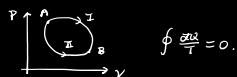


• 可逆循环与熵



$$\int_I \frac{dQ}{T} - \int_{II} \frac{dQ}{T} = 0.$$

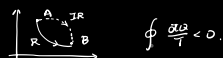
路径无关——某种“势”——熵 Entropy

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}.$$

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad dQ = TdS.$$

$$\text{热一律} \rightarrow dU = TdS - pdV.$$

现在看不可逆过程:



$$\int_{IR} \frac{dQ}{T} - \int_R \frac{dQ}{T} < 0.$$

$$S(B) - S(A) > \int_{IR} \frac{dQ}{T}.$$

微分形式: $dQ < TdS$. (这里丁是等熵化的环境温度)

• 对可绝热过程, $dQ=0$.

因此有 $\Delta S \geq 0$. 熵增加原理.

$$\begin{cases} "=": \text{可逆} \\ ">": \text{不可逆} \end{cases}$$

$$dU = TdS - pdV.$$

$U(S, V)$, 自然变量为 S, V .

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p.$$

• 粒子数可变的系统:

(1) 开放系统 (2) 相变 (3) 化学反应

$$dU = TdS - pdV + \mu dN.$$

↳ chemical work

μ : 化学势 chemical potential

$$U = U(S, V, N), \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V}$$

• U 是广延量

$$\begin{matrix} \text{相互作用: 界面上} \\ \boxed{U_1, U_2} \\ \text{相互作用项.} \end{matrix} \quad U = U_1 + U_2 + U_{12}$$

(1) 热力学极限

$$N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, n = \frac{N}{V} \text{ 固定}$$

(2) 短程相互作用.

$$U_2 \sim \int \frac{d^3r}{r^d} \quad \text{这里意思是: } U_2 \text{ 的作用范围是 "分界面", 比粒子维数少一维.}$$

当 $V \rightarrow \infty$ 时 U_2 相对 U_1, U_3 可以忽略.

• 广延性的后果 (*)

$$U = U(S, V, N) \quad \lambda: \text{尺度因子}$$

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N).$$

(1次) 齐次函数

1st order homogeneous function.

$$\left. \frac{d}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} :$$

$$\underbrace{\frac{\partial U}{\partial (S)}}_T \bigg|_{\lambda=1} + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial (pV)}}_{-p} \bigg|_{\lambda=1} + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial (\mu N)}}_{\mu} \bigg|_{\lambda=1} = U.$$

$$\Rightarrow U = TS - pV + \mu N. \quad [\text{广延性}]$$

$$\underline{dU} = \underline{T dS} + \underline{S dT} - \underline{p dV} - \underline{V dp} + \underline{\mu dN} + \underline{N d\mu}$$

$$\Rightarrow \underline{S dT - V dp + N d\mu} = 0. \quad \text{吉布斯-杜恒变子.}$$

(Gibbs-Duhem)

$$d\mu = -S dT + v dp.$$

* 系统的三个强度量之间不是互相独立的.

• 注 U 的变量不能都选成强度量.

但可以只保留一个广延, 如 $U = U(T, p, N)$.

$$\text{广延性要求 } U = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,p} \cdot N.$$

但这里 $\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,p}$ 并非化学势, 这个要注意.

• 热力学函数

动机: 可以由用选取其他变量.

焓 Enthalpy

$$H = U + pV, \quad dH = T dS + V dp + \mu dN.$$

$$H = H(S, p, N)$$

亥姆霍兹自由能 Helmholtz Free Energy

$$F = U - TS, \quad dF = -S dT - p dV + \mu dN.$$

$$F = F(T, V, N)$$

吉布斯自由能 Gibbs Free Energy

$$G = F + pV = U - TS + pV, \quad dG = -S dT + V dp + \mu dN.$$

$$G = G(T, p, N)$$

• 注: 根据 G 的广延性, 有

$$G = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} N = \mu(T, p) N.$$

化学势即为每粒子的 Gibbs 自由能.

巨势 Grand Potential

$$\Xi = F - \mu N = U - TS - \mu N, \quad d\Xi = -S dT - p dV - N d\mu.$$

$$\Xi = \Xi(T, V, \mu).$$

• 注: 因 G , 也有 $\Xi = -p(T, \mu) V$.

• 勒让德变换

$$\text{例: } L(q, \dot{q}, t) \rightarrow H(p, q, t)$$