

# 一种有效记忆热力学关系的方法

王芳 唐炼 王继红

(石油大学数理系 北京 102249)

均匀物质的热力学性质是热力学理论的基础知识,也是入门知识,因而对这部分知识的学习和掌握就显得尤为重要。但是,在历年的教学中发现,学生对这部分知识的掌握并不好,究其原因,重要的一条是这部分内容概念多、参量多、公式多、状态多,并且各参量之间,各公式之间互相联系、十分类似,因而记忆时特别容易混淆,从而导致理解和应用的障碍。所以,若能找到一种便于记忆的方法,那么,无论是对学生还是对教师都将有很大帮助。基于以上这些认识,本文将从教学内容出发,本着直观简单的原则,介绍一种十分便于记忆的方法——函数图像法。

函数图像法的基础是均匀系统中的8个热力学量,其中4个态函数包括  $U$ (内能)、 $H$ (焓)、 $F$ (自由能)、 $G$ (吉布斯函数);4个态参量包括  $P$ (压强)、 $V$ (体积)、 $T$ (温度)、 $S$ (熵)。

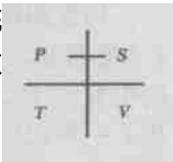


图1

它们均具有能量量纲;函数图像法的主要形式是一个关系图,即把以上8个热力学量按一定位置安排构建一个便于记忆的图形。构建方法如下:首先按英文字母的先后顺序将  $P$ 、 $S$ 、 $T$ 、 $V$  排成两行,构成一个方形,并用两条互相垂直的线段将其隔开,如图1所示,注意  $P$ 、 $S$  之间的是负号。

其次,按英文字头和谐音将  $H$ 、 $F$ 、 $U$ 、 $G$  分别置于图1中的上(High)、下(Fall)、右( $U$ )三面,那么,剩下的左面位置便是吉布斯函数  $G$  了。然后用8条线段将它们与4个态参量两两隔开,如图2所示,这就是便于记忆的函数关系图了。那么,由函数关系图出发,根据均匀物质不同的热力学性质,我们将得到不同形式的记忆规则。

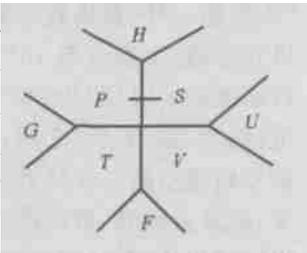


图2

## 麦氏关系记忆规则

在热力学基本规律的基础上,利用勒让德变换,即可得到热力学麦克斯韦关系,简称麦氏关系。由于利用麦氏关系可以把一些不能直接从实验测量得

到的物理量用可以测量的物理量间接表示出来,所以它具有很重要的实用价值,是学生必须掌握的基础知识。但是,由于麦氏关系中4个偏导等式极其相似,因而记忆时很容易混淆,这就给学习带来了困难。不过现在利用函数关系图得出的麦氏关系记忆规则可以很好地解决这个问题。

因为麦氏关系描述的是4个态参量之间的偏微分关系,所以,只要令函数关系图上竖线两侧态参量上量对下量的偏微商相等,且另侧下量为不变量,即可得到一个麦氏关系。

$$\text{例如可以得到 } \frac{P}{T} \text{---} \frac{S}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (1)$$

再依次将图旋转  $90^\circ$ ,同理可得另外三个麦氏关系:

$$\frac{T}{V} \text{---} \frac{P}{S} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (2)$$

$$\frac{V}{S} \text{---} \frac{T}{P} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (3)$$

$$\frac{S}{P} \text{---} \frac{V}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4)$$

由于关系图上  $P$ 、 $S$  之间是负号,所以关系式中的负号出现在  $P$ 、 $S$  两量取偏微商之前,或  $P$ 、 $S$  同时在分子分母上,这个规则在其他方法中仍然使用。

## 基本热力学函数记忆规则

热力学函数中,最基本的是物态方程、内能和焓等几个态函数,其他的热力学函数均可由这几个基本函数导出,因而基本热力学函数的记忆和掌握是很关键的。由于任意一个态函数与4个态参量即可构成一个基本微分方程,所以基本热力学函数的记忆规则也可由函数关系图给出。方法如下:取函数关系图中任一态函数为变量,与它紧邻的二个态参量为自变量,每个自变量的系数是与其相对应的对角处的态参量,由图可见,方程中  $P$ 、 $S$  为系数时前面要有负号,其他全为正号。那么,由此记忆规则就很容易掌握,以下是四个基本热力学函数的微分方程:

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

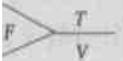
$$dH = TdS + VdP \quad (6)$$

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

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

### 特性函数记忆规则

马休在 1869 年证明, 在独立变数适当选择的情况下, 只要知道一个热力学函数, 就可以通过求偏导数而求得均匀系统的其他基本热力学函数, 从而把均匀系统的平衡性质完全确定, 那么, 这个热力学函数称为特性函数, 它表征系统均匀性的特性, 在应用上很重要。但实际上, 这样的特性函数有 12 种, 因而只靠死记硬背去掌握是很困难的。但如果我们掌握了函数关系图就不同了: 在函数关系图中, 取包含任一态函数的紧邻三量中, 那么, 任一量即为另二量作自变量时的特性函数。

例如: 取  那么可得到:  $F$  是以  $T$ 、 $V$  为自变量时的特性函数;  $T$  是以  $F$ 、 $V$  为自变量时的特性函数;  $V$  是以  $F$ 、 $T$  为自变量时的特性函数。在所有的特性函数中, 在应用上最重要的是自由能  $F$  和吉布斯函数  $G$ 。

### 偏微商公式记忆规则

均匀物质热力学性质这部分知识不仅物理量多, 而且偏微商公式也多, 这些公式不仅应用在麦氏关系中, 也大量出现在特性函数中。不仅如此, 其中某些偏微商还决定态参量或态参量的比值, 这样一来要记忆的量就更大了, 但若用函数关系来解决就简单多了。

首先, 在含有态函数的紧邻三量中, 态函数对任一态参量的偏微商(另一量为不变量)等于该态参量对角上的态参量。

$$\text{即: } \left\{ \frac{\partial U}{\partial V} \right\}_S = -P = \left\{ \frac{\partial F}{\partial V} \right\}_T \quad (9)$$

$$\left\{ \frac{\partial F}{\partial T} \right\}_V = -S = \left\{ \frac{\partial G}{\partial T} \right\}_P \quad (10)$$

$$\left\{ \frac{\partial U}{\partial S} \right\}_V = T = \left\{ \frac{\partial H}{\partial S} \right\}_P \quad (11)$$

$$\left\{ \frac{\partial H}{\partial P} \right\}_S = V = \left\{ \frac{\partial G}{\partial P} \right\}_T \quad (12)$$

其次, 两个相邻的态参量之间的偏微商(态函数为不变量)等于各对角参量之商, 分子、分母各自对

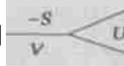
$$\text{应, 即: } \left\{ \frac{\partial S}{\partial V} \right\}_U = \frac{P}{T} \quad (13)$$

$$\left\{ \frac{\partial T}{\partial V} \right\}_F = -\frac{P}{S} \quad (14)$$

$$\left\{ \frac{\partial S}{\partial P} \right\}_H = -\frac{V}{T} \quad (15)$$

$$\left\{ \frac{\partial T}{\partial P} \right\}_G = \frac{V}{S} \quad (16)$$

### 平衡判据记忆规则

函数图像法不仅对热力学性质作了不同的便于记忆的规则, 而且也应用于热力学平衡判据的学习。热力学平衡判据是热力学过程进行方向的判据, 这些平衡判据包括熵判据、自由能判据、吉布斯判据等在内的共有 12 种。由函数关系图同样可以得出其容易记忆的规则内容: 在包含态函数的紧邻三量中任二量保持不变的条件, 当第三量取极值时, 系统处于平衡态。例如: 由  可得到熵判据( $S$  取极大值)、内能判据( $U$  取极小值)以及体积判据( $V$  取极小值)。由于关系图中,  $P$ 、 $S$  之间为负号, 所以取极大值, 那么其余皆取极小值。

函数图像法的关键是要牢牢记住 4 个态函数与 4 个态参量之间的位置关系; 要注意的是各记忆规则中有关  $P$ 、 $S$  的负号规定。另外这种方法只是给出了一种记忆技巧, 若要全面深入地领会和掌握这部分内容, 还要把各方程、各公式、各概念的物理意义及能量量纲结合到方法中去。

### 封底照片说明

今年 6 月北京时间 21 日 23 时 15 分, 由 62 岁的南非人迈克尔·梅尔韦尔驾驶的“太空船一号”飞行器, 平安降落在位于加利福尼亚州莫哈韦沙漠的机场, 从而成功完成了私人投资建造太空器的首次太空飞行。在机场上, 迈克尔·梅尔韦尔受到飞船设计者伯特·鲁坦等数千人的热烈欢迎。在这次飞行中, “太空船一号”是搭载一架名为“白色骑士”喷气式飞机升空的, 飞船升至 103 千米返回。从目前飞机飞行高度的上限(约为 30 千米)到卫星运行的最低轨道(约为 100 千米)之间, 是目前人类还未很好利用的亚轨道空间。亚轨道空间的应用广泛, 在航天、天文、微重力研究、蛋白质晶体生长、细胞功能和电脉、半导体生长、新材料开发、流体物理学研究、燃烧研究、太空旅游及军事上都有着很好的开发与利用前景。这次“太空船一号”飞行成功, 推动了亚轨道空间的研究与发展。

(李博文)