

高等学校教学参考书 李湘如 彭匡鼎 编

# 热力学与统计物理学

## 例题和习题

(热力学分册)



高等学校教学参考书

# 热力学与统计物理学 例题和习题

(热力学分册)

李湘如 彭匡鼎 编

高等教育出版社

1986

## 内 容 简 介

本书系作者多年教学工作的总结,反映了作者较丰富的教学经验.

全书共八章.它针对物理专业《热力学与统计物理学教学大纲》所要求掌握的内容以及学生解题中较普遍感到困难的地方,举了有一定代表性的例题,並相应地选编了大量习题.

书中所举例题都从解题思路和方法上进行了分析,对解题具有一定指导意义.习题都给出了答案.

本书可作为物理专业师生的参考书,亦可以供有关专业师生参考.

高等学校教学参考书

### 热力学与统计物理学例题和习题

(热力学分册)

李湘如 彭匡鼎 编

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海群众印刷厂印订

开本 850×1168 1/32 印张 11 字数 262,000

1988年9月第1版 1988年9月第1次印刷

印数 00,001-5,680

ISBN 7-04-001639-7/O·688

定价 3.45 元

GF44115

## 前 言

本书是《热力学与统计物理学例题和习题》这套书的热力学分册。

热力学理论是建立在热力学的三条实验定律之上，并据此作演绎的推论，它具有高度的可靠性和普遍性。

热力学理论能把科学的所有分支联系起来。它已渗透到所有的学科中去，特别是作了适当补充和推广了的熵的概念，更加突出地表现了它的重要性。

热力学理论在解决各种类型的实际问题中，有着不同的方法和技巧。在教学中我们深感为初学者提供审题、解题的方法和技巧的必要性。因此，我们在多年教学中积累的资料的基础上，根据我国高等院校“热力学与统计物理”教学大纲的要求，适当考虑各专业的不同需要，并参照国内外的有关文献资料，由李湘如执笔整理编写成这本书。全书分八章，共有例题和习题五百道。例题的解答力求给予初学者解题指导，必要之处还附有讨论性的说明，希望对问题的阐述有所深化。此外还引进了适量的经验公式，挑选重要的实验数据编成题目，目的在于尽可能与实际相结合。

云南大学物理系郑智锦教授审阅了部分手稿，西北师范大学辛绵荣副教授对全书作了校订，使本书大为增色；高等教育出版社范印哲、钟金城同志给予我们许多有益的、具体的帮助，谨此一并致谢！

由于编者水平有限，书中的错误或欠妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

一九八三年五月于南昌

# 目 录

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| <b>第一章 温度 物态方程</b> ..... | 1   |
| §1.1 数学基础知识.....         | 1   |
| 例题 .....                 | 3   |
| 习题 .....                 | 14  |
| §1.2 温度.....             | 17  |
| 例题 .....                 | 20  |
| 习题 .....                 | 32  |
| §1.3 物态方程.....           | 36  |
| 例题 .....                 | 38  |
| 习题 .....                 | 48  |
| <b>第二章 热力学第一定律</b> ..... | 52  |
| §2.1 功和热量.....           | 52  |
| 例题 .....                 | 55  |
| 习题 .....                 | 65  |
| §2.2 热力学第一定律.....        | 68  |
| 例题 .....                 | 70  |
| 习题 .....                 | 79  |
| §2.3 比热容 循环.....         | 83  |
| 例题 .....                 | 84  |
| 习题 .....                 | 93  |
| <b>第三章 热力学第二定律</b> ..... | 99  |
| §3.1 热力学第二定律.....        | 99  |
| 例题 .....                 | 101 |
| 习题 .....                 | 111 |
| §3.2 熵和熵增加原理.....        | 116 |

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 例题 .....                         | 118 |
| 习题 .....                         | 134 |
| <b>第四章 均匀物质的热力学性质</b> .....      | 142 |
| §4.1 热力学势 .....                  | 142 |
| 例题 .....                         | 148 |
| 习题 .....                         | 157 |
| §4.2 均匀气体系统的热力学性质 .....          | 160 |
| 例题 .....                         | 162 |
| 习题 .....                         | 171 |
| §4.3 固体 液体 可逆电池 表面张力 .....       | 175 |
| 例题 .....                         | 176 |
| 习题 .....                         | 185 |
| §4.4 电介质与磁介质 热辐射 最大功 .....       | 192 |
| 例题 .....                         | 195 |
| 习题 .....                         | 205 |
| <b>第五章 气体的液化</b> .....           | 214 |
| 例题 .....                         | 216 |
| 习题 .....                         | 226 |
| <b>第六章 单元系的复相平衡</b> .....        | 237 |
| §6.1 平衡稳定条件和相变 .....             | 237 |
| 例题 .....                         | 239 |
| 习题 .....                         | 247 |
| §6.2 饱和蒸气压和潜热 .....              | 250 |
| 例题 .....                         | 252 |
| 习题 .....                         | 263 |
| <b>第七章 化学热力学纲要 热力学第三定律</b> ..... | 272 |
| §7.1 多元复相系 .....                 | 272 |
| 例题 .....                         | 274 |
| 习题 .....                         | 280 |

|      |               |     |
|------|---------------|-----|
| §7.2 | 化学热力学.....    | 285 |
|      | 例题 .....      | 288 |
|      | 习题 .....      | 307 |
| §7.3 | 热力学第三定律.....  | 314 |
|      | 例题 .....      | 316 |
|      | 习题 .....      | 321 |
| 第八章  | 不可逆过程热力学..... | 325 |
|      | 例题 .....      | 328 |
|      | 习题 .....      | 338 |

# 第一章 温度 物态方程

## §1.1 数学基础知识

1. **雅科毕行列式**. 这一概念常在由一组变数变换为另一组变数的积分计算中遇到. 今设四个函数  $f, g, h, k$  都是二独立变数  $x, y$  的函数, 并以记号  $\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)}$  代表雅科毕行列式, 即

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y. \quad (1.1)$$

雅科毕行列式具有如下性质:

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(g, f)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(f, g)}{\partial(y, x)}, \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(h, k)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(x, y)}{\partial(h, k)}. \quad (1.4)$$

2. **偏导数**. 设函数  $f = f(x, y)$  在某一区域  $D$  内有定义, 并设  $P_0(x_0, y_0)$  是  $D$  的一个内点. 考虑  $P_0$  的某一邻域内纵标为  $y_0$  的一切点  $P(x, y_0) = P(x_0 + \Delta x, y_0)$ . 如果这时一元函数  $f(x, y_0)$  在点  $x = x_0$  有导数, 也就是存在极限

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + \Delta x, y_0) - f(x_0, y_0)}{\Delta x},$$

则这个极限值称为函数  $f = f(x, y)$  在点  $(x_0, y_0)$  对  $x$  的偏导数,



通常记为  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x_0, y=y_0}$  或者  $f'_x(x_0, y_0)$  等。从而上述极限可表成

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x_0, y=y_0} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + \Delta x, y_0) - f(x_0, y_0)}{\Delta x}.$$

类似地, 函数  $f$  在点  $(x_0, y_0)$  对于  $y$  的偏导数定义为

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x=x_0, y=y_0} = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x_0, y_0 + \Delta y) - f(x_0, y_0)}{\Delta y}.$$

设函数  $f$  在区域  $D$  内每一点  $(x, y)$  都有偏导数  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$  和  $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$ , 则这两个偏导数在  $D$  内一般也是二元函数, 它们被称为  $f(x, y)$  的偏导函数, 简称偏导数。

3. 全微分和积分因子。热力学中常遇到形式为  $M(x, y)dx + N(x, y)dy$  的微分表达式。但应注意, 并非所有的微分表达式都是全微分。就热力学意义而言, 即并非所有的微分式都是态函数的无穷小变化。全微分的判别法之一是满足下列条件 (这是全微分的必要且充分的条件):

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (1.5)$$

全微分的另一判别法是积分判别法。当积分式内是全微分时, 或当  $x$  和  $y$  彼此不独立而以某一关系式相联系时, 积分  $\int (Mdx + Ndy)$  才有意义。在后一种情形下, 积分称为曲线积分。一般说来, 曲线积分的量值与积分路线有关, 即

$$\int_{A1B} (Mdx + Ndy) \neq \int_{A2B} (Mdx + Ndy).$$

若曲线积分与积分路线无关, 则当积分的上下限共同时, 或沿封闭曲线积分时, 积分的量值等于零:

$$\int_{A1B2A} (Mdx + Ndy) = 0. \quad (1.6)$$

反之, 当沿封闭曲线所取积分  $\oint (Mdx + Ndy)$  为零时, 则说积分

的量值与路线无关,或说积分号内的式子是全微分。

若条件(1.5)不满足,则微分式  $Mdx + Ndy$  不是全微分。这时,如果有一个适当的函数  $\mu = \mu(x, y)$  使得  $\mu Mdx + \mu Ndy$  化为全微分,则称函数  $\mu$  为原微分式的积分因子。

可以证明,对于二变数  $x$  和  $y$  的微分式,当它不满足全微分条件(1.5)时,我们一定能够找到至少一个积分因子,使得原来的微分式化为全微分。

对于三变数  $x, y, z$  的微分式

$$X(x, y, z)dx + Y(x, y, z)dy + Z(x, y, z)dz, \quad (1.7)$$

其中  $X, Y, Z$  是  $x, y, z$  的连续、单值、可导的函数。如果式(1.7)满足下列条件,则该微分式是全微分式:

$$\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = 0, \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} = 0, \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z} = 0. \quad (1.8)$$

4. 齐次函数。若一函数  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  满足如下关系:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^m f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1.9)$$

则称  $f$  为  $x_1, x_2, \dots, x_n$  的  $m$  次齐次函数。在热力学中,一个广延量是广延量的一次齐次函数。例如,若内能  $U$  作为  $\theta, V, N_i$  的函数,则有  $U(\theta, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_k) = \lambda U(\theta, V, N_1, \dots, N_k)$ 。但应注意,假如一个函数中含有广延量外,还含有强度量,则只能把强度量作为参数看待,不能和齐次函数中的广延量变数一起考虑。如果函数  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  对各变数  $x_1, x_2, \dots, x_n$  都有连续偏导数,则一个  $m$  次齐次函数必满足下列偏微分方程

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf. \quad (1.10)$$

方程式(1.10)称为齐次函数的欧勒(Euler)定理。

例 1.1 设函数  $f$  和  $g$  都是二独立变数  $x, y$  的函数,试证

$$a) \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = 1 / \frac{\partial(x, y)}{\partial(f, g)}, \quad b) \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_g = \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} / \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)_x,$$

$$c) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(df/dt, g)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial(f, dg/dt)}{\partial(x, y)}.$$

〔解〕 我们从雅科毕行列式 (Jacobian) 的定义式 (1.1) 出发, 而不直接应用雅科毕行列式的性质 (1.2) 至 (1.4).

$$\begin{aligned} a) \quad & \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(x, y)}{\partial(f, g)} \\ &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_g & \left(\frac{\partial x}{\partial g}\right)_f \\ \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_g & \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_f \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_g + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_g & \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial g}\right)_f + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_f \\ \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_g + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_g & \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial g}\right)_f + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_f \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial f}\right)_g & \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_f \\ \left(\frac{\partial g}{\partial f}\right)_g & \left(\frac{\partial g}{\partial g}\right)_f \end{vmatrix} = 1, \end{aligned}$$

$$\text{从而得到} \quad \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = 1 / \frac{\partial(x, y)}{\partial(f, g)}. \quad (1)$$

b) 由题给  $g = g(x, y)$  得到

$$f(x, y) = f(x, g(x, y)).$$

令  $y$  保持不变, 将  $f$  对  $x$  求偏导数, 得:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g + \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y, \quad (2)$$

从而可以求得

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \\
 &= \left[ \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \right] / \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \\
 &= \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} / \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x
 \end{aligned} \tag{3}$$

c) 应用复合函数求导数的规则, 就有

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} &= \frac{d}{dt} \left[ \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \right] \\
 &= \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{df}{dt} \right) \right]_y \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x - \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{df}{dt} \right) \right]_x \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \\
 &\quad + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{dg}{dt} \right) \right]_x - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{dg}{dt} \right) \right]_y \\
 &= \frac{\partial(df/dt, g)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial(f, dg/dt)}{\partial(x, y)}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

**说明:** 在热力学理论及其应用, 式(2)是一个重要关系式, 建议读者熟记. 应用式(2)来变换偏导数的脚标是很方便的. 在实用中可分两种情形: 其一是原脚标容许再次出现的, 这可直接应用式(2). 例如在推求定压热容  $C_p$  和定容热容  $C_v$  之间的关系时, 由式(2)可以直接写出

$$\begin{aligned}
 C_p &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \\
 &= C_v + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.
 \end{aligned} \tag{5}$$

其二是原脚标不希望再出现的, 此时可把式(2)改写成

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y, \tag{2'}$$

例如在推求气体绝热膨胀过程的  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$  与焦-汤系数  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$  之间的关系时, 应用式(2')可以直接写出

$$\mu_s - \mu = \left( \frac{\partial \bar{T}}{\partial p} \right)_s - \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left( \frac{\partial \bar{S}}{\partial p} \right)_H = V/C_p. \quad (6)$$

例 1.2 设三函数  $f, g, h$  都是二独立变数  $x, y$  的函数, 试证明

$$\left( \frac{\partial f}{\partial g} \right)_h \left( \frac{\partial g}{\partial h} \right)_f \left( \frac{\partial h}{\partial f} \right)_g = -1.$$

[解] 依题意我们可以列出如下三个关系式:

$$f = f(x, y), \quad g = g(x, y), \quad h = h(x, y).$$

由后二式可解得  $x = x(g, h)$ ,  $y = y(g, h)$ . 以此代入头一式, 就可得出

$$f = f(g, h). \quad (1)$$

同理由一、三式解得  $x = x(f, h)$ ,  $y = y(f, h)$ , 代入二式得

$$g = g(f, h). \quad (2)$$

对式(1)和式(2)分别求全微分, 得:

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial g} \right)_h dg + \left( \frac{\partial f}{\partial h} \right)_g dh,$$

$$dg = \left( \frac{\partial g}{\partial f} \right)_h df + \left( \frac{\partial g}{\partial h} \right)_f dh.$$

把这两个方程联立消去  $dg$ , 就可写出

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial g} \right)_h \left( \frac{\partial g}{\partial f} \right)_h df + \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial g} \right)_h \left( \frac{\partial g}{\partial h} \right)_f + \left( \frac{\partial f}{\partial h} \right)_g \right] dh. \quad (3)$$

比较式(3)等号两边的系数, 则有

$$\left( \frac{\partial f}{\partial g} \right)_h \left( \frac{\partial g}{\partial f} \right)_h = 1 \quad \text{或} \quad \left( \frac{\partial f}{\partial g} \right)_h = 1 / \left( \frac{\partial g}{\partial f} \right)_h. \quad (4)$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial g} \right)_h \left( \frac{\partial g}{\partial h} \right)_f + \left( \frac{\partial f}{\partial h} \right)_g = 0,$$

移项并应用式(4), 就可得到

$$\left( \frac{\partial f}{\partial g} \right)_h \left( \frac{\partial g}{\partial h} \right)_f \left( \frac{\partial h}{\partial f} \right)_g = -1. \quad (5)$$

另一证法是应用雅科毕行列式的性质,我们可以写出:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h &= \frac{\partial(f, h)}{\partial(g, h)}, & \left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_f &= \frac{\partial(g, f)}{\partial(h, f)}, \\ \left(\frac{\partial h}{\partial f}\right)_g &= \frac{\partial(h, g)}{\partial(f, g)}.\end{aligned}\quad (6)$$

从而得到

$$\begin{aligned}&\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h \left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_f \left(\frac{\partial h}{\partial f}\right)_g \\ &= \frac{\partial(f, h)}{\partial(g, h)} \frac{\partial(f, g)}{\partial(f, h)} \left[ -\frac{\partial(g, h)}{\partial(f, g)} \right] = -1.\end{aligned}\quad (7)$$

**说明一:** 在热力学理论及其应用,式(7)是一个重要的关系式,建议读者熟记. 式(7)也称为循环公式,意指凡是满足关系式  $F(f, g, h) = 0$  的三个态函数  $f, g, h$  的“循环”偏导数的连乘积等于  $-1$ . 这表明偏导数的连乘式不能施行分子和分母的简约. 例如无外场存在的气体系统,其物态方程满足关系式  $F(p, V, T) = 0$ ,应用循环公式(7),就有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1. \quad (8)$$

注意到等压膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ , 等容压强系数  $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ,

等温压缩系数  $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ , 则式(8)为

$$\alpha = p\beta\kappa. \quad (9)$$

**说明二:** 由式(7)出发,并应用式(4), 就可以得到在热力学理论中另一个常用的偏导数关系式:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_f = -\left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_g / \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h \quad (10)$$

或者对  $f = f(x, y)$  写作

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f = -\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y / \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x. \quad (11)$$

说明三: 由循环公式(7)  $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_f \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_g = -1$  出发, 还可以得出另一个常用的偏导数关系式:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x &= -1 / \left[ \frac{\partial(g, f)}{\partial(x, f)} \frac{\partial(x, g)}{\partial(f, g)} \right] = 1 / \frac{\partial(x, g)}{\partial(x, f)} \\ &= 1 / \left[ \frac{\partial(x, g)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, f)} \right] = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x / \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x. \quad (12) \end{aligned}$$

例 1.3 设函数  $z = z(x, y)$  的两个二阶偏导数  $\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$  和  $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$  在区域  $D$  内连续. 试证在该区域内, 这两个二阶偏导数必定相等.

[解] 如果我们假设点  $(x_0, y_0)$  是区域  $D$  的一个内点, 则本题的命题等效于证明  $z''_{xy}(x_0, y_0) = z''_{yx}(x_0, y_0)$ . 为此我们首先给出式  $A = z(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) + z(x_0, y_0) - z(x_0 + \Delta x, y_0) - z(x_0, y_0 + \Delta y)$ , 然后把式  $A$  组合成如下两式:

$$\begin{aligned} A &= [z(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) - z(x_0 + \Delta x, y_0)] \\ &\quad - [z(x_0, y_0 + \Delta y) - z(x_0, y_0)]; \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A &= [z(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) - z(x_0, y_0 + \Delta y)] \\ &\quad - [z(x_0 + \Delta x, y_0) - z(x_0, y_0)]. \quad (2) \end{aligned}$$

其次引进一个可以视作  $x$  的函数的辅助函数  $\varphi(x)$ :

$$\varphi(x) = z(x, y_0 + \Delta y) - z(x, y_0). \quad (3)$$

把式(3)应用到式(1), 就可以写出

$$A = \varphi(x_0 + \Delta x) - \varphi(x_0) = \varphi'(x_0 + \theta \Delta x) \Delta x \quad (0 < \theta < 1), \quad (4)$$

其中已用到拉格朗日(Lagrange)中值定理. 把式(3)的两边各对  $x$  求导数, 就可得到  $\varphi'(x) = z'_x(x, y_0 + \Delta y) - z'_x(x, y_0)$ . 若把这等式右边的差看作  $x$  保持不变, 並应用拉格朗日中值定理, 则有

$$\varphi'(x) = z''_{xy}(x, y_0 + \theta' \Delta y) \Delta y \quad (0 < \theta' < 1). \quad (5)$$

把式(5)应用到式(4), 就可以得到

$$A = z''_{xy}(x_0 + \theta \Delta x, y_0 + \theta' \Delta y) \Delta x \Delta y$$

$$(0 < \theta < 1, 0 < \theta' < 1).$$
 (6)

根据类似的道理,采用类似的步骤,由式(2)得出:

$$A = z''_{yx}(x_0 + \theta_1 \Delta x, y_0 + \theta_1' \Delta y) \Delta x \Delta y$$

$$(0 < \theta_1 < 1, 0 < \theta_1' < 1).$$
 (7)

由于式(6)和式(7)相等,故有

$$z''_{xy}(x_0 + \theta \Delta x, y_0 + \theta' \Delta y) = z''_{yx}(x_0 + \theta_1 \Delta x, y_0 + \theta_1' \Delta y). \quad (8)$$

依照题给的二阶偏导数连续的假设,求当  $\Delta x \rightarrow 0, \Delta y \rightarrow 0$  时式(8)的两边的极限,就可得到  $z''_{xy}(x_0, y_0) = z''_{yx}(x_0, y_0)$ ,从而证明了

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}. \quad (9)$$

**说明一:** 关系式(9)是热力学理论中常常用到的重要关系式,应当熟记. 麦克斯韦(Maxwell)关系就是应用式(9)求得的.

**说明二:** 如果高阶偏导数在所考虑的点是连续的,则在这一点的偏导数的值与求导的次序无关. 例如函数  $u = u(x, y, z)$  对  $x, y, z$  的六个三阶偏导数

$$\frac{\partial^3 u}{\partial x \partial y \partial z}, \quad \frac{\partial^3 u}{\partial x \partial z \partial y}, \quad \frac{\partial^3 u}{\partial y \partial x \partial z},$$

$$\frac{\partial^3 u}{\partial y \partial z \partial x}, \quad \frac{\partial^3 u}{\partial z \partial x \partial y}, \quad \frac{\partial^3 u}{\partial z \partial y \partial x},$$

若在考虑的点处都是连续的,则它们应相等.

例如对于函数  $z = x^4 y - 3x e^y + \frac{x}{y} - 1$ , 我们可以求得:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = 4x^3 - 3e^y - \frac{1}{y^2}.$$

对于函数  $u = x^4 y z - 3x z e^y + \frac{x z}{y} - 5$ , 我们可以求得:

$$\frac{\partial^3 u}{\partial x \partial y \partial z} = \frac{\partial^3 u}{\partial x \partial z \partial y} = \frac{\partial^3 u}{\partial y \partial x \partial z} = \frac{\partial^3 u}{\partial y \partial z \partial x} = \frac{\partial^3 u}{\partial z \partial x \partial y}$$

$$= \frac{\partial^3 u}{\partial z \partial y \partial x} = 4x^3 - 3e^y - \frac{1}{y^2}.$$



**例1.4** 检验下面的微分表达式是不是全微分。如果不是全微分,则先求出积分因子 $\mu(x,y)$ ,然后再由 $dF = \mu dz$ 求出函数 $F(x,y)$ 的表达式:

$$dz = (2y^2 - 3x)dx - 4xydy.$$

[解] 我们把题给的微分表达式改写成

$$dz = M(x,y)dx + N(x,y)dy. \quad (1)$$

假定系数 $M(x,y)$ 和 $N(x,y)$ 是 $x$ 和 $y$ 的连续、可导、单值函数,并且在变量 $x,y$ 的全部变化区域内有 $N \neq 0$ 。如果此时

$$\frac{\partial}{\partial y} M(x,y) = \frac{\partial}{\partial x} N(x,y)$$

成立,则说 $dz$ 是全微分。这就是说,全微分的条件是:

$$\frac{\partial}{\partial y} M(x,y) = \frac{\partial}{\partial x} N(x,y). \quad (2)$$

如果条件式(2)不满足,则说 $dz$ 不是全微分。但是,对二独立变量的任意函数 $z(x,y)$ ,总能找到一个积分因子 $\mu(x,y)$ ,使得 $dF = \mu dz$ 成为全微分,即

$$\mu dz = \mu M(x,y)dx + \mu N(x,y)dy = dF. \quad (3)$$

现在我们由题给的微分表达式求出:

$$\frac{\partial}{\partial y} M(x,y) = \frac{\partial}{\partial y} (2y^2 - 3x) = 4y, \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} N(x,y) = \frac{\partial}{\partial x} (-4xy) = -4y, \quad (5)$$

由于 $\frac{\partial M}{\partial y} \neq \frac{\partial N}{\partial x}$ ,故知题给的微分表达式不是全微分。

下面我们来寻求积分因子 $\mu(x,y)$ 。如果 $\frac{1}{N} \left( \frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} \right)$ 只是 $x$ 的函数,即

$$f(x) = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} \right), \quad (6)$$

则积分因子为 $\mu(x,y) = \exp \left[ \int f(x) dx \right]$ 。如果 $\frac{1}{M} \left( \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial M}{\partial y} \right)$ 只