经典力学 *V.S.* 热力学

二次域*

在经典力学中，Hamilton 正则方程为：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\partial H}{\partial q}\\ \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial H}{\partial p}\end{aligned} \tag{1}$$

在热力学中，我们有如下 Maxwell 关系：

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_S &= -\left.\frac{\partial P}{\partial S}\right|_V\\ \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T &= \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V\end{aligned} \tag{2}$$

很明显 Hamilton 正则方程和 Maxwell 关系的结构是很相似的，通过研究二者的相似性我们将初步将热力学和经典力学进行对比。为了更清楚地看出二者的相似性，可以做如下变量替换：

$$\begin{aligned}q \to S, &\quad p \to T\\ t \to V, &\quad H \to P\end{aligned} \tag{3}$$

在此变量替换之后，Hamilton 正则方程几乎化为一组 Maxwell 关系：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V} &= -\frac{\partial P}{\partial S}\\ \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}V} &= \frac{\partial P}{\partial T}\end{aligned} \tag{4}$$

之所以用几乎一词，是因为在热力学中我们是固定某些变量进行偏导数操作，以上简单对应并没有体现这一特点。为了完成类比，一个简单的想法是给 Hamilton 正则方程对应地补上固定变量求偏导数条件：

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial p}{\partial t}\right|_q &= -\left.\frac{\partial H}{\partial q}\right|_t\\ \left.\frac{\partial q}{\partial t}\right|_p &= \left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_t\end{aligned} \tag{5}$$

当然我们必须验证这样的操作不会破坏原有的 Hamilton 方程内容，否则以上操作就纯粹是数学技巧而无物理意义了。

我们暂且回顾 Maxwell 关系的导出过程，对内能进行全微分展开:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}v = \left.\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)\right|_V \mathrm{d}S + \left.\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\right|_S \mathrm{d}V \tag{6}$$

*email: galois1q@gmail.com

利用二阶偏导数的可交换性：

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \tag{7}$$

我们自然地得到(2)式.

为了类似地导出 Hamilton 正则方程，我们需要找到类似内能的函数 $W(q,t)$，构造出如下全微分关系：

$$\mathrm{d}W = p\mathrm{d}q - H\mathrm{d}t = (\frac{\partial W}{\partial q})\bigg|_t \mathrm{d}q + (\frac{\partial W}{\partial t})\bigg|_q \mathrm{d}t \tag{8}$$

而事实上此处的 W 即经典力学中的 **Hamilton 主函数**, 相应的从 (q_0, t_0) 到 (q_1, t_1) 的最小作用量为：

$$W(q_0, t_0; q_1, t_1) = \min_{q(t_0)=q_0, q(t_1)=q_1} \int_{t_0}^{t_1} L(q(t), \dot{q}(t))\mathrm{d}t = \int_{q_0}^{q_1} p\mathrm{d}q - \int_{t_0}^{t_1} H\mathrm{d}t \tag{9}$$

我们可以固定一个端点变动另一个端点，即定义如下函数：

$$W(\hat{q}, \hat{t}) \equiv W(q_0, t_0; \hat{q}, \hat{t}) \tag{10}$$

对此函数的端点作变分将得到 Hamilton-Jacobi 方程, 先考虑沿着 q 作变分：

$$(\hat{q}, \hat{t}) \to (\hat{q} + \delta\hat{q}, \hat{t}) \tag{11}$$

$$\begin{aligned}\delta W &= \delta \int_{t_0}^{\hat{t}} L(q, \dot{q}, t)\mathrm{d}t = \sum_i \int_{t_0}^{\hat{t}} \left(\frac{\partial L}{\partial q_i}\delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}(\dot{\delta q_i}) \right) \mathrm{d}t \\ &= \sum_i \int_{t_0}^{\hat{t}} \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\delta q_i \bigg|_{t_0}^{\hat{t}} = \sum_i p_i \delta q_i \bigg|_{t_0}^{\hat{t}} = \sum_i \hat{p}_i \delta\hat{q}_i\end{aligned} \tag{12}$$

即有：

$$\boxed{\frac{\partial W}{\partial \hat{q}_i}\bigg|_{\hat{t}} = \hat{p}_i} \tag{13}$$

类似地，再沿着时间作变分：

$$(\hat{q}(\hat{t}), \hat{t}) \to (\hat{q}(\hat{t} + \delta\hat{t}), \hat{t} + \delta\hat{t}) \tag{14}$$

此时的 Hamilton 主函数约化为：

$$W(\hat{q}(\hat{t}), \hat{t}) = \int_{t_0}^{\hat{t}} L(q, \dot{q}, t)\mathrm{d}t \tag{15}$$

则有：

$$\frac{\mathrm{d}W(\hat{q}(\hat{t}), \hat{t})}{\mathrm{d}\hat{t}} = L(q, \dot{q}, t) = \frac{\partial W}{\partial \hat{t}} + \frac{\partial W}{\partial \hat{q}_i}\dot{\hat{q}}_i \tag{16}$$

容易得出：

$$\boxed{\frac{\partial W}{\partial \hat{t}}\bigg|_{\hat{q}} = -H} \tag{17}$$

通过对 Hamilton 量先预解出 $p_i = \frac{\partial W}{\partial q_i}$, 再带回上式，我们就可以解出 W, 即有 Hamilton-Jacobi 方程：

$$\frac{\partial W}{\partial t} + H(q, \frac{\partial W}{\partial q}, t) = 0 \tag{18}$$

可以看出，我们为了要和 Maxwell 关系形成类比构造出的 $W(q,t)$ 实际上就是 Hamilton 主函数，这样我们就达到了如下的力热对比结果 1：

经典力学	热力学
主函数 $W(q,t)$	内能 $U(V,S)$
坐标 q	熵 S
动量 $p = \frac{\partial W}{\partial q}$	温度 $T = \frac{\partial U}{\partial S}$
时间 t	体积 V
能量 $H = -\frac{\partial W}{\partial t}$	压强 $P = -\frac{\partial U}{\partial V}$
$\mathrm{d}W = p\mathrm{d}q - H\mathrm{d}t$	$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$

表 1: 力热对比

当然，实际上 Maxwell 关系有四组，分别对应如下四个态函数的二阶可交换偏导关系：

$$\begin{aligned} &U && \text{内能} \\ &U - TS && \text{Helmolz 自由能} \\ &U + PV && \text{焓} \\ &U - TS + PV && \text{Gibbs 自由能} \end{aligned} \tag{19}$$

为了完成完整的类比，我们自然可以向经典力学引入其他的生成函数，这一点我们并不赘述。问题是有没有更统一更漂亮的方式完成力热对比？

我们将看到借助外微分工具可以用一个方程得到四个 Maxwell 关系！此工作在 1958 年由 David Ritchie 完成。

我们对内能微分表达式作环路积分, 由 Newton-Leibniz 定理积分的结果是零：

$$\oint_\gamma \mathrm{d}U = \oint T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V = 0 \tag{20}$$

利用 Gauss 定理我们把环路积分化为面积分：

$$\oint_{\partial R} T\mathrm{d}S = \int_R \mathrm{d}T\mathrm{d}S \tag{21}$$

因此有：

$$\int_R \mathrm{d}T\mathrm{d}S = \int_R \mathrm{d}P\mathrm{d}V \tag{22}$$

此式对任意小的环路均成立，则必然要求：

$$\boxed{\mathrm{d}T\mathrm{d}S = \mathrm{d}P\mathrm{d}V} \tag{23}$$

值得注意的是积分的面元是有方向的，因此 $\mathrm{d}T\mathrm{d}S = -\mathrm{d}S\mathrm{d}T$，当然用外微分的语言我们可以把 $\mathrm{d}T\mathrm{d}S$ 表示

成一个 2-形式 $\mathrm{d}T \wedge \mathrm{d}S$。如果我们选择一个其他坐标系 (X,Y) 进行积分，则必然要求：

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}X}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}Y} = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}X}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}Y} \tag{24}$$

如果我们选择 $(X,Y) = (V,S)$, 则有：

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}S} = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}S} = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}V}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}S} \tag{25}$$

因此：

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V}\frac{\cancel{\mathrm{d}S}}{\cancel{\mathrm{d}S}} = -\frac{\cancel{\mathrm{d}V}}{\cancel{\mathrm{d}V}}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}S} \tag{26}$$

由此我们得到了：

$$\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_S = -\left.\frac{\partial P}{\partial S}\right|_V \tag{27}$$

选择其他的参变量作为坐标我们就能得到其他几组 Maxwell 关系，当然以上过程可以如下用外微分语言简化,$\mathrm{d}U$ 的任意环路积分为零等价于 $\mathrm{d}^2 \equiv 0$:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V &\implies \mathrm{d}^2U = \mathrm{d}(T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V) \\ &\implies \mathrm{d}T \wedge \mathrm{d}S = \mathrm{d}P \wedge \mathrm{d}V \end{aligned} \tag{28}$$

更一般地，在四参数 (T,S,P,V) 空间中，我们可以定义如下 2-形式 ω 称作该空间的*辛结构*：

$$\omega = \mathrm{d}T \wedge \mathrm{d}S - \mathrm{d}P \wedge \mathrm{d}V \tag{29}$$

对于平衡态：

$$\int_R \omega = 0 \tag{30}$$

而态函数的选取实际给出四参数空间的一张 2 参数*平衡态曲面*，例如选取态函数 $U = U(S,V)$，如下方程张成一张平衡态曲面：

$$\Lambda = \{(S,T,O,V) \mid T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V, P = -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S\} \tag{31}$$

而对于经典力学，我们也可以类比定义四参数 (q,p,t,H) 空间的辛形式：

$$\omega = \mathrm{d}H \wedge \mathrm{d}t - \mathrm{d}p \wedge \mathrm{d}q \tag{32}$$

而 ω 对环路包围的面积分为零实际等价于 Hamilton 正则方程：

$$\int_R \omega = 0 \tag{33}$$

选取参数约化得到如下二维曲面，

$$\Lambda = \{(q,p,t,H) \mid p = \left.\frac{\partial W}{\partial q}\right|_t, H = -\left.\frac{\partial W}{\partial t}\right|_q\} \tag{34}$$

它实际上构成一个 Lagrangian 子流形，在该子流形用作用量原理变分我们便能导出 Lagrangian 方程。