整个（非无穷小过程，能量守恒条件变为

$$\Delta U + Q_{RHS} + W_{RWS} = 0 \tag{4.10}$$

而根据可逆性条件

$$\Delta S_{total} = \Delta S + \int đQ_{RHS}/T_{RHS} = 0 \tag{4.11}$$

为了计算出方程中的积分，我们必须知道可逆热源的热容 $C_{RHS}(T) = đQ_RHS/dT_{RHS}$. 对于给定的 $C_{RHS}(T)$ 我们可以计算出这个积分，进而我们可以推断净热交换 Q_{RHS}. 反过来根据(4.10)又可以算出 W_{RWS}. 利用(4.10)和(4.11)，通过上述程序计算，我们可以解决基于最大功定理的所有问题。如果可逆热源是一个热库，那么问题将会得到进一步的简化。热库的定义是极大的可逆热源以至于我们所关心的任何热交换都不改变其温度。简而言之，热库就是具有固定并且特定温度的热源。对于这样一个系统(4.11)简化为

$$\Delta S = \Delta S + \frac{Q}{T} \tag{4.12}$$

并且通过(4.10)和(4.12)我们可以消去 $Q_{res}(=Q_{RHS})$, 得到

$$W_{RWS} = T_{res}\Delta S_{\text{主子系统}} - \Delta U_{\text{主子系统}} \tag{4.13}$$

最后，我们应该认识到主子系统特定的末态的能量是可能比初态更大的。在那种情况小最大功定理仍然成立但是主子系统“对外做功”应该为

负。（所以根据最大功定理）对于可逆过程而言这份对主子系统所做的功是最小的（此时主子系统对外做功仍然是其代数最大值）。

例 1 一摩尔理想 van der Waals 流体经过某个过程从初态 T_0,v_0 变为末态 T_f,v_f。另一个系统有确定的体积和初始温度 T_{20}；它的热容随温度线性变化

$$C_2(T) = DT(D = \text{constant})$$

系统对可逆功源做的最大功是多少？

解

这个问题与4.1中的问题的解法相似，只是公式有所不同。第二个系统是一个可逆热源；因此能量对温度的依赖关系为

$$U_2(T) = \int C_2(T)\mathrm{d}T = \frac{1}{2}DT^2 + \text{constant}$$

熵对温度的依赖关系为

$$S_2(T) = \int \frac{C_2(T)}{T}\mathrm{d}T = DT + \text{constant}$$

因为理想流体系统的能量和熵对于 T 和 v 的依赖关系由3.49和3.51给出，从中我们发现

$$\Delta U_1 = cR(T_f - T_0) - \frac{a}{v_f} + \frac{a}{v_0}$$

$$\Delta S_1 = R\ln(\frac{v_f - b}{v_0 - b}) + cR\ln\frac{T_f}{T_0}$$

第二个系统（可逆热源）的温度从 T_{20} 变为某个我们现在未知的温度 T_{2f}，所以

$$\Delta U_2 = \frac{1}{2}D(T_{2f}^2 - T_{20}^2)$$

并且

$$\Delta S_2 = D(T_{2f} - T_{20})$$

T_{2f} 的值由可逆性条件决定

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = R\ln(\frac{v_f - b}{v_0 - b}) - cRD^{-1}\ln\frac{T_f}{T_0}$$

能量守恒条件要求对可逆功源所做的功 W_3 满足

$$W_3 + \Delta U_2 + \Delta U_1 = 0$$

由此

$$W_3 = -[\frac{1}{2}D(T_{2f}^2 - T_{20}^2)] - [cR(T_f - T_0) - \frac{a}{v_f} + \frac{a}{v_0}]$$

其中 T_f 已知, 所以我们可以求出 T_{2f}。

在问题 4.5-1 中，对于更简单系统（单分子理想气体和热库）的等价问题做了解答。在解决上述两个问题中任何一个的过程中，我们没有寻求任何一个能够使系统从初态变为末态的具体过程，但是在问题 4.5-2 中我们找到了这样的过程（问题 4.5-2 和 4.5-1 强烈推荐给读者）。

例 2 同位素分离在分离铀 235 和铀 238 以生产原子能发电站所需的浓缩燃料的过程中天然的铀与氟反应生成六氟化铀（UF）。六氟化铀在室温和大气压下是气体。天然的铀中摩尔分数 0.0072，即 0.72%。生产 1 摩尔 2% 的浓缩燃料需要加工 10 摩尔天然的 UF_6，剩余 9 摩尔废料。UF_6 气体基本可以被视为一种多原子，多组分的简单理想气体，$c = 7/2$（(3.40)）。假定分离过程在温度为 300 K 并且压强为一个大气压的条件下进行，并且假定外界大气为热库（温度为 300 K），那么进行浓缩过程所需的最小功是多少？这些功（能量）最终去了哪里？

解

这个问题是一个最大功原理的实例，其中系统所需的最小功对应于系统所做的最大功。系统的初始状态为 10 摩尔天然 UF_6，$T = 300K$，$P = 1atm$。系统的末态为相同温度与压强下的 1 摩尔浓缩气和 9 摩尔废气。冷库（外界大气）也处于相同的温度。

我们需要找到系统的熵变和内能变化。从基本方程（**??**）出发我们发现系统的状态方程是熟悉的形式

$$U = 7/2NRTPV = NRT$$

这使我们能够将熵写成 T 和 P 的函数。

$$S = \sum_{j=1}^{2} N_j s_{0j} + \left(\frac{7}{2}\right) NR \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - NR\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) - NR\sum_{j=1}^{2} \ln x_j$$

最后一项——“混合熵” 如同(3.40)所定义，是同位素分离过程至关重要的一项。

我们首先计算在 9 摩尔废料中 $U^{235}F_6$ 的摩尔分数；经计算得出为

0.578%。由此系统熵变为

$$\Delta S = -R[0.02\ln 0.02 + 0.98\ln 0.98] - 9R[0.00578\ln 0.00578 + 0.994\ln 0.994] + 10R[0.00$$

气体放热。

气体的能量没有变化，所有对系统所做的功都通过热量传递给了外界大气。这份功，或者说热量，为

$$-W_{RWS} = Q_{res} = -T\Delta S = 300 \times 0.067 = 20J$$

如果存在一种半透膜，$U^{235}F_6$ 能透过，但是 $U^{238}F_6$ 不能通过，那么分离就能轻易完成。不幸的是不存在这种半透膜。实际中采用的分离方法都是利用两种同位素细微的质量差异的动态（非准静态）过程-在离心器，质谱仪或者气体扩散中。

4.6 热机、制冷机和热泵的工作功率

从(4.6)和(4.7)式可知，在包含了一个“热”的子系统、一个“冷”的可逆热源和一个可逆的做功源的无限小可逆过程中，有

$$(đQ_h + đW) + đQ_c + đW_{\mathrm{RWS}} = 0 \tag{4.14}$$

以及

$$dS_h + \frac{đQ_c}{T_c} = 0 \tag{4.15}$$

其中下标 h 代表“热”系统，下标 c 代表冷系统。在这样一个过程中所做功 $đW_{\mathrm{RWS}}$ 达到了代数意义上的最大值。这能对许多有用设备的操作给出判据。

热机 (thermodynamic engine) 便是最直接的证据。此处的“热系统”可能是某个熔炉或者蒸汽锅炉，而“冷”的可逆热源也许是环境大气，对于发电站来说大概是河流和湖泊。效率被定义为从热系统流出的热量 $(-đQ)$[2]转化成功 $đW_{\mathrm{RWS}}$ 的比例。令(4.14)式中 $đW_h = 0$（这仅是(4.9)式中加在做功上的一项。)，我们可以得到*热机效率 (thermodynamic engine efficiency)*ϵ_e

$$\epsilon_e = \frac{đW_{\mathrm{RWS}}}{(-đQ_h)} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \tag{4.16}$$

[2]这里的符号可能会引起一些误解。整本书中，符号 W 和 Q，或者 $đW$ 和 $đQ$ 代表输入的功和热量。那么流出系统的便是 $(-Q)$ 或 $(-đQ)$。这样流出热系统的5 J热量会写成输出$(-Q_h) = 5\,\mathrm{J}$，而热量输入为 $Q_h = -5\,\mathrm{J}$。为了清楚起见，在这一章中，我们附加了额外的括号用以提醒在这个例子中 $(-Q_h)$ 是一个正的值。

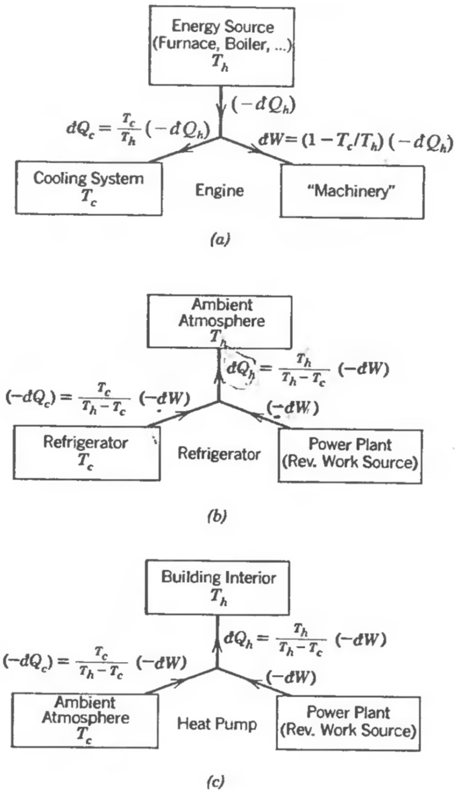


图 4.6: 热机、制冷机和热泵。图中有 $đW = đW_{RWS}$

能量交换的关系如图4.6a 所示。

若子系统温度 T_h 给定，热机效率随 T_c 降低而升高。即冷系统（热量流向的地方）的温度越低，热机效率越高。理论上最大的效率为 1，当低温端温度为零时达到。如果有一个零温的水库可以作为低温热源，那么热量变可以完全转变成功（再也不用需要担心“能源危机”[3][7]了！)。

[7] 英文原文为"energy shortage"，中文直译作能源短缺，某种意义上倒是避免了这个问题。

制冷机/冰箱 *(refrigerator)* 就是倒过来运转的热机。这个设备是用来通过耗费尽量少的功来将热量从一个冷系统中提取出释放到相对较热的环境大气中的。(4.14)式和(4.15)式依旧管用，但制冷机的工作效率 *(coefficient of refrigerator performance)* 得恰当的反映出这个设备的目的——其定义为制冷机从冷系统中除去的热量与从电力公司买来的电做功之比

$$\epsilon_r \equiv \frac{(-đQ_c)}{(-đW_{\mathrm{RWS}})} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \tag{4.17}$$

如果 $T_c = T_h$，则制冷机的工作效率将变为无穷大：不需要做功就能将热量从一个系统转移到另一个系统。当 T_c 相对 T_h 下降时，效率会降低。如果 T_c 达到零，则工作效率也将为零（假定 T_h 不变）。即便是将很少的热量从一个零温附近的系统中提取出来，也需要消耗大量的功。

[3]能源短缺，在任何意义上都不是一个恰当的词。能量是守恒的！缺的是“熵汇”——低熵系统。有了这样的系统，我们便可以和大自然作交易，升高它们的熵（通过氧化碳氢化合物、使热量流向低温热源或者使气体膨胀），去完成有用的任务。我们面临的是“负熵短缺”！

现在让我们转向热泵 *(heat pump)*。我们所感兴趣的是，利用一个可逆的功来源处的功从低温热源处提取热量来加热高温系统。一个实际的例子是，在大冬天，你家里是高温系统，户外是低温热源，而可逆的功来源还是电力公司。实际上，我们干的事就是把冰箱的门打开，让它对着窗户外。冰箱里和室外联通了，它就会尝试（尽管几乎不可能成功）继续给室外降温。从这个巨大的热源中提取的热量，加上这个过程所消耗的从电力公司买来的能量，一起通过冰箱的冷凝管排到了室内。

热泵的工作效率 *(coefficient of heat pump performance)*ϵ_p 定义为流入热系统的热量与所做功之比。

$$\epsilon_p \equiv \frac{đQ}{(-đW_{\mathrm{RWS}})} = \frac{T_h}{T_h - T_c} \tag{4.18}$$

习题

4.6-1 0.001 K是实验室中较容易达到的温度。如果电力公司的电价是\$15/(kW · h)，那么从温度为0.001 K的系统中提取一瓦时的热量需要花多少钱？高温热源为300 K的环境大气。

答案：

\$45

4.6-2 一个房间维持在70 °F，而室外为50 °F。一个加热房间的办法是将从电力公司买来的功直接转换成热，这也是许多电热器所用的策略。另一种办法是用这些功来驱动一个热泵。如果这个热泵能达到理想的工作效率，那么耗费比是多少？

4.6-3 一个家用冰箱的内部温度为35 °F。每开关一次冰箱门放个什么东西进来，会带来平均50 kcal的热量，但几乎不改变冰箱的温度。冰箱每天开关 15 次，并以理想工作效率的 15% 工作。电价是\$15/(kW · h)。试问为这台冰箱每月该付多少钱？

4.6-4 从4.2 K的液氦中抽取热量，高温端为77.3 K的液氮。问每从液氦中抽取一 joule 热量，会向液氮中传递多少 joule 热量？

4.6-5 假定某物体具有状态方程 $U = NCT$，其中 $NC = 5\,\mathrm{J/K}$，其在0.5 K至室温的范围内适用。以环境大气作为高温热源，需要花费多少功才能将该物体从室温（300 K）降至0.5 K？

答案：

16.2 kJ

4.6-6 一摩尔单原子理想气体等温的从 10 升膨胀 15 升，其温度为400 K。这个过程所作功被用来驱动工作在200 K和300 K之间的制冷机。其最多可以在低温端带走多少热量？

4.6-7 给出4.1节中例4.2的一个构造性的解。你为使高温物体温度达到最高的解，可以基于以下过程：两个较冷物体间工作的热机，工作直

至两物体等温。其所作的功用以驱动一个热泵，工作与低温物体对与高温物体之间。证明这个过程能得到原例中相同的结果。

4.6-8 假定一摩尔理想 van der Waals 流体等温膨胀，温度为 T_h，体积由初态 V_i 膨胀至 V_f。另有一温度为 T_c 的热源。将(4.9)式应用于一个微分过程上，并将其积分，以得到其对可逆功源做的功。检验能量和熵的守恒性。

提示：为了得到对可逆功源所作的总功，记得加上直接做功 $P\mathrm{d}V$（正如(4.9)式一样）。

4.6-9 两摩尔理想气体从初态 (P_i, V_i) 变化到末态 $(P_f = B^2P_i, V_f = V_i/B)$，其中 B 是一个常量。另有一可逆的功源和温度为 T_c 的热源。求可对可逆功源所作的最大功。

给定 B, P_i 和 T_c，当 V_i 取何值时这个功是正的？

4.6-10 假定习题 4.6-9 中的过程依轨迹 $P = B/V^2$ 进行，式中 $B = P_iV_i^2$。对微分过程应用最大热机效率，对比习题 4.6-9 中的结果。记住习题 4.7-8 中给出的提示。

4.6-11 假定习题 4.6-9 中的过程发生于 $T - V$ 平面上的一条直线上，沿轨迹积分，并对比 4.6-9 和 4.6-10 的结果。

5. 其它形式与 Legendre 变换

5.1 能量最小原理

在之前的章节中，我们已经得到了熵最大原理的最显著和直接的一些推论。进一步的推论会导出很多其它有用的基本结论。不过现在我们重新考虑理论的形式并留意到用一些等价的数学形式可以重新构造出相同的内容，会对促进这些问题的发展更加有用。这些其它的形式每一个都会在一些特殊类型的问题中显得特别方便，而热力学计算的艺术大多数情况都体现在选取对于给定的问题最适用的某种理论形式上。在恰当的形式下热力学问题会变得极为简单，而在不恰当的形式下问题会变得极为复杂。

力学中也会出现多种等价的形式——Newton 形式，Lagrange 形式，Hamilton 形式是完全等价的。同样这时也会某一问题用 Lagrange 形式处理会比用 Newton 形式更加容易处理的请况，反之亦然。但是不同形式导致的难易不同在热力学中会表现得极为显著。正因如此，等价表述间的变换的普遍性理论被视为热力学理论的一个基础。

实际上我们已经考虑过了两种等价的表述——能量表述和熵表述。但基本的极值原理则只在熵表述中被构造出来。如果这两种表述在理论中的地位是相同的，我们就必须找出能量表述中与熵最大原理类似的极值原理。这实际上应该是一个与熵最大原理等价的极值原理，并且可以用能量最小原理取代。熵最大原理告诉我们对于一个给定总能量的平衡态熵会取最大值。同理，能量最小原理则告诉我们对于给定总熵的平衡态，能量会取最小值。

图5.1展示了在4.1节中讨论的复合系统的位形空间的剖面图。标记为 U 和 S 的轴对应着复合系统的总能量和总熵，而标记为 $X_J^{(1)}$ 的轴则

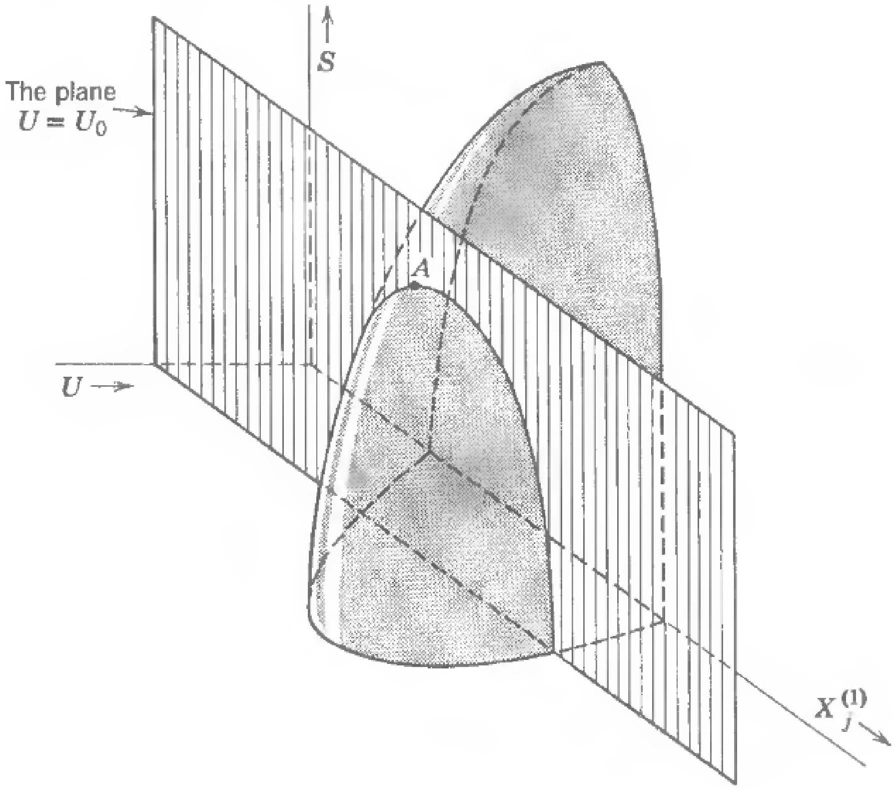


图 5.1: 平衡态 A 在给定 U 时 S 取极大。

对应着第一个子系统的某个广延参量。其它没有在图中显示的轴还包括 $U^{(1)}$，X_J 以及其它的 $X_K^{(1)}$ 和 X_K。

复合系统的总能量是一个由封闭条件决定的常数。这个封闭条件的几何表示是系统的态处于图5.1中 $U=U_0$ 的平面上。系统的基本方程表示为图中的曲面，因此表示系统状态的点一定位于曲面和平面相交得到的曲线上。如果参数 $X_J^{(1)}$ 不受约束，那么平衡态就是曲线上使得熵最大的态，也就是图5.1中标记为 A 的态。

将平衡态 A 当做给定熵的时候能量最小态的另一种表述显示在图5.2中。经过平衡态点 A 的平面 $S=S_0$ 与基本曲面相交定义了一条曲线。这条曲线包含了一族熵为常数的态，而平衡态 A 则是曲线上使得能量最小的态。

如同图5.1和5.2所示，熵最大和能量最小原理的等价性明确依赖于基本曲面[1]的几何形状这个性质，是普遍的。如同4.1节中讨论过的那样，图中显示的曲面的形状是由 $\partial S/\partial U>0$ 以及 U 是关于 S 的单值连续函数这两个假设决定的；因此这两个解析的假设是两个原理等价的隐含条件。

[1] 基本方程所对应的曲面

总结一下，尽管我们尚未证明，但看起来以下两个原理是等价的：

熵最大原理. *在总的内部能量确定时，任何不受约束的参数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，任何不受约束的参数在平衡时的*

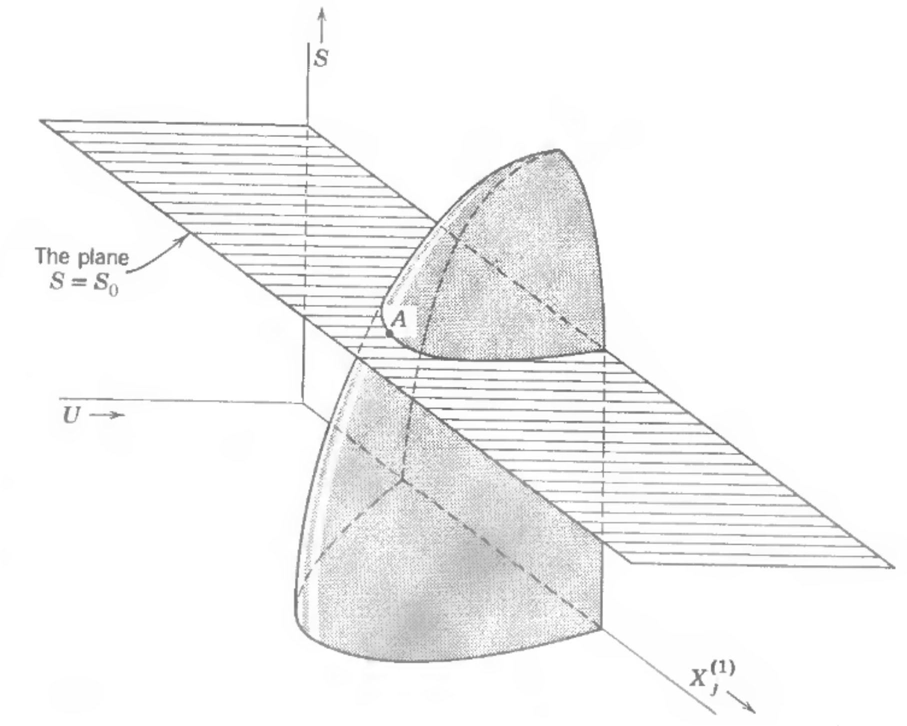


图 5.2: 平衡态 A 在给定 S 时 U 取极小。

取值都使得能量最小。

两个极值准则的等价性的证明即可以用物理论证的方式阐述，也可以用数学证明的方式阐述。我们首先考虑物理讨论，来论证如果能量不是最小值的话那么熵就可以不是最大值，并且反之亦然。

接下来，假设系统处于平衡态但能量并不是在给定的熵下可能的最小的值。我们就可以在保持熵为常数的同时从系统中提取能量（用功的形式），并且我们随后就可以用热量的形式把这部分能量返回这样系统的熵会增加（$đQ = T\,\mathrm{d}S$），并且系统会恢复到它初始的能量但是熵增加了。这跟初始的平衡态是熵最大的态是矛盾的！因此我们不得不推断最初的平衡态必须具有给定的熵下最小的能量。

相反的推论，也就是最小能量要求最大的熵，可以用类似的方式构造（见问题 **??**）.

在更形式化的证明中，我们假设熵最大原理表述为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \text{ 及 } \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0 \tag{5.1}$$

在此为了简便，我们将 $X_J^{(1)}$ 写作 X_J，这暗示着其它的 X 将保持为常数。同时为了简便，我们暂时将一阶导数 $(\partial U/\partial U)_S$ 记为 P。于是根据（根据附录**??**中的公式(**??**)）

$$P \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \tag{5.2}$$

我们得到 U 是极值。为了分清这个极值是极大极小还是一个拐点，我们必须研究二阶导数 $(\partial^2 U/\partial X^2)_S \equiv (\partial P/\partial X)_S$ 的符号。但是如果将 P 当做 U 和 X 的函数，我们有

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U = \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X P + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right. \tag{5.3}$$

$$= \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U . \text{若} P = 0 \tag{5.4}$$

$$= \frac{\partial}{\partial X}\left[-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X}\right]_U \tag{5.5}$$

$$= -\frac{\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}}{\frac{\partial S}{\partial U}} + \frac{\partial S}{\partial X}\frac{\frac{\partial^2 S}{\partial X \partial U}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^2} \tag{5.6}$$

$$= -T\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} > 0 \text{ 若} \frac{\partial S}{\partial X} = 0 \tag{5.7}$$

因此 U 是一个极小值。反向的论证在形式上是一样的。

如同以上所指出的，两个极值条件描述的情形是完全一样的这一事实类似于几何中的等周问题。也就是一个圆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。

两个可供选择的用于描述圆的极值条件是完全等价的，而且每一个都适用于所有的圆。不过他们给出两种不同的生成圆的方法。假设我们有一个正方形并且想使它连续变形为一个圆。我们可以保持它的面积是常数并且允许约束的曲线像橡皮筋一样收缩。这样我们得到了作为给定面积下周长最小图形的一个圆。等价地，我们也可以保持正方形的周长不变并允许面积增加，这样我们就得到了作为给定周长下面积最大图形的一个（不同的）圆。尽管如此，在得到这些圆之后，*每一个圆都同时满足自身取值下面积和周长的极值条件*。

关于热力学系统的物理情形跟上面描述的几何的情形是非常类似的。也就是说，任何一个平衡态既可以描述为给定能量下熵最大的态，也可以描述为给定熵下能量最小的态。但是这两个条件却给出了两个不同的达到平衡态的方法。作为这两种接近平衡的方法的一个特定的例子，考虑一个初始位于一个封闭圆柱的某个位置的活塞。我们的兴趣在于不通过约束活塞位置来使系统达到平衡。我们可以简单地移去约束来使它自发达到平衡；此时由于封闭条件，能量会保持为常数而熵会增加。这

个过程就是熵最大原理所要求的过程。等价地，我们可以让活塞非常缓慢地移动，可逆地对外做功直到它到达使两边压强相等的位置。在这个过程中能量被从系统中提取出来，但是它的熵保持为常数（这个过程是可逆的且没有热流）。这个过程就是能量最小原理要求的过程。我们想强调的关键事实是，与通过二者之一或是其它的某种过程达到平衡态的具体过程无关，通过各种方式达到的最终的平衡态都满足两种极值条件[2]。

[2] 当然，从一个初态出发，通过不同的过程会到达不同的平衡态。

最后我们通过以能量最小原理替代熵最大原理来解决2.4节中的热平衡问题来阐明它。我们考虑一个内部具有一个导热的刚性隔离墙的封闭的复合系统。热量可以在两个子系统间自由流动，因此我们想找到它的平衡态。在能量表述下的基本方程是

$$U = U^{(1)}(S^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \ldots) + U^{(2)}(S^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \ldots) \tag{5.8}$$

所有的关于体积和摩尔数的参数都是已知的常数。需要被计算的变量是 $S^{(1)}$ 和 $S^{(2)}$。现在，忽略系统封闭导致的总能量不变的事实，如果能量的改变被允许的话，平衡态可以被表示为使得能量最小的态。总能量关于两个系统中虚拟热流的虚拟变化是

$$\mathrm{d}U = T^{(1)}\,\mathrm{d}S^{(1)} + T^{(2)}\,\mathrm{d}S^{(2)} \tag{5.9}$$

能量最小条件也就是 $dU = 0$，在服从总熵不变的条件时：

$$S^{(1)} + S^{(2)} = \text{constant} \tag{5.10}$$

会有

$$\mathrm{d}U = (T^{(1)} - T^{(2)})\,\mathrm{d}S^{(1)} = 0 \tag{5.11}$$

于是我们可以推出

$$T^{(1)} = T^{(2)} \tag{5.12}$$

从而能量最小原理对我们给出了与我们前面用熵最大原理得到的相同的热平衡条件。

方程(5.12)是一个关于 $S^{(1)}$ 和 $S^{(2)}$ 的方程。在总能量 U 已知，因此仅有的两个未知量是 $S^{(1)}$ 和 $S^{(2)}$ 的情况下，第二个方程选为方程(5.8)最为方便。理论上方程(5.8)和(5.12)会给出这个问题的精确解。

用完全一样的思路，可以发现一个内部带有可动绝热墙的封闭系统的平衡条件是压强相等。这个结论在能量表述中是非常直接的，但是如同在2.7的最后一段看到的，在熵表述中相对更加微妙。

5.2 Legendre 变换

在能量表述和熵表述中，广延量都表现为数学上的独立变量，而强度量都看成被导出的物理量。这个情形跟实验室中更方便的实际情况中的需求形成了对比。实验者经常发现强度量更容易测量和控制，因此更喜欢把强度量当成操作上的独立变量而把广延量当成导出量。极端情况是熵和温度这一对共轭变量：并不存在可以测量和控制熵的实验仪器，而用来测量和控制温度的温度计和恒温器在实验室中则是非常常见的。随之而来的问题就是，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。我们会看到这种重新表述是可行的，而且还可以导出很多其它形式的热力学表述。

重说三：不论是在熵表述还是能量表述下热力学都是逻辑完备且独立的，而介绍这些变换表述纯粹只是为了方便。这被公认为是一种使热力学避免了无用的尴尬的简化方法。但是原则上讲这只是某种捷径，并不是逻辑上所必须的。

接下来我们给出这个问题纯粹的形式化表述。我们有一个形如

$$Y = Y(X_0, X_1, \ldots, X_l) \tag{5.13}$$

的方程（基本关系），并且想找到一个将导数

$$P_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial X_k} \tag{5.14}$$

作为独立变量，但是不改变给出的基本关系(5.13)中任何其他信息的方法。形式上，在几何和其他一些物理领域中也有与之类似的问题。这个问题的解答需要采用名为 Legendre 变换的数学技术，如果给出它的几何表述的话会最为直观。在这一节中我们就会给出这个几何表述。

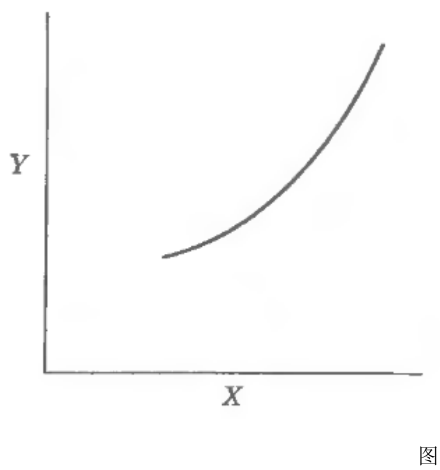


图 5.3

简便起见，我们首先考虑基本关系使只关于一个独立变量 X 的函

数的数学情形。

$$Y = Y(X) \tag{5.15}$$

几何上，这个基本关系可以被表现为具有笛卡尔坐标 X 和 Y 的空间中的一条曲线（图5.3），而导数

$$P \equiv \frac{\partial Y}{\partial X} \tag{5.16}$$

是这个曲线的斜率。现在如果我们想用 P 代替 X 作为一个独立变量，我们的第一反应可能是简单地用方程(5.15)和(5.16)消去 X，从而得到 Y 关于 P 的函数

$$Y = Y(P) \tag{5.17}$$

从几何上来看，我们立刻会发现，这样做无论如何都会在数学上牺牲掉给出的基本关系(5.15)的一些信息。显然对于 Y 关于斜率 dY/dX 的函数的了解并不能让我们重构出曲线 $Y = Y(X)$。实际上图5.4中每一条替代的曲线都等价地满足关系 $Y = Y(P)$。从分析的观点来看，关系 $Y = Y(P)$ 是一个一阶微分方程，而它的积分给出的结果跟 $Y = Y(X)$ 只差一个待定的积分常数。因此我们看到，如果用 $Y = Y(P)$ 代替 $Y = Y(X)$ 成为基本方程，就会导致丢失掉基本关系中的一些原始信息。尽管我们希望让 P 成为一个数学上的独立变量，但形式中包含的信息的丢失却是完全不可接受的。

问题的实际的解是由传统的点几何 *(point geometry)* 与 Pluecker 的线几何 *(line geometry)* 的对偶关系给出的。线几何中的基本概念是一条给定的曲线可以很好地由以下两种方式等价描述: (a) 作为一族切线的包络线（图5.5）; (b) 作为满足关系 $Y = Y(X)$ 的点的轨迹。任何可以使我们构造出一族切线的方程都能和关系 $Y = Y(X)$ 一样好地决定一条曲线。

正如平面上的每一个点都可以由两个数 X 和 Y 描述，平面上的每一条直线也都可以用两个数 P 和 ψ 描述, 其中 P 是直线的斜率，ψ 是它在 Y 轴上的截距。于是正如关系 $Y = Y(X)$ 挑出了所有可能的点 (X, Y) 中的一个子集，关系 $\psi = \psi(P)$ 挑出了所有可能的直线 (P, ψ) 的一个子集。关于切线的截距 ψ 作为斜率 P 的函数的知识可以让我们构造出一族切线，从而也就构造出了它们的包络线也就是这条曲线。因此关系

$$\psi = \psi(P) \tag{5.18}$$

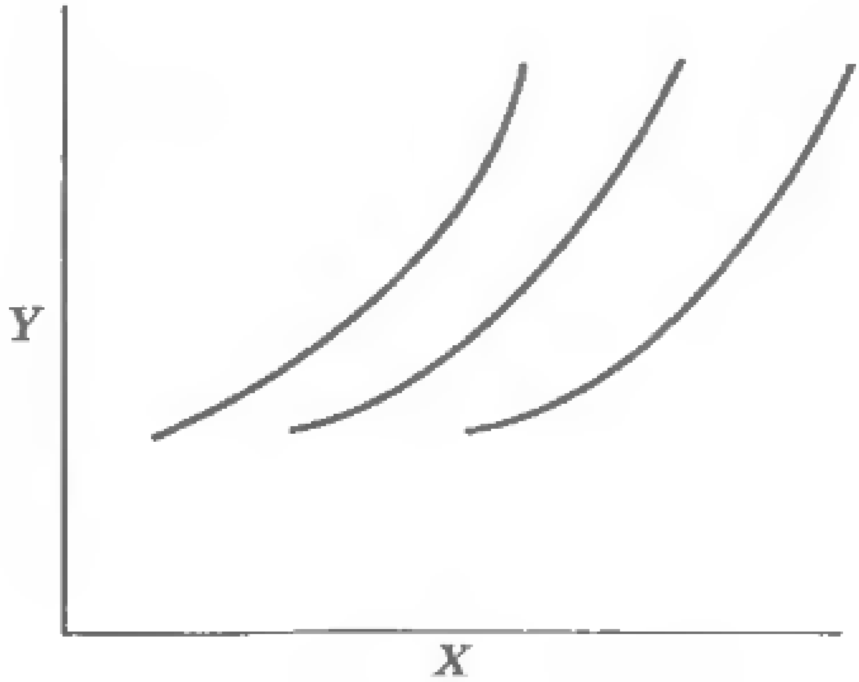


图 5.4

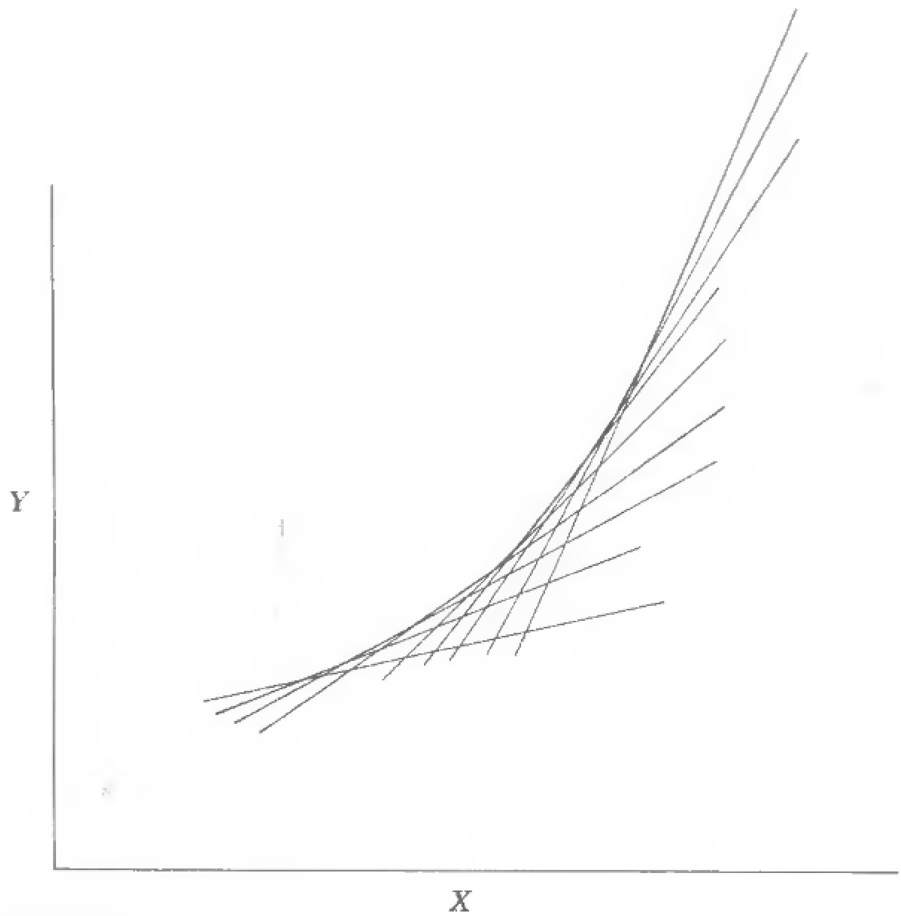


图 5.5

是跟基本关系 $Y = Y(X)$ 完全等价的。在这个关系中，独立变量是 P，于是方程(5.18)给出了对于这个问题的一个满足要求的完备的解。由于关系 $\psi = \psi(P)$ 跟关系 $Y = Y(X)$ 是数学等价的，所以它也可以被当成一个基本关系；$Y = Y(X)$ 是“Y 表述”下的基本关系，而 $\psi = \psi(P)$ 是“ψ 表述”下的基本关系。

在这里我们建议读者去画一些具有不同的斜率 P 和不同的 Y 轴截距 $\psi = -P^2$ 的直线。可以看出关系 $\psi = -P^2$ 描述了一条抛物线（更加一般的描述是 $Y = \frac{1}{4}X^2$）。在“ψ 表述”下抛物线的基本方程是 $\psi = -P^2$，而“Y 表述”下同一条抛物线的基本方程是 $Y = \frac{1}{4}X^2$。

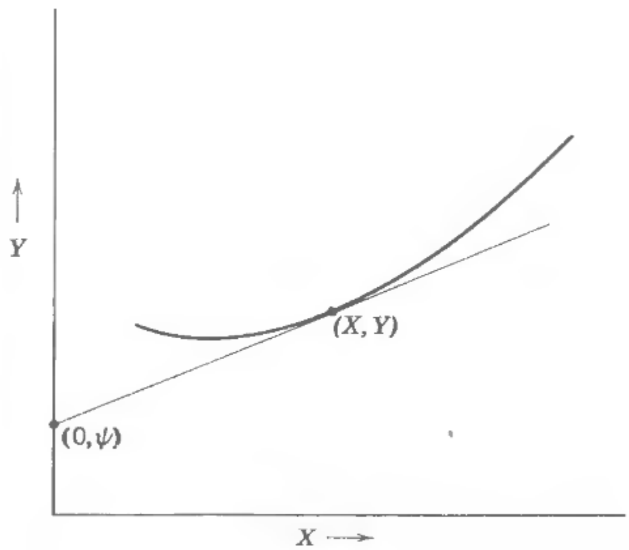


图 5.6

现在面临的问题就是如果我们给出关系 $Y = Y(X)$ 后如何计算出关系 $\psi = \psi(P)$。恰当的数学操作被称为 Legendre（Legendre）变换。我们考虑一条经过点 (X,Y) 斜率为 P 的切线。如果截距是 ψ，我们有（见图5.6）

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0} \tag{5.19}$$

或者

$$\psi = Y - PX \tag{5.20}$$

现在我们假设我们已经有方程

$$Y = Y(X) \tag{5.21}$$

并且通过求导我们可以得到

$$P = P(X) \tag{5.22}$$

于是通过在方程(5.20)，(5.21)和(5.22)消除掉[1]X 和 Y 我们就能得到想要的 ψ 和 P 之间的关系。Legendre（Legendre）变换的基本等式就是方程(5.20)，而这个方程可以被当成函数 ψ 的解析定义。函数 ψ 被称为 Y 的 *Legendre 变换 (Legendre transformation)*。

相反的问题是如果给出关系 $\psi = \psi(P)$ 的话重新求出关系 $Y = Y(X)$。我们可以看出在这里 (X, Y) 和 (ψ, P) 之间的关系跟它的逆关系是对称的，区别只是 Legendre 的方程中差了一个符号。对方程(5.20)求导并且应用 $\mathrm{d}Y = P\,\mathrm{d}X$，我们可以发现

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\psi &= \mathrm{d}Y - P\,\mathrm{d}X - X\,\mathrm{d}P \\ &= -X\,\mathrm{d}P \end{aligned} \tag{5.23}$$

或者

$$-X = \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}P} \tag{5.24}$$

如果从给出的方程 $\psi = \psi(P)$ 和方程(5.24)和(5.20)中消除掉[2]两个变量 ψ 和 P，我们就重构出了关系 $Y = Y(X)$。Legendre 变换和它的逆的对称性可以通过下面的对比表显示出来：

$Y = Y(X)$	$\psi = \psi(P)$
$P = \frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}X}$	$-X = \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}P}$
$\psi = -PX + Y$	$Y = XP + \psi$
消掉 X 和 Y 得到	消掉 P 和 ψ 得到
$\psi = \psi(P)$	$Y = Y(X)$

将 Legendre 变换推广到关于不止一个以及独立变量的函数是简单直接的。在三维中，Y 是关于 X_0 和 X_1 的函数，同时基本方程表述了一个曲面。这个曲面可以被当成满足基本方程 $Y = Y(X_0, X_1)$ 的点的轨迹，或者被当成切平面的包络面。一个平面可以用在在 Y 轴上的截距 ψ 和在 $Y - X_0$ 以及 $Y - X_1$ 平面上的截线的斜率 P_0 和 P_1 来刻画。于是基本方程就是所有可能的平面中用 $\psi = \psi(P_0, P_1)$ 描述的子集。

[1]在 P 不是与 X 无关的情况下这个消除是可以做到的，也就是要求 $d^2Y/dX^2 \neq 0$。应用到热力学上，这等价于稳定性的要求。这个标准只有在“临界点”才会失效，这会在第**??**章里讨论。

[2]这样做可能的条件是 $d^2\psi/dP^2 \neq 0$，在热力学中是由所考虑的系统的稳定性保证的。

一般地给出的基本关系

$$Y = Y(X_0, X_1, \ldots, X_t) \tag{5.25}$$

表示了一个在具有笛卡尔坐标 $Y, X_0, X_1, \ldots, X_t$ 的 $(t+2)$ 维空间中的超平面。导数

$$P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k} \tag{5.26}$$

是曲面的偏斜率。超曲面可以等价地用满足方程(5.25)描述的点的轨迹或者切超平面的包络来描述。切超平面族可以用超平面的截距 ψ 关于斜率 $P_0, P_1, \ldots, P_t$ 的函数来刻画。于是

$$\psi = Y - \sum_k P_k X_k \tag{5.27}$$

对这个方程求微分，我们可以发现

$$\mathrm{d}\psi = -\sum_k X_k \,\mathrm{d}P_k \tag{5.28}$$

从而

$$-X_k = \frac{\partial \psi}{\partial P_k} \tag{5.29}$$

Legendre 变换实现了从 $Y = Y(X_0, X_1, \ldots, X_t)$，方程组(5.26)和方程(5.27)中消去 Y 和 X_k。逆变换实现了从从 $\psi = \psi(P_0, P_1, \ldots, P_t)$，方程组(5.29)和方程(5.27)中消去 Y 和 X_k。

最后，Legendre 变换可以仅仅在关系 $Y = Y(X_0, X_1, \ldots, X_t)$ 的 $(t+2)$ 维全空间中的一个 $(n+2)$ 维子空间中进行。显然这个子空间必须包含 Y 坐标，但是可以包含集合 $X_0, X_1, \ldots, X_t$ 中的任选 $n+1$ 个坐标。为了记号上的方便，我们排列坐标使得 Legendre 变换作用在前 $n+1$ 个坐标（以及 Y）构成的子空间上；坐标 $X_{n+1}, X_{n+2}, \ldots, X_t$ 保持不变。这样一个部分 Legendre 变换的作用只不过是在变幻中把 $X_{n+1}, X_{n+2}, \ldots, X_t$ 当成常数。得到的 Legendre 变换必须用一些精确的符号标记标出哪些独立变量参与了变换。我们引入标记 $Y[P_0, P_1, \ldots, P_n]$ 来标记对函数 $Y(X_0, X_1, \ldots, X_t)$ 做对应于 $X_0, X_1, \ldots, x_n$ 的 Legendre 变换。从而 $Y[P_0, P_1, \ldots, P_n]$ 就是一个关于独立变量 $P_0, P_1, \ldots, P_n, X_{n+1}, \ldots, X_t$ 的函数。在接下来的表中展示了在部分 Legendre 变换和它的逆变换中包含的各种关系。

$Y = Y(X_0, X_1, \ldots, X_t)$	$Y[P_0, P_1, \ldots, P_n] = P_0, P_1, \ldots, P_n, X_{n+1}, \ldots, X_t$ 的函数 (5.30)
$P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k}$	$-X_k = \frac{\partial Y[P_0,\ldots,P_n]}{\partial P_k}, \quad k \leq n$ (5.31) $P_k = \frac{\partial Y[P_0,\ldots,P_n]}{\partial X_k} \quad k > n$
偏微分表示了 Y 的所有除了 X_k 以外的自然变量（比如所有满足 $j \neq k$ 的 X_j）	偏微分表示了 $Y[P_0, \ldots, P_n]$ 除了已经包含了其偏微分以外的所有自然变量。
$\mathrm{d}Y = \sum_0^t P_k \, \mathrm{d}X_k$	$\mathrm{d}Y[P_0, \ldots, P_n] = -\sum_0^n X_k \, \mathrm{d}P_k + \sum_{n+1}^t P_k \, \mathrm{d}X_k$ (5.32)
$Y[P_0, \ldots, P_n] = Y - \sum_0^n P_k X_k$	$Y = Y[P_0, \ldots, P_n] + \sum_0^n X_k P_k$ (5.33)
从方程 (5.30)，(5.33) 和 (5.31) 的前 $n+1$ 个方程中消除掉 Y 和 $X_0, X_1, \ldots, X_n$ 可以导出变换后的基本关系。	从方程 (5.30)，(5.33) 和 (5.31) 的前 $n+1$ 个方程中消除掉 $Y[P_0, \ldots, P_n]$ 和 $P_0, P_1, \ldots, P_n$ 可以导出原始的基本关系。

在这一节中我们已经将 Legendre 变换的数学形式和物理应用分离开来。在开始下一节继续热力学的应用之前，指出其在物理学中相比热力学更让人熟知的一个领域——Lagrangian 和 Hamiltonian 力学中的应用，将是富有教益的。而这或许是物理学中除了热力学以外最熟悉的领域。Lagrange 原理宣称，存在一个特殊的函数 Lagrange 量，完整地刻画了一个力学系统的动力学。Lagrange 量是一个关于 $2r$ 个变量的函数，其中 r 个是广义坐标 *(generalized coordinates)*,r 个是广义速度 *(generalized velocities)*。因此方程

$$L = L(v_1, v_2, \ldots, v_r, q_1, q_2, \ldots, q_r) \tag{5.34}$$

扮演了基本关系的角色。广义动量 *(generalized momenta)* 被定义成拉氏量的导数

$$P_k \equiv \frac{\partial L}{\partial v_k} \tag{5.35}$$

如果想要用动量代替速度作为独立变量，我们必须做关于速度的部分 Legendre 变换。从而我们引入一个新的函数，叫做 Hamilton 量，定义是[3]

$$(-H) = L - \sum_1^r P_k v_k \tag{5.36}$$

[3]我们约定 Lagrange 量的 Legendre 变换是负的 Hamilton 量。实际上，数学上的约定和力学中的是一样的，而函数 $-\psi$ 会被叫做 Y 的 Legendre 变换

然后一个完整的动力学形式就可以基于这个新的基本关系给出

$$H = H(P_1, P_2, \ldots, P_r, q1, q2, \ldots, q_r) \tag{5.37}$$

此外，根据方程(5.2)H 的关于 P_k 的导数是速度 v_k，也就是 Hamilton 动力学方程之一。因此如果形如(5.34)的一个方程被当成 Lagrangian 表述的动力学方程，那么 Hamilton 方程(5.37)就是 Hamiltonian 表述中等价的基本方程。

5.3 热力学势

前面介绍的形式在热力学中的应用是不言自明的。基本关系 $Y = Y(X_0, X_1, \ldots)$ 可以被解释为能量表述的基本关系 $U = U(S, X_1, X_2, \ldots, X_t)$ 或者 $U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots)$。而偏导数 $P_0, P_1, \ldots$ 对应着强度量 $T, -P, \mu_1, \mu_2, \ldots$。Legendre（Legendre）变换后的函数被叫做*热力学势*，而现在我们明确定义它们中最常见的几个。在第6章中将通过得到每一个势的极值原理继续关于这些函数的讨论，表明每一个的直观意义，并且讨论在热力学理论中它们的特殊角色。但现在我们关注几个特定的函数的形式化定义。

Helmholtz 势 (Helmholtz potential) 或者 *Helmholtz 自由能 (Helmholtz free energy)*，是 U 用温度代替熵成为独立变量的 Legendre 变换。按国际标准，Helmholtz 势的符号是 F。Helmholtz 势的自然变量是 $T, V, N_1, N_2, \ldots$。也就是函数关系 $F = F(T, V, N_1, N_2, \ldots)$ 构成一个基本关系。在5.2节中的系统记号

$$F \equiv U[T] \tag{5.38}$$

能量表述和亥姆霍兹（Helmholtz）表述的完整关系，总结在了下面的对比表中：

$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots)$	$F = F(T, V, N_1, N_2, \ldots)$ (5.39)
$T = \partial U / \partial S$	$-S = \partial F / \partial T$ (5.40)
$F = U - TS$	$U = F + TS$ (5.41)
消去 U 和 S 得到	消去 F 和 T 得到
$F = F(T, V, N_1, N_2, \ldots)$	$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots)$

全微分 $\mathrm{d}F$ 是

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V + \mu_1\,\mathrm{d}N_1 + \mu_2\,\mathrm{d}N_2 + \cdots \tag{5.42}$$

焓 (enthalpy) 是 U 用压强代替体积成为独立变量的部分 Legendre 变换。按照国际物理学会和化学学会的建议，以及跟基本上普适的用法保持一致，我们用符号 H 来标记焓。这个势的自然变量是 $S, P, N_1, N_2, \ldots$

而且

$$H \equiv U[P] \tag{5.43}$$

表示能量和焓表述的关系的表如下

$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$	$H = H(S, P, N_1, N_2, \dots)$ (5.44)
$-P = \partial U/\partial V$	$V = \partial H/\partial P$ (5.45)
$H = U + PV$	$U = H - PV$ (5.46)
消去 U 和 V 得到	消去 H 和 P 得到
$H = H(S, P, N_1, N_2, \dots)$	$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$

需要特别注意的是方程(5.3)和(5.3)的符号的反转，导致了 $-P$ 成为了对应 V 的强度量。全微分 $\mathrm{d}H$ 是

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P + \mu_1\,\mathrm{d}N_1 + \mu_2\,\mathrm{d}N_2 + \dots \tag{5.47}$$

第三个常用的能量的 Legendre 变换是 *Gibbs 势 (Gibbs potential)* 或者叫 *Gibbs 自由能 (Gibbs free energy)*。这个势是同时用温度代替熵并用压强代替体积作为独立变量的 Legendre 变换. 标准的记号是 G，而自然变量是 $T, P, N_1, N_2, \dots$。从而我们有

$$G \equiv U[T, P] \tag{5.48}$$

以及

$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$	$G = G(T, P, N_1, N_2, \dots)$ (5.49)
$T = \partial U/\partial S$	$-S = \partial G/\partial T$ (5.50)
$-P = \partial U/\partial V$	$V = \partial G/\partial P$ (5.51)
$G = U - TS + PV$	$U = G + TS - PV$ (5.52)
消去 U,S 和 V 得到	消去 H，T 和 P 得到
$G = G(T, P, N_1, N_2, \dots)$	$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$

全微分 $\mathrm{d}G$ 是

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \mu_1\,\mathrm{d}N_1 + \mu_2\,\mathrm{d}N_2 + \dots \tag{5.53}$$

一个从统计力学中自然出现的热力学势是巨正则势，$U[T, \mu]$。对于这个势我们有

$U = U(S, V, N)$	$U[T, \mu] = T, V,$ 和μ的函数 (5.54)
$T = \partial U/\partial S$	$-S = \partial U[T, \mu]/\partial T$ (5.55)
$\mu = \partial U/\partial N$	$-N = \partial U[T, \mu]/\partial \mu$ (5.56)
$U[T, \mu] = U - TS - \mu N$	$U = U[T, \mu] + TS + \mu N$ (5.57)
消去 U,S 和 N 得到	消去 $U[T, \mu]$，T 和 P 得到
T, V, μ 的函数 $U[T, \mu]$	$U = U(S, V, N)$

以及

$$\mathrm{d}U[T,\mu] = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V - N\,\mathrm{d}\mu \tag{5.58}$$

对于一个简单系统其它可能的变换，也就是那些很少以及几乎不用的并没有被起名，包括 $U[\mu_1]$，$U[P,\mu_1]$，$U[T,\mu_1,\mu_2]$ 等等。完全的 Legendre（Legendre）变换是 $U[T,P,\mu_1,\mu_2,\ldots,\mu_r]$。由于事实上 $U(S,V,N_1,N_2,\ldots,N_t)$ 是它的参数的一阶齐次函数导致了后一个函数严格为 0。对于

$$U[T,P,\mu_1,\mu_2,\ldots,\mu_r] = U - TS + PV - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2 - \cdots - \mu_r N_r \tag{5.59}$$

根据 Euler 关系(3.6)式，是恒等于零的

$$U[T,P,\mu_1,\mu_2,\ldots,\mu_r] \equiv 0 \tag{5.60}$$

5.4 推广的 Massieu 函数

鉴于可以用 Legendre 变换定义的最常用的函数就是5.3节中提到的那些，另一组可以同归对熵而不是能量做 Legendre 变换得到。也就是形如 $S = S(U,V,N_1,N_2,\ldots)$ 的基本关系可以被当成变换作用的关系。这种对熵的 Legendre 变换是 1869 年 Massieu 发明的，并且提前得到了 Gibbs 在 1875 年引入的对能量的变换。我们把对于熵的变换叫做 *Massieu 函数 (Massieu functions)*，用来跟从能量变换得到的*热力学势 (thermodynamics potentials)* 做出区分。Massieu 函数在不可逆热力学的理论中会特别有用，并且在统计力学以及热涨落理论中会自然出现。三个典型的 Massieu 函数包括 $S[1/T]$，其中温度的倒数代替能量成为了独立变量；$S[P/T]$，其中 P/T 代替体积成为了独立变量；以及 $S[1/T,P/T]$，两个替换同时进行。显然

$$S\left[\frac{1}{T}\right] \equiv S - \frac{1}{T}U = -\frac{F}{T} \tag{5.61}$$

$$S\left[\frac{P}{T}\right] \equiv S - \frac{P}{T}\cdot V \tag{5.62}$$

以及

$$S\left[\frac{1}{T},\frac{P}{T}\right] \equiv S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}\cdot V = -\frac{G}{T} \tag{5.63}$$

从而，这三个中只有 $S[P/T]$ 是不平凡地依赖于前面介绍过的某一个热力学势的。对于这个函数

$S=S(U,V,N_1,N_2,\dots)$	$S[P/T]=U,P/T,N_1,N_2$的函数 (5.64)
$P/T=\partial S/\partial V$	$-V=\partial S[P/T]/\partial(P/T)$ (5.65)
$S[P/T]=US-(P/T)V$	$S=S[P/T]+(P/T)V$ (5.66)
消去 S 和 V 得到	消去 $S[P/T]$ 和 P/T 得到
$U,P/T,N_1,N_2,\dots$ 的函数 $S[P/T]$	$S=S(U,V,N_1,N_2,\dots)$

以及

$$dS[P/T]=(1/T)dU-Vd(P/T)-(\mu_1/T)dN_1-(\mu_2/T)dN_2\dots \quad (5.67)$$

其它的 Massieu 函数可以在读者在特殊情况下用到它们时自己定义和分析。

6. Legendre 变换表象中的极值原理

6.1 势能最小原理

我们已经看到，对于特定的问题，把基本方程用特定的一组无关参数来描述最为方便，而 Legendre 变换则是最有效的将这种不同的描述形式联系起来。当然，如果连极值原理不能用这些不同的基本方程的描述形式来体现的话，那么这种处理上的优势也就不存在了。因此，沃尔玛接下来考虑如何将极值原理的形式进行 Legendre 变换。

考虑一个复合系统与热库相连。进一步假定移除某些内在的约束，我们试图找到有关平衡态性质的一些数学条件。因此我们先回顾通过能量最小原理处理这个问题的解法。

在平衡态中，系统加上热库的总能量应该最小，即

$$d(U+U^r)=0 \tag{6.1}$$

且

$$d^2(U+U^r)=d^2U>0 \tag{6.2}$$

此外还有等熵条件

$$d(S+S^r)=0 \tag{6.3}$$

而在(6.2)中将 d^2U^r 取为 0 是因为其可以写成

$$\frac{\partial^2 U^r}{\partial X_j^r \partial X_k^r} dX_j^r dX_k^r$$

的形式，而起对热库来说此项为零（系数有摩尔数的倒数变化趋势）。

我们利用复合系统的特定形式的内部约束可以给出另一个推论：假如内部的壁[1]可以移动，但是仍是不可穿透[2]的，我们有

$$dN_j^{(1)} = dN_j^{(2)} = d(V^{(1)} + V^{(2)}) = 0 \quad \text{（对于所有的 } j \text{ 来说）} \tag{6.4}$$

而如果壁是刚性但是对第 k 组分可以穿透的话

$$d(N_k^{(1)} + N_K^{(2)}) = dN_j^{(1)} = dN_j^{(2)} = dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0 \quad (j \neq k) \tag{6.5}$$

这些方程就可以足够决定平衡态了。

(6.1)中的微分 dU 包含了子系统之间的热流带来的 $T^{(1)}dS^{(1)}+T^{(2)}dS^{(2)}$，和复合系统内部其他过程带来的 $-P^{(1)}dV^{(1)} - P^{(2)}dV^{(2)}$ 和 $\mu_k^{(1)}dN_k^{(1)} + \mu_k^{(2)}dN_k^{(2)}$ 的项。将 $T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)}$ 再在(6.1)中利用 $dU^r = T^r dS^r$ 我们得到

$$\begin{aligned} T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} + T^r dS^r &= T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} - T^r d(S^{(1)} + S^{(2)}) \\ &= 0 \end{aligned} \tag{6.6}$$

只有

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^r \tag{6.7}$$

因此最终体系达到平衡态的一个好判据就是热库维持了系统的恒定的温度。而其他的平衡态的条件则取决于这个复合系统内部约束的具体形式。

到目前为止我们只回顾了能量最小原理对复合系统（子系统加上热库）的应用。我们接下来终于可以把(6.1)和(6.2)写成另外一种表象了。我们重写(6.1)

$$d(U + U^r) = dU + T^r dS^r = 0 \tag{6.8}$$

或者，由(6.3)

$$dU - T^r dS = 0 \tag{6.9}$$

或者，考虑到 T^r 是常数，可以写成

$$d(U - TS) = 0 \tag{6.10}$$

[1] "Wall"
[2] "impermeable"

类似的，考虑到 T^rsahib 常数，而 S 是一个与之无关的变量，(6.2)表明[1]

$$d^2U = d^2(U - T^rS) > 0 \tag{6.11}$$

因此，$(U - T^rS)$ 在平衡态下处于极小。由于 $U - T^rS$ 与 Helmholtz 自由能 $U - TS$ 的相似性，我们要检验它更多的极值性质，以及它们与 Helmholtz 自由能极值之间的关系。我们看到平衡态的一个关键性质就是它的各个组份系统（各子系统）温度都为 T^r。如果我们接受它的话，我们马上就可以将平衡态的可能限制在 $T = T^r$。在这上面我们会发现 $U - TS$ 就和 $U - T^rS$ 一致了，因此我们可以把(6.10)写成

$$dF = d(U - TS) = 0 \tag{6.12}$$

其中附加条件为

$$T = T^r \tag{6.13}$$

这就是说，平衡态在 $T = T^r$ 的空间里最小化了 Helmholtz 自由能。我们从而就得到了 Helmholtz 自由能表象下的平衡态条件。

Helmholtz 自由能最小原理。*平衡态下，系统与热库进行热接触时，系统的各个无约束的内部参数取值满足在 $T = T^r$ 的条件下最小化 Helmholtz 自由能。*

这一原理的重要性体现在(6.8)-(6.10)。系统的能量加上热库的能量是最小的。但是如果说是整个的 Helmholtz 自由能最小化则不是一回事，因为 $dF = d(U - TS)$ 中的 $d(-TS)$ 表示热库能量的变化（考虑到 $T = T^r$，$-dS = dS^r$）。接下来把前面的这一系列内容扩展到其他表象就很简单了。

考虑复合系统，其所有子系统都与一个常压库通过一个没有约束的壁接触。我们假定所有的系统的内部约束被解除了。平衡态的第一个条件可以写成

$$d(U + U^r) = dU - P^rdV^r = dU + P^rdV = 0 \tag{6.14}$$

或者写成

$$d(U + P^rV) = 0 \tag{6.15}$$

[1] d^2U 表示将 U 对 dS 做二阶的展开项，而(6.11)中的 $-T^rS$ 则只贡献一个线性的一阶项（见附录??(??)）

考虑 $P=P^r$ 时，我们有

$$dH = d(U+PV) = 0 \tag{6.16}$$

其中附加约束

$$P = P^r \tag{6.17}$$

接下来，考虑到 P^r 是常数，V 是与之无关的变量，

$$d^2H = d^2(U+P^rV) = d^2U > 0 \tag{6.18}$$

因此极值为极小值。

焓最小原理。*平衡态下，系统与常压库进行力学接触时，系统的各个无约束的内部参数取值满足在压强等于库的压强的条件下最小化焓。*

最后，考虑一个系统与一个热 & 常压库接触。同样有

$$d(U+U^r) = dU - T^r dS + p^r dV = 0 \tag{6.19}$$

考虑 $T=T^r$ 和 $P=P^r$ 的附加条件，我们有

$$dG = d(U-TS+PV) \tag{6.20}$$

其中附加约束

$$T = T^r \quad P = P^r \tag{6.21}$$

于是，又有

$$d^2G = d^2(U-T^rS+P^rV) = d^2U > 0 \tag{6.22}$$

我们从而得到了 Gibbs 表象下的平衡态条件。

Gibbs 自由能最小原理。*平衡态下，系统与热 & 常压库进行热 & 力学接触时，系统的各个无约束的内部参数取值满足在压强和温度等于库的压强和温度的条件下最小化 Gibbs 自由能。*

如果某个系统由除了体积，Mole 数的其他的广延量描述，对它的分析与之前的形式完全一样且我们完全知道这种一般的结果：

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

6.2 Helmholtz 势

对于一个与热库有热接触的复合系统，其平衡态使得等温态（与热库的温度相等）流形上的 Helmholtz 势最小。事实上很多过程都在有着透热壁的刚性容器中发生，比方说环境大气可以视为一个热库，对于这些情况 Helmholtz 势表象是相当合适的。[3]

[3] 原文：In practice many processes are carried out in rigid vessels with diathermal walls, so that the ambient atmosphere acts as a thermal reservoir; for these the Helmholtz potential representation is admirably suited.

Helmholtz 势函数是以 T,V,N_1,N_2,⋯为自变量的自然函数 (natural function)。T 为常数的条件减少了这个问题中变量的数量，使得 F 成为一个只与变量 V,N_1,N_2,⋯有关的函数。这与 T 的固定在能量表象中体现出的行为形成了鲜明的对比。具体来说，在能量表象中 U 是 S,V,N_1,N_2,⋯的函数，但附加条件 $T = T^r$ 暗示着这些变量间的一个关系。特别地，在对状态方程 $T = T(S, V, N)$ 的具体形式一无所知的情况下，这个附加的限制将导致能量表象中的解析过程无从下手。

作为 Helmholtz 势用途的一个例证我们先考虑一个复合系统，这个复合系统由两个被一个可移动的、绝热的、不可透过的壁（例如一个刚性绝热活塞）隔开的简单系统组成。这两个子系统每一个都与温度 T^r 的热库之间有热接触。问题是预测两个子系统的体积 $V^{(1)}$ 和 $V^{(2)}$。我们有

$$P^{(1)}\left(T^r, V^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}, ...\right) = P^{(2)}\left(T^r, V^{(2)}, N_1^{(2)}, N_2^{(2)}, ...\right) \quad (6.23)$$

这是一个包含两个变量 $V^{(1)}$ 和 $V^{(2)}$ 的方程；所有其余量都是常数。封闭条件

$$V^{(1)} + V^{(2)} = V \quad (6.24)$$

提供了另一个需要的方程，使得 $V^{(1)}$ 与 $V^{(2)}$ 可以被明确解出。

在能量表象中我们亦能发现压强相等，正如在方程 6.23 中那样，但此时压强是熵、体积、摩尔数的函数。我们将需要状态方程来把熵同温度与体积联系在一起；6.23 与 6.24 两个同时存在的方程将变成 4 个。

尽管这种从 4 个方程到 2 个的简化也许看起来仅仅是个微小的成功，在更加复杂的情形下这种简化将带来巨大的方便。也许关于这个概念的更加大价值是 Helmholtz 表象让我们将我们的思考过程没有干扰地集中在我们感兴趣的子系统上，与此同时只把热库视为一个隐含的角色。最后，由于数学技巧上的原因（这将在第 16 章中详细讲到），在 Helmholtz 表象下统计力学的计算将被巨大地简化，使得难以对付的计算成为可能。

对于一个与热库有接触的系统，Helmholtz 势可以被解释为一定温度下可获得的功。考虑一个与热库有热接触的系统，它与一个可逆功源 (reversible work source) 之间有相互作用。在一个可逆过程中给可逆功

源 (reversible work source) 输入的功与系统减少的能量相等，并且

$$dW_{RWS} = -dU - dU' = -dU - T^r dS^r \tag{6.25}$$

$$= -dU + T^r dS = -d(U - T^r S) \tag{6.26}$$

$$= -dF \tag{6.27}$$

因此在一个可逆过程中一个与热库有接触的系统所释放的能量与这个系统 Helmholtz 势减少的量相等。Helmholtz 势经常被称作 Helmholtz 自由能，尽管短语“一定温度下可获得的功”更不容易被误解。

例子 1

一个圆筒内部包含一个活塞，活塞的每一侧都有一摩尔的单原子分子理想气体。圆筒的壁是透热的，整个系统浸入到一个温度在 0 摄氏度的大液浴（一个热库）中。这两个气体子系统（活塞的两边）的初始体积分别为 10 升和 1 升。活塞现在被可逆地移动，使得其两边最后的体积分别为 6 升和 5 升。问做了多少功？

答案

正如在问题 $5.3-1$ 中读者见到的那样，Helmholtz 势表象中单原子分子理想气体的基本方程式为

$$F = NRT\left\{\frac{F_0}{N_0RT_0} - ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\frac{V}{V_0}\left(\frac{N}{N_0}\right)\right]\right\}$$

当 T 与 N 为常数时这意味着

$$F = \ -NRTlnV$$

Helmholtz 势的变化为

$$\Delta F = -NRT[ln6 + ln5 - ln10 - ln1] = -NRTln3 = -2.5kJ$$

因此 $2.5kJ$ 的功被用于这个过程。

在这里注意到一件有趣的事情，所有的能量都来自于热库。单原子分子理想气体的能量仅仅是 $\frac{3}{2}NRT$，因此它在一定的温度下是个常数。然而，我们从热库中吸取能量并将它作为注入到可逆功源的功的事实并不违反 Carnot 效率原理，因为气体子系统并不处在它们的初始态上。除了这些子系统的能量保持恒定的事实外，它们的熵增加了。

7. Maxwell 关系

7.1 Maxwell 关系

3.9节[1]讨论了绝热压缩率、热膨胀系数、摩尔热容等热力学量的物理意义。它们都具有 $(\partial X/\partial Y)_{Z,W}$ 的形式，式中字母表示热力学广延量或强度量。一般的热力学系统有许多热力学量，从而可以构造大量这样的导数。但是众多的导数量之间存在羁绊，其中只有一小部分是独立的，其余的量可以用这一小部分表示。自然，这些关系可以大大简化热力学分析。并且我们不需要特意记忆公式[2]。下面介绍在热力学计算过程中用到的简单、直接推导这些关系的方法，也就是本章的主题。

首先说明这些导数量之间“羁绊”的存在性，考虑(3.70)与(??)式：

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}, \tag{7.1}$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N_1,N_2} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N_1,N_2}. \tag{7.2}$$

上式是导数量的“羁绊”——称为 *Maxwell 关系 (Maxwell relations)*——的源头，亦即，导数量之间的依赖关系源自基本方程（在不同表象下）的混合导数不依赖于求导次序。

某一热力学量依赖于 $(t+1)$ 个自变量，从而有 $t(t+1)/2$ 种不同的混合偏导数，因此每一热力学量对应 $t(t+1)/2 = 3$ 个 Maxwell 关系。

单组分简单系统的内能的自变量有 3 个，即 $t=2$，从而有 $(2\cdot 3)/2$ 个混合偏导数：

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V}.$$

[1] 原文为3.6节，根据内容来看应该是3.9节。这里进行了修改。

[2] 比如“**G**ood **P**hysicists **H**ave **S**tudied **U**nder **V**ery **F**ine **T**eachers”什么的……~~来自热统课的惨痛回忆 7.2节有首字母相同的另一句话~~

单组分简单系统的 Maxwell 列成下表。其中第一列是混合求导的热力学量，第二列是混合求导对应的两个（独立）自变量，第三列是相应的 Maxwell 关系。7.2节提供了一种辅助记忆这些关系的图像法。7.3节举例说明如何利用这些关系解决热力学问题。

$$U \qquad S,V \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} \tag{7.3}$$

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \qquad S,N \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \tag{7.4}$$

$$V,N \qquad -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} \tag{7.5}$$

$$U[T] \equiv F \qquad T,V \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{7.6}$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \qquad T,N \qquad -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{7.7}$$

$$V,N \qquad -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{7.8}$$

$$U[P] \equiv H \qquad S,P \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N} \tag{7.9}$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \qquad S,N \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N} \tag{7.10}$$

$$P,N \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N} \tag{7.11}$$

$$U[\mu] \qquad S,V \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\mu} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\mu} \tag{7.12}$$

$$dU[\mu] = TdS - PdV - Nd\mu \qquad S,\mu \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{V,\mu} \tag{7.13}$$

$$V,\mu \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{S,\mu} \tag{7.14}$$

$$U[T,P] \equiv G \qquad T,P \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \tag{7.15}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \qquad T,N \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N} \tag{7.16}$$

$$P,N \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N} \tag{7.17}$$

$$U[T,\mu] \qquad T,V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu} \tag{7.18}$$

$$dU[T,\mu] = -SdT - PdV - Nd\mu \qquad T,\mu \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu} \tag{7.19}$$

$$V,\mu \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu} \tag{7.20}$$

$$U[P,\mu] \qquad S,P \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\mu} \tag{7.21}$$

$$dU[P,\mu] = TdS + VdP + Nd\mu \qquad S,\mu \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{P,\mu} \tag{7.22}$$

$$P,\mu \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{S,\mu} \tag{7.23}$$

7.2 Maxwell 关系的辅助记忆图

最常用的 Maxwell 关系可以通过如下的图像辅助记忆[1]，见图7.1。它由一个正方形以及两条沿对角线指向上的箭头组成。正方形的每条边由热力学量 F, G, H, U 标记，Helmholtz 势 F 居最上，其余三者按顺时针方向的字母表顺序排列。左侧的两个顶点是广延量 V, S, 右侧顶点是强度量 T, P. （整个顺序可以用“ **V**alid **F**acts and **T**heoretical **U**nderstanding **G**enerate **S**olutions to **H**ard **P**roblems ” 来记忆）

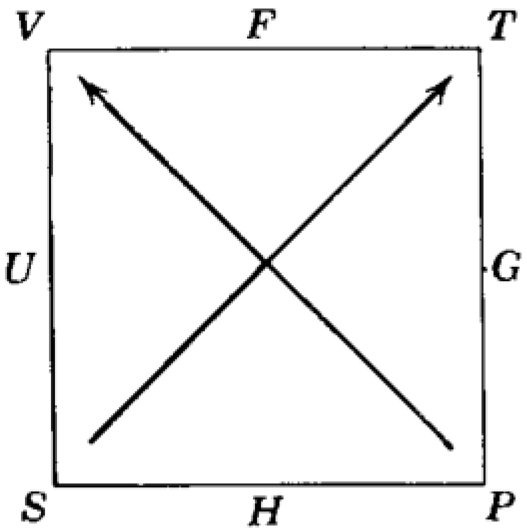


图 7.1: 热力学正方形

位于正方形边上的四个热力学势是它们附近的两个独立变量的函数。例如 U 是 V, S 的函数；F 是 V, T 的函数；G 是 T, P 的函数；等等。所有热力学势还是摩尔数 N 的函数，这在图中并未显示。

各热力学势的微分表达式中每一项的正负号由对角线箭头辅助记忆。如果箭头背离自变量，则该项是正的；而箭头指向自变量则表明该项为负。结合如下等式观察图像不难掌握这一方法：

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k \tag{7.24}$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_k \mu_k dN_k \tag{7.25}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dN_k \tag{7.26}$$

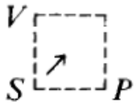
$$dH = TdS + VdP + \sum_k \mu_k dN_k \tag{7.27}$$

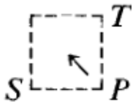
Maxwell 关系可以按如下方法从图中读取。只考虑正方形顶点的量，

[1]This diagram was presented by Professor Max Born in 1929 in a lecture heard by Professor Tisza. 它出现在论文 F. O. Koenig, *J. Chem. Phys* **3**, 29 (1935), 以及 **56**, 4556 (1972). 另外可见 L T. Klauder, *Am. Journ. Phys.* **36**, 556 (1968), 并且此期刊中有其他作者提出的一系列变体。

不难看出等式的图的关系：

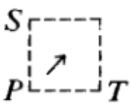
$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (N_1, N_2, \ldots \text{为常数}) \tag{7.28}$$

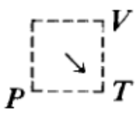




把图像顺时针旋转 90°, 从新图像读出：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (N_1, N_2, \ldots \text{为常数}) \tag{7.29}$$





上图中两个箭头指向不同意味着上式有负号。再旋转图像两次可以得到其余两个 Maxwell 关系：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (N_1, N_2, \ldots, \text{为常数}) \tag{7.30}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (N_1, N_2, \ldots \text{为常数}) \tag{7.31}$$

以上四式即为最常用的 Maxwell 关系。

这种辅助记忆图还可以推广到变量 S, V 之外的其它变量。例如考虑经 Legendre 变换后的 S, N_j, 相应的图像变为7.2(a). 连接 N_j 与 μ_j 的箭头与原图中连接 V, P 的箭头方向相反，因为 μ_j 的地位与 $-P$ 相同。从该图中可以读出(7.4), (7.7), (7.13)和(7.19)式。其它 Legendre 变换的辅助图类似，一般情况见7.2(b).

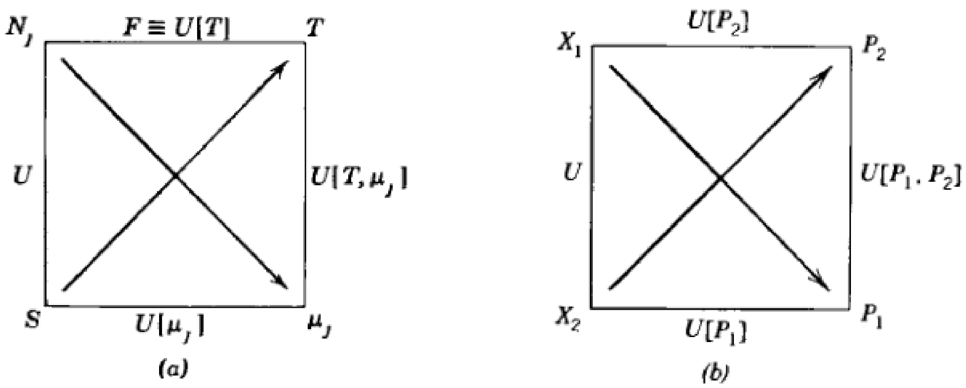


图 7.2

习题

7.3 一种导数约化的步骤

在热力学的实际应用中，经常需要计算偏导数以分析实验过程。例如，分析单组分系统在恒容条件下压强与温度的变化关系，显然有

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V,N} \mathrm{d}P. \tag{7.32}$$

然后就是要计算偏导数 $(\partial T/\partial P)_{V,N}$. 7.4节会讨论一系列类似问题。这种偏导数量都有共同特点，求导过程中的摩尔数 N 均不变，并且既含有广延量又有强度量。所有这些导数当中只有三个是独立的，任意选定作为基的三个量之后，其余的偏导数都可以用这三者表示。 通常选择 c_P, α, κ_T 作为基。

c_P, α, κ_T 暗示着用 Gibbs 表象，因为在该表象下三个量简单表述为 $\partial^2 g/\partial T^2, \partial^2 g/\partial T\partial P$ 以及 $\partial^2 g/\partial P^2$；它们又分别等于 $-c_P/T, v\alpha$ 以及 $-v\kappa_T$. 在系统摩尔数不变的情况下，其余的二阶导数都依赖于它们。

所有一阶导数（既包括对广延量、也包括对强度量求导）可以表为 *Gibbs* 势二阶偏导数量的函数，例如上面的 c_P, α, κ_T 就构成一组完备集（在摩尔数不变的情况下）。

“导数约化”的过程原则上十分直接,只需要把熵 S 替换成 $-\partial G/\partial T$, V 换成 $\partial G/\partial P$，接着原始偏导数量用 G 对 T, P 的二阶混合导数表示出来即可。但实际上这么干会相当复杂。

学过热力学的人的一个基本技能是熟练掌握“导数约化”技术——将任意偏导数量用已知的偏导数基表示。为此，我们提出一种基于上一节“正方形记忆图”的方法，并且整理成了按部就班的套路。只有进行大量练习才能真正掌握。

以下假设求导过程的摩尔数均不变。要将给定的导数表示为 c_P, α, κ_T 的函数。之后会用到如下微积分恒等式（见附录 A）：

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = 1\Big/\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z \tag{7.33}$$

以及

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_z\Big/\left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z \tag{7.34}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X\Big/\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \tag{7.35}$$

接着，按照顺序执行下列运算：

1. **如果导数中含有势函数，那么把它们化到分子中，并且利用热力学正方形暗示的等量关系（(7.24) - (7.27)式）将它消去。**

例

化简导数 $(\partial P/\partial U)_{G,N}$.

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_{G,N} &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{G,N}\right]^{-1} && \text{(by (7.33))} \\
&= \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{G,N} - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{G,N}\right]^{-1} && \text{(by (7.34))} \\
&= \left[-T\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{S,N}\Bigg/\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{P,N} + P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{V,N}\Bigg/\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{P,N}\right]^{-1} \\
& && \text{(by (7.35))} \\
&= \left[-T\frac{-S(\partial T/\partial P)_{S,N}+V}{-S(\partial T/\partial S)_{P,N}} + P\frac{-S(\partial T/\partial P)_{V,N}+V}{-S(\partial T/\partial V)_{P,N}}\right]^{-1} \\
& && \text{(by (7.26))}
\end{aligned}$$

经过处理后的表达式不含任何势函数，只含有导数。然后按如下步骤处理导数量。

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**$\mathrm{d}\mu = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}P$ 消去它。

例

化简 $(\partial\mu/\partial V)_{S,N}$.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -s\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} + v\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N}$$

3. **如果导数中含有熵，则将它化到分子。如果正方形记忆图中的四个 Maxwell 关系可以消去这个熵的导数，则调用它消去。如果 Maxwell 关系不能消去熵，那么利用(7.34)式（令其中的 $w=T$）凑出 $\partial S/\partial T$，这样分子就能表示为热容 c_v 或 c_P 的函数。**

例

考虑第 1 步出现的导数 $(\partial T/\partial P)_{S,N}$:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N}\Bigg/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} && \text{(by (7.35))} \\
&= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}\Bigg/\frac{N}{T}c_P && \text{(by (7.29))}
\end{aligned}$$

例

考虑导数 $(\partial S/\partial V)_{P,N}$, 利用 Maxwell 关系 $(\partial S/\partial V)_{P,N} = (\partial P/\partial T)_{S,N}$ ((7.28)式) 不能消去熵，因此不调用 Maxwell 关系，而是凑出 $\partial S/\partial T$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P,N} = \frac{(\partial S/\partial T)_{P,N}}{(\partial V/\partial T)_{P,N}} = \frac{(N/T)c_P}{(\partial V/\partial T)_{P,N}} \qquad \text{(by (7.34))}$$

于是将导数化成了不含势函数也不含有熵的形式，只包括 V, P, T（当然还有 N）。

4. **将 V 化入分子，这样出现的量都能表示为 α 与 κ_T 的函数。**

   例

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} \Bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\kappa_T}{\alpha} \qquad \text{(by (7.35))}$$

5. **最初给定的导数经以上步骤已经化成了用 $c_v, c_P, \alpha, \kappa_T$ 表示的形式。恒容热容可以用下式消去：**

$$c_v = c_P - \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T} \tag{7.36}$$

   上式即(3.75)式的变形，它经常被用到，应该牢记。读者也要掌握上式的推导（见习题 7.3-2）。

上面导数约化的步骤以单组分系统为例，但也可以推广到多组分系统，只要组分的化学势 μ_j 不出现在导数中（因为单组分系统的化学势是通过 Gibbs-Duhem 关系消去的，对于多组分系统而言 G-D 关系将一种化学势化为了其他化学势）。

习题

7.4 简单应用

7.5 磁系统的推广