

热力学与统计物理

钟云霄 编著

科学出版社

热力学与统计物理

钟云青 编著

科学出版社

1988

内 容 简 介

本书是作者根据自己在北京大学讲授“热力学与统计物理”课程的讲义,经过系统地扩充、编写而成的。全书分两部分:第一部分是基本原理,包括热力学基本原理及简单应用、玻耳兹曼统计、系综理论及应用举例。第二部分是统计物理比较专门的应用及较新的发展,如集团展开方法、不可逆过程热力学、耗散结构、相变及临界现象等。两部分是有机结合的,本书既可以用作物理系大学生的基础理论教材、教学参考书,又可供研究生和从事有关工作(如化学与化工理论研究)的人员参考。

热力学与统计物理

钟云霄 编著

责任编辑 张邦固

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988年4月第一版 开本:850×1168 1/32

1988年4月第一次印刷 印张:15 3/4

印数:0001—4,300 字数:416,000

ISBN 7-03-000147-8/O·42

定价: 4.90 元

BF44/06

前 言

近年来，统计物理学在理论基础和实际应用方面都有很大的发展。各方面都有一些人需要学习统计物理，物理专业的《热力学与统计物理》教材需要更新，研究生也需要统计物理方面的教材；本书就是针对这些需要、在过去讲义的基础上编写成的。

为了适应各方面读者的需要，本书在基本理论的论述上，力求简明扼要、浅显易懂。在不影响科学性的前提下删除繁琐的论证；把有关的数学内容放在附录中，以便对数学不大熟悉的读者查阅；考虑到有些读者学习统计物理时，对量子力学尚比较生疏，因此：量子统计的基础知识也放到附录里去了。

本书前五章是基础部分，后五章是这些基础在各方面的应用。

统计物理在各领域中的应用，大多分散在各种文献资料中，即使有的作者在书中提到，也往往比较深奥，使初学者望而却步。本书力求在某些重要的应用方面给读者提供一个阶梯，使有了热力学统计物理基础知识的读者能不太困难地深入到较专门的应用领域。

第六章介绍的集团展开方法，是平衡态统计中计算热力学函数比较严格的方法，是平衡态统计理论解决液体以及溶液问题的有力工具。

第七章涨落理论着重介绍了布朗运动，关于布朗粒子越过位垒逃逸速率的研究，直接关系到核裂变速率与化学反应速率问题，这些内容，近年来越来越引起人们的兴趣。

第八章除介绍非平衡态的玻耳兹曼积分微分方程以外，还简单介绍了福克-普朗克方程在解决输运过程中的应用，最后还介绍了波戈留玻夫 (Bogoliubov) 的输运理论。波戈留玻夫从刘维定理出发，得出计算分布函数的系列方程式，并在一定的近似下获得碰

撞项。这种形式在研究较复杂的粒子之间相互作用时，有方便之处，并可推广到输运过程的量子理论。

第九章介绍了接近平衡的非平衡态热力学（即不可逆过程热力学）的基本原理。第十章介绍了远离平衡的非平衡态问题。在远离平衡的非平衡态领域，自从1969年I. 普里戈京（Prigoging）提出耗散结构概念后，已引起物理、化学、生物、医学、哲学等方面人士的广泛注意。

最后一章简单介绍相变与临界现象，这是70年代以来取得重大成就的领域。

本书内容大体上可分为两部分，一部分为热力学和统计物理的基础，适合于作为大学本科的教材；另一部分为应用与较新的发展，可供已具有统计物理基础的人根据兴趣选读或参考，也可作为研究生的教材或参考书，这一部分在目录上用“*”号标出。

在基础部分，配有一定数量的习题，这些题承蒙张其苏同志仔细审查并做出答案。

由于作者水平有限，不免有错误之处，希读者指正。

钟云霄

北京大学，1985年

目 录

第一章 热力学基本定律	1
§ 1.1 温度 物态方程.....	1
§ 1.2 热力学第一定律.....	5
§ 1.3 气体的内能.....	10
§ 1.4 理想气体 (I).....	12
§ 1.5 热力学第二定律.....	14
§ 1.6 熵.....	18
§ 1.7 热力学基本方程.....	24
§ 1.8 多元系的热力学基本方程.....	30
§ 1.9 理想气体 (II).....	34
习题.....	40
第二章 热力学应用举例	49
§ 2.1 平衡判据, 热力学不等式.....	49
§ 2.2 相平衡.....	55
§ 2.3 液滴的平衡.....	63
§ 2.4 理想气体的化学平衡.....	67
§ 2.5* 非理想气体与溶液.....	71
§ 2.6 磁介质的热力学.....	80
习题.....	83
第三章 几率与分布函数	86
§ 3.1 数学准备知识——排列与组合.....	86
§ 3.2 几率概念及其基本运算.....	90
§ 3.3 二项式分布.....	97
§ 3.4 泊松分布及高斯分布.....	104
§ 3.5 散粒效应*.....	109

习题.....	113
第四章 玻耳兹曼统计	116
§ 4.1 经典力学对粒子微观运动的描述.....	116
§ 4.2 统计物理的基本假设.....	126
§ 4.3 麦克斯韦-玻耳兹曼分布	130
§ 4.4 从 M-B 分布求其它分布.....	139
§ 4.5 能量均分原理与气体固体的热容量.....	144
§ 4.6 从 M-B 分布计算热力学函数.....	151
§ 4.7 量子统计的基本特点.....	161
§ 4.8 费米气体与玻色气体的最可几分布.....	167
§ 4.9 弱简并气体的性质.....	175
§ 4.10 费米气体的性质.....	184
§ 4.11 玻色气体的性质.....	191
习题.....	197
第五章 正则系综与巨正则系综	200
§ 5.1 正则系综.....	200
§ 5.2 巨正则系综.....	209
§ 5.3 黑体辐射的统计理论.....	219
§ 5.4 固体(晶体)的比热与其它热力学函数.....	226
§ 5.5 热力学第三定律.....	229
习题.....	235
第六章* 集团展开方法	238
§ 6.1 巨配分函数.....	238
§ 6.2 图、团、与积分的关系.....	241
§ 6.3 巨配分函数的图形表示法.....	248
§ 6.4 非理想气体的热力学函数.....	254
§ 6.5 空间相关函数.....	261
§ 6.6 奥尔恩斯坦-则尼克积分方程	266
习题.....	270
第七章 涨落理论	272

§ 7.1	热力学量的涨落	272
§ 7.2*	密度涨落与空间相关函数	279
§ 7.3*	布朗运动 朗之万方程	283
§ 7.4*	福克-普朗克方程	290
§ 7.5*	斯莫陆绰斯基方程, 粒子越过位垒的逃逸	296
§ 7.6*	涨落耗散定理	300
	习题	305
第八章	输运过程	307
§ 8.1	玻耳兹曼积分微分方程	307
§ 8.2	H 定理	314
§ 8.3	输运方程	320
§ 8.4	玻耳兹曼积分微分方程的近似解	326
§ 8.5*	福克-普朗克方程的应用	331
§ 8.6	波戈留玻夫输运理论*	333
	习题	343
第九章*	不可逆过程热力学	346
§ 9.1	连续系统的熵增率——熵源强度	346
§ 9.2	昂色格倒易关系	354
§ 9.3	昂色格原理应用举例	358
§ 9.4	存在化学反应的不可逆过程	369
§ 9.5	熵源强度随时间的变化	375
	习题	377
第十章*	耗散结构	379
§ 10.1	普适发展判据	380
§ 10.2	一变量系统的稳定性问题	384
§ 10.3	二变量系统的稳定性问题	392
§ 10.4	布鲁塞尔子 brusselator 模型	399
§ 10.5	贝鲁索夫-扎玻庭斯基反应, 化学振荡	412
第十一章*	相变与临界现象	418
§ 11.1	杨-李相变理论	418

§ 11.2	临界点与临界指数序参量	426
§ 11.3	平均场理论	433
§ 11.4	艾辛模型及布喇格-威廉斯近似	436
§ 11.5	艾辛模型——矩阵法	444
§ 11.6	序参量的涨落	451
§ 11.7	标度假说	454
§ 11.8	重正化群方法简单介绍	461
附录	467
I	一些有关积分	467
II	微小振动简正坐标	469
III	双原子分子转动配分函数 Z_r 的计算	473
IV	有关 B-E 分布的积分	474
V	扩散方程的解	475
VI	化学势	477
VII	热力学不等式	480
VIII	三次方程的解	482
IX	一些物理常数	484
X	量子统计的基本原理	485
XI	部分习题答案	492

第一章 热力学基本定律

热力学与统计物理所研究的对象,通常称为热力学系统,是指在给定的范围内,由大量的微观粒子所组成的宏观物体。如气体、液体(包括溶液)、固体、等离子体等。组成系统的粒子都按照(经典的或量子的)力学规律运动,描述粒子运动的力学量以及描述粒子固有性质的量称为系统的**微观量**,如分子的动量、能量、固有磁矩等;组成系统的大量分子集体表现出来的量称为系统的**宏观量**,如气体的容积、压强、总能量、磁介质的磁化强度等。

对同一研究对象,热力学与统计物理从不同角度来研究。热力学从经验总结出的定律出发,找出了系统的宏观量之间的联系,以及宏观量变化的规律,使得一些不易测量或不易直接计算的宏观量可以从易测的宏观量或易计算的宏观量间接得到。统计物理学从物质的微观结构出发,把宏观量作为相应的微观量的统计平均值来计算,不但可以从理论上计算某些宏观量及其涨落,也是对物质结构理论的一种检验。

§ 1.1 温度 物态方程

在不变的外界条件下,系统的所有宏观量不再随时间变化时,系统处在稳定状态。在稳定状态下若将系统与外界完全隔绝而系统的宏观量仍保持不变时,该稳定状态称为平衡状态。热力学平衡包括了力学平衡、热平衡、相平衡与化学平衡等四方面内容。

在一定的变化范围内,描写系统平衡的一些充分而必要的宏观量,称为状态参量。例如系统为纯粹的气体(或纯粹的液体)时用两个宏观量——压强 P 与容积 V 就可以确定系统的平衡态了。即只需要两个状态参量。若所讨论的是固态磁介质,在磁化与去磁过程中可以忽略体积的变化,则描述这种磁介质的状态参量只

要用磁矩 M 与外磁场强度 \mathcal{H} 就行了。若讨论的系统是气态的磁介质, 在磁化的过程中体积要发生变化, 则状态参量除了 M 与 \mathcal{H} 外, 还需要压强 P 与容积 V 。

以后讨论一般规律时, 我们都用状态参量为 P, V 的系统。其结果推广到状态参量为其它变量, 或状态参量不只两个的系统并不困难。

系统处于平衡态时, 其它宏观量可以作为状态参量的函数表达出来。这些宏观量就称为状态函数, 简称态函数。温度就是我们最先碰到的一个态函数。

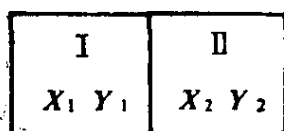
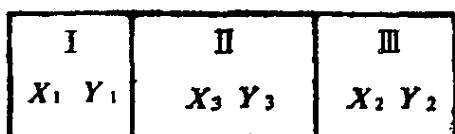


图 1.1.1

温度概念是从热力学第零定律引进的。热力学第零定律又名热平衡定律。第零定律指出: 若 I 系统与 III 系统分别与 II 系统达到了热平衡, 则 I 系统与 III 系统也必然已达热平衡。如图 1.1.1 所示, I 与 III 系统在并不接触的情况下与 II 系统

达到热平衡。分别以 $X_1, Y_1, X_2, Y_2, X_3, Y_3$ 代表三个系统的状态参量(上图), 第零定律意味着将 I 与 III 物体离开 II 而相互接触时, 并不会使状态参量 X_1, Y_1 及 X_2, Y_2 再发生变化(下图)。

两物体热平衡时, 其状态参量之间应该存在着函数关系:

$$\text{I、III 两系统热平衡有 } F_{13}(X_1, Y_1, X_3, Y_3) = 0 \quad (1.1.1)$$

$$\text{II、III 两系统热平衡有 } F_{23}(X_2, Y_2, X_3, Y_3) = 0 \quad (1.1.2)$$

$$\text{I、II 两系统热平衡有 } F_{12}(X_1, Y_1, X_2, Y_2) = 0 \quad (1.1.3)$$

将 (1.1.1) 和 (1.1.2) 式中的 X_3 解出得

$$X_3 = f(X_1, Y_1, Y_3) \quad (1.1.4)$$

$$X_3 = g(X_2, Y_2, Y_3) \quad (1.1.5)$$

由此得

$$f(X_1, Y_1, Y_3) = g(X_2, Y_2, Y_3) \quad (1.1.6)$$

上式中如 Y_3 不能消去, 就能从上式求出 Y_3 的值来, 这样, 对给定的 X_1, Y_1 和 X_2, Y_2 , 就只有某一处于确定的态 X_3, Y_3 的系统可以同时

与 I、II 两系统处于热平衡。而根据第零定律，任一与 I 系统热平衡的系统 III 都与 II 处于热平衡， Y_3 可以任意选择。因此在式 (1.1.6) 中 Y_3 一定会自动消去。因此，函数 f 与 g 必然具有如下形式：

$$\left. \begin{aligned} f &= t_1(X_1, Y_1)a(Y_3) + b(Y_3) \\ g &= t_2(X_2, Y_2)a(Y_3) + b(Y_3) \end{aligned} \right\} \quad (1.1.7)$$

由 (1.1.6) 式得

$$t_1(X_1, Y_1) = t_2(X_2, Y_2) \quad (1.1.8)$$

令

$$\frac{X_3 - b(Y_3)}{a(Y_3)} \equiv t_3(X_3, Y_3) \quad (1.1.9)$$

将 (1.1.9) 式与 (1.1.7) 式比较可得

$$t_3(X_3, Y_3) = t_2(X_2, Y_2) = t_1(X_1, Y_1) \quad (1.1.10)$$

这说明存在着一个态函数 $t(X, Y)$ ，当系统相互热平衡时，该态函数彼此相等。这态函数就是温度。

温度的数值表示法就是温标。给温度一个定量的大小，是人们定义的。现在通用的摄氏温标就是把纯水的冰点定义为 0°C ，沸点定义为 100°C 。要测量温度，需要用测温质做成温度计，例如水银温度计是利用水银柱的热胀冷缩来测量温度，电阻温度计是利用电阻随温度的变化来测量温度。由于利用测温质测量温度时，都假定了该测温质随温度变化的量（如水银温度计中水银柱的长度，电阻温度计中的电阻等）是随着温度线性变化的，因而不同的测温质测出的温度并不相同，有着微小差异。这些用具体测温质测出的温度，称为经验温标。温度应该有客观标准，热力学理论提供了与测温质无关的一种标准温标，称为绝对热力学温标，或简称绝对温标。热力学理论证明，只要标准点（或参考点）取得一样，绝对热力学温标与理想气体的经验温标是一致的。绝对温标用 $T\text{K}$ 表示，它与摄氏温标 $t^\circ\text{C}$ 间关系为

$$T = t + 273.15 \quad (1.1.11)$$

温度与状态参量之间的函数关系式称为物态方程。大家熟知

的理想气体,其物态方程为

$$PV = nRT \quad (1.1.12)$$

压强的单位是

$$1 \text{ 大气压 (atm)} = 760 \text{ 毫米汞柱} = 1.01325 \times 10^5 \text{ 达因/厘米}^2$$

R 为气体常数,按不同单位, R 可以有:

$$R = 8.3143 \pm 0.00014 \text{ 焦耳/度} \cdot \text{摩尔} \quad (1.1.13)$$

$$= 0.082056 \pm 0.000004 \text{ 大气压} \cdot \text{升/度} \cdot \text{摩尔}$$

$$= 1.9872 \pm 0.0001 \text{ 卡/度} \cdot \text{摩尔}$$

$$1 \text{ 卡} = 4.1840 \text{ 焦耳}$$

n 为摩尔数 (mol)

对实际气体,物态方程可以有

(i) 范德瓦方程: (一摩尔气体)

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1.1.14)$$

a 、 b 为实验测得的常数。

(ii) 昂尼斯方程: (一摩尔气体)

$$PV = RT + BP + CP^2 + DP^3 + \dots \quad (1.1.15)$$

或

$$PV = RT + B'/V + C'/V^2 + D'/V^3 + \dots \quad (1.1.16)$$

B 、 B' 为第二维里系数, C 、 C' 为第三维里系数,依此类推。这些维里系数只是温度的函数,由实验可以测定。这里 V 表示一摩尔气体的容积。

对液体与固体,常常用测量以下一些系数来代替物态方程。

(1) 等压膨胀系数 α

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.1.17)$$

(2) 等容压强系数 β

$$\beta = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{P} \left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1.1.18)$$

(3) 等温压缩系数 κ

$$\kappa = \lim_{\Delta P \rightarrow 0} -\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.1.19)$$

这三系数并不独立，只要测出其中两个就能计算得第三个。把 V 作为 PT 的函数，即

$$V = V(P, T)$$

则

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (1.1.20)$$

从 $dV = 0$ 得

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

或

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P / -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (1.1.21)$$

即

$$\beta P = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (1.1.22)$$

对固体来说， $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ 很难测量，利用 (1.1.22) 或 (1.1.21) 式，可以

通过对 α 及 κ 的测量而获得 β 值。将测得的 α 与 κ 值代入 (1.1.20) 式可得

$$dV = V\alpha dT - V\kappa dP \quad (1.1.23)$$

解之，即得物态方程。

§ 1.2 热力学第一定律

热力学第一定律是从经验总结出来的普遍的能量守恒定律。

使一热力学系统从平衡态 I 变化到另一平衡态 II，可以有两种方式增加系统的能量。一种方式是做功；所谓做功，就是通过一

些宏观物体的运动给系统以能量。如移动气缸的活塞，或转动某种搅拌器具等。另一种方式是传热，所谓传热，是通过分子的微观运动给系统以能量。具体说，让系统与一高温热源相接触，高温热源分子的剧烈运动将热运动能量传给系统，或高温热源通过热辐射方式将能量传给系统等等。以 W' 代表外界对系统做的功，以 Q 代表外界对系统传的热，以 ΔU 表示系统能量的增加，由于在热力学中我们不去考虑系统的整体运动，因而这儿的能量常称为内能。热力学第一定律可以表达为

$$Q + W' = \Delta U$$

即系统从外界吸热加上外界对系统做功等于系统内能增加。若以 $W = -W'$ 代表系统对外界做的功，热力学第一定律又可以表达为

$$Q = \Delta U + W \quad (1.2.1)$$

若系统作一微小的变化，系统吸的热与对外作的功都是一微小量，则热力学第一定律又可以表为

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1.2.2)$$

必须强调指出的是，吸热与做功都是过程量，与变化过程有关；而内能是状态函数，系统处在某一状态，就有一定的内能。因而微功与微热用 δW 、 δQ 表示，而内能的微小变化用 dU 表示。

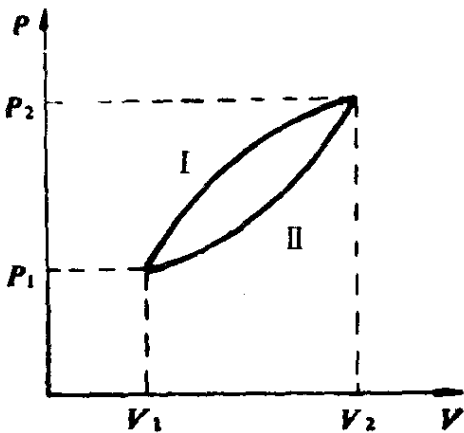


图 1.2.1

做功的过程，既然是使系统变化的过程，因而也必然破坏了系统的平衡态。但我们可以使做功的过程进行得如此地慢，以至于系统在变化的过程中随时都可以被认为处在平衡态，这样的过程称为**准静态过程**。

以 PV 为状态参量的系统，在作准静态膨胀时，对外所作的微功为

$$\delta W = PdV \quad (1.2.3)$$

若系统原来的状态为 P_1V_1 ，经过一准静态过程到 P_2V_2 。由于过程是准静态的，过程中的每一时刻，都可以用状态参量 PV 来描述，在 $P-V$ 图上可以画出过程的曲线来，如图 1.2.1 所示。过程曲线的方程式，即 P 作为 V 的函数

$$P = P(V) \quad (1.2.4)$$

称为**过程方程式**。将过程方程式代入 (1.2.3) 式后对 V 积分，就可以得系统从初状态至末状态对外作的功。

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV \quad (1.2.5)$$

作的功等于过程曲线下的面积。系统准静态对外做功，并不会改变功是一过程量的本性。从图 1.2.1 可以清楚看到，从状态 P_1V_1 到状态 P_2V_2 ，经过准静态过程 I 与准静态过程 II 对外作的功显然是不同的。

将 (1.2.3) 式代入 (1.2.2) 式得

$$\delta Q = dU + PdV \quad (1.2.6)$$

内能 U 是一态函数，若状态参量为 P, V ，则内能 U 为 P, V 的函数。由于存在着物态方程， P, V, T 之间存在着函数关系，因而也可以选 V, T 为状态参量，物态方程表示为 $P = P(V, T)$ ；也可以选 P, T 为状态参量，物态方程表示为 $V = V(P, T)$ 。现以 V, T 为状态参量来描述内能 U ，即

$$U = U(V, T)$$

则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.2.7)$$

代入 (1.2.6) 式可得

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad (1.2.8)$$

吸热是一过程量，过程不同，所吸的热也不同。定义定压热容量 C_p 与定容热容量 C_v 如下：

$$\left. \begin{aligned} C_p &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\delta Q}{\Delta T} \right)_p \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \\ C_v &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\delta Q}{\Delta T} \right)_v \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v \end{aligned} \right\} \quad (1.2.9)$$

若系统由一克分子物质组成，则相应的热容量称为克分子比热。若将热容量除以系统质量，一般就称比热；有时将热容量除以系统分子数，则为分子比热。应用 (1.2.8) 式可得

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1.2.10)$$

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.2.11)$$

或

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - P \quad (1.2.12)$$

若对于某一物质，从实验上既测得物态方程，又测得了 C_p 与 C_v ，则通过 (1.2.10) 与 (1.2.12) 式就能获得 $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ 与 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ 。这样，在原则上可以解微分方程 (1.2.7) 而得到内能 $U(V, T)$ 。

将 (1.2.10)、(1.2.11) 代入 (1.2.8) 式，可得准静态过程的热力学第一定律的表达式：

$$\delta Q = C_v dT + (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (1.2.13)$$

若物态方程与 C_p 、 C_v 均已知(作为 V 、 T 的函数)，系统任意变化 dT 与 dV ，则可从上述式求得系统所吸的热 δQ 。

若系统的变化是绝热的，即 $\delta Q = 0$ ，则得

$$C_v dT + (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0 \quad (1.2.14)$$

这里 dT 与 dV 的变化已不任意，而存在着函数关系，若以足标 s 代表绝热过程，则 (1.2.14) 式可以更明确地表为

$$C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s + (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = 0 \quad (1.2.15)$$