

第二章 均匀物质的热力学性质

2.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分

- 热力学基本方程： $dU = \delta Q + \delta W$

$$dU = TdS - pdV$$

如何理解？

连接两个平衡态之间的关系！

焓： $H = U + pV$ $dH = TdS + Vdp$

自由能： $F = U - TS$ $dF = -SdT - pdV$

吉布斯函数： $G = U - TS + pV$ $dG = -SdT + Vdp$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分

特性函数： $U(S, V)$ $H(S, p)$ $F(T, V)$ $G(T, p)$ (S, T)
 (V, p)

自变量为各函数的自然变量。

可以利用上述四式讨论均匀系统平衡态性质间的关系

$$U = U(S, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad dU = TdS - pdV$$

$$\text{比较可得:} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$\text{偏导次序互换} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \quad \text{可以得到:} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分

$$H = H(S, p)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \qquad dH = TdS + Vdp$$

比较可得：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

偏导次序互换 $\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}$ 可以得到：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分
同理有：

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

给出了 S, T, p, V 四个变量之间的关系，称为麦氏关系

第二章 均匀物质的热力学性质

2.2 麦氏方程应用

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

利用该关系可以把实验无法直接测量的物理量用**物态方程**和**热容**等用实验直接测量的物理量表达出来。

第二章 均匀物质的热力学性质

2.2 麦氏方程应用

例： T 、 V 为状态参量，内能的全微分为：

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

另外： $dU = TdS - pdV$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

可得：

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.2 麦氏方程应用

比较可以得到：

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

定容热容的表达式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]$$

温度保持不变，内能随体积变化率与物态方程的关系！

对于理想气体： $pV = RT$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

焦耳定律！

第二章 均匀物质的热力学性质

2.2 麦氏方程应用

对于范德瓦耳斯气体： $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T = \frac{a}{V_m^2}$

对于取 T , p 为独立变量, 焓有:

$$dH = dH(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

又因： $dH = TdS + Vdp$

$$dS = dS(T, p) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.2 麦氏方程应用

可得到：

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

定压热容的表达式

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

温度保持不变，焓随压强
变化率与物态方程的关系！

第二章 均匀物质的热力学性质

2.2 麦氏方程应用

计算简单系统定压和定容热容差：

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

由下面函数关系可得：

$$S(T, p) = S[T, V(T, p)] \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

于是可得：

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0$$

α ：体胀系数， κ_T ：等温压缩系数

对于理想气体有： $C_p - C_V = nR$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.2 麦氏方程应用

关于 $c_p - c_v$ 需要注意的问题：

- 不小于零！
- 水的密度在4摄氏度有极大值， $\alpha = 0$ 因此 $c_p - c_v = 0$

导数变换雅可比行列式：
$$\begin{matrix} u = u(x, y) \\ v = v(x, y) \end{matrix} \quad x, y \text{ 为两个独立变量}$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x}$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.2 麦氏方程应用

主要性质:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(r, s)} \frac{\partial(r, s)}{\partial(x, y)}$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = 1 / \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.2 麦氏方程应用

求证绝热压缩系数与等温系数之比等于定容热容与定压热容之比。

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)}}{\frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)}} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)}}$$

$$\frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = C_V / C_p$$

求证：

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

$$\begin{aligned} C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = T \frac{\frac{\partial(S, p)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)}} \\ &= T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = C_V - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \end{aligned}$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

热力学中往往用偏导数描述物理效应：

可逆绝热过程中熵保持不变，温度随压强的变化： $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$

绝热自由膨胀过程中内能保持不变，温度随体积的变化：

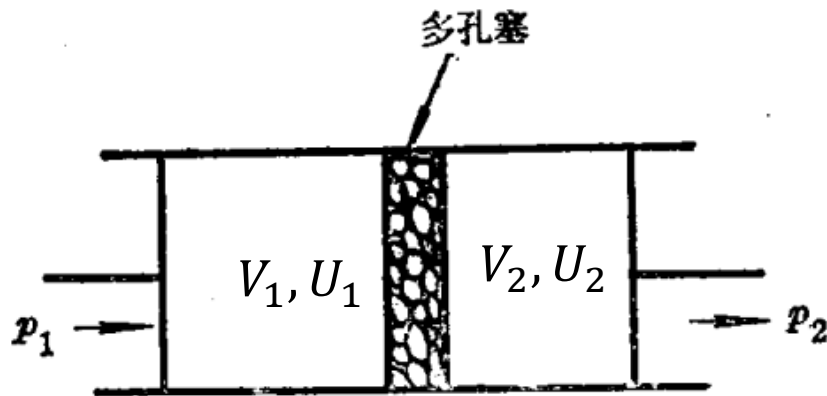
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

描述该效应的偏导数用可测物理量表示或求出与另一物理效应偏导数之间的关系。

第二章 均匀物质的热力学性质

2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

节流过程



节流前后，气体温度发生变化

焦耳—汤姆逊效应！

外界对气体做功： $p_1V_1 - p_2V_2$

过程绝热，由热力学第一定律有： $U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$$

$$H_1 = H_2$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

定义焦汤系数: $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$

如何用状态方程表达?

$$H = H(T, p)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -1 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

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

第二章 均匀物质的热力学性质

2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

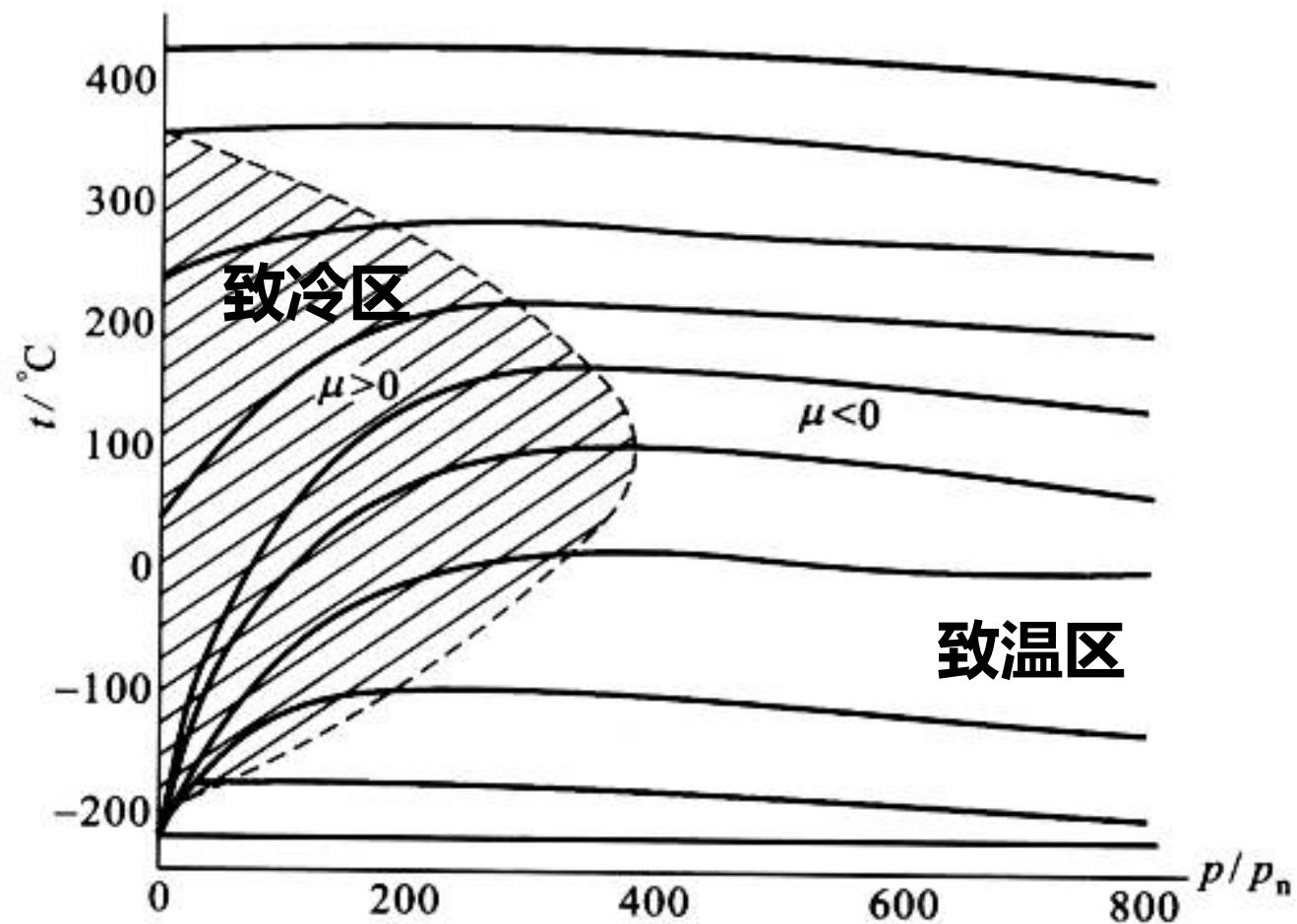
可得：

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$$

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} [T\alpha - 1]$$

理想气体

$$\alpha = \frac{1}{T} \quad \mu = 0$$



第二章 均匀物质的热力学性质

2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

实际气体： $p = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{n}{V} B(T) \right]$ 昂尼斯方程近似

取零级近似： $p = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{p}{RT} B(T) \right]$

$$V = n \left[\frac{RT}{p} + B(T) \right]$$

$$\mu = \frac{n}{C_p} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right)$$

低温， $B < 0$

高温， $B > 0$

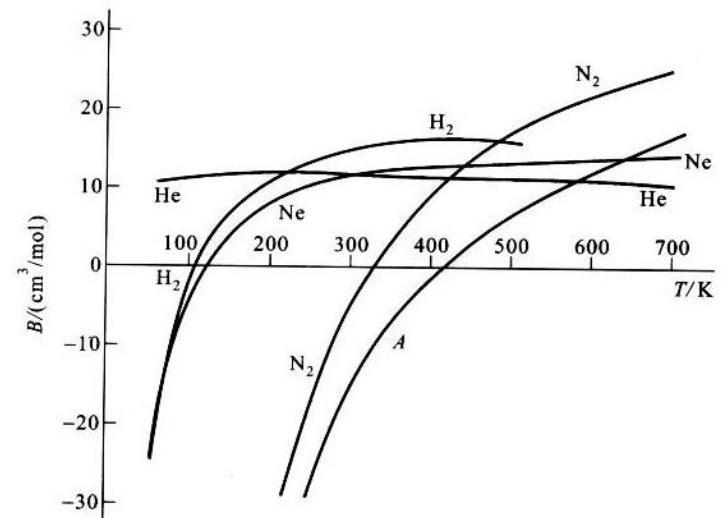


图 1.3

第二章 均匀物质的热力学性质

2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

绝热膨胀过程: 准静态过程熵保持不变

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

可得:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{VT\alpha}{C_p} > 0$$

如何理解这一结果?

第二章 均匀物质的热力学性质

2.4 基本热力学函数的确定

- 最基本的热力学函数：物态方程、内能和熵！
- 由此可以导出其它热力学函数
- 简单系统中，三个热力学函数与状态参量的函数关系？

实验可以测定： $p = p(T, V)$

内能全微分为：
$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$U = \int \left\{ C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \right\} + U_0$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.4 基本热力学函数的确定

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$
$$S = \int \left\{ \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \right\} + S_0$$

上述结果说明，如果测得物质定容热容和物态方程，即可求出系统内能函数和熵函数！

第二章 均匀物质的热力学性质

2.4 基本热力学函数的确定

实验可以测定： $V = V(T, p)$

焓全微分为：
$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$H = \int \left\{ C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \right\} + H_0$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

$$S = \int \left\{ \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \right\} + S_0$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.4 基本热力学函数的确定

上述结果说明，如果测得物质定压热容和物态方程，即可求出系统内能函数和熵函数！

例一：以 T, p 为状态参量，求理想气体的焓、熵和吉布斯函数！

理想气体状态方程为： $pV_m = RT$

可得：
$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}, \quad V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = 0$$

$$H_m = \int C_{p,m} dT + H_{m0} \quad \text{若 } C_{p,m} \text{ 为常数}$$

$$H_m = C_{p,m}T + H_{m0}$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.4 基本热力学函数的确定

$$S_m = \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln p + S_{m0}$$

若 $C_{p,m}$ 为常数 $S_m = C_{p,m} \ln T - R \ln p + S_{m0}$

$$G_m = H_m - TS_m$$

$$= \int C_{p,m} dT - T \int C_{p,m} \frac{dT}{T} + RT \ln p + H_{m0} - TS_{m0}$$

也可写成: $G_m = RT(\varphi + \ln p)$

$$\varphi = \frac{H_{m0}}{RT} - \int \frac{dT}{T^2} \int C_{p,m} dT - \frac{S_{m0}}{R}$$

$$\varphi = \frac{H_{m0}}{RT} - \frac{C_{p,m} \ln T}{R} + \frac{C_{p,m} - S_{m0}}{R}$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.4 基本热力学函数的确定

例二：求范氏气体的内能和熵

1mol范氏气体的物态方程为：
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

可得：
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b}, \quad T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V_m^2}$$

可分别得到：

$$U_m = \int C_{V,m} dT - \frac{a}{V_m} + U_{m0}$$
$$S_m = \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + RT \ln(V_m - b)$$

例三：简单固体的物态方程为：

$$v(T, p) = v_0(T_0, p)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p] \quad \text{求内能和熵。}$$

$$\text{引入：} \quad v_1 = v_0 - \alpha v_0 T_0$$

$$\text{物态方程可表示为：} \quad v = v_1 + v_0(\alpha T - \kappa_T p), \quad v_1 = v_0 - \alpha v_0 T_0$$

$$\text{可得：} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{\kappa_T}, \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{v - v_1}{\kappa_T v_0}$$

可分别得到：

$$U_m = \int C_V dT + \frac{1}{2} \frac{(v - v_1)^2}{\kappa_T v_0} + u_0$$
$$S_m = \int \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} v + s_0$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.5 特性函数

马休证明：只要知道一个热力学函数，通过求偏导可以求得均匀系统的全部热力学函数，从而可以完全确定均匀系统的平衡性质

这样的热力学函数叫特性函数，可以表征均匀系统特性。

典型的特性函数：

内能 U 作为 S 、 V 的函数

焓 H 作为 S 、 p 的函数

自由能 F 作为 T 、 V 的函数

吉布斯函数 G 作为 T 、 p 的函数

应用上最重要的特性函数是自由能和吉布斯函数！

第二章 均匀物质的热力学性质

2.5 特性函数

$$dF = -SdT - pdV$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad \text{已知} F \text{可以得到} S \text{和物态方程}$$

$$U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \quad \text{已知} F \text{可以得到内能}$$

(吉布斯—亥姆霍兹方程)

第二章 均匀物质的热力学性质

2.5 特性函数

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial p}$$

已知 G 可以得到 S 和物态方程

$$U = G + TS - pV = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - p \frac{\partial G}{\partial p}$$

已知 G 可以得到内能

(吉布斯—亥姆霍兹方程)

$$H = U + pV = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.5 特性函数

例：求表面系统的热力学函数 (非体积功如何处理)

$$\text{物态方程: } f(\sigma, A, T) = 0$$

$$\sigma = \sigma(T)$$

$$dF = -SdT + \sigma dA$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad \sigma = \frac{\partial F}{\partial A} \quad \longrightarrow \quad F = \sigma A$$

$$\text{有: } S = -A \frac{d\sigma}{dT}, \quad U = A \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right)$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.6 热辐射的热力学理论

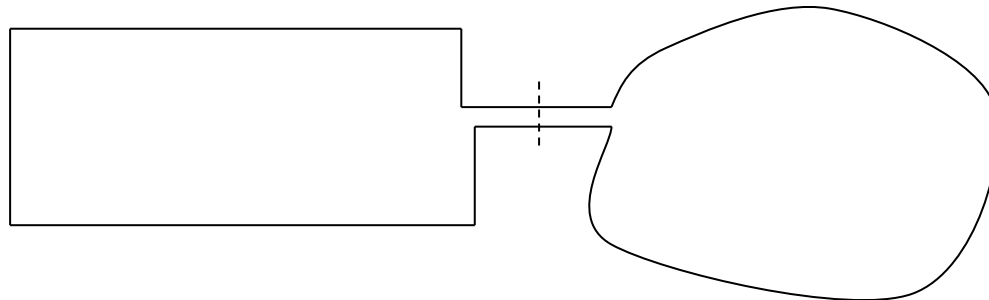
热辐射：受热的固体会辐射电磁波

热辐射的强度和强度按照频率的分布与辐射体温度和性质有关

平衡辐射：辐射体对电磁波的吸收和辐射达到平衡。

辐射特性仅仅取决于温度

平衡辐射的特点：振幅相位无规，空间均匀、各向同性
内能密度和其按频率分布只与温度有关！



第二章 均匀物质的热力学性质

2.6 热辐射的热力学理论

由电磁理论可知辐射压强和**能量密度**有： $p = \frac{1}{3}u$

选取温度和体积为状态参量： $U(T, V) = u(T)V$

由热力学可知：
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

可得：
$$u = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3}$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.6 热辐射的热力学理论

即： $4u = T \frac{du}{dT}$ $u = aT^4$ 空窖辐射的内能密度与温度四次方成正比

熵： $ds = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{1}{T} d(aT^4V) + \frac{1}{3} aT^3 dV = \frac{4}{3} a d(VT^3)$

可得： $S = \frac{4}{3} aT^3V$

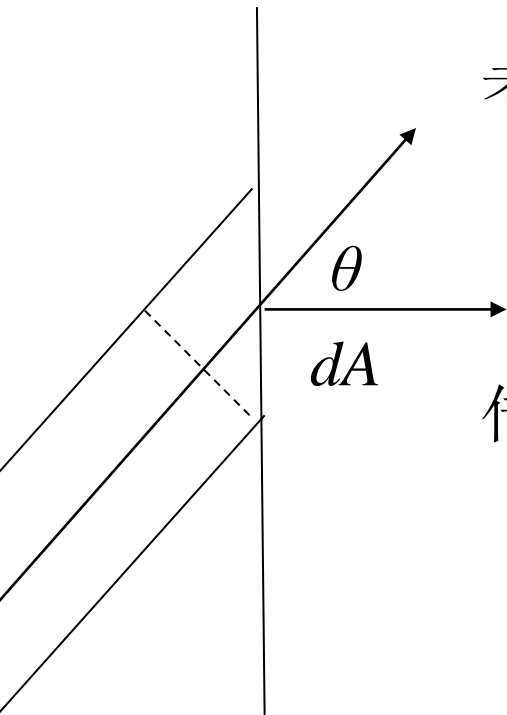
吉布斯函数： $G = U + pV - TS = 0$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.6 热辐射的热力学理论

辐射通量密度： 单位时间通过小孔的单位面积向一侧辐射的辐射能量。

辐射通量密度与辐射内能密度间存在关系： $J_u = \frac{1}{4}cu$



考虑传播方向与 dA 法线平行的电磁波

单位时间内通过 dA 向一侧辐射的能量：

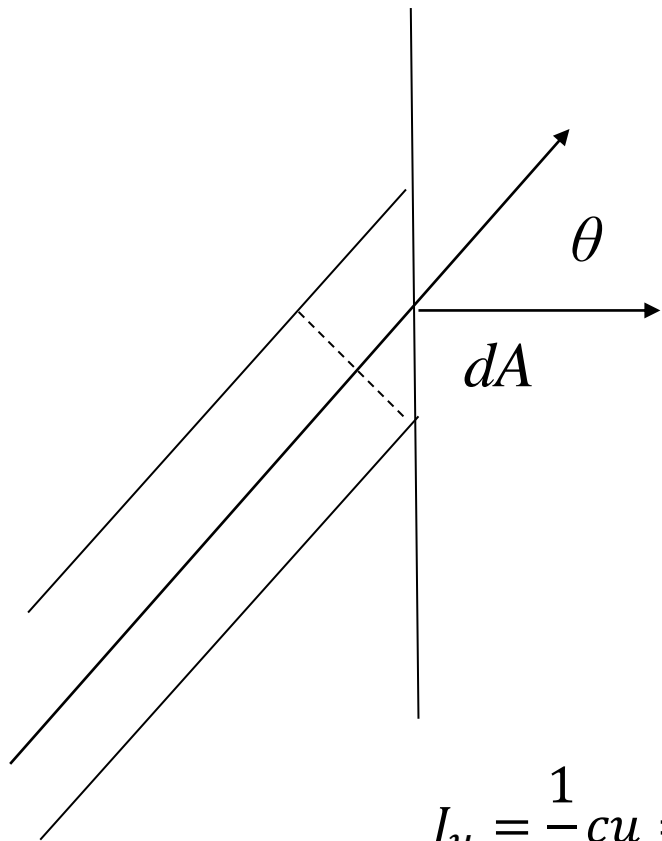
$$cudA$$

传播方向在 $d\Omega$ 立体角辐射能量密度为：

$$\frac{cud\Omega}{4\pi}$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.6 热辐射的热力学理论



单位时间内，传播方向在 $d\Omega$ 立体角通过 dA 向一侧辐射的能量为

$$\frac{cu d\Omega}{4\pi} \cos \theta dA$$

对所有传播方向积分：

$$J_u dA = \frac{cu dA}{4\pi} \int \cos \theta d\Omega = \frac{1}{4} cu dA$$

$$J_u = \frac{1}{4} cu = \frac{1}{4} caT^4 = \sigma T^4$$

Stefan-Boltzmann定理
 σ 为Stefan常数

第二章 均匀物质的热力学性质

2.6 热辐射的热力学理论

平衡辐射中，发射特性和吸收特性必然有某种联系：
发射强，吸收也较强！

被物体吸收的百分比
吸收因数： $\alpha_{\omega} \frac{1}{4} cu(\omega)d\omega$

面辐射强度： $\underline{e_{\omega}d\omega}$

吸收因数和面辐射强度是物体的固有属性

对于平衡辐射： $\alpha_{\omega} \frac{1}{4} cu(\omega, T)d\omega = e_{\omega}d\omega$

于是有： $\frac{1}{4} cu(\omega, T) = \frac{e_{\omega}}{\alpha_{\omega}}$ Kirchhoff定律

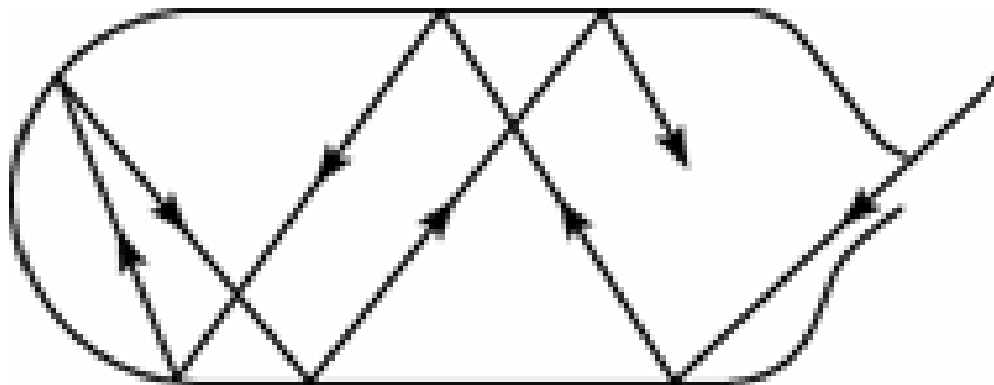
第二章 均匀物质的热力学性质

2.6 热辐射的热力学理论

绝对黑体：吸收因数等于1的物体

这时有：
$$e_{\omega} = \frac{1}{4}cu(\omega, T)$$

面辐射强度与平衡辐射的
辐射通量密度完全相同



第二章 均匀物质的热力学性质

2.7 磁介质的热力学

磁介质中磁场强度和磁化强度发生改变时，外界做功：

$$dW = Vd\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 V H dM$$

介质在磁场中磁化中，若只考虑介质有：

$$dW = \mu_0 H dm \quad m = MV \text{ 为系统总磁矩}$$

忽略系统体积变化，考虑均匀系统有：

$$dU = TdS + \mu_0 H dm$$

做对应： $p \rightarrow -\mu_0 H$ 可以相应定义焓、自由能和
 $V \rightarrow m$ 吉布斯函数等！

第二章 均匀物质的热力学性质

2.7 磁介质的热力学

$$G = U - TS - \mu_0 mH$$

$$dG = -SdT - \mu_0 mdH$$

由完整微分条件有：
$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$$

由于存在函数关系：
$$S = S(T, H)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = -1$$

第二章 均匀物质的热力学性质

2.7 磁介质的热力学

热容：
$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H$$

于是可以得到：
$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{\mu_0 T}{C_H} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H$$

若磁介质遵从居里定律：
$$m = \frac{CV}{T} H$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \frac{CV}{C_H T} \mu_0 H > 0$$

绝热去磁制冷，可获得1K以下的低温！
绝热去磁制冷

第二章 均匀物质的热力学性质

2.7 磁介质的热力学

若考虑体积变化： $dU = TdS - pdV + \mu_0 H dm$

$$G = U - TS + pV - \mu_0 mH$$

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_0 m dH$$

可得磁介质的麦氏关系：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} = -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial p}\right)_{T,H}$$

磁致伸缩

压磁效应

第二章 均匀物质的热力学性质

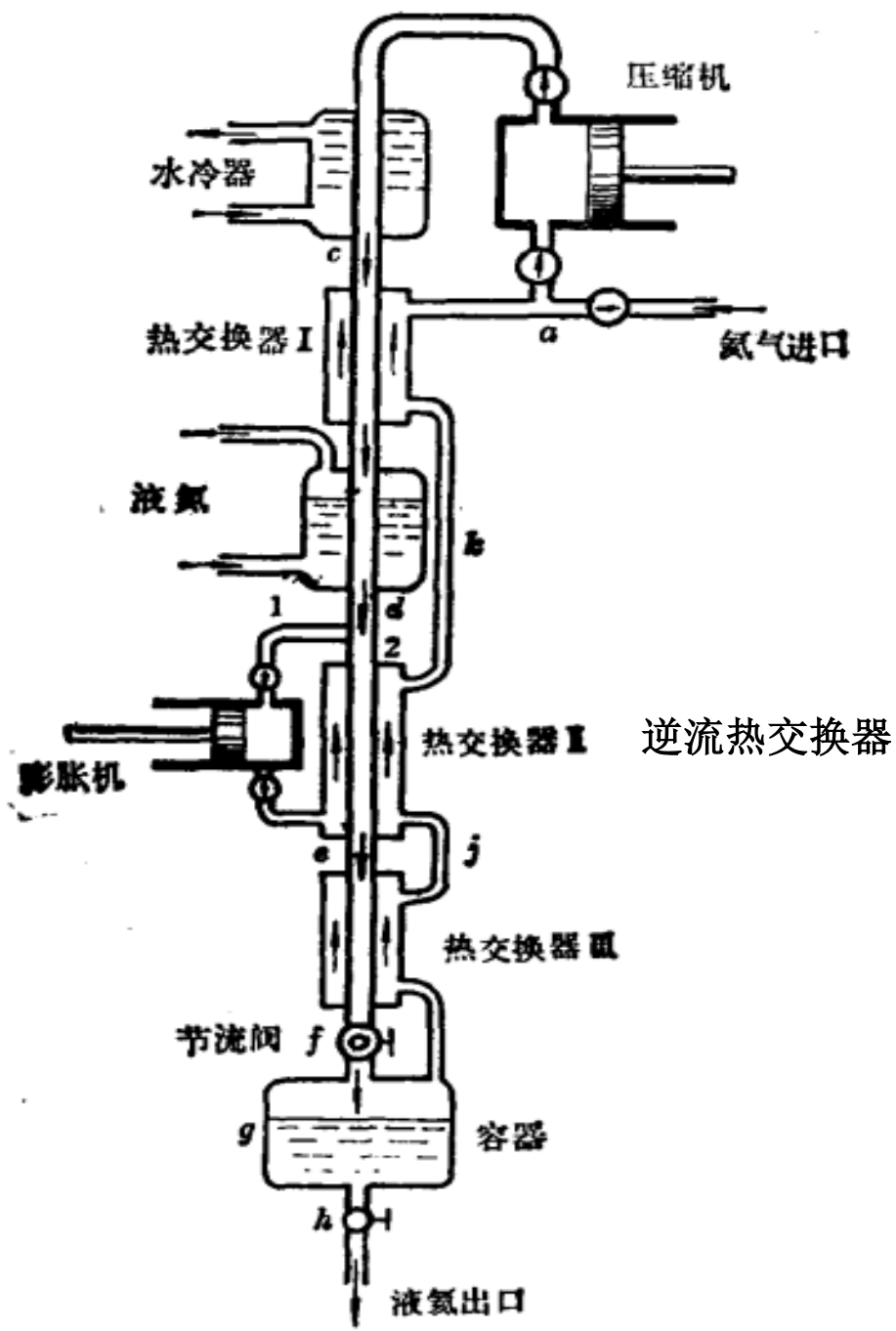
2.8 获得低温的方法

通常采取气体液化的方法获得低温

- 节流过程
- 节流过程与绝热膨胀相结合的方法

节流的优点：

- 装置没有移动的部分
- 温度越低获得的温度降落越大

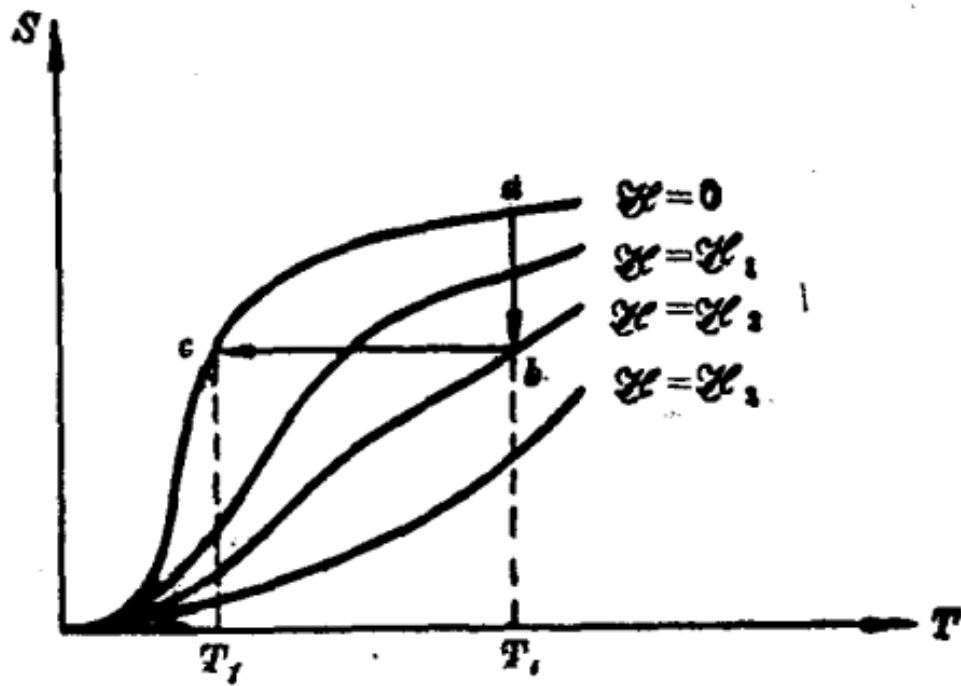


第二章 均匀物质的热力学性质

2.8 获得低温的方法

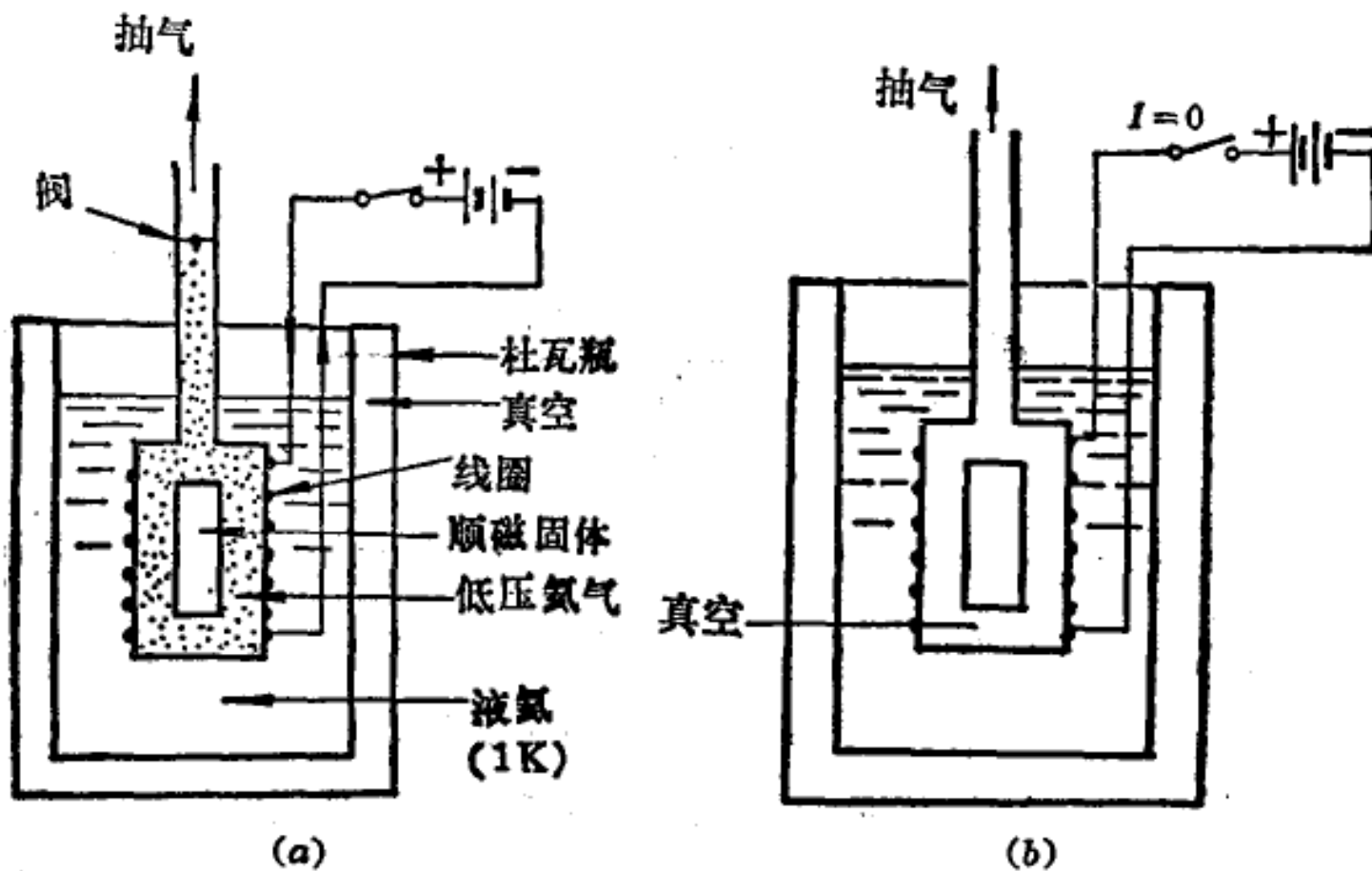
磁冷却（获得1K以下温度）：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{CV}{C_H T} \mu_0 H$$



第二章 均匀物质的热力学性质

2.8 获得低温的方法



第二章 均匀物质的热力学性质

2.8 获得低温的方法

利用固体顺磁离子的绝热去磁可获得 $1\text{K} \sim \text{mK}$ 的低温

- 当温度降到 mK 量级时，顺磁离子磁矩间相互作用不能忽略；
- 磁矩间相互作用，相当于一个等效磁场

利用核自旋可获得 μK ， nK 数量级的低温

- 核磁矩相互作用弱

作业:

2, 3, 4, 5, 7

9, 13, 15, 16, 21