第16卷 第2期 郑州工学院学报 Vol.16 No.2
1995年 6 月 Journal of Zhengzhou Institute of Technology Jun. 1995

齐次函数在热力学中的应用*

陈宜良 赵玉莹

(郑州工学院)

摘 要: 热力学性质在数学上可用齐次函数表示，因此它一定满足齐次函数的性质。本文应用齐次函数的性质，推演表示热力学的一些重要性质及其关系。如强度性质与容量性质之间的一些关系；熵为什么是容量性质；偏摩尔量是强度性质以及吉布斯--杜亥姆(*Gibbs-Duhem*)公式的推导等等。

关键词: 齐次函数，热力学性质，强度性质，容量性质，熵，偏摩尔量

中图分类号: O645

经典热力学，某种意义上说是物系平衡态的热力学，即平衡热力学，它主要研究物系处于平衡态时各宏观性质之间的关系。平衡态的热力学性质（或热力学变量，状态函数）可分为强度性质和容量性质。用语言描述这些性质特别是寻求它们之间的定量关系确实很繁，很难。但数学给我们提供了一种简洁的语言，一个数学符号或一个表达式可代替数页的文字叙述。同时可将抽象概念经数学处理使其简单明了。对于微分，积分、微分方程等方面在热力学中的应用，已比较成熟。本文主要讨论齐次函数在热力学中的一些应用。

1 齐次函数的定义

设有一函数 $f(x_1, x_2 \cdots x_r)$若将各变量 x_1，$x_2 \cdots\cdots x_r$ 换为 λx_1，$\lambda x_2 \cdots \lambda x_r$，若:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2 \cdots \lambda x_r) = \lambda^N f(x_1, x_2 \cdots x_r)$$

则称 $f(x_1, x_2 \cdots x_r)$为 N 次齐函数。

2 热力学性质是齐次函数

热力学性质可以分为强度性质和容量性质。

体系的一种容量性质（广度性质）的数值与体系的物质的量成正比，即该性质值等于体系中各部分该性质的加和。如体积 V，内能 U，熵 S 等。在数学上它是一次齐函数，可由下例说明。

---

* 收稿日期: 1993-04-14

设在一定 T，P 下，体积 V 中有 n_1 摩尔的 A，n_2 摩尔的 B。…n_r 摩尔的 R 气体，可表示为：

T、P 一定 $V=V(n_1 n_2 \cdots n_r)$

若维持原来的温度及压力不变，将各气体的物质的量 n 都增加 λ 倍，则体积也膨胀 λ 倍。即

$$V=V(\lambda n_1,\ \lambda n_2 \cdots \lambda n_r)=\lambda V(n_1,\ n_2,\ \cdots n_r)$$

即 V 为一次齐函数。本文在后面用 Euler 定理也得此结论。

强度性质不具有加合性，其数值取决于体系自身的性质，与体系的物质的量无关。如温度 T，压力 P，密度，粘度等。如：

$$\begin{aligned} T &= T(n_1,\ n_2 \cdots n_r) \\ &= T(\lambda n_1,\ \lambda n_2,\ \cdots \lambda n_r) \\ &= \lambda^0 T(n_1,\ n_2,\ \cdots n_r) \end{aligned}$$

即强度性质为零次齐函数。

3 齐次函数性质在热力学中的应用

热力学性质既然可用齐次函数表示，必满足齐次函数所具有的一些性质。故可用齐次函数这些性质表示热力学的一些重要概念。综述如下：

根据齐函数性质 1：若 $F(x_1,\ x_2 \cdots x_r)$ 是 m 次齐函数，$\Phi(x_1,\ x_2 \cdots x_r)$ 是 n 次齐函数

则 $\dfrac{F(x_1 x_2 \cdots x_r)}{\Phi(x_1 x_2 \cdots x_r)}$ 为 $(m-n)$ 次齐函数。

为讨论的方便，我们令：

$$H(x_1 x_2 \cdots x_r)=\frac{h_1(x_1 x_2 \cdots x_r)}{h_2(x_1 x_2 \cdots x_r)}$$

则 $$H(\lambda x_1 \lambda x_2 \cdots \lambda x_r)=\frac{h_1(\lambda x_1 \lambda x_2 \cdots \lambda x_r)}{h_2(\lambda x_1 \lambda x_2 \cdots \lambda x_r)}$$

①若 h_1，h_2 均为容量性质

$$H(\lambda x_1 \lambda x_2 \cdots \lambda x_r)=\frac{\lambda h_1(x_1 x_2 \cdots x_r)}{\lambda h_2(x_1 x_2 \cdots x_r)}=H(x_1 x_2 \cdots x_r)$$

则 $H(x_1 x_2 \cdots x_r)$ 为零次齐函数。即得出两个容量性质之比为强度性质。

如摩尔体积 $V_m=\dfrac{V}{n}$，$V.\ n$ 为容量性质故 V_m 为强度性质。

②若 h_1 为容量性质，h_2 为强度性质。

则： $$H(\lambda x_1 \lambda x_2 \cdots \lambda x_r)=\frac{\lambda h_1(x_1 x_2 \cdots x_r)}{h_2(x_1 x_2 \cdots x_r)}=\lambda H(x_1 \cdots x_r)$$

则 $H(x_1 \cdots x_r)$ 为容量性质，说明容量性质与强度性质之比为容量性质。

利用此结论可以说明熵为什么是容量性质，对此问题在《 物理化学 》教科书中论述较少。

由熵变定义 $dS = \frac{\delta\theta_r}{T}$ (1)

将热力学第一定律用于可逆不作非体积功的过程。

$$\delta\theta_r = dU + pdV \tag{2}$$

（2）或代入（1）式: $dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$

因为内能 U，体积 V 均为容量性质，而 T、P 为强度性质，二者之比为容量性质。故熵为容量性质。

③若h_1与h_2均为强度性质

$$H(\lambda x_1 \lambda x_2 \cdots \lambda x_r) = \frac{h_1(x_1 x_2 \cdots x_r)}{h_2(x_1 x_2 \cdots x_r)} = H(x_1 x_2 \cdots x_r)$$

则得出两个强度性质之比仍为强度性质。

如理想气体方程 $pV = nRT$

$$\frac{T}{P} = \frac{V}{n}R = V_m R \qquad (R\text{为气体通用常数})$$

V_m 为摩尔体积是强度性质，与（1）结果相同。

④若h_1为强度性质，h_2为容量性质。

$$H(\lambda x_1 \lambda x_2 \cdots \lambda x_r) = \frac{h_1(x_1 x_2 \cdots x_r)}{\lambda h_2(x_1 \cdots x_r)} = \lambda^{-1} H(x_1 \cdots x_r)$$

二者之比为－1次齐函数，无明确的物理意义，故不存在此形式的物理量。

齐次函数性质 2: （*Euler* 齐函数定理）。

设$f(x, y, z)$是n次齐函数，则

$$x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} + z\frac{\partial f}{\partial z} = Nf$$

*Euler*定理在热力学容量性质的偏摩尔量的研究中很有用。

以气体的体积为例，$V = V(T, P, n_1 \cdots n_r)$设气体为理想气体。

则: $V = (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots)\frac{RT}{P}$

则: $(\frac{\partial V}{\partial n_i})_{T.P.n_j} = \frac{RT}{P}$ （n_j为除i物质m外的其它物质摩尔数）

恒、T、P下， $\sum_i n_i \frac{\partial V}{\partial n_i} = \sum_i n_i \frac{RT}{P} = V$

对比 Euler 定理可见 V 是 n_i 的一次齐函数。此结果与事实相符。

$(\frac{\partial V}{\partial n_i})_{T.P.n_j}$ 定义为第i种气体偏摩尔体积$V_{i,m}$

$$\therefore \quad \sum_i n_i V_{i,m} = V$$

其它容量性质的偏摩尔量也有同样的关系式，即为偏摩尔量的集合公式

$$X = \sum_i n_i X_{i,m} \qquad (X\text{表示任一容量性质}) \tag{3}$$

性质 3：若 $F(x,y)$ 是 n 次齐函数，则该函数对任一变数偏微商后所得的函数为 $n-1$ 次。

由此可得偏摩尔量为零次齐函数。

$$\because \quad X_{i,m} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T.P.n_j} \qquad X\text{为容量性质}$$

$\therefore$ $X(T.\ P.\ n_1\ n_2 \cdots n_{rj})$为一次齐函数，对$X$的任一变数$n_i$偏微商所得的偏摩尔量$\overline{X}_i$为$1-1=0$次齐函数。

由性质2、性质3可以推演出$Gibbs-Duhem$公式。

根据偏摩尔量为零次齐函数，由$Euler$定理

$$\begin{cases} n_1\left(\dfrac{\partial X_{1,m}}{\partial n_i}\right) + n_2\left(\dfrac{\partial X_{1,m}}{\partial n_2}\right) + \cdots\cdots n_r\left(\dfrac{\partial X_{1,m}}{\partial n_r}\right) = 0 \\ n_1\left(\dfrac{\partial X_{2,m}}{\partial n_i}\right) + n_2\left(\dfrac{\partial X_{2,m}}{\partial n_2}\right) + \cdots\cdots n_r\left(\dfrac{\partial X_{2,m}}{\partial n_r}\right) = 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ n_1\left(\dfrac{\partial X_{r,m}}{\partial n_i}\right) + n_2\left(\dfrac{\partial X_{r,m}}{\partial n_2}\right) + \cdots\cdots n_r\left(\dfrac{\partial X_{r,m}}{\partial n_r}\right) = 0 \end{cases} \tag{4}$$

$$\because \quad \left(\frac{\partial X_{1,m}}{\partial n_2}\right) = \frac{\partial}{\partial n_2}\left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right) = \frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right) = \frac{\partial X_{2,m}}{\partial n_1} \tag{1'}$$

$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$

$$\left(\frac{\partial X_{1,m}}{\partial n_r}\right) = \frac{\partial}{\partial n_r}\left(\frac{\partial X}{\partial n_r}\right) = \frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{\partial X}{\partial n_r}\right) = \frac{\partial X_{2,m}}{\partial n_r} \tag{r'}$$

将$(1')\cdots\cdots(r')$代入(4)得

$$\begin{cases} n_1\left(\dfrac{\partial X_{1,m}}{\partial n_1}\right) + n_2\left(\dfrac{\partial X_{2,m}}{\partial n_1}\right) + \cdots\cdots n_r\left(\dfrac{\partial X_{r,m}}{\partial n_1}\right) = 0 \\ n_1\left(\dfrac{\partial X_{1,m}}{\partial n_2}\right) + n_2\left(\dfrac{\partial X_{2,m}}{\partial n_2}\right) + \cdots\cdots n_r\left(\dfrac{\partial X_{r,m}}{\partial n_1}\right) = 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ n_1\left(\dfrac{\partial X_{1,m}}{\partial n_r}\right) + n_2\left(\dfrac{\partial X_{2,m}}{\partial n_r}\right) + \cdots\cdots n_r\left(\dfrac{\partial X_{r,m}}{\partial n_r}\right) = 0 \end{cases} \tag{5}$$

写为通式即 $\displaystyle\sum_{i=1}^{r} n_i\left(\frac{\partial X_{i,m}}{\partial n_j}\right) = 0 \qquad (j = 1,\ 2,\ \cdots,\ r\text{中的任一个})$

即偏摩尔量之间不是彼此无关，而具有此式所示的相互联系。这就是热力学中著名的

Gibbs-Dihem 方程。

在很多物理化学教科书中，对偏摩尔量，化学位为强度性质，阐述不够清晰，通过本文的论述，使之得以完善。

还有许多书中都强调："只有物质的容量性质才有对应各组分的偏摩尔量，而强度性质却无偏摩尔量"。也可由此性质说明。因为强度性质是零次齐函数，再对求偏导数后降一次，即为-1 次齐函数，没有物理意义，所以强度性质无偏摩尔量。

由上述可知，利用齐次函数的性质可表述热力学量的许多性质，以及这些性质之间的联系，方法简单易行，这不仅能帮助教师教学，而且可帮助学生理解物系的基本热力学性质。

参 考 文 献

1 付献彩. 物理化学. 高等教育出版社. 1990. 5

Homogeneous Function Was Used In The Thermodynamics

Chen Yiliang　　Zhao Yuying
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: Thermodynamics propertise can be expressed with homogeneous function in mathematics. So it must satisty the properties of homogenous function. This paper deduces and expresses some important properties of thermodynamics by means of homogeneous function properties. Exampal some of relations bewteen intensive property and extensive property. why entropy is extensive , partial molar quantity is intensive property and Gibbs-Duhem equation was deduced.

Keywords: homogeneous function, thermodynamics properties intensive property, extensive property, entropy, partial molar quantities.