***Applied Physics* 应用物理, 2012, 2, 77-81**
doi:10.4236/app.2012.23013 Published Online July 2012 (http://www.hanspub.org/journal/app)

Graphic Algorithm of the Thermodynamic Functions

Junxiang Chen

National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang
Email: cjx621@163.com

Received: Apr. 25th, 2012; revised: May 7th, 2012; accepted: May 10th, 2012

Abstract: A graphic algorithm for the derivation of the characteristic thermodynamic functions has been presented. The relation between the functions and variables are arranged in graphics according to the following three rules. 1) The difference of two neighboring functions is equal to the product of the two conjugate variables which link the two functions; 2) The differential of a function is equal to its characteristic variable differential multiplied by its conjugate coefficient; 3) The partial derivative formed by three variables arranged sequentially along the inner circle is equal to its counterpart formed by another three variables by using reverse arrangement rule. This algorithm is intelligible, operation convenient and easy to grasp, which proves to be beneficial for the teaching and studying.

Keywords: Characteristic Function; Total Differential; Partial Derivative

热力学函数图式运算法

陈俊祥

中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室，绵阳
Email: cjx621@163.com

收稿日期：2012 年 4 月 25 日；修回日期：2012 年 5 月 7 日；录用日期：2012 年 5 月 10 日

摘　要：本文提出了一种热力学函数图式运算方法，这种方法把函数和变量的关系按照三种运算规则排列成图形：1) 相邻两函数之差等于连接这两个函数的共轭变量之积；2) 一个函数的微分等于它的两个特征变量的微分乘其共轭系数之和；3) 函数图内圈上每三个变量组成的偏导数等于按反转规则运行的另外三个变量组成的偏导数。运算规则安排巧妙，操作方便，容易掌握。可供教学和科研工作者使用。

关键词：特性函数；全微分；偏导数

1. 引言

热力学有 4 个特性函数和 4 个状态变量，4 个状态变量中只有两个是独立的，每一个都可以是其它两个变量的函数，所以也称为 4 个状态函数。这 8 个函数和变量之间，每取 3 个就可组成一个偏导数，这样的微分关系共有几百个，相互之间的变换非常复杂。如果不掌握技巧，运算就特别困难，本文总结的图式运算方法可以解决这个问题。下面以运算口诀作标题加以说明。

2. 图式运算方法

2.1. 内圈变量顶角函，相邻函差“共轭”还

图 1 是函数排布规则。两对共轭变量 s-T 和 p-v 分别以箭头连接排在内圈上，箭头指向为正，起端

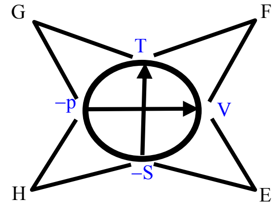


Figure 1. The arrangement graph of the thermodynamic variables
图 1. 热力学函数排布图

为负。相邻两个变量组成它的特性函数置于顶角，如 $F = F(T, v)$，T、V 是自由能函数 F 的特征变量。共轭变量 Ts 或 pv 也是特性函数，它可与四个能量特性函数 F、E、G、H 相加减[1]。加减规则是相邻函数之差等于所连共轭变量之积。如 $G - F = vp$，或 $F - G = -pv$，等式右边的正负号是自带的。以共轭变量为桥书写就更自然，$G - pv = F$，$F + vp = G$。照此还可写出：

$$G + Ts = H;\ F + Ts = E;\ E + vp = H$$

$$E - sT = F;\ H - pv = E;\ H - sT = G$$

2.2. 函数微分箭头牵

函数微分等于它的变量微分乘其共轭变量之和(箭头牵连共轭的正负号)。如图 2，$dE = Tds - pdv$。ds 和 dv 是 E 的特征变量微分，ds 乘其共轭变量 T，dv 乘其共轭变量 p 符号为负。

同理可写出：

$$dF = -sdT - pdv$$

$$dG = vdp - sdT$$

$$dH = Tds + vdp$$

求偏微分时只有一项。如 v 不变($dv = 0$)，则 $dE = Tds$ 记为$(\partial E)_v = T(\partial s)_v$，如 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V$。

注意不变量必须是函数的特征变量才能这样替换。如果不是特征变量则要换为该变量的特性函数再求。如 $\left(\partial E/\partial s\right)_p$，$p$ 不是 E 的特征变量，而 p、s 是 H 的特征变量，则将 E 换为$(H - pv)$求之：

$$\left(\frac{\partial E}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial\left(H - pV\right)}{\partial s}\right)_p = T - p\left(\frac{\partial V}{\partial s}\right)_p$$

2.3. 变量求导转圈圈

四个变量相对求导数分两种情形：一是仅限于三个变量之间导数的相互关系；二是三个变量之间导数牵连到第四个变量的导数关系。

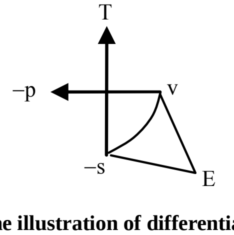


Figure 2. The illustration of differential algorithm
图 2. 微分运算图例

2.3.1. 三循环定为“负”，反到底再向前

四个变量中仅限于三个变量之间循环求偏导数来表示，其等式右端必然是负号。如图 3 粗线路径 $p\to v\to T$ 的偏导数 $\left(\partial p/\partial V\right)_T$ 等式右端取负号。反倒底再向前是指右边两导数的路径。反倒底即按原路径反回到起点，$T\to v\to p$ 写偏导数 $\left(\partial T/\partial V\right)_p$；再向前即接着沿 $p\to T\to v$ 写偏导数 $\left(\partial p/\partial T\right)_V$。

原路径偏导数等于反向两偏导数相乘取负号

2.3.2. 三连四，号“不变”，三种情况转、绕、穿

三个变量之间求导数，需要用到第四个变量时，称为三连四。每个导数的正负由它的“不变”量的符号确定。如图 4 中 $\left(\partial V/\partial T\right)_p$ 的负号是由不变量 p 的负号确定的。这类运算有三种情况：

1) 转半圈，跨步还(见图 4)

圆周转半圈三个变量的偏导数 $p\to T\to v$，等于从第三变量向前跨一步连到第四变量，从第四变量反回半圈三个变量的偏导数 $s\to v\to T$。

转半圈与还半圈的两个偏导数相等。

这种形式的偏导数共有 8 个组成 4 个等式，这就是常用的麦克斯韦关系式[1]。

2) 绕 8 字，头尾连(见图 5)

$T\to p\to v$ 绕前半个 8 字，$v\to s\to T$ 绕后半个 8 字。

头尾相连的两半个 8 字偏导数相等。

3) 穿心过反跨还；和差化积“T 恤衫”

穿心过指求导数的路径穿心而过，不变量在旁边(见图 6) $p\to v\to T$; 反跨还指按原路径反转写一偏导数 $T\to v\to p$ 并跨到第四变量还回去再写一偏导数 $s\to v\to T$。

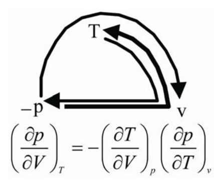


Figure 3. The illustration of triple differential algorithm
图 3. 三循环求导图例

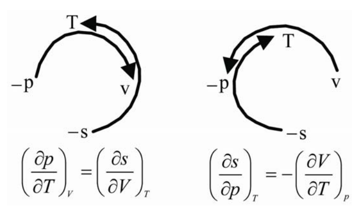


Figure 4. The illustration of circle differential algorithm
图 4. 转圈圈求导图例

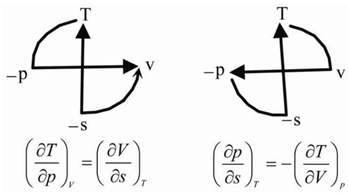


Figure 5. The illustration of differential algorithm along "8" path
图 5. 绕 8 字偏导数图例

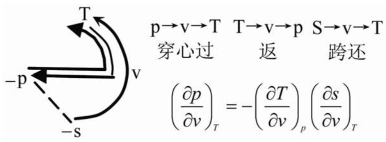


Figure 6. The illustration of differential algorithm along straight line
图 6. 穿心过偏导数图例

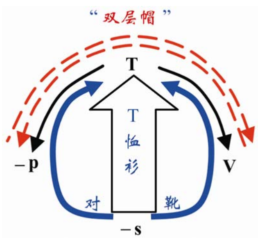
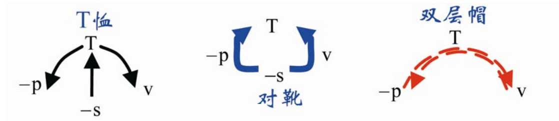


Figure 7. The illustration of differential algorithm along "T shirt", "shoe" and "hat" path
图 7. T 恤与靴帽图例

穿心过的偏导数等于反跨还两偏导数相乘。

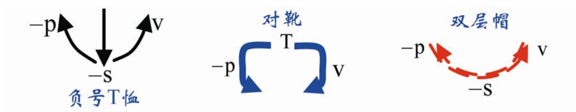
和差化积 T 恤衫(见图 7)，穿心过有两个偏导数 $s\to T\to v$ 和 $s\to T\to p$，拼起来形如 T 恤；头顶两导数 $p\to T\to v$ 和 $v\to T\to p$ 像双层帽；脚底两导数 $s\to p\to T$ 和 $s\to v\to T$ 像一对靴子。它们之间的运算关系是：

T 恤两导数之和等于对靴或双层帽之积。



$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T=-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

这个法则称“T 恤换靴、帽”，把两导数之和变成另两导数之积，应用方便。如本文例 5 求证 $c_p-c_v=T\gamma C_v\alpha$ 就很简单。但要注意 T 恤领口的符号，如是负号，则 T 恤两项要反号相减。如上式的 T 恤倒转来，便成为：

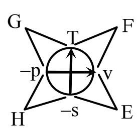
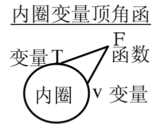
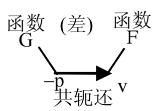
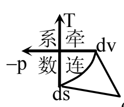
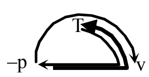
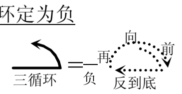


$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p-\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s=-\left(\frac{\partial V}{\partial s}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V$$

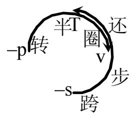
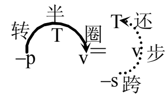
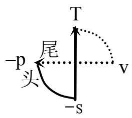
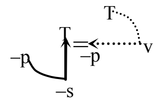
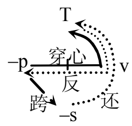
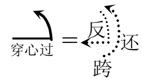
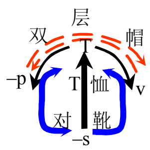
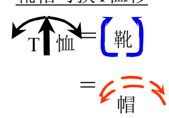
原本是v项(正)减p项(负)，负号T恤就变成p项(负)减v项(正)

等式右端仍然按号“不变”规则，靴子总是正的，因为两个不变量符号总是相同；帽子总是负的，因为两个不变量符号总是不同。

3. 运算口诀总结

运算类	路径图例	数学等式	运算口诀
函数排布		$F=F(v,T)$ $E=E(s,v)$ $G=G(p,T)$ $H=H(s,p)$	内圈变量顶角函 
函数加减		$G-F=vp$ $F-G=-pv$ 或 $G-pv=F$	相邻函差共轭还
函数微分		$\mathrm{d}E=T\mathrm{d}s-p\mathrm{d}v$ 偏微分 $(\partial E)_s=-p(\partial v)_s$	函数微分箭头牵
变量导数 三循环		$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$	三循环定为负  反到底再向前

续表

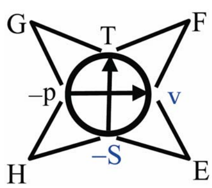
		(转)		$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T$	转半圈跨步还 
	三连四，号“不变”，	(绕)		$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$	绕 8 字，头尾连 
变量导数		(穿)		$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T$	穿心过，反跨还 
	和差化积	(T 恤)		$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$	靴帽可换T恤衫 

4. 运算举例

热力学函数列出的是微分方程，解微分方程必须有初始条件和边界条件，这些条件就是有关的物性参数或实验数据，它们大都是关于 p、v、T 或 p、v、s 的函数。微分关系式变换就是要找到用已知的物性参数来表达。图式运算可以帮助你寻找目标和路径。

例 1. Grüneisen 微分方程变换。

对着函数图看，下面微分式演算中第一次变换用的$(\partial E)_v = T(\partial s)_v$；第二次运算用的转半圈跨步还。



$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_V=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v=-\frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s=-\frac{1}{V}\frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_s=\frac{\gamma}{V}$$

式中 γ 为已知 Grüneisen 参数。类似路径可以写出 8 个方程，比如其中之一的 W-J 方程：

$$\left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_p=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln p}\right)_s=\frac{\omega}{p}$$

式中 ω 为已知 W-J 参数。

例 2. 等熵线温度。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s=-\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V=-T\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_V=-T\frac{\gamma}{V}$$

$$\frac{\mathrm{d}T}{T}=-\frac{\gamma}{V}\mathrm{d}V,\ T=T_0e^{-\int_{V_0}^{V}\frac{\gamma}{V}\mathrm{d}V}$$

第一步用转半圈跨步还。第二步用$(\partial E)v = T(\partial s)v$。

例 3. 求一般声速 $c^2=-V^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s$。

利用“T 恤”关系

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V=\frac{\gamma}{V}C_V\frac{\gamma}{V}T$$

图中箭头指示对应的已知函数，“T 恤”关系式移项乘以 v^2 即得声速公式：

$$c^2=\gamma^2C_VT-V^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

代入已知函数 $p(v, T)$的偏导数就可求出对应物态的声速。

例 4 求 Hügoniot 温度

$$T\mathrm{d}s=\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V,\ T\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}v}=\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}v}+p$$

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}v}=\frac{1}{2}\left[\left(V_0-V\right)\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}-p\right]$$

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V}=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s+\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V\left(\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}V}\right)$$
$$=-\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V+\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V T\left(\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}V}\right)$$
$$=-T\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_V+\frac{T}{C_V}\left(\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}V}\right)$$
$$=-T\frac{\gamma}{V}+\frac{1}{2C_V}\left[\left(V_0-V\right)\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}+p\right]$$

式中第一箭头指转半圈跨步还，第二与第三箭头指 $T(\partial s)_v=(\partial E)_v$。经两步变换后，将 Hügoniot 能量方程代入，即得到常用的 Hügoniot 温度微分公式。

例 5. “T 恤”的应用。

$$C_p-C_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=-T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right]$$
$$=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=T\gamma C_V\alpha=T\alpha^2K_T/V$$

$$C_p=C_V\left(1+T\gamma\alpha\right)$$

$$K_s-K_T=-V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s-\left(-V\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=V\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s\right]$$
$$=V\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=T\gamma\left(K_T\alpha\right)$$

$$K_s=K_T\left(1+T\gamma\alpha\right)$$

式中箭头指微分的已知参数。用“T 恤”换“靴”代入物性参数即得结果。如用一般方法推出这两个公式，要经过非常庞杂的运算，读者可试一试。

5. 结束语

函数图包含了变量的共轭性、正负性、对称性和运算的逻辑性，仿照一种函数关系可以写出类似路径的其他函数关系式。着眼于图，寻的有方，运算有路；心存于图，理解有底，判断有据。图式运算法确是一个学习和应用热力学的灵巧工具。

参考文献 (References)

[1] 经福谦. 实验物态方程导引(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 18, 19.