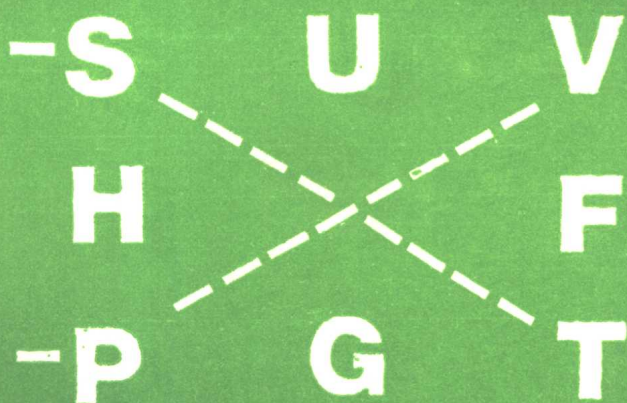


RELIXUE HANSHU GUANXI

热力学函数关系

卫永祉编著



成都科技大学出版社

热力学函数关系

卫永祉 编著

成都科技大学出版社

内 容 提 要

热力学函数关系是物理化学教学中的一个重要部分。本书以特性函数为线索，用群论讨论对称性的方法，对热力学函数关系图及其对称性进行讨论，使繁杂的关系变得有条理，易记忆，容易证明。本书还结合物理化学教学介绍了热力学函数关系式的证明方法及其应用。

本书可作高等院校和中等专业学校师生学习物理化学时的教学参考书，也可供从事化学化工的科技人员参阅。

热力学函数关系

卫泳祉 编著

成都科技大学出版社出版、发行

四川省新华书店经销

成都科技大学出版社印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张2.75

1989年11月第1版 1989年11月第1次印刷

印数1—1,000 字数58千字

ISBN7-5616-0402-7/O·38(课)

定价0.55元

前 言

在物理化学的教学中，热力学函数关系的教学是一个重要的部分。这不仅是由于热力学函数本身在化学热力学中的重要地位，而且还在于通过热力学函数关系式的研究，还能加深对态函数之间的关系的理解；加深对偏微分式的意义的理解；加深对偏微分式之间的关系的理解。并且通过热力学函数关系式的推导，还能将一些复杂的，不可直接测量的函数，由一些可测量函数表示出来，这无疑对化学热力学和化工生产有重要的意义。

热力学函数关系式是非常复杂的。初学物理化学的人常感困难，既不易记忆，证明时又不易着手。然而它们之间有很多内在的联系。本书以特性函数为线索，通过对热力学函数关系图及其对称性的讨论，使繁杂的关系变得有条理，易记忆和容易证明。书中还通过实例介绍了热力学函数关系式的经验的和系统的推导方法以及一些应用实例。希望对读者有所补益。

这本小册子是在几年教学讲稿的基础上编写的，书中不少地方引用了郭润生、付献彩等教授以及大连工学院、天津大学、北京大学等校编著的教材、讲义、习题集。其移植仿效比比皆是，若书偶有可取之处，主要归功于上列诸家，若有错误，贵在写书之人，望读者指其谬误，得以改正，不胜感激。

编者 1988.8.

目 录

§ 1 绪论.....	1
§ 2 特性函数.....	5
§ 3 热力学函数关系图.....	10
§ 4 几个常用的关系式.....	15
§ 5 热力学关系式的推导方法.....	18
§ 6 热力学函数及其关系式的对称性.....	41
§ 7 应用.....	50
§ 8 热力学函数关系图的延展.....	59
§ 9 多组分多相敞开物系的热力学函数关系式.....	68
附录	77

§ 1 绪 论

在化学热力学中，通过热力学第一定律，第二定律得到了两个基本的热力学函数内能和熵，加上三个在物态方程中出现的状态函数 p 、 V 、 T 以及后来定义三个辅助函数 H 、 F 、 G ，一共八个热力学状态函数。这八个基本的态函数中， U 、 H 、 F 、 G 是以能量单位为量纲的容量性质的态函数，而 p 、 V 、 T 、 S 四个则常被选为独立变量，其中 T 、 p 是强度性质的态函数，而 V 、 S 则是容量性质的量。这八个函数中由实验可以直接测得的只有 p 、 V 、 T 。由这八个函数出发，可以构成一个内容丰富的热力学函数关系。下面就从这八个函数之间的关系出发，讨论热力学函数关系式。

一、定义关系及分类

正如上面所说，由于 p 、 V 、 T 易于测量，常以它们为独立变量而将 U 、 H 、 F 、 G 表示成它们的函数，这就是四个基本的定义关系式：

$$U=U \quad (1)$$

$$H=U+pV \quad (2)$$

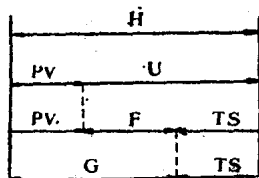
$$F=U-TS \quad (3)$$

$$G=H-TS=U+pV-TS \quad (4)$$

这些关系式可用图一来表示。后面三个状态函数是由内能及熵引出的辅助函数，是状态函数的组合。这三个辅助函数的定义的物理意义不是十分明确的。但由于它们在应用中极为方便，所以在物理化学中有重要的地位，并且通过后面的

讨论将看到三个辅助函数的定义是十分自然的事。

在四个定义关系中，左边四个量的单位都是能量单位，为了方便称它们为能函数。而右边出现了 pV 、 TS 的双一次形式， p 、 V 、 T 、 S 这四个函数的出现总是成



图一 定义关系

对的，并且 p 和 V 总是同时出现， T 和 S 也是同时出现。把 p 和 V 、 T 和 S 称为共轭函数，以表明它们成对出现这一特点。这两对共轭函数对都是由一个强度性质的量和一个容量性质的量的乘积组成，其单位仍是能量单位。抓住上面所述的特点对后面的讨论是重要的。

二、基本方程式

由热力学第一定律，在一个物质及其组成均已确定的热力学物系中，若发生了只有体积功而无其它功的变化时，可得

$$dU = \delta Q - pdV$$

再由热力学第二定律， $dS = \delta Q_{\text{可逆}}/T$ 可得

$$dU = TdS - pdV \quad (5)$$

这个公式是两个定律结合的表达式，式中独立变量是 S 和 V 。这是一个最根本的关系式。若物系的独立变量不是 S 和 V ，而是其它，则不外是独立变量的变换而引起的结果。例如：

$$dU = d(H - pV) = dH - pdV - Vdp$$

结合(5)式，得

$$dH = TdS + Vdp \quad (6)$$

经过这样一个变换的结果，其表示物系的独立变量变了，数学形式变了，但本质并没有发生变化。同理可得：

$$dF = -SdT - pdV \quad (7)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (8)$$

上面四个关系式与前面四个定义关系式是对应的，从这里也可以看出定义前面的关系式，完全是出自对独立变量的需要。

在得到上面四个基本方程式时，我们曾使用了 $dS = \delta Q_{\text{可逆}}/T_{\text{可逆}}$ 这一条件，但由于结论所包含的内容均是状态函数的增量，即物系作微小变化时， dU 、 dS 、 dV 之间的函数关系，所以在确定了始末态的条件下，态函数的增量与具体的途径无关。所以上述公式可以不受过程是否可逆这一条件的约束。另一方面对于一个给定的物系，若只发生单纯的 p 、 V 、 T 变化，那么总可以设计一个没有非体积功的可逆过程来完成。因而对于非体积功是否为零也不须加以限制。所以在使用基本方程式时不必考虑过程的具体性质。但有一点必须说明，当过程不可逆时， TdS 与具体过程的热， pdV 与具体过程的功已无联系了。

上面是以 (5) 式为例，讨论了基本方程式的应用条件，这对 (6)、(7)、(8) 式是同样适用的。

上面四个能函数的全微分式称为热力学基本方程式，它们都是两个独立变量的函数，这就是说物系的性质是由这两个独立变量所确定的。因此，只要物系是封闭的，且不发生化学变化和相变化，则上面的四个关系式就能适用。这就是基本方程式的使用条件。

由基本关系式及全微分的性质可得：

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad (9)$$

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_s = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (10)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad (11)$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad (12)$$

这四个式子体现了共轭函数成对出现的原则。

三、麦克斯韦关系式

根据态函数的性质：态函数的二阶混合偏导数相等，由(5)~(8)式可以得出：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_v, \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (16)$$

上面四个偏微分关系式称为麦克斯韦关系式。这些式子表示了处于热力学平衡物系的四个共轭函数之间的关系。(15)、(16)两式的右边只含有 p 、 V 、 T 三个可测量，因此只要知道

了物态方程，就可以算出熵在等温过程中的变化。这就是说可以用可测函数的变化来求取不易或不能直接测量的量的变化值。

§ 2 特性函数

对于一个给定的均相热力学物系，其热力学性质是很多的。一般说来，只要有两个独立变量就可以确定物系的全部热力学性质，即是说物系的状态也就被确定了。例如前面用 p 、 V 、 T 、 S 之中的两个作为独立变量，就确定了 U 、 H 、 F 、 G 。同样 U 、 H 等也可以被选为独立变量，而使其它态函数被表示出来。也就是说任何两个独立无关的态函数，都可以作为独立变数而其它的热力学函数就是其函数。

然而有这样一种情况，在适当选择独立变量的情况下，只须要一个热力学函数就可以将均相物系的全部平衡性质唯一地确定下来。具有这种性质的热力学函数，称为以所选择的变量为独立变量的特性函数。由于被选择的变量表明了物系的特征，这样的变量就称为它所对应的特性函数的特性变量。之所以这样称呼，是因为它包含了平衡物系的全部热力学信息。

前面所列出的四个基本方程式(5)~(8)式就是特性函数的全微分表达式。

$$\begin{array}{ll} U=U(S, V) & dU=TdS-pdV \\ H=H(S, p) & dH=TdS+Vdp \\ F=F(T, V) & dF=-SdT-pdV \end{array}$$

$$G=G(T, p) \quad dG=-SdT+Vdp$$

当内能 U 以 S 、 V 为变量时，即成为特性函数， S 、 V 则是特性变量。其余三个能函数焓 H ，自由能 F ，自由焓 G 在上面列出的变量条件下也都是特性函数。下面以 $U=U(S, V)$ 为例证明之。

所谓证明，即只须由 $U=U(S, V)$ 这一具体的函数形式确定后，就可以导出其它的热力学函数的解析表示式 $Z(S, V)$ ， Z 为物系的态函数。

由(9)式和(10)式得

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=T(V, S) \quad (17)$$

$$p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=p(V, S) \quad (18)$$

由此得到了温度、压力的具体的以 S 、 V 为变量的函数形式。再联立(17)、(18)两式，消去 S ，则可以得到：

$$f(p, V, T)=0 \quad (19)$$

这就是物态方程式，再利用定义关系式，得

$$H=U+pV=U-V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=H(V, S) \quad (20)$$

$$F=U-TS=U-S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T=F(V, S) \quad (21)$$

$$G=H-TS=H-S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T=G(V, S) \quad (22)$$

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\
 &= \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right)_V} \\
 &= C_V(S, V)
 \end{aligned} \tag{23}$$

如此下去，还可以得到 C_p 、 α （体胀系数）、 β （压缩系数）等等由 U 、 V 、 S 及其微商的表示式（后面将举例证明这一点），显然物系的所有热力学量都可以被唯一地确定下来。所以当选择 V 、 S 为特性变量时，内能这个态函数就是特性函数。

同样的方法容易证明 $H(S, p)$ 、 $F(T, V)$ 、 $G(T, p)$ 也是特性函数。由此可见仅因变量的不同，四个能函数都可能充当特性函数而将物系的平衡性质表示出来，可见它们之间是等价的，所不同点只是数学形式不同而已，然而它们的内在联系却是十分深刻的。

特性函数的数量远不止于此，还可以列出一些：

$$S = S(U, V) \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \tag{24}$$

$$V = V(S, U) \quad dV = -\frac{1}{p} dU + \frac{T}{p} dS \tag{25}$$

$$S = S(H, p) \quad dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp \tag{26}$$

$$p = p(S, H) \quad dp = \frac{1}{V} dH - \frac{T}{V} dS \quad (27)$$

$$T = T(F, V) \quad dT = -\frac{1}{S} dF - \frac{p}{S} dV \quad (28)$$

$$V = V(F, T) \quad dV = -\frac{1}{p} dF - \frac{S}{p} dT \quad (29)$$

$$T = T(G, p) \quad dT = -\frac{1}{S} dG + \frac{V}{S} dp \quad (30)$$

$$p = p(G, T) \quad dp = \frac{1}{V} dG + \frac{S}{V} dT \quad (31)$$

由此可见，只要适当选择独立变量，任何一个态函数都可以成为特性函数。又由于特性函数能将物系的全部热力学性质唯一地确定下来，所以原则上它们是等价的。然而由于具体使用场合不同，各自被使用的频率大不一样。由于八个基本的态函数（非微商形式）中只有 p 、 V 、 T 三个量是直接可测的，因而以它们为特性变量的特性函数就最为有用，在化学热力学中 $G(T, p)$ 、 $F(T, V)$ 的使用频率最大。

特性函数除了上面的形式外，还有其它形式，例如：

$$\frac{F}{T} = \frac{F}{T}(T, V) \quad d\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{U}{T^2} dT - \frac{p}{T} dV \quad (32)$$

$$\frac{G}{T} = \frac{G}{T}(T, p) \quad d\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2} dT + \frac{V}{T} dp \quad (33)$$

这也是两个重要的特性函数，它的一阶偏微商是极为有用的公式：

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right]_V = -\frac{U}{T^2} \quad (34)$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad (35)$$

这就是吉布斯-赫姆霍兹方程式。另外

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial V} \right]_T = -\frac{p}{T} \quad (36)$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial p} \right]_T = \frac{V}{T} \quad (37)$$

实际上(32)、(33)式与(7)、(8)两式的作用是一样的。

综上所述可以得出：当特性变量确定之后，特性函数不是唯一的；特性函数所对应的特性变量也不是唯一的。例如 T 作为特性函数时，其特性变量既可是 (F, V) 又可以是 (G, p) 。

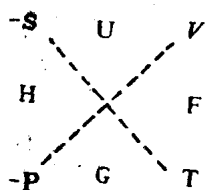
由内能的定义可知，内能的绝对值是无法确定的，因而焓、自由能、自由焓的绝对值就无法确定。因此它们的特性函数的具体解析式就不是完全确定的，然而不外乎相差一个常数而已，这并不影响我们使用特性函数。特别是在热力学关系式的推导中记住(5)~(8)式中的特性函数与特性变量的

对应关系，对于理解和推导后面的公式都将带来方便。

§ 3 热力学函数关系图

到目前为止，已介绍了三十多个关系式，这些公式对于初学物理化学的人来说是感到多了一点。特别是常用的麦克斯韦关系式更难记忆，因而往往在应用上力不从心。其实把上面的关系以特性函数为线索归类，则变得十分清晰了。

将八个热力学函数排成一个图，在如图二所示的正方形的四个顶点上 p 、 T 、 V 、 S ，并使其共轭函数在同一对角线上，然后再在边上填入特性变量所对应的能函数，并在 S 和 p 前面加上负号。 p 和 S 的负号是基本方程式中出现的，它将



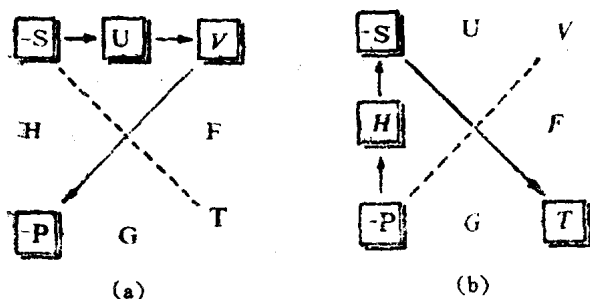
图二 热力学函数关系图

使这个图形变得和谐。这样由八个热力学函数排成的图称为热力学函数关系图。这个图中包含了许多热力学函数关系式的内容。下面先以(5)~(16)式为例说明一下这个图的应用，以后再进一步叙述图中所含的更深一层的意义。

热力学的基本方程式可由边的关系式表示出来。正方形的任一边上的三个函数就构成一个基本的方程式，中间是特性函数，它两边的是特性变量，再由共轭函数成对同时出现的特点，就不难写出基本方程式了。例如(5)式由正方形上边的三个函数确定，则立即可写出：

$$dU = TdS - pdV$$

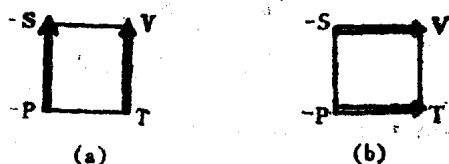
(9)~(12)式所表示的特性函数的偏微分式可以由图的边-对角线的关系表示。例如 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$ ，就可由图三所示的路线： S 一定， U 对 V 求偏微分等于 $-p$ 得出。见(a)图。又如 $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$ 就可由(b)图所示的路线表示出来。



图三 特性函数的偏微分关系示例

这个边-对角线的关系正好反映了能函数与共轭函数的关系。当某一能函数对其特性变量求偏微分时，其结果必定是这个特性变量所对应的共轭函数。例如对 p 求偏微分，必定出现 V ，对 V 求偏微分，必定得 $-p$ 。这就是共轭函数成对同时出现的特点。

关于麦克斯韦关系式，则可以用图形的对边关系表示出来：位于两对边的函数的偏微分相等，其足号取对边箭头所指的那个函数。如图四所示。



图四 麦克斯韦关系示意

例如, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$, 即在 S 一定时, T 对 V 求偏微分等于 V 一定 $-P$ 对 S 求偏微分。见图 (a)。

又如 (b) 图所示则有: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 。

等式中每个偏微分的负号由 P 和 S 确定, 当 P 或 S 作为函数对自变量求导时, 就带上负号, 而作为自变量或足号时就不带负号。

为了便于确定麦克斯韦关系式的符号, 可给出一个法则: 若偏微分式括号中的两个态函数属于同一性质 (强度性质或容量性质) 的量, 则等式两边同号; 若属不同性质的量, 则等式两边异号。例如前面所列的第一个关系式中, T 和 V 是不同性质的量, 所以出现负号; 在第二个式子中, 左边括号中是 S 和 V , 同属容量性质的量, 所以不出现负号。

一般地说, 根据上面的方法记住麦克斯韦关系式已不困难了。然而真正要会使用又会出现一些困难, 其原因是一个给出的偏微分式是否是属于麦克斯韦关系式中的八个偏微分之一。例如一般对 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$, $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T$ 等就不能一下就判断