Chapter 1

Thermodynamics

1.1

首先在统计力学中有许多约定的说法：

1. 所谓的功仅仅指机械功。

2. 所谓的不可逆是指我们在宏观现象中观测到的一旦边界条件确定，我们常常有一种且只有一种终态的现象。这联系着我们对于“永远不可能 (never)”的用法也是习惯性的，精确来说，当系统尺度无穷增加时，返回原态的概率也趋向于 0. 这就是所谓的热力学极限。

3. 比如准静态、绝热壁、完全传热壁的存在都是理论上的。

4. 热力学量一般分为两大类：温度、压强等为 intensive 变量，而内能、熵等为 entensive 变量。后者在热力学极限下是可加的。

热力学的几大定律都是所谓的 no-go 原理（第一性原理），我们不会去考虑比这还要基本的问题。

此外我们做一些符号约定：所有系统的空间就形式地记为 Sys，$\mathcal{M}(A)$ 代表系统 A 的态空间，$\mathcal{F}(\mathcal{M})$ 代表态空间上的函数空间。态空间是重要的，我们要考虑上面的路径的积分，沿着路径，我们默认态的变化过程是准静态的。

第零定律：现在假设我们有两个系统 A 和 B，对应的态为 $a \in \mathcal{M}(A)$ 和 $b \in \mathcal{M}(B)$，我们说两个系统是热平衡的即是说存在这样的一个函数：

$$F_{AB}(a, b) = 0.$$

此外，热力学平衡还是一个等价类 $(Sys, \sim)$。就是说，要满足自反性：

$$A \sim A \Rightarrow A \sim A,$$

交换性：

$$A \sim B \Rightarrow B \sim A,$$

以及传递性：

$$A \sim B, B \sim C \Rightarrow A \sim C.$$

第一个要求给出 $F_{AA} \equiv 0$，可以证明 F 只可能有形式

$$F_{AB}(a,b) = f_A(a) - f_B(b)$$

其中 $f_A(a)$ 仅仅依赖于 A 的态，同理于 B. 所以第零定律就是说存在一个关于系统的函数 $t_A := f_A(a)$，当两个系统处于热平衡时 $t_A = t_B$. 这就是温度，当然，温度的函数形式可以不同，只要能完成上面所说要求的一切函数都可称为温度，不同的温度函数我们称之为采用了不同的温标。习惯上的温标采用 Kelvin 温标 T.

第一定律：对于固定物质的量的系统，系统只能对外界做功（当然包括做负功）和与外界交换热量。前者被描述为 $\mathcal{M}$ 上的 1-形式 δL，后者被描述为 1-形式 δQ，热力学第一定律就是在说 $\delta Q - \delta L$ 是一个恰当形式，即存在一个 $E \in \mathcal{F}(\mathcal{M})$ 满足 $\delta Q - \delta L = \mathrm{d}E$. 这个态函数 E 被称为内能。如果当 $\delta Q = \delta L = 0$，即对应于热学平衡和力学平衡下，我们有 $\mathrm{d}E = 0$，E 是个常数，即内能守恒。

假如现在我们的系统与外界交换物质，那么这也会引发内能的变化。那么我们还需要在第一定律里面引入一个 1-形式 $\mu \mathrm{d}N$，N 描述系统的物质的量。此外，做功一般可以表示为 $\delta L = p\mathrm{d}V$, 其中 p 是压强而 V 是体积。那么第一定律改写为

$$\mathrm{d}E = \delta Q - p\mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}N. \tag{1.1}$$

第二定律：考虑 $\mathcal{M}$ 上的任意闭合路径 Ω，热力学第二定律就是说

$$\oint_\Omega \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

其中等号在可逆过程上取到，此时 $\delta Q/T$ 是一个恰当形式，而 $1/T$ 就是对 1-形式 δQ 的积分因子。因此我们可以定义态函数 S：

$$S(a) - S(a') = \int_{a'}^{a} \frac{\delta Q}{T},$$

其中 $a, a' \in \mathcal{M}$，而路径是任何连接 a 和 a' 的可逆过程，这个态函数称为熵。很容易看到，这个函数的定义可以差一个任意常数[1]。那么，对无穷小可逆过程，我们就有

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}.$$

注意我们定义的是一个态函数，所以是定义到态空间上面的，对于可逆过程，他会退化到 $\mathrm{d}S = \delta Q/T$, 但是对于不可逆过程，即任意的回路，我们有

$$\oint_\Omega \left(\mathrm{d}S - \frac{\delta Q}{T} \right) = -\oint_\Omega \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

[1]按照 Landau 的观点，在量子统计就可以精确定义，而经典情况下仅仅只能定义到这里。

对任意闭合回路 Ω 都成立，所以

$$\mathrm{d}S \geq \frac{\delta Q}{T}. \tag{1.2}$$

如果我们要求得两个状态之间的熵的差，因为熵是定义清楚的函数，他只依赖于状态，找一个可逆过程连接这俩个状态，然后顺着这个路径积分就可以得到 ΔS。

这里稍稍提一下另一种熵的定义方式，可能抽象一点，他的核心思想就是：（可逆过程的）第二定律其实说的是 1-形式 δQ 是可积的。这种定义方式的具体表述为：态空间任一点的任意邻域都存在一个点，使得这两个点之间的任意可逆路径上都有 $\delta Q \neq 0$.

根据微分几何上的知识，这样的 1-形式 δQ 就是可积的[2]，即 $\delta Q = \tau \mathrm{d}\sigma$，那么现在 τ 就是抽象的温度，适当做一点变量替换，我们可以定义绝对温度 T 然后得到 $\delta Q = \tau \mathrm{d}\sigma = T\mathrm{d}S$，这样我们就定义了熵 S。可以验证，这样定义的熵满足我们需要的所有要求。具体的过程可以参考其他教本，这里不做累述。

第三定律：通过有限步骤我们无法达到 $T = 0$. 一个零温系统没有热力学行为。

1.1.1

作为第一定律(1.1)和第二定律(1.2)的直接结果，我们可以得到，对无穷小可逆过程

$$\mathrm{d}E \leq T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N,$$

如果是可逆过程，则

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N. \tag{1.3}$$

这就是说 E 可以看做 extensive 变量 S, V, N（他们都是可加的）的函数 $E(S, V, N)$，这就是说，我们通过(1.3)可以知道

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu.$$

E 作为 extensive 量，我们还需要 E 是他三个变量的齐一次函数（满足的称为齐次系统），这就是说，

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

上式的物理意义是鲜明的。

我们不仅可以考虑 E 是齐次的，还可以考虑 $S(E, V, N)$ 是齐次的，改写一下(1.3)即有

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}E + \frac{p}{T}\mathrm{d}V - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N.$$

为了保证 E 等的齐次性，我们还需要保证 T, p, μ 是齐零次的，这就是说

$$T = T(S, V, N) \equiv T(S/N, V/N).$$

[2]关于 1-形式的可积性还有 Frobenius 定理：一个 1-形式 ω 是可积的当且仅当 $\omega \wedge \mathrm{d}\omega = 0$.

同理，我们也可以改写 E 和 S

$$E = NE(S/N, V/N, 1) = Ne; S = NS(E/N, V/N, 1) = Ns.$$

所以可以形式地定义摩尔粒子体积：$v = V/N$，摩尔粒子能量：$e = E/N = e(s, v)$，摩尔粒子熵：$s = S/N = s(e, v)$.（之所以说是形式地，因为这并不是任何一个摩尔粒子的体积，内能或者熵。由于和系统尺度无关，所以这种体积、内能和熵又被称为是 specific 的.）

现在使用几何语言适当描述一下态空间 $\mathcal{M}$，从上面可知，我们可以选取 S, V, N 来作为 $\mathcal{M}$ 的局部坐标，就是说我们选取了 $\mathcal{M}$ 的一个 chart，然后 $\mathcal{M}$ 可以被认为是一个三维流形。为了方便起见，以后我们谈论 $\mathcal{M}$ 的时候，都可以直接认为他是 $\mathbb{R}^3$ 里的一个开集。此外，我们约定，谈论 $\mathcal{M}$ 上的路径是针对可逆过程的，对于不可逆过程，我们只讨论回路。根据实验事实，我们的基本方程 $E(S, V, N)$（即使他不能，也存在其他的能）可以完全确定热力学现象，这表现在数学上就是说 $\mathcal{M}$ 是单联通的。

正如上面看到的，我们也可以选取 $S(E, V, N)$ 作为基本方程，此时 E, V, N 是其局部坐标。那么，现在我们有 extensive 量 E, V, N, S 和 intensive 量 T, p, μ，是否我们可以任取三个量作为局部坐标呢？答案是不可以的，E, V, N, S 的齐一次性隐含着这些坐标并不完全独立。根据 Euler 的齐次函数定理，我们有

$$\begin{aligned} E =& S\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) + V\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right) + N\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right) \\ =& TS - pV + \mu N, \end{aligned}$$

微分之，

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N + S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + N\mathrm{d}\mu = \mathrm{d}E + S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + N\mathrm{d}\mu,$$

所以 $S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + N\mathrm{d}\mu = 0$, 或者

$$\mathrm{d}\mu = v\mathrm{d}p - s\mathrm{d}T.$$

所以我们不能只选取 intensive 量来作为局部坐标，因为他们并不独立。而对于描述系统状态的基本方程，必须要有至少一个 extensive 量。

1.1.2

上面谈论了局部坐标间的关系，现在我们就用 Legendre 变换来变换局部坐标。这样做不仅仅是为了方便，更多时候，S, V, N 并不可以完全描述系统，但是却存在另外三组坐标可以描述，此时的基本方程当然就不再是 $E(S, V, N)$. 此外还将导出 Maxwell 关系。因为经常要反解变量，为了避开一切数学上的麻烦，我们可以假设反函数定理的条件自动满足。这节很重要的方程是 $\mathrm{d}^2 \equiv 0$.

首先计算一下我们能选的全部组合数，Legendre 变换是把积分因子和微分量之间的变换，所以是 2 种，而现在有三个独立变量，则我们至多有 $2 \times 2 \times 2 = 8$ 种组合。

(1). *局部坐标为* S, V, N，*基本方程* $E(S, V, N)$：

这里已经有关系

$$\mathrm{d}E \le T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N,$$

从现在起我们只考虑可逆过程。那么

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N.$$

两边取外微分，由于 $\mathrm{d}^2 \equiv 0$，则

$$\mathrm{d}T \wedge \mathrm{d}S - \mathrm{d}p \wedge \mathrm{d}V + \mathrm{d}\mu \wedge \mathrm{d}N = 0,$$

直接计算得

$$\begin{aligned} 0 = &\left(\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N}\right)\mathrm{d}V \wedge \mathrm{d}S + \left(\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}\right)\mathrm{d}N \wedge \mathrm{d}S \\ &- \left(\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}\right)\mathrm{d}N \wedge \mathrm{d}V, \end{aligned}$$

三个系数各自应该为 0，这就是这组局部坐标下的 Maxwell 关系。

(2). *局部坐标为 T, V, N，基本方程 $F(S, V, N)$：*

$$\mathrm{d}E \le T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N = \mathrm{d}(TS) - S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N,$$

那么

$$\mathrm{d}(E - TS) \le -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N,$$

这样就将局部坐标变成了 T, V, N，现在设 $F = E - TS$, 我们称之为 Helmoltz 自由能。同样，当可逆过程时，我们有

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N,$$

所以

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}.$$

还有 $\mathrm{d}^2 F = 0$ 可以导出这组坐标下的 Maxwell 关系。

(3). *局部坐标为 S, p, N，基本方程 $H(S, p, N)$：*

同上，换 $p\mathrm{d}V = pV - V\mathrm{d}p$，那么就得到了

$$\mathrm{d}H \le T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N,$$

$H = E + pV$ 被称为焓。同上，可逆时候的等式可以推到出这组坐标下的 Maxwell 关系。

(4). *局部坐标为 T, p, N，基本方程 $G(T, p, N)$：*

换 $p\mathrm{d}V = pV - V\mathrm{d}p$ 和 $S\mathrm{d}T = ST - T\mathrm{d}S$，那么就得到了

$$\mathrm{d}G \le -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N,$$

$G = E - TS + pV$ 被称为 Gibbs 自由能。同上，可逆时候的等式可以推到出这组坐标下的 Maxwell 关系。

从上面可以看到

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

此外，很容易看出 F, H, G 都是齐一次的，所以

$$F = Nf(T, v), H = Nh(p, s), G = Ng(T, p)$$

所以

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

于是 $\mu(T, p) \equiv g(T, p)$. 迄今为止，我们都没有给 μ 名字，现在我们称呼其为化学势，可以看到化学势就是每摩尔的 Gibbs 自由能。

(5). *局部坐标为* S, V, μ，*基本方程* $(E - \mu N)(S, V, \mu)$.

(6). *局部坐标为* T, V, μ，*基本方程* $(F - \mu N)(T, V, \mu)$.

这有一个特殊的名字，$\Omega = F - \mu N$ 称为巨热力学势。使用 $E = TS - pV + \mu N$，则可以改写为 $\Omega(T, V, \mu) = -p(T, \mu)V$，但 Ω 也应该对 V 是齐一次的，所以 $p = -\Omega/V = -\omega(T, \mu)$.

(7). *局部坐标为* T, p, μ，*基本方程* $(G - \mu N)(T, p, \mu)$.

(8). *局部坐标为* S, p, μ，*基本方程* $(H - \mu N)(S, p, \mu)$.

使用 Jacobian 的一些知识，我们可以改写一下 Maxwell 关系。比如局部坐标为 S, N, V 下的 Maxwell 关系之一

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

由于

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

那么

$$\frac{\partial(p, S, V)}{\partial(N, S, V)} = -\frac{\partial(\mu, S, N)}{\partial(V, S, N)} = \frac{\partial(\mu, S, N)}{\partial(N, S, V)},$$

所以

$$\frac{\partial(p, S, V)}{\partial(\mu, S, N)} = 1.$$

所有的 Maxwell 关系都可以如下改写：

$$\frac{\partial(p, S, V)}{\partial(\mu, S, N)} = 1; \quad \frac{\partial(p, T, V)}{\partial(\mu, T, N)} = 1; \quad \frac{\partial(p, V, N)}{\partial(T, S, N)} = 1;$$
$$\frac{\partial(T, S, p)}{\partial(N, \mu, p)} = 1; \quad \frac{\partial(T, S, V)}{\partial(N, \mu, V)} = 1; \quad \frac{\partial(T, S, \mu)}{\partial(p, V, \mu)} = 1.$$

两个系统的平衡条件由他们的合熵取极值确定，那么对

$$S = S_A + S_B = S_A(E_A, V_A, N_A) + S_B(E - E_A, V - V_A, N - N_A)$$

中的 N_A, V_A, E_A 各自求导为 0 后我们就可以得到

$$T_A = T_B, p_A = p_B, \mu_A = \mu_B.$$

这就是两个系统的平衡的必要条件。

第二定律有着平衡时熵取极大值的性质，那么二阶导就有着新的物理内涵，这里先略去不谈。