RELIXUE WEIFEN GUANXISHI

热力学微分关系式

刘长俊　编著

辽宁科学技术出版社

热力学微分关系式

刘长俊　编著

辽 宁 科 学 技 术 出 版 社

(辽)新登字4号

图书在版编目(CIP)数据

热力学微分关系式/刘长俊编著. —沈阳:辽宁科学技术出版社,1994.12

ISBN 7-5381-1888-8

Ⅰ. 热… Ⅱ. 刘… Ⅲ. 热力学-微分-关系(数字)-公式 Ⅳ. ①O414.1②TK123

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 09489 号

辽宁科学技术出版社出版
(沈阳市和平区北一马路108号 邮政编码110001)
辽宁省新华书店发行 辽宁矿产地质研究所印刷厂印刷

开本:787×1092 1/32 印张:8 1/2 字数:189,000
1994年12月第1版 1994年12月第1次印刷

责任编辑:刘 红 美术编辑:曹太文
封面设计:栾良才 版式设计:李 夏
插 图:张 辉 责任校对:李 雪

印数:1—400 定价:5.90元
作者通讯地址:沈阳建筑工程学院星光建材分院
邮政编码:110015

内 容 提 要

本书系热力学、物理化学和工程热力学等课程的教学参考用书。该书依据状态公理和热力学状态函数的定义关系，利用数学的基本原理，对热力学基本关系式、特性函数、状态函数的热力学定义式、麦克斯威关系式、共轭函数、热物性系数、热容的微分关系式、熵的微分关系式、热力学能（内能）的微分关系式、焓的微分关系式、焦耳—汤姆逊系数、亥姆霍茨函数的微分关系式和吉布斯函数的微分关系式以及它们的应用，进行了全面系统地推证和讨论，还系统地介绍了推导热力学函数的偏导数关系式的方法。对组成有变化的体系的热力学微分关系式和表面体系的热力学微分关系式也作了一定的介绍。

本书可供高等学校中深入学习热力学、物理化学和工程热力学的高年级大学生和研究生、从事教学研究工作的教师以及生产、科研部门中有关专业的科技工作者参考。

前　言

热力学状态函数的微分关系式和偏导数关系是热力学、物理化学、工程热力学等课程的重要内容之一。从某种意义上讲，热力学就是全微分关系的科学。热力学本身具有概念抽象、公式多且应用条件苛刻的特点，而热力学状态函数的微分关系式和偏导数关系式更是繁杂。所以，不论是教师还是学生，在讲授和记忆这些关系式时都感到有一定的困难，特别是在推导和证明这些关系式时常有无从下手之苦。本书正是为满足广大师生这种教学上的需要，依据状态公理和热力学函数的定义，利用数学的基本原理，对诸多的难以掌握的热力学微分关系式及其应用进行了较为全面、系统地推证和讨论，还专题介绍了推导热力学函数偏导数关系式的基本方法，且都附有相当数量的实例以助理解。从而使读者能对这些繁杂的关系式理出头绪、找出规律、掌握方法，对含有不可直接测量的那些热力学函数的微分、偏导数会顺利、清楚、准确地用可以直接测量的函数及其微分和偏导数加以表示。毫无疑义，这将对从事热力学、物理化学和工程热力学等学科的教学、科研和生产都会有极为重要的意义。

本书在编写过程中，按照由浅入深、循序渐进的原则进行讲述，力求语言简练、通俗易懂，达到便于自学、有利提高的目的。本书是根据作者在多年教学积累的基础上编写的，动笔于 1986 年春，但由于忙于其他工作，拖于至今才脱手。

编写过程中，也参阅了一些版本的热力学、物理化学和工程热力学等教材与有关文献，在此表示感谢并列于书后。但由于作者水平有限，错误与不当之处在所难免，恳望读者批评指正。

东北大学张显鹏教授和车荫昌副教授对本书给予审定，姚慈辉同志曾阅读了全稿，并都提出了宝贵意见，在此一并表示衷心感谢。

全书实行国家法定计量单位制，并采用国家标准及ISO国际标准关于物理量的名称、符号、书写方式及其运算规则的规定。

作　者

引　论

热力学微分关系式是根据热力学第一定律与第二定律的数学表达式和热力学状态函数的定义式并利用数学的理论而推导出的一些热力学函数之间的普遍关系式。由于这些关系式在表达物体或体系的各种热力学函数之间的关系时，是以微分与偏导数（偏微商）的形式给出的，所以称作热力学微分关系式。也有的称作热力学微分方程式或热力学一般关系式等。

热力学微分关系式导出的理论基础是热力学第一定律和第二定律以及热力学状态函数的定义式，导出过程未加任何其它假设或限制条件，所以具有普遍地适用性。不仅适用于理想气体和实际气体，还适用于液体或固体，也适用于其它任何物质，只要物质体系不发生相变化和化学变化，都可以应用热力学微分关系式。由于它们是热力学状态函数之间的关系式，所以不管状态变化的过程是可逆的还是不可逆的，都可应用这些微分关系式。即使对组成有变化的物质体系或其它非纯物质体系，只要将其变化的特点或体系的特点考虑进去，也可以得到相应体系的微分与偏导数的关系式。

应用热力学微分关系式，可以根据某些容易由实验直接测定的热力学函数来表示其它难以由实验测定的一些热力学状态函数和能态方程式；应用热力学微分关系式，可以导出各种过程中状态函数变化值的计算式；应用热力学微分关系

式，可以检验分析所得的实际气体状态方程式的准确性；应用热力学微分关系式，可以导得热容与压力、温度之间的关系，等等。总之，热力学微分关系式，不论在热力学的理论研究中，还是在实际应用中，都有着十分重要的意义。

在推证这些热力学微分关系式时，需用到一定的数学基础理论知识，这些数学知识是系统准确推证热力学微分关系式的基础，必须予以掌握。

目　　录

1 数学基础理论知识

1.1 偏导数与全微分

(1) 函数与独立变量

对于一定量的给定体系，常可用任意两个独立变量（独立状态函数）就可确定其状态（见 2.2）。所以，需要掌握二元函数的偏导数与全微分方面的基础理论知识。

热力学中的状态函数都是点函数。对点函数来讲，若 z、x、y 三个变量间都有函数关系，则可用下面任何一种方式来表达这三个变量之间的关系

$$\left.\begin{aligned} z &= z(x,y) \\ x &= x(z,y) \\ y &= y(z,x) \end{aligned}\right\} \qquad (1\text{—}1)$$

$$f(z,x,y) = 0 \qquad (1\text{—}2)$$

式（1—1）称作显函数。例如，式 $z=z(x, y)$ 表明：函数 z 值决定于给定值 x 和 y，此时函数 z 称作因变量，函数 x 和 y 称作独立变量（或自变量，独立函数）。式（1—2）称作隐函数。此时，三个变量所组成的函数值等于零。

应当指出：式（1—1）和式（1—2）所表述的四个式子都是等价的，都具有相同的物理意义，都是二元函数的表达形式。

（2）导数与微分

导数是一元函数对自变量的变化率。设 x 是函数 $z=z(x)$的定义域中的一点，对于 x 的附近一点 x'，函数 z 值的改变量$[z(x')-z(x)]$记作 Δz，x 的改变量 $(x'-x)$ 记作 Δx。当 $x'\to x$，即 Δx 趋于零时，若两改变量之比$\frac{\Delta z}{\Delta x}$的极限存在，则称这个极限为 $z(x)$在点 x 的导数，记作$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}x}$。导数$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}x}$表示了变量 z 对 x 的变化率。例如，在几何学上，$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}x}$表示曲线 $z=z(x)$在点 (x, z) 的切线的斜率。其中 $\mathrm{d}z$ 称作函数 z 的微分，$\mathrm{d}x$ 称作独立变量 x 的微分。

（3）偏导数、偏微分和全微分

偏导数是多元函数对于其中一个独立变量的变化率。以二元函数 $z=z(x, y)$ 为例，如果只有独立变量 x 的变化，而保持独立变量 Y 固定不变（看作常量），这时 z 可看作只是 x 的一元函数，函数 z 对 x 的导数就称作二元函数 z 对 x 的偏导数，记作$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$。反之，若只有独立变量 y 的变化，而独立变量 x 固定不变，这时 z 只是 y 的一元函数，函数 z 对 y 的导数就称作二元函数 z 对 y 的偏导数，记作$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$。偏导数的下标 y、x 是说明求导时不变化的独立变量。显然，偏导数也是状态函数。偏导数也叫作偏微商。

函数 z 对 x 的偏导数$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$与微分 $\mathrm{d}x$ 的乘积$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\mathrm{d}x$叫作二元函数 z 对 x 的偏微分；z 对 y 的偏导数$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$与微分 $\mathrm{d}y$ 的乘积$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\mathrm{d}y$ 叫作二元函数 z 对 y 的偏微分。

当函数 $z=z(x, y)$ 在点 (x, y) 的偏导数存在且连续

时，称$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$为函数$z=z(x,y)$在点$(x,y)$的全微分，记作$dz$，即

$$dz=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{1—3}$$

这就是二元函数z的全微分式。该式表明：二元函数的全微分等于它的两个偏微分之和。

（4）全微分的条件——尤拉（Euler）关系式

任何一个二元函数均具有式（1—3）的全微分性质。所以，对于均匀纯物质的热力学体系，任何一个状态函数都可写成类似式（1—3）的全微分表达式。式（1—3）可转写作

$$dz=Mdx+Ndy \tag{1—4}$$

式中
$$M=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \text{ 和 } N=\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

前已述及，偏导数也是状态函数，故有

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x=\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x=\frac{\partial^2 z}{\partial x\partial y}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y=\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y=\frac{\partial^2 z}{\partial y\partial x}$$

因为全微分的二级偏导数与求导先后顺序无关，所以

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x=\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \tag{1—5}$$

或
$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x=\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y \tag{1—6}$$

式（1—5）或（1—6）是状态函数的另一全微分性质，是式（1—3）或（1—4）为全微分式的充分必要条件。式（1—5）或式（1—6）就是尤拉关系式。显然，当z是一个热力学状态函数时，必须符合上述条件。确定一个量是否为状态函数，即可用尤拉关系式去验证。

由于 $\mathrm{d}z$ 为状态函数和全微分，而全微分的积分是线积分得到的改变值，即

$$\int_{z_1}^{z_2} \mathrm{d}z = z_2 - z_1 = \Delta z \tag{1—7}$$

z 的改变值 Δz 仅和始态 z_1 与末态 z_2 有关，与积分途径无关。若 z 为热力学状态函数，式(1—7)常称作热力学状态函数法。由此可得到下面两个推论：

①状态函数全微分的循环积分一定为零

$$\oint \mathrm{d}z = 0 \tag{1—8}$$

②如果一个量 x，若经过实验证明了它的微分 $\mathrm{d}x$ 符合条件 $\oint \mathrm{d}x=0$，则 $\mathrm{d}x$ 定为全微分，x 定为一个状态函数。

以上所述的状态函数的全微分性质看起来并不复杂，但却是热力学研究问题的一个重要方法，是学好热力学和推证热力学微分关系式的基础。

1.2 复合函数的求导法则

若 z 为 x 的函数 $z=z(x)$，而 x 又是 y 的函数 $x=x(y)$，且 $x(y)$的函数值的全部或部分在 $z(x)$的定义域内，那么 z 通过 x 的联系也是 y 的函数，我们就称后一个函数为由函数 $z=z(x)$及 $x=x(y)$复合而成的函数，简称为复合函数，即一元复合函数，记作 $z=z[x(y)]$。其中 x 叫作中间变量。

由两个可导函数复合而成的一元复合函数 $z=z[x(y)]$ 的导数$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}y}$等于函数 z 对中间变量 x 的导数$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}x}$乘上中间变量对独立变量 y 的导数$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y}$，即

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}y}=\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}x}\cdot\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y} \tag{1—9}$$

这就是一元复合函数的求导法则。

若 z 为 v、t 的函数 $z=z(v,t)$，而 v，t 又分别为 x 的函数 $v=v(x)$、$t=t(x)$，则函数 $z=z(v,t)=z[v(x),t(x)]$ 为一个二元复合函数。二元复合函数的求导法则为：

若函数 $v=v(x)$ 及 $t=t(x)$ 都在点 x 可导，函数 $z=z(v,t)$ 在对应点 (v,t) 具有连续偏导数 $\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_t$ 和 $\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_v$，则复合函数 $z=z[v(x),t(x)]$ 在点 x 可导，其导数 $\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}x}$（常称作全导数）可用下式计算

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}x}=\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_t\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}+\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_v\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}x} \tag{1—10}$$

此法则可简略证明如下：

对函数 $z=z(v,t)=z[v(x),t(x)]$ 求全微分，得

$$\mathrm{d}z=\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_t\mathrm{d}v+\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_v\mathrm{d}t$$

因为 v，t 都是 x 的函数，所以可将该式两边同时除以 $\mathrm{d}x$，得

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}x}=\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_t\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}+\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_v\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}x}$$

即式（1—10）得证。

上述二元复合函数中的中间变量是一元函数，若中间变量为二元函数，例如 $z=z(v,t)=z[v(x,y),t(x,y)]$，则该复合函数在点 (x,y) 的两个偏导数可由式（1—10）求得，分别为

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y&=\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_t\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_v\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y\\\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x&=\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_t\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x+\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_v\left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x\end{aligned}\right\} \tag{1—11}$$