DOI:10.13482/j.issn1001-7011.2001.04.015

第18卷 第4期 黑龙江大学自然科学学报 Vol.18 No.4
2001年12月 JOURNAL OF NATURAL SCIENCE OF HEILONGJIANG UNIVERSITY December, 2001

文章编号:1001-7011(2001)04-0063-04

外微分形式在热力学上的应用

厚宇德, 马志民
(台州学院 物理系,浙江 临海 317000)

摘 要:指出了微分形式的重要性,并应用外微分形式处理几个热力学基本问题.

关键词:外微分形式; 可微流形; 热力学
中图分类号:O414.11 **文献标识码**:A

陈省身先生曾用不断分离又不断相交且各自不断延伸的两条曲线,形象地描述数学与物理学的关系.是的,二者的关系总是相互影响的.物理学家认为所有物理量均可归为张量,如电磁场张量为二阶反对称张量,而大家熟知的标量和矢量分别对应零阶张量和一阶张量而已.理论物理学家进一步研究认识到张量法研究物理学定律并不太合适.因为这种方法要求有非奇异坐标系,以便可以相对于它给出张量的分量,然而按照可微流形的定义,一个单一的非奇异坐标系是不足以覆盖一个流形的.因此在一般的可微流形中,不可能通过给定相对于单一坐标系的分量来完备描述一个张量场.微分几何大大简化了数学方法,并且使人们能更本质地理解物理.下面用微分几何中的微分形式解决几个热力学基本问题,力求体现这种思想倾向及这种方法的优势.

1 热力学基本方程的导出

研究一个热力学系统$\sum$,假设它的可能平衡状态是用一个连通的有限可维流形 Γ 中的点来代表,Γ 就是相空间。

热力学第一定律的公式表述为:

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}A \tag{1.1}$$

在只有体积情形下上式变为:

$$\delta Q = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V \tag{1.2}$$

从数学角度我们可以赋予该系统的热力学量或是状态量,即 $C^{\infty}(T, R)$函数,如温度 T 压强 P,熵 S 和自由能等等,或是微分次形式($P>0$).

可逆过程热力学的第二定律的数学公式是:

$$d(tq) = 0 \tag{1.3}$$

其中,$t=\dfrac{1}{T}\in C^{\infty}(U.\ R)$是的一个积分因子,$q$ 为表示物理性质的一次微分形式即 dQ.

而表达式:

$$\mathrm{d}S = tq = \frac{1}{T}(\mathrm{d}U + P\mathrm{d}V) \tag{1.4}$$

是对状态函数 $S=S(T, V)$定义的微分形式,即是熵。将(1.4)式稍作变化即得一恰1次微分式:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \tag{1.5}$$

对于任意形式 α,有:

收稿日期:2001-03-21

作者简介:厚宇德(1963-),男,辽宁彰武县人,台州学院物理系副教授,主要研究方向:物理学史与理论物理

$$\alpha d\alpha = 0$$

这是纯量函数 f 的混合微商 $\frac{\partial^2 f}{\alpha x^j \alpha x^i}$ 和 $\frac{\partial^2 f}{\partial x^i \partial x^j}$ 相等的直接推论。

将该结论应用于(1.5)式可得:

$$ddU = d(TdS - PdV) = 0 \tag{1.6}$$

可见 du 既是闭微分式又是恰微分式。事实上,热力学等式 $dU = TdS - PPdV$ 是全微分式,即有

$$\oint dU = 0$$

(1.5)式就是封闭系的内能微分表达式。

对于以 (S, P) 为独立变量的过程,利用微分式的特有变换关系:

$$d(AdB) = -d(BdA)$$

对(1.6)式作变换得:

$$ddU = d(TdS - PdV) = d(TdS + VdP) = 0$$

上式左边恒等于零,恰微分式换元后仍是恰微分式,因此 $TdS \neq VdP$ 必是某一恰微分式,物理上一般记为:

$$dH = TdS + VdP$$

此正是封闭系的焓的微分表达式。

对于以 (T, V) 为独立变量的过程,有:

$$0 \equiv ddU = d(TdS - PdV) = d(-SdT - PdV)$$

同样,可令:

$$d\Gamma = -SdT - PdV$$

这正是封闭系自由能的微分表达式。

而对于以 (T, P) 为独立变量的过程,有:

$$0 \equiv ddU = d(TdS - PdV) = d(-SdV + VdP)$$

于是可令:

$$dG = -SdT + VdP$$

式正式封闭系自由焓的微分表达式。

2 Maxwell 关系式的导出

对 $dU = TdS - PdV$ 作一次外微分,有:

$$ddV = \frac{\partial T}{\partial S} dS \wedge dS + \frac{\partial T}{\partial V} dV \wedge dS = -\frac{\partial P}{\partial V} dV \wedge dV - \frac{\partial P}{\partial S} dS \wedge dV = (\frac{\partial T}{\partial v} + \frac{\partial P}{\partial S}) dV \wedge dS \equiv 0$$

由于基 $dV \wedge dS \neq 0$,故必有:

$$(\frac{\partial T}{\partial S})_S = -(\frac{\partial P}{\partial S})_V \tag{2.1}$$

同样对 dH, dF, dG 三个微分表达式各作一次微分可得相应结论:

$$(\frac{\partial T}{\partial P})_S = (\frac{\partial V}{\partial S})_P \tag{2.2}$$

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial P}{\partial T})_V \tag{2.3}$$

$$(-\frac{\partial S}{\partial P})_T = (\frac{\partial V}{\partial T})_P \tag{2.4}$$

(2.1), (2.2), (2.3), (2.4) 四式即为 Maxwell 关系。

3 循环关系与能态方程的证明

对于二维流形,我们可以令:

$T=T(P, S)$　$S=S(T, P)$　$P=P(T, S)$，于是我们有：

$$dT\wedge dS=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP\wedge dS=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) dP\wedge dT=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T dS\wedge dT$$

因为对于外积有：$x\wedge y=-y\wedge x$，所以：$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T=-1$，此即在热力学研究中非常重要的循环关系。

下面证明能态方程。

证明　由(1, 3)式有

$$0=d(tq)=d\left(\frac{1}{T}q\right)=d\left(\frac{dV+PdV}{T}\right)=d\left(\frac{dV}{T}\right)+d\left(\frac{PdV}{T}\right)=\frac{d(dV)}{T}-dV\wedge d\left(\frac{1}{T}\right)+\frac{d(PdV)}{T}-PdV\wedge d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$=dV\wedge\frac{dT}{T^2}+\frac{dP\wedge dV}{T}+PdV\wedge\frac{dT}{T^2}=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV\wedge\frac{dT}{T^2}+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT\wedge dV+\frac{P}{T^2}dV\wedge dT$$

$$=\frac{1}{T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T-1P\right]-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right\}dV\wedge dT$$

由于 $dV\wedge dT\neq 0$，$T\neq 0$，故必有：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P$$

此即给出系统内能与态式关系的热力学中重要的能态方程。同理可以证明焓态方程等等。

4　克拉珀龙(Ctapeyron)功的导出

考虑一封闭单元二相系(如相 1：蒸汽，相 2：液体)。以 L 表示相变潜热，$L=T\left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_T$，$\gamma_1$ 与 γ_2 分别为二相比容。

封闭系物质总量不变，即 $N_1+N_2=N=$ 常量。

显然有：因为

$\gamma_1=\left(\frac{\partial V_1}{\partial N_1}\right)_T$，　$\gamma_2=\left(\frac{\partial V_2}{\partial N_2}\right)_T=-\left(\frac{\partial V_2}{\partial N_1}\right)_T$，$dP=\left(\frac{dP}{dT}\right)dT$，$dT\wedge dS=dP\wedge dV$，所以 $dT\wedge dS=\frac{dP}{dT}dT\wedge dV$.

选 T 和 N_1 为独立变量则可展开 dS 及 dV：

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N_1}dT+\left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_T dV_1 \tag{4.1}$$

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{N_1}dT+\left(\frac{\partial V}{\partial N_1}\right)_T dN_1 \tag{4.2}$$

以 dT 乘(4.1)，以 $(dp/dT)dT$ 乘(4.2)，可得：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_T=\left(\frac{\partial V}{\partial N_1}\right)_T\frac{dP}{dT} \tag{4.3}$$

令系统的总体积 $V=V_1+V_2$，则：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_1}\right)_T=\left[\frac{\partial(V_1+V_2)}{\partial N_1}\right]_T=\left(\frac{\partial V_1}{\partial N_1}\right)_T+\left(\frac{\partial V_2}{\partial N_1}\right)_T=\gamma_1-\gamma_2 \tag{4.4}$$

又

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_T=\frac{L}{T} \tag{4.5}$$

将(4.4)式及(4.5)时代入(4.3)式即得：

$$\frac{dP}{dT}=\frac{L}{T(\gamma_1-\gamma_2)}$$

此即克拉珀龙方程。

上面我们给出了外微分形式在热力学领域的几个基本应用。事实上理代数学的强大威力引起了物理学中

量子场论,粒子物理及固体物理等诸多领域中所用方法的根本改变。今天,不掌握必要的微分几何知识,要学习和研究物理几乎是不可能的。

参考文献:

[1] 陈省身,陈维值.微分几何讲义[M].北京:北京大学出版社,1989, 320.

[2] 舒 茨.数学物理中的几何方法[M].上海:上海科学技术技术文献出版社,1986.

[3] 王继春.数学物理中的同调论[M].北京:科学出版社,1996.

The uses of exterior differential form on thermodynamics

HOU Yu-de, MA Zhi-min

(Department of physics, Taizhou teachers college, Linhai 317000. China)

Abstract: The importance of differential form is pointed out, and a few fundamental questions of thermodynamics are solved by exterior differtial form.

Key words: exterior diffreential form; differentiable monifold; themodynamics