

热力学与统计物理

Thermodynamics and Statistical Physics

第二章 均匀物质的热力学性质

CH. 2 Thermodynamic Properties of Homogeneous Matter

刘世东

Shidong Liu

School of Physics and Physical Engineering
Qufu Normal University



April 10, 2023

本章目录

1 U, H, F, G 的全微分

2 麦氏关系的简单应用

3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

4 基本热力学函数的确定

5 特性函数

6 热辐射的热力学理论

7 磁介质的热力学

8 获得低温的方法

9 本章总结

内能 U 的全微分

Exact Differential of Inertial Energy U

简单 p, V 系统, 根据 TdS 方程

$$dU = TdS - pdV \quad (1)$$

方程右侧涉及四个变量— T, S, p, V , 其中 T, S 为热学变量 (Thermal Variables), p, V 为力学变量 (Mechanical Variables).

根据方程(1)确定

↓ 能接受?

$$U = U(S, V) \quad (2)$$

联立(1)和(2)得

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (3)$$

归纳总结???: 可以从热学变量 T, S 和力学变量 p, V 中分别取一个, 然后组合, 确定某一个函数的全微分, 而偏微分正好对应剩余变量, 且只能是同类型变量相乘 (要求积为能量).

焓 H 的全微分

Exact Differential of Enthalpy H

根据焓的定义 $H = U + pV$ 和 TdS 方程得

$$dH = TdS + Vdp \quad (4)$$

从而有

$$H = H(S, p) \quad (5)$$

联立两个方程有

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (6)$$

自由能 F 的全微分

Exact Differential of Free Energy F

根据自由能的定义 $F = U - TS$ 和 TdS 方程得

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

从而有

$$F = F(T, V) \quad (8)$$

联立两个方程有

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (9)$$

吉布斯函数 G 的全微分

Exact Differential of Gibbs Function G

根据吉布斯函数的定义 $F = U + pV - TS$ 和 TdS 方程得

$$dG = -SdT + Vdp \quad (10)$$

从而有

$$G = G(T, p) \quad (11)$$

联立两个方程有

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (12)$$

总结

Summary

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

$U = U(S, V) = TdS - pdV$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$	$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
$H = H(S, p) = TdS + Vdp$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$	$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$
$F = F(T, V) = -SdT - pdV$	$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$	$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
$G = G(T, p) = -SdT + Vdp$	$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$	$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

■ 内能

系统内部的能量, 由热运动动能和分子势能组成; 是一个广延量;
内能差表示等体过程中吸收的热量.

■ 焓

定义: $H = U + pV$; 是一个广延量;
焓差表示等压过程中系统吸收的热量.

■ 自由能

定义: $F = U - TS$; 是一个广延量;
可逆等温过程中: 系统对外做的功等于系统自由能的减少.

$$-dW = -dF$$

■ 吉布斯函数

定义: $G = H - TS$; 是一个广延量;
可逆等温等压过程中: 系统对外做的非体积功等于系统吉布斯函数的减少.

$$-dW_n = -dG$$

麦氏关系

Maxwell Relations

设一微分 $dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy$, 若存在

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (13)$$

则 $dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy$ 为完整积分, 完整积分有如下性质

$$\oint dz = 0$$

此处的 z 函数对应热统中的态函数.

态函数的偏微分与次序无关.

U, H, F, G 均是态函数, 其全微分必然满足(13)式, 故

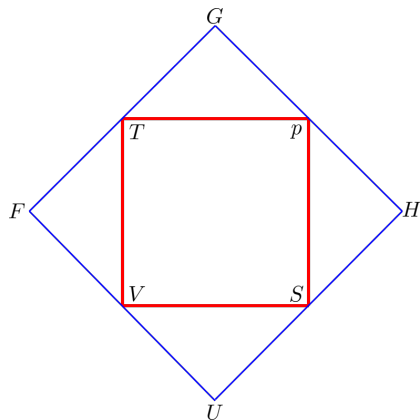
$$\text{麦氏关系} \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \end{array} \right. \quad (14)$$

实验不可测或者不易测变量的微分可以用易测变量微分表示, 且均可由物态方程求得. 因此应用麦氏关系的好处是:

将所求变量或者微分全部用物态方程 (T, V, p) 表示出——一般的推导或者化简都是以获得此种情况为最终目标.

记忆

How to Remember



麦氏关系: 内层;

变量分布原则: 乘积单位为能量的对角;

麦氏关系的获得: 横向两个, 纵向两个;

符号确定: 同类型 (广延 and 强度) 变量相除同号, 反之, 负号.

变量状态函数获得: 外层;

顶角两侧变量微分, 乘子与自变量微分成绩单位为能量, TS 顺序为正, ST 为负; Vp 顺序为正, pV 为负.

Good **p**hysicist **H**as **S**tudied **U**nder **V**ery **F**ine **T**eacher.

内能 U 随体积 V 的变化率 (温度不变)

得到的变化率应该只含有 T, p, V 三个变量中的某些, 因为它们可测

由 TdS 方程有

$$dU = TdS - pdV \quad (15)$$

设 S 是 T, V 的函数, 从而有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (16)$$

将(16)代入(15)得

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV \quad (17)$$

设 U 是 T, V 的函数, 从而有

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (18)$$

比较(17)和(18)得

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

由麦氏关系式(14)知

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (20)$$

将式(20)代入(19)得

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p} \quad (21)$$

记住此公式, 一些证明中经常用到.

1. 证明理想气体的内能与体积无关.
2. 物态方程遵守 $p = f(V)T$ 的物质, 其内能与体积无关.
3. 已知气体的物态方程 $pV = f(T)$, 且内能 $U = U(T)$, 试讨论此气体的物态方程的表达形式.

焓 H 随压强 p 的变化率

要得到的变化率结果应该只含有 T, p, V 三个变量中的某些.

已知

$$dH = TdS + Vdp \quad (22)$$

设 S 是 T, p 的函数, 从而有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (23)$$

将(23)代入(22)得

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp \quad (24)$$

设 H 是 T, p 的函数, 从而有

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (25)$$

比较(24)和(25)得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (26)$$

利用麦氏关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 得

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V} \quad (27)$$

记住此公式, 一些证明中经常用到.

将理想气体物态方程 $PV = \nu RT$ 代入得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

迈耶公式

Mayer's Equation

已知

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

将(21)代入上式得

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (28)$$

利用膨胀和压缩系数的定义以及三循环法则可知

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa} \quad (29)$$

因为固体和液体的热胀冷缩效应不明显, 即 $\alpha \sim 0$, 所以对于固体和液体可以判断 $C_p \sim C_V$.

热容的表达式

利用热容的定义或者(17)和(24)可以得到

$$\boxed{\begin{aligned} C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \end{aligned}} \quad (30)$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ 与 $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ 之间的关系:

热容的表达式

利用热容的定义或者(17)和(24)可以得到

$$\boxed{\begin{aligned} C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \end{aligned}} \quad (30)$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ 与 $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ 之间的关系:

设 $S = S(T, V) = S(T, p(T, V))$, 则有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

由此可以得到迈耶公式.

注意: 复合函数求偏导.

计算熵变

Calculating Entropy Change

已知某气体在体积保持不变时, 压强正比于气体的绝对温度, 试证明在温度保持不变时, 气体的熵随体积增大而增加.

解:

计算熵变

Calculating Entropy Change

已知某气体在体积保持不变时, 压强正比于气体的绝对温度, 试证明在温度保持不变时, 气体的熵随体积增大而增加.

解:

根据麦氏关系有

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

由题设知

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = k > 0$$

得证!

计算热量

Calculating Heat

考虑一理想气体经过一等温可逆过程, 压强从 p_0 变为 p_1 , 试计算此过程中气体吸收的热量.

方法多种多样; 利用麦氏关系解答.

计算热量

Calculating Heat

考虑一理想气体经过一等温可逆过程, 压强从 p_0 变为 p_1 , 试计算此过程中气体吸收的热量.

方法多种多样; 利用麦氏关系解答.

根据熵的定义得

$$\mathrm{d}Q = T\mathrm{d}S$$

设 $S = S(T, p)$ (根据题设条件设定自变量), 则有

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

等温条件下, $\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$, 故联立以上两式和 $pV = \nu RT$

并积分得

$$\Delta Q = \int_{p_0}^{p_1} T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = -\nu RT \ln \frac{p_1}{p_0}$$

等式证明

Proving Equation

证明:

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

证明从略 (提示, 设 $S = S(T, p)$)

一般情况下: 所有热学量的变化都可以用 C_p, C_V, α, κ 表示.

雅可比行列式的定义

Definition of Jacobian Determinant

用途: 导数变换运算. 设两独立函数

$$f = f(x, y); \quad g = g(x, y)$$

则雅可比行列式的定义为

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

雅可比行列式的性质

Properties of Jacobian Determinant

$$1 \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial (f, y)}{\partial (x, y)}$$

$$2 \quad \frac{\partial (f, g)}{\partial (x, y)} = - \frac{\partial (g, f)}{\partial (x, y)}$$

$$3 \quad \frac{\partial (f, g)}{\partial (x, y)} = 1 / \frac{\partial (x, y)}{\partial (f, g)}$$

$$4 \quad \frac{\partial (f, g)}{\partial (x, y)} = \frac{\partial (f, g)}{\partial (x, s)} \frac{\partial (x, s)}{\partial (x, y)}$$

1. 证明:

$$\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V} = p, \quad \frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p}$$

2. 求证

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

3. 若已知 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, 试证 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$

提示: 1) 雅可比行列式; 3) 设 $U = U(T, V) = U[T, p(T, V)]$

节流过程

Throttling Process

气体从高压段绝热经过多孔塞流向低压端的过程, 是一个等焓过程.

定义焦汤系数

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (31)$$

焦汤系数的物理意义: 表征节流过程前后气体温度的变化. $\mu = 0$ 时, 温度不变;
 $\mu > 0$ 时, 温度降低; $\mu < 0$ 时, 温度升高.

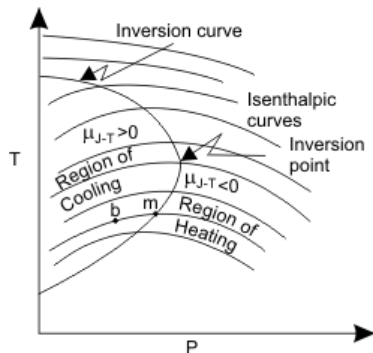
证焦汤系数

$$\mu = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) \quad (32)$$

焦汤系数

Joule Thomson Coefficient

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) \quad (33)$$



绝热膨胀

Adiabatic Expansion

讨论气体的绝热膨胀, 并设此过程为可逆过程, 根据熵增加原理知 $dS = 0$, 即有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = 0 \quad (34)$$

由此可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{VT\alpha}{C_p} \quad (35)$$

上式右端恒大于 0, 故膨胀过程中温度降低. (膨胀过程中压强降低)

试将 S 视作 T, V 的函数, **证明**

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{T\alpha}{\kappa C_V} \quad (36)$$

热容与物态方程

Capacity and Equation of State

物态方程可由实验获得, 普适性较高; 实验上往往给出 α, κ_T 的图、表.

热容也可由实验获得, 只需测量某温度体积下的 (定容) 热容, 其他体积下的热容, 可由物态方程求得. 证明如下:

¹有了 C_V , 还需要类似的积分操作求 C_p 吗?

热容与物态方程

Capacity and Equation of State

物态方程可由实验获得, 普适性较高; 实验上往往给出 α, κ_T 的图、表.

热容也可由实验获得, 只需测量某温度体积下的 (定容) 热容, 其他体积下的热容, 可由物态方程求得. 证明如下:

根据热容定义 $C_V = T (\partial S / \partial T)_V$ 有

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T \stackrel{?}{=} T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \stackrel{?}{=} T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (37)$$

故特定温度下, 不同体积时的定容热容为

$$C_V = T \int_0^x \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV + C_V^0 \quad (38)$$

其中 C_V^0 表示温度为 T , 体积为 V_0 时的热容. (C_p 也有类似的关系式¹)

¹有了 C_V , 还需要类似的积分操作求 C_p 吗?

于是乎

So.....

根据表达式

$$C_V = T \int \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV + C_V^0$$

可判断

- 1 理想气体的热容只是温度的函数;
- 2 范式气体的定容热容只是温度的函数. 定压热容是否也只是温度的函数?
- 3 若 (简单) 物质的物态方程为 $p = kT + b$, 则定容热容只是温度的函数.
简单固体物态方程 $V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa p]$, 故固体 C_V 只是温度的函数.
定压热容呢?

注意: 在实际应用中, 气体使用定容热容较多², 固体和液体使用定压热容较多³.

²气体的定容过程更易控制

³液体和固体的定压过程更易控制

基本热力学函数

Basic Thermodynamic Function

最基本的热力学函数—物态方程, 内能, 熵

为描述平衡态, 引入状态参量 T, p, V , 他们之间满足物态方程 $f(T, p, V) = 0$; 可将 T, p, V 中任意一个看作其他两个的函数, 如 $V = V(T, p)$.

热力学第一定律, 引入态函数 U , 一般情况下 $U = U(T, V)$.

热力学第二定律, 引入态函数 S , 且 $S = S(T, V)$.

为方便研究某些特殊过程, 又引入了 H, F, G — 等压, 等温等容, 等温等压.

对于所有的热力学函数⁴, 一般情况下, 只要实验测得热容和物态方程 (物态方程由实验给出), 就可以知道热力学函数的数值. 因此对于热力学函数的确定通常是采用 T, p, V 这些可直接测量的状态量进行确定.

⁴一般都是表示成能量的量纲形式, 如物态方程和 TdS 方程

内能的积分表达式— T, V 为自变量

The Integral Representation of Inertial Energy

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

已知

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

从而有

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (39)$$

故以 T, V 为自变量, 任意一条积分路径可得系统的内能

$$U = \int \left\{ C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \right\} + U_0 \quad (40)$$

公式中只涉及到定容热容和物态方程.

将 $pV = \nu RT$ 代入上式, 即得理想气体的内能的积分表达式.

熵的积分表达式— T, V 为自变量

The Integral Representation of Entropy

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

已知

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

从而有

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (41)$$

故以 T, V 为自变量, 任意一条积分路径可得系统的熵

$$S = \int \left[C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \right] + S_0 \quad (42)$$

公式中只涉及到定容热容和物态方程.

将 $pV = \nu RT$ 代入上式, 即得理想气体的熵的积分表达式.

抛个砖头砸个坑...

1) U 用 T, p 做自变量, 可以只用 (定压) 热容和物态方程表示吗? 如果可以, 请尝试一下.

提示: 需要先求解出 $(\partial U / \partial T)_p, (\partial U / \partial p)_T$, 好像比较难, 有木有 ‘曲线’ 法?

2) S 用 T, p 做自变量呢?

焓的积分表达式

The Integral Representation of Enthalpy

有了 U, S 的表达式, 根据 H, F, G 的定义可以得到它们各自的表达式, 但是一般情况下每个函数在选择某些状态参量作为自变量时, 函数形式更简便, 实际应用也更广泛, 如 $H = H(T, p)$ 而不是 $H = H(T, V)$.

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

根据

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

若以 T, p 为焓 H 的自变量, 可得焓 H 的积分表达式

$$H = \int \left\{ C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp \right\} + H_0 \quad (43)$$

熵的积分表达式

The Integral Representation of Entropy

如果以 T, p 为熵 S 的自变量

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

则熵 S 的积分表达式

$$S = \int \left[C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \right] + S_0 \quad (44)$$

总结

Summary

以 T, V 为自变量 [自由能 F 和吉布斯函数 G 可以根据定义获得]

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

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

以 T, p 为自变量

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

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

注意: 以上公式适用于所有物质, 不仅限于气体.

范式气体的内能与熵

Inertial Energy and Entropy of van der Waals Gases

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

范程: $\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT$ 利用范式方程得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\nu R}{V - \nu b}$$

代入内能积分方程, 并积分得

$$U = \int C_V dT - \frac{\nu^2 a}{V} + U'_0$$

若 $C_V = \text{Const}$, 则 $U = C_V T - \frac{\nu^2 a}{V} + U_0''$.

$a \rightarrow 0$ 退化为理想气体情况.

同理根据 $S = \int \left[C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \right] + S_0$ 可以得到范式气体得熵为

$$S = \int C_V \frac{dT}{T} + \nu R \ln(V - \nu b) + S'_0 \quad (45)$$

若 $C_V = \text{Const}$, 则熵 $S = C_V \ln T + \nu R \ln(V - \nu b) + S_0''$.

当 $a, b \rightarrow 0$ 时, 结果趋于理想气体情况.

简单固体的内能与熵

Inertial Energy and Entropy of *Simple Solids*

简单固体的物态方程近似为

$$V = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa p] \quad (46)$$

又

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa}$$

带入内能积分公式 $U = \int \left\{ C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV \right\} + U_0$ 可得

$$\begin{aligned} U &= \int C_V dT + \int \frac{1}{\kappa} [(V/V_0) - (1 - \alpha T_0)] dV + U_0 \\ &= \int C_V dT + \frac{1}{\kappa} \left[\frac{V^2}{2V_0} - (1 - \alpha T_0) V \right] \Big|_{V_0}^V + U_0 \quad \leftarrow \quad \alpha, \kappa = \text{Const} \\ &= \int C_V dT + \frac{1}{\kappa} \left[\frac{V^2}{2V_0} - (1 - \alpha T_0) V \right] + U'_0 \end{aligned}$$

同理根据 $S = \int \left[C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \right] + S_0$ 得

$$S = \int \left[C_V \frac{dT}{T} + \frac{\alpha}{\kappa} V \right] + S'_0$$

理想气体的吉布斯函数

Gibbs Function of An Ideal Gas

对于理想气体, 焓只是温度的函数, 熵是 T, p 的函数, 即有

$$\begin{aligned} H &= \int C_p dT + H_0 \\ S &= \int C_p \frac{dT}{T} - \nu R \ln p + S_0 \end{aligned} \quad (47)$$

根据吉布斯函数的定义 $G = H - TS$ 得

$$\begin{aligned} G &= \int C_p dT - T \int C_p \frac{dT}{T} - TS_0 + H_0 + \nu RT \ln p \\ &= \nu RT \left[\left(\frac{1}{\nu RT} \int C_p dT - \frac{1}{\nu R} \int C_p \frac{dT}{T} - \frac{S_0}{\nu R} + \frac{H_0}{\nu RT} \right) + \ln p \right] \end{aligned} \quad (48)$$

$$\text{令 } \varphi = \frac{1}{\nu RT} \int C_p dT - \frac{1}{\nu R} \int C_p \frac{dT}{T} - \frac{S_0}{\nu R} + \frac{H_0}{\nu RT}, \text{ 则}$$

$$\boxed{G(T, p) = \nu RT (\varphi + \ln p)} \quad (49)$$

其中 φ 只是温度 T 的函数.

同理可以得到理想气体的自由能 F

$$F(T, V) = \nu RT (\psi - \ln V) \quad (50)$$

$$\text{其中 } \psi = \frac{1}{\nu RT} \int C_V dT - \frac{1}{\nu R} \int C_V \frac{dT}{T} - \frac{S_0}{\nu R} + \frac{U_0}{\nu RT}, \text{ 只是温度 } T \text{ 的函数.}$$

特性函数

Characteristic Function

定义

🔖 马修 (1869)

若一个热力学函数 (如 U, H, F, G 等) 在选取合适的自变量后, 可以用它来确定均匀系统的**全部平衡性质**⁵, 则这个热力学函数称之为特性函数, 有时也称之为热力学势 (Thermodynamic Potential).

注意: 原则上, 任何热力学函数都可以变成特性函数, 只要其自变量选取得当.

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

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

$$F = F(T, V)$$

$$G = G(T, p)$$

均是特性函数, 热力学中经常使用的是自由能和吉布斯函数 (Why? 我觉得可能是因为可以直接求出熵, 不似 U, H 那般复杂).

统计物理中经常使用熵特性函数 $S = S(V, U)$

⁵可以简单地认为只要能够确定 U, S , 物态方程(T, V, p) 即可. Tell yourself WHY?

吉布斯-亥姆霍兹方程

Gibbs-Helmholtz Equation

自由能特性函数 $F = F(T, V)$, 其全微分形式

$$dF = -SdT - pdV \quad (51)$$

已知 $F(T, V)$, 将其全微分与上式比较可以得到 S, p . (Q :⁶)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (52)$$

根据 $F = U - TS$ 得

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (53)$$

上述方程称为吉布斯-亥姆霍兹方程.

⁶为什么 p 的表达式就是物态方程?!

根据 $H = U + pV$ 得

$$H = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (54)$$

根据 $G = H - TS$ 或者 $G = F + pV$ 得

$$G = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (55)$$

吉布斯-亥姆霍兹方程

Gibbs-Helmholtz Equation

吉布斯特性函数 $G = G(T, p)$, 其全微分形式

$$dG = -SdT + Vdp \quad (56)$$

已知 $G(T, p)$, 将其全微分与上式比较可以得到 S, V .

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (57)$$

根据 $G = H - TS$ 得

$$\boxed{H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p} \quad (58)$$

上述方程称为吉布斯-亥姆霍兹方程, too.

F, U 的表达, 自己计算.

表面系统的功与物态方程

Work and Equation of State of Film System

一般, 对于薄膜系统, 我们只考虑与表面积 Σ 有关得性质, 例如表面积功

$$dW = \sigma dA \quad (59)$$

其中 σ 为表面张力系数, 与物质的性质和温度 T 有关⁷, 与表面积 A 无关, 即

$$\sigma = \sigma(T) \quad (60)$$

表面系统的物态方程可以写作 (暂时写成如下概念式)

$$f(T, \sigma, A) = 0 \quad (61)$$

之前分析获得到的特性函数形式都是以 P, V 简单系统为样本进行处理, 故一些表达式不适合使用.

下面我们用概念形式 给出自由能特性函数的表达式.

⁷在很大的温度范围内, 表面张力系数 σ 随温度 T 的增加线性减小.

表面系统的自由能的微分表达式

Differential Expression of the Free Energy of Film System

根据热力学第一定律

$$dU = dQ + dW = TdS + dW \quad (62)$$

根据自由能的定义 $F = U - TS$ 知

$$dF = dU - TdS + SdT \quad (63)$$

从而有

$$\boxed{dF = -SdT + dW} \quad (64)$$

这里的功 W 包含所有的任意形式的功. 表面系统只涉及表面积功, 故

$$dF = -SdT + \sigma dA \quad (65)$$

表面系统自由能的表达式

Expression of Free Energy of Film System

已知 $dF = -SdT + \sigma dA$, 故

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_A, \quad \sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_T \quad (66)$$

又 $\sigma = \sigma(T)$, 则有

$$F = \int \sigma dA = \sigma A + f(T) \quad (67)$$

因为 $A \rightarrow 0$ 时, 表面系统不存在, 从而自由能必然为 0, 故 $f(T) = 0$, 从而得表面系统的自由能

$$\boxed{F = \sigma A} \quad (68)$$

根据此式可知: 对于表面系统, 表面张力系数等于单位面积的自由能. (热学中: 称之为表面 (自由) 能 $\Delta E = \sigma \Delta A$, 这里 A 表示表面积)

由自由能确定表面系统的基本热力学函数

Fundamental Thermodynamic Functions by Free Energy

$$F = \sigma A$$

据此公式及自由能的全微分(65)可得表面系统的熵

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_A = -A \frac{d\sigma}{dT} \quad (69)$$

根据 $U = F + TS$ 可得表面系统的内能

$$\begin{aligned} U &= A \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \\ &= F - T \frac{\partial F}{\partial T} \quad \leftarrow \quad \text{G-H 方程} \end{aligned} \quad (70)$$

热辐射

Thermal Radiation

定义

热辐射是一种电磁辐射，由物质中的带电粒子的**热运动**产生。

所有的物质都会热辐射—Indicated by the 3rd Law! 因此处处存在热辐射!(**人与动物发射的红外辐射也属于热辐射.**)

平衡辐射

物质 (或辐射体) 在发射电磁波的同时也在吸收, 因此当物质吸收和辐射达到平衡时, 称之为平衡辐射.

黑体辐射-Blackbody Radiation

对任何波长的外来辐射完全吸收而无任何**反射** (**反射和发射 (辐射) 不是一个概念**)的物体称之为黑体 (模型: 开一个小口的空腔).

平衡辐射和黑体辐射其实是一个物理称谓 — 二者的辐射通量密度完全相同.

黑体辐射的特点

黑体辐射的内能密度 u 和内能密度按频率的分布 $u(\omega) d\omega$ 都只是温度的函数, 与其他性质无关.

内能密度只是温度的函数, 说明黑体辐射的能量在空间均匀, 各向同性.

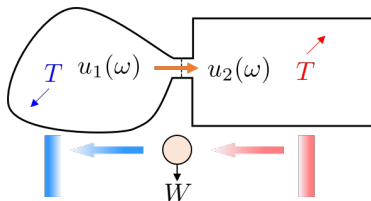


图 1: 平衡辐射只与温度有关说明示意图: 若温度相同时, 内能密度分布 $u(\omega)$ 不相等, 则会产生能量流动, 从而在两侧产生温度差, 有了温度差就可以制作热机对外做功; 当二者温度一样时, 会自动产生温差, 从而不断对外做功 — 相当于从单一热源吸收热量使之完全变成有用功而不产生其他影响, 显然是不可以的.

黑体辐射的内能密度及内能

Inertial Energy (Density) of Blackbody Radiation

根据统计物理 (第 7 章), 辐射压强 p 与辐射能量密度 u (Radiation Energy Density 单位体积内的辐射能) 之间满足⁸

$$p = \frac{1}{3}u \quad (71)$$

其中 $u = u(T)$, 只是温度 T 的函数, 这是因为黑体辐射是空间均匀的.

设辐射系统的内能 $U = U(T, V)$, 从而由

$$U = u(T) V \quad (72)$$

从而有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = u(T) \quad (73)$$

问你: 有木有发现这个表达式跟表面系统的自由能 $F = \sigma A$ 非常相似甚至一模一样.

⁸气体压强的微观表达式. 相对论粒子 1/3, 非相对论粒子 2/3, tell yourself WHY?

根据公式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ 知

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{3} \left(T \frac{du}{dT} - u\right) \quad (74)$$

联立两式(73)和(74)式可得

$$4 \frac{dT}{T} = \frac{du}{u} \quad (75)$$

积分可得

$$u(T) = aT^4 \quad (76)$$

其中 a 为常数. 故黑体辐射得内能为

$$U = aT^4 V \quad (77)$$

常数 a 由实验测得 (\leftarrow 统计物理可以直接理论计算).

黑体辐射的熵

Entropy of Blackbody Radiation

根据 $T dS$ 方程

$$T dS = dU + p dV \rightarrow dS = \frac{dU + p dV}{T} \quad (78)$$

将 $U = aT^4V$ 以及 $p = 1/3u$ 带入由

$$\begin{aligned} dS &= \frac{4aT^3V dT + aT^4 dV + \frac{1}{3}aT^4 dV}{T} \\ &= 4aT^2V dT + \frac{4}{3}aT^3 dV = \frac{4}{3}ad(T^3V) \end{aligned} \quad (79)$$

$$\rightarrow S = \frac{4}{3}aT^3V + \text{Const}$$

$T \rightarrow 0$ 将不存在热辐射, 熵必为 0, 故常数 $\text{Const} = 0$, 从而

$$\boxed{S = \frac{4}{3}aT^3V} \quad (80)$$

练习

Practice

计算黑体辐射在等温过程中体积从 V_1 变到 V_2 时吸收的热量.

方法一: 最基本的方法 — 热力学第一定律

练习

Practice

计算黑体辐射在等温过程中体积从 V_1 变到 V_2 时吸收的热量。

方法一：最基本的方法 — 热力学第一定律

解：根据热力学第一定律，且只考虑体积功时有

$$dU = dQ + dW = dQ - pdV \quad (81)$$

已知 $U = aT^4V$ ，故等温下，体积从 V_1 变到 V_2 内能的改变

$$\Delta U = aT^4 (V_2 - V_1) \quad (82)$$

已知 $p = \frac{1}{3}aT^4$ ，故等温下，体积从 V_1 变到 V_2 外界对系统做功 (准静态?)

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} -pdV = -\frac{1}{3}aT^4 (V_2 - V_1) \quad (83)$$

联立(81)-(83)可知，等温下，体积从 V_1 变到 V_2 系统吸收的热量

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W = \frac{4}{3}aT^4 (V_2 - V_1) \quad (84)$$

方法二：利用熵计算热量⁹：

⁹我是不是说过热量计算方法只有两种？说的话都是错的，这可咋整？咱们一起‘诡辩’一下

方法二：利用熵计算热量⁹：

已知热辐射的熵

$$S = \frac{4}{3}aT^3V \quad (85)$$

考虑可逆过程, 则

$$\Delta Q = \int T dS \quad (86)$$

等温下, $dS = \frac{4}{3}aT^3dV$, 故

$$\Delta Q = \int_{V_1}^{V_2} T \frac{4}{3}aT^3dV = \frac{4}{3}aT^4(V_2 - V_1) \quad (87)$$

⁹我是不是说过热量计算方法只有两种？说的话都是错的，这可咋整？咱们一起‘诡辩’一下

黑体辐射的吉布斯函数

Gibbs Function of Blackbody Radiation

$$p = \frac{1}{3}u, \quad U = aT^4V, \quad S = \frac{4}{3}aT^3V$$

根据吉布斯函数定义 $G = U + pV - TS$ 知

$$\boxed{G \equiv 0}$$

(88)

宏观上看：表示黑体辐射的 化学势 为 0；微观上看：辐射的光子数不守恒。

辐射通量密度

Radiation Flux Density

定义

单位时间内通过单位面积上的辐射能量, 一般用 J_u 表示.

辐射通量密度 J_u 与辐射能量密度 u 的关系满足

$$J_u = \frac{1}{4}cu = \frac{1}{4}caT^4 = \sigma T^4 \quad (89)$$

其中 c 为真空中的光速; σ 为**斯特藩常量**, 统计物理可以用一些物理常数表示出来, 数值为 $5.669 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$.

辐射通量密度的推导

How to get the Radiation Flux Density

一: 类比法¹⁰.

辐射通量密度表示的是单位时间照射到单位面积上的能量. 把能量变成分子数或粒子数, 就是热学¹¹学过的气体分子碰壁数 $\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v}$. 虽然这个公式推导的时候采用的是麦氏速度分布, 但是只要速度分布是各向同性的粒子, 该公式都成立.

于是乎, 平衡辐射时光子的速度分布各向同性, 每个分子的速率都是 c , 故 $\bar{v} = c$; 内能密度 u 正比于光子数密度 n , 于是可得辐射通量密度为

$$J_u = \frac{1}{4}cu \quad (90)$$

推毕!

¹⁰ 本人觉得这是最简单的方法, 如果觉得不简单, 说明之前的没有学懂

¹¹ 又是热学.....

辐射通量密度的推导

How to get the Radiation Flux Density

二: 数学推导¹².

平衡辐射时光子的速度分布各向同性, 于是沿 $d\Omega$ 立体角方向的光子数占比为

$$\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{\sin\theta d\theta d\phi}{4\pi}.$$

在 z 轴方向上取一面积 dA , 则 dt 时间内, $\Omega \sim \Omega + d\Omega$ 立体角内, 能够撞到 dA 面的光子数为 $\frac{d\Omega}{4\pi} nc_z (> 0) dt dA$, 其中 $c_z = c \cos\theta$.

能够发生碰撞, 只需要保证 $c_z > 0$, 即 $\theta \in [0, \pi/2)$. 于是积分有

$$J_n = \frac{nc}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta = \frac{1}{4} nc \quad (91)$$

进一步有 $J_u = \frac{1}{4} cu$. 推毕!

¹²严格的方法, 不见得好接受

基尔霍夫定律

Kirchhoff's Law

辐射平衡时, 内能密度分布 $u(\omega)$ 只是温度的函数, 而与物质或辐射体的性质无关. 这说明, 物质对各频率的电磁波的发射特性和吸收特性有某种联系.

辐射能达到平衡, 说明如果物质对某频率的电磁波吸收强的话, 则发射也得强.

单位时间内投射到单位面积, 且频率在 $\omega \sim \omega + d\omega$ 之间的辐射能量为 $J_u = cu/4 d\omega$. 设物体能够吸收的百分比为 α_ω (吸收因数), 则物体吸收的热量 为 $\alpha_\omega cu/4 d\omega$.

假设单位时间内从物体单位面积发射的, 频率在 $\omega \sim \omega + d\omega$ 之间的辐射能量为 $e_\omega d\omega$ (e_ω : 物体在频率 ω 附近单位频率区间内发射的辐射能量 — 辐射强度)

辐射平衡时, 要求二者相等, 则

$$\frac{e_\omega}{\alpha_\omega} = \frac{1}{4}cu(\omega, T) \quad (92)$$

此即基尔霍夫定律. $\alpha_\omega = 1$ 的称为绝对黑体.

磁介质热力学

Thermodynamics of Magnetized Materials

只考虑均匀介质.

磁场使介质磁化需要做功

$$\mathrm{d}W = B\mathrm{d}m \quad (93)$$

其中 B 为磁感应强度 (Magnetic Flux Intensity), m 为磁矩 (Magnetic Moment), $m = MV$, M 为磁化强度 (Magnetization), V 为介质体积. 真空中, $B = \mu_0 H$, μ_0 真空介电常数, H 磁场强度 (Magnetic Field Intensity), 从而有

$$\mathrm{d}W = \mu_0 H \mathrm{d}m \quad (94)$$

再忽略介质的体积变化, 则根据热力学第一定律有磁介质内能

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W = T\mathrm{d}S + \mu_0 H \mathrm{d}m \quad (95)$$

作变量替换, $\mu_0 H \rightarrow -p$, $m \rightarrow V$, 则磁介质系统等价到简单 pV 系统. 据此, 可以定义磁介质的焓, 自由能以及吉布斯函数.

磁介质热力学函数

Thermodynamic Functions of Magnetized Materials

根据变量变换

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS + \mu_0 H dm \\
 dH_{an} &= TdS - \mu_0 m dH \\
 dF &= -SdT + \mu_0 H dm \\
 dG &= -SdT - \mu_0 m dH
 \end{aligned} \tag{96}$$

由此可以得到相应的麦氏关系

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial T}{\partial m} \right)_S &= \mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_m & \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S &= -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial S} \right)_H \\
 \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T &= \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H & \left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_T &= -\mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_m
 \end{aligned} \tag{97}$$

(绝热去) 磁制冷

Magnetic Refrigeration

在可逆绝热过程中, 熵不变, 即 $dS = 0$, 在绝热过程中, 温度随磁场的变化为 $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$, 根据三循环法则则有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial H)_T}{(\partial S/\partial T)_H} \quad (98)$$

类比 $C_{V,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,p}$, 由此定义磁场不变时, 磁介质的热容

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \quad (99)$$

从而有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -T \frac{(\partial S/\partial H)_T}{C_H} \quad (100)$$

根据麦氏关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$ 得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -T\mu_0 \frac{(\partial m / \partial T)_H}{C_H} \quad (101)$$

另外磁物质的物态方程¹³为

$$m = \frac{CV}{T}H \quad (102)$$

其中 C 为常数. 故

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{C\mu_0 V H}{C_H T} \quad (103)$$

等式右侧恒大于 0, 故当绝热条件下减小外磁场时, 磁介质温度将降低, 这种现象称为绝热去磁制冷—获得 1 K 以下低温的有效方法—1926 年德拜提出.

¹³第一章, 顺磁物质的物态方程

磁致伸缩与压磁效应

Magnetostriction and Piezomagnetism Effect

考虑磁介质的体积变化时, 则外界对磁介质系统做功

$$\mathrm{d}W = -pdV + \mu_0 H \mathrm{d}m \quad (104)$$

从而内能为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu_0 H \mathrm{d}m \quad (105)$$

吉布斯函数为

$$G = U + pV - \mu_0 H m - TS \quad (106)$$

故其全微分形式为

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p - \mu_0 m \mathrm{d}H \quad (107)$$

根据全微分性质有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} = -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial p}\right)_{T,H} \quad (108)$$

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

等式左边: 温度和压强保持不变时, 磁介质体积随磁场的变化关系, 即磁致伸缩效应;

等式右边: 温度和磁场保持不变时, 磁介质磁矩随压强的变化关系, 即磁压效应.

不均匀磁场中磁介质的功与内能

根据电动力学的知识, 磁矩 m 在磁场 H 中的受力为

$$Force = \mu_0 m(x) \frac{dH}{dx} \quad (109)$$

移动磁矩时, 外界需要做功为 (即克服磁场力做功)

$$dW = -Force \cdot dx = -\mu_0 m(x) dH \quad (110)$$

设将磁矩从 $H = 0$ 的地方 (在这个位置, 介质显然没有磁化, 即 $m = 0$) 移动到 $H(a)$ (a 表示某个位置) 的地方, 对上式积分得磁场需要做功

$$W = -\mu_0 m(a) H(a) + \int_0^{m(a)} \mu_0 H dm \quad (111)$$

上式第一项: 磁矩在磁场 a 处的势能; 第二项表示磁场磁化介质所作的功.

故公式 $\mathrm{d}A = -\text{Force} \cdot \mathrm{d}x = -\mu_0 m(x) \mathrm{d}H$ 即包含磁场改变时, 使介质磁矩发生改变所作的功, 又包含介质磁矩在磁场中的势能. 这个结论是显然的 (磁矩在磁场中运动时, 磁场的势能发生改变, 且磁矩也发生改变, 任何改变都需要外界付出代价)

按照先前内能的定义: 热运动能和势能. 如果将磁矩在磁场中的势能 $-\mu_0 m H$ 包含在内能中, 则磁介质的内能变为

$$U^* = -\mu_0 m H + U \quad (112)$$

略

本章主要内容说明

本章全程在数学推导¹⁴, 然后对结果给与一定的物理含义. 重在物理, 难在推导.

本章本质上没有学习新的物理知识 — 物理基础: 1st Law 和 2nd Law 等效为数学基础: $T dS = dU + p dV$ ← 简单闭合系统.

通过 $T dS$ 方程以及 H, F, G 的关系, 可以得到 U, H, F, G 的全微分形式; 再根据态函数属性得到麦氏关系¹⁵, 利用麦氏关系可以将一些热力学过程 (如绝热和节流) 以及热力学函数用热容和物态方程表示出来.

如果能够巧妙地选择一些变量表示某个状态函数, 则这个函数可以作为特性函数求得系统的所有热力学性质.

理解除气体, 简单固体和液体以外的其他系统的热力学函数的确定及演化, 如表面系统, 辐射场以及磁介质.

¹⁴推导至热容与物态方程为目标

¹⁵作用: 将一些不易测量或不能直接测量的物理量用可直接测量的物理量表示