

热力学基本公式的一种简捷记忆法

王怀玉

(清华大学物理系, 北京 100084)

摘 要 本文介绍了能够写出的几乎所有热力学基本公式的一种简便实用的方法。首先把内能 U 、自由能 F 、焓 H 和吉布斯函数 G 这四个特性函数和体积 V 、压强 P 、温度 T 和熵 S 这四个基本热力学量按照一定的顺序写出来。然后指定一些规则。按照这些规则, 可以明确每个特性函数的内禀自变量, 写出特性函数之间的关系式, 写出特性函数对于内禀自变量的偏导数, 写出热力学变量之间的偏导数关系即麦克斯韦关系式。最后, 把压强和体积扩展到其他强度量和广延量。这些记忆规则, 实际上也是对于热力学基本公式的规律和特点的总结。

关键词 热力学公式; 特性函数; 内禀自变量; 麦克斯韦关系式; 记忆法

DOI: 10.27024/j.wlygc.2026.04.01.02

A SIMPLE MEMORY METHOD FOR THE FUNDAMENTAL FORMULAS OF THERMODYNAMICS

WANG Huaiyu

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract We introduce a simple and practical method to be able to write down almost all the fundamental formulas of thermodynamics. Firstly, we write out in a certain order the four characteristic functions, internal energy U , free energy F , enthalpy H , and Gibbs function G , and the four basic thermodynamic variables, volume V , pressure P , temperature T , and entropy S . Secondly, some rules are specified. According to these rules, the intrinsic independent variables of each characteristic function are clearly revealed; the relationships between the characteristic functions, the partial derivatives of the functions with respect to the intrinsic variables, and the partial derivative relationships between the thermodynamic variables, i. e., Maxwell relations, can be put down. Finally, the pressure and volume are expanded to other intensive and extensive quantities. These rules of memory are actually a summary of the features of the basic formulas of thermodynamics.

Key words formula of thermodynamics; characteristic function; intrinsic variable; Maxwell relation; memory method

热力学中有内能 U 、自由能 F 、焓 H 和吉布斯自由能 G 四个特性函数。每个特性函数有各自的内禀自变量。热力学中最基本的物理量有压强 P 、体积 V 、温度 T 、熵 S 等。此外还有电场强度、

收稿日期: 2026-04-01; 修回日期: 2025-06-25; 出版日期: 2026-05-20

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFB0704304-3)。

通信作者: 王怀玉, wanghuaiyu@mail.tsinghua.edu.cn。

引文格式: 王怀玉. 热力学基本公式的一种简捷记忆法[J]. 物理与工程, 2026, 36(3): 87-91.

Cite this article: WANG H Y. A simple memory method for the fundamental formulas of thermodynamics[J]. Physics and Engineering, 2026, 36(3): 87-91. (in Chinese)

磁场强度、表面张力等等。这些物理量之间又是互为函数的。热力学中的基本公式比较繁杂。例如,特性函数之间有固定的关系,特性函数有对于物理量的偏导数,物理量之间有相互偏导数等等。原则上,根据函数之间的勒让德变换和全微分条件,可以得到许多热力学量的导数之间的关系^[1-3]。可是初学者不容易很快就能熟练掌握这些公式。本文介绍一种能够快速写出这些基本公式的简便的记忆法。

我们首先记住这样一句话:“她老是从大松屋旁消失。”

然后,我们把这句话翻译成英文:“She Usually Vanishes From The Great Pine House.”我们特意把其中每一个单词的首字母大写。

现在,把这句话中的每一个单词的首字母,按照图1的方式排列。

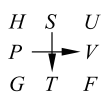


图1 把“*She Usually Vanishes From The Great Pine House*”这句话中每一个单词的首字母按顺时针顺序写成此形式。从P指向V画一个从左往右的水平箭头。从S指向T画一个从上往下的竖直箭头

在图1中,四个角上的字母分别代表四个热力学特性函数:U代表内能;F代表自由能;G代表吉布斯自由能;H代表焓。它们都具有能量的量纲。另外四个字母分别代表热力学变量:S代表熵;V代表体积;T代表温度;P代表压强。一个箭头连接的两个热力学量的乘积,就是PV或者TS,具有能量的量纲。若两个物理量的乘积具有能量的量纲,我们称它们为一对共轭的热力学量。乘积TS与热量传输有关。乘积PV与做功有关。

以下,叙述一些规则,由此写出相应的公式。

1) 特性函数的内禀变量

内能U、自由能F、吉布斯自由能G和焓H中的每一个旁边的两个字母,就是这个函数的两个内禀自变量。

内能U的两个内禀自变量是熵S和体积V。

自由能F的两个内禀自变量是体积V和温度T。

吉布斯自由能G的两个内禀自变量是温度T和压强P。

焓H的两个内禀自变量是压强P和熵S。

我们写成如下表达式

$$U = U(S, V), \quad F = F(V, T), \quad G = G(T, P), \quad H = H(P, S) \quad (1)$$

一个能量函数,以其内禀变量作为自变量,就称为热力学特性函数。一个热力学特性函数的数值由状态唯一地决定,与到达该状态的过程无关。

2) 两个特性函数之间的关系

现在写出图1中同一横或者同一竖的两个特性函数之间的关系。同一横的两个特性函数指焓H和内能U,或者吉布斯自由能G和自由能F。同一竖的两个特性函数是指焓H和吉布斯自由能G,或者内能U和自由能F。

对于同一横的两个特性函数,我们看紧靠着它们的两个横向的热力学量,就是压强P和体积V。其中一个特性函数,例如焓H,是两项之和:一项就是另一个特性函数,也就是内能U;另一项是焓H旁的热力学量P与连线的V的乘积,如果从P连到V与箭头方向相同,就取正号,否则取负号。按照此规则,就写出

$$H = U + PV, \quad U = H - PV \quad (2)$$

同样的规则,容易写出另一对横向两个特性函数之间的关系

$$G = F + PV, \quad F = G - PV \quad (3)$$

对于同一竖向的两个特性函数,就看它们旁边的竖向S和T一对热力学量。按照与上相同的规则,容易写出

$$H = G + TS, \quad G = H - TS \quad (4)$$

$$U = F + TS, \quad F = U - TS \quad (5)$$

3) 特性函数的全微分

一个热力学特性函数的全微分,就是它的两个内禀自变量的微分的线性组合。例如,自由能F的微分dF,就是温度T的微分dT和体积V的微分dV的线性组合。组合系数就是与这个内禀变量连线的另一个热力学变量。与温度T连线的是熵S。与体积V连线的是压强P。如果从微分到共轭变量是逆着箭头方向的,就有一个负号。写出来的表达式是

$$dF = -PdV - SdT \quad (6)$$

按照此规则,我们写出另外三个等式

$$dH = TdS + VdP \quad (7)$$

$$dU = TdS - PdV \quad (8)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (9)$$

4) 特性函数对其内禀自变量的偏导数

由微分关系式(6)~(9)容易写出一个特性函数对其内禀自变量的偏导数。一个特性函数对其一个内禀自变量的偏导数,就等于这个自变量的微分前的系数,求偏导时保持另一个内禀自变量不变。例如,从式(6)可写出

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (10)$$

按照此规则,从(7)写出

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (11)$$

从式(8)可写出

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (12)$$

从式(9)可写出

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (13)$$

5) 定容比热和定压比热

在式(8)两边除以 dT ,再令体积保持不变,就得到定容比热的定义。

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (14)$$

在式(7)两边除以 dT ,再令压强保持不变,就得到定压比热的定义。

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (15)$$

6) 麦克斯韦关系式

现在,我们把图1中的四个角上的特性函数去掉。就只剩下四个热力学量。在两两热力学量之间画平行的箭头,就得到图2(a)(b)(c)(d)四个分图。每一个分图可写出一个麦克斯韦关系式。

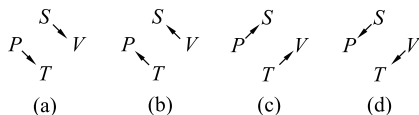


图2 把图1中的四个特性函数去掉

(a) 从 S 到 V 和从 P 到 T 画平行箭头; (b) 从 V 到 S 和从 T 到 P 画平行箭头; (c) 从 P 到 S 和从 T 到 V 画平行箭头; (d) 从 S 到 P 和从 V 到 T 画平行箭头

以图2(a)为例,每一个箭头起点的量对于箭头终点的量的偏导数,并保持另一个箭头终点量不变,例如 $(\partial S/\partial V)_T$,就等于另一个箭头起点的量对于其箭头终点的量的偏导数,并保持另一个

箭头终点量不变,即 $(\partial P/\partial T)_V$ 。这个麦克斯韦关系式就是

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

照此规则,从图2(b)写出

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (17)$$

从图2(c)和(d)也照此规则写出求导关系式。不过,在关系式的一边有一负号。因此写出以下二式

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (18)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (19)$$

式(16)来源于式(6),即可从式(6)推导出式(16);式(17)来源于式(7);式(18)来源于式(8);式(19)来源于式(9)。这四个麦克斯韦关系式的特点是:等号的一边是熵 S (温度 T)对一个强度量(广延量)求偏导,另一边就是其共轭广延量(共轭强度量)对温度 T (熵 S)的求偏导。

式(19)右边除以体积就是体膨胀系数的定义

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (20)$$

7) 其他共轭的强度量和广延量

在图1中,可以将 P 和 V 这一对共轭物理量改写为另一对共轭物理量,例如,化学势 μ 和粒子数 N ,表面张力 σ 和表面积 A ,磁场强度 $\mathbf{H}$ 和磁矩 $\mathbf{m}$,电场强度 $\mathbf{E}$ 和电矩 $\mathbf{p}$,电动势 ϵ 和电荷量 q ^[1]。每一对共轭物理量中,一个是强度量,一个是广延量。实际上,熵 S 是广延量,温度 T 可看做是强度量。熵乘积 TS 与热量传输有关,而所有其他成对广延量强度量的乘积可归类为做功。以下提到的广延量和强度量,都不包括熵 S 和温度 T 。

将强度量代入 P 的位置,将广延量代入 V 的位置,见图3。在图3中,用粗体表示矢量。注意粗体的 $\mathbf{H}$ 是磁场强度,不应与表示焓 H 的混淆。一对共轭矢量之间的乘积是点积。其中 $\mathbf{p}$ 表示电

$$\begin{array}{ccccc} H & S & U \\ \epsilon, -\mathbf{H}, -\mathbf{E}, -\sigma, -\mu, P & \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} & V, N, A, \mathbf{p}, \mathbf{m}, q \\ G & T & F \end{array}$$

图3 成对的共轭量可以替换或者附加在压强 P 和体积 V 的位置。注意其中有四个强度量带有负号,以确保在公式中相应的项有正确的符号

偶极矩,这是个广延量,等于体积 V 乘以电极化强度 $\mathbf{P}$, $\mathbf{p} = V\mathbf{P}$; $\mathbf{m}$ 表示磁矩,这是个广延量,等于体积 V 乘以磁化强度 $\mathbf{M}$, $\mathbf{m} = V\mathbf{M}$ 。

每一对共轭量代替了压强和体积的位置后,就如图 1 那样按照规则 1)~6)写出相应的公式。

可以在压强 P 的位置上写两个或者两个以上的强度量,在体积 V 的位置上写相应的广延量。

从图 3 我们还可总结出一个前人没有提到过的一个特点:

内能 U 的内禀自变量是熵 S 和所有的广延量;

自由能 F 的内禀自变量是温度 T 和所有的广延量;

焓 H 的内禀自变量是熵 S 和所有的强度量;

吉布斯自由能 G 的内禀自变量是温度 T 和所有的强度量。

在按照规则 1)~6)写出热力学关系时,在广延量位置上的各项是累加的,在强度量位置上的各项是累加的。

由于物理量数目的增加。以上的规则需要适当扩展。

内能 U 的内禀自变量是熵 S 和各广延量,因此内能的全微分 dU 是 dS 和各广延量微分 $dV, dN, dA, d\mathbf{p}, d\mathbf{m}, dq$ 等的线性组合,组合系数就是各自相应的共轭强度量,每一项的正负号按照图 3 中箭头方向的规则。内能对某一内禀自变量求偏导的规则是:当内能对熵 S 求偏导,所有广延量保持不变;当内能对某一广延量求偏导时,熵 S 和所有其他广延量保持不变。

自由能 F 的内禀自变量是温度 T 和各广延量,因此自由能的全微分 dF 是 dT 和各广延量微分 $dV, dN, dA, d\mathbf{p}, d\mathbf{m}, dq$ 等的线性组合,组合系数就是各自相应的共轭强度量,每一项的正负号按照图 3 中箭头方向的规则。自由能对某一内禀自变量求偏导的规则是:当自由能对温度 T 求偏导,所有广延量保持不变;当自由能对某一广延量求偏导,温度 T 和所有其他广延量保持不变。

焓 H 的内禀自变量是熵 S 和各强度量,因此焓的全微分 dH 是 dS 和各强度量微分 $dP, -d\mu, -d\sigma, -d\mathbf{E}, -d\mathbf{H}, d\epsilon$ 等的线性组合,组合系数就是各自相应的共轭广延量,每一项的正负

号按照图 3 中箭头方向的规则。焓对某一内禀自变量求偏导的规则是:当焓对熵 S 求偏导,所有强度量保持不变;当焓对某一强度量求偏导时,熵 S 和其他所有强度量保持不变。

吉布斯自由能 G 的内禀自变量是温度 T 和各强度量,因此吉布斯自由能的全微分 dG 是 dT 和各强度量微分 $dP, -d\mu, -d\sigma, -d\mathbf{E}, -d\mathbf{H}, d\epsilon$ 等的线性组合,组合系数就是各自相应的共轭广延量,每一项的正负号按照图 3 中箭头方向的规则。吉布斯自由能对某一内禀自变量求偏导的规则是:当吉布斯自由能对温度 T 求偏导,所有强度量保持不变;当吉布斯自由能对某一强度量求偏导,温度 T 和所有其他强度量保持不变。

在定容比热的表达式(14)中,所有的广延量保持不变。在定压比热的表达式(15)中,所有的强度量保持不变。

写麦克斯韦关系式的规则的扩展:按照图 2(a)和(c)的箭头写麦克斯韦关系式的时候,增加的广延量保持不变;按照图 2(b)和(d)写麦克斯韦关系式的时候,增加的强度量保持不变。

我们以压强体积和化学势粒子数这两对共轭量为例,画于图 4 中。

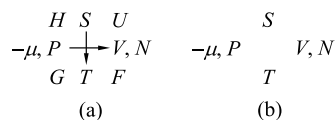


图 4 两对共轭量:压强体积 PV 和化学势粒子数 $-\mu N$ 的情况

(a) 在图 1 中 P 的一侧添加强度量 $-\mu$, 在 V 的一侧添加广延量 N ; (b) 将(a)中的四个热力学特性函数去掉,中间的两个箭头去掉。然后,可以如图 2 的四个分图那样添加箭头,以此写出麦克斯韦关系式

对于图 4,以下按照每一个规则举例写出一个公式。

按照规则 1),吉布斯自由能的内禀自变量是温度 T 、压强 P 和化学势 μ

$$G = G(T, P, \mu) \quad (21)$$

按照规则 2),可以写出内能 U 和焓 H 之间的关系式

$$H = U + PV - \mu N, \quad U = H - PV + \mu N \quad (22)$$

按照规则 3),可以写出自由能全微分的表达式

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN \quad (23)$$

按照规则 4), 可以写出内能对物理量的偏导数

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} = \mu \quad (24)$$

按照规则 5), 写出定容比热和定压比热

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (25)$$

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\mu} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\mu} \quad (26)$$

将图 4(a) 中的四个特性函数去掉, 变成图 4(b)。我们来按照规则 6) 写出麦克斯韦关系式。

按照图 2(a) 的箭头, 增加的广延量保持不变, 写出麦克斯韦关系式如下

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} \quad (27)$$

按照图 2(b) 的箭头, 增加的强度量保持不变, 写出麦克斯韦关系式如下

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\mu} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu}, \quad \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{P,P} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,P} \quad (28)$$

按照图 2(c) 的箭头, 增加的广延量保持不变, 写出麦克斯韦关系式如下

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} \quad (29)$$

按照图 2(d) 的箭头, 增加的强度量保持不变, 写出麦克斯韦关系式如下

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\mu}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,P} \quad (30)$$

以上的文字叙述, 如用语言教学一遍, 就很容易让学习者明白和掌握。

本文列出的记忆规则, 实际上也是对热力学基本公式的规律和特点的总结。

参 考 文 献

- [1] 龚昌德. 热力学与统计物理学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1982.
- GONG C D. Thermodynamics and statistical physics[M]. Beijing: People's Education Press, 1982. (in Chinese)
- [2] 汪志诚. 热力学统计物理[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- WANG Z C. Thermodynamics and statistical physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2008. (in Chinese)
- [3] 王竹溪. 热力学简程[M]. 北京: 人民教育出版社, 1964.
- WANG Z X. Concise thermodynamics [M]. Beijing: People's Education Press, 1964. (in Chinese)
- (上接第 86 页)
- WANG W X. Microwave engineering technology[M]. 2nd ed. Beijing: National Defense Industry Press, 2014: 98-102. (in Chinese)
- [7] POZAR D M. 微波工程[M]. 3 版. 张肇仪, 等, 译. 北京: 电子工业出版社, 2009: 209-219.
- POZAR D M. Microwave engineering[M]. 3rd ed. Translated by ZHANG Z Y, et al. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2009: 209-219. (in Chinese)
- [8] 唐汉. 任意节数切比雪夫阶梯阻抗变换器的计算机辅助设计[J]. 南京大学学报(自然科学版), 1989(2): 267-287, 346.
- TANG H. The Computer-aided design of Chebyshev stepped impedance transformer with arbitrary sections numbers and arbitrary impedance ratio[J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences Edition), 1989(2): 267-287, 346. (in Chinese)
- [9] 沈致远. 微波技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1980: 169-173.
- SHEN Z Y. Microwave technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1980: 169-173. (in Chinese)
- [10] 王子宇. 微波技术基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2003: 122-129.
- WANG Z Y. Fundamentals of microwave technology[M]. Beijing: Peking University Press, 2003: 122-129. (in Chinese)
- [11] IZADIAN J S, IZADIAN S M. Microwave transistor amplifiers: Analysis and design[M]. Prentice Hall, 1987: 89-112.
- [12] STORN R, PRICE K. Differential evolution—A simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces[J]. Journal of Global Optimization, 1997, 11(4): 341-359.