

# 第二章 均匀物质的热力学性质

§ 2.1 热力学函数的全微分

§ 2.2 麦氏关系的简单应用

§ 2.3 气体节流过程和绝热膨胀过程

§ 2.4 基本热力学函数的确定

§ 2.5 特性函数

§ 2.6 热辐射热力学性质

§ 2.7 磁介质的热力学

§ 2.8 低温的获得

## § 2.1 热力学函数的全微分

主要目的:

利用数学方法



热力学函数间微分关系

已有的基础:

- 基本的热力学函数

内能  $U$ 、自由能  $F$ 、焓  $H$ 、吉布斯(Gibbs)函数  $G$

$$H=U+PV, F=U-TS, G=H-TS$$

- 物态方程、内能和熵

- 热力学的基本微分方程  $dU=TdS-pdV$

## 热力学的基本微分方程

$$dU = TdS - pdV$$

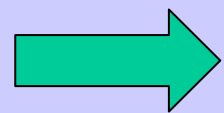
(1) 内能：  $U=U(S, V)$ ，全微分为

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

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

偏导数的次序可以交换

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (1)$

(2) 焓的定义  $H=U+PV$

$$dU=TdS-pdV \quad \longrightarrow \quad dH = TdS + Vdp$$

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

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

(2)

(3) 自由能  $F=U-TS$

$$dF = -SdT - pdV$$

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

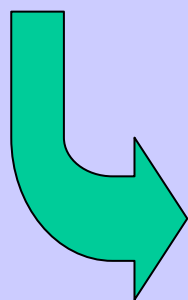
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

(3)

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

$$dG = -SdT + VdP$$

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



$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4)$$

(1-4) 麦克斯韦(Maxwell)关系, 简称麦氏关系

## § 2.2 麦氏关系的简单应用

上节导出了麦氏关系:

$$(1): \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad dU = TdS - pdV$$

$$(2): \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad dH = TdS + Vdp$$

$$(3): \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad dF = -SdT - pdV$$

$$(4): \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad dG = -SdT + VdP$$

麦氏关系给出了热力学量的偏导数之间的关系。利用麦氏关系,可以把一些不能直接从实验测量的物理量用可以测量的物理量,例如物态方程(或  $\alpha$  和  $K$ )和热容量表示出来。

## 一、 $T$ 不变， $U$ 随 $V$ 变化时，与状态方程关系

选 $T, V$ 为独立变量， $S$ 的全微分为

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

得

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

两式比较,即有

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

及

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

- 例：对理想气体

$$PV = RT$$

由 
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

得 
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{R}{V} - P = \frac{TR - PV}{V} = 0$$

对理想气体，内能只是温度的函数。



焦耳定律



• 例：对范氏气体  $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$

由 
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

得 
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V-b} - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{a}{V^2}$$

温度不变时，范氏气体的内能随体积的变化率。

与体积有关。

## 二、 $T, p$ 为独立变数, 焓的运算关系

全微分为:

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

而由

$$dH = TdS + Vdp$$

及以 $T, p$ 为自变量时熵的全微分

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

可得

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

两式比较, 即有

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

定压热容量的另一表达式.

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

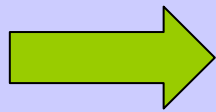
$T$ 不变, $H$ 随 $P$ 的变化率与物态方程的关系

### 三、简单系统的定压与定容热容量之差

由

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

$$S(T,p) = S(T,V(T,p))$$



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

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

在利用麦氏关系(3)

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \boxed{\text{且有}} \quad C_P - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}$$

对理想气体  $C_P - C_V = nR$

可应用于换算实验上难以测量固体与液体的定容热容量

四、求证：绝热压缩系数  $K_s$  与等温压缩系数之比  $K_T$

等于定容热容量与定压热容量之比。

证明：  $K_T, K_s$

$$K_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_s, K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$



$$\frac{K_s}{K_T} = \frac{-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_s}{-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} \Big/ \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)}$$

$$= \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \Big/ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Big/ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_V}{C_P}.$$

五、求  
证：

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

$$\text{证明： } C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)}$$

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

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

## 六、考虑一理想气体,其熵为

$$S = \frac{n}{2} \left\{ \sigma + 5R \ln \frac{U}{n} + 2R \ln \frac{V}{n} \right\},$$

其中,  $n$ 为摩尔数, $R$ 为气体常数, $U$ 为能量, $V$ 为体积,  $\sigma$ 为常数, 定出定压和定容热容量。

$$dU = Tds - PdV$$

解: 温度 $T$ 由  $\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$ ,  $\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = 1/T = \frac{5}{2} nR \frac{1}{U}$

$$U = \frac{5}{2} RnT. \quad C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_s = \frac{5}{2} Rn$$

$$C_P = C_V + nR = \frac{7}{2} Rn.$$

## § 2.3 气体节流过程和绝热膨胀过程

### 1. 气体节流过程

1852年，焦耳和汤姆逊在研究气体内能时，采用多孔塞过程——节流过程。气体绝热由高压 $P_1$ 到低压 $P_2$ ，并达到定常状态。

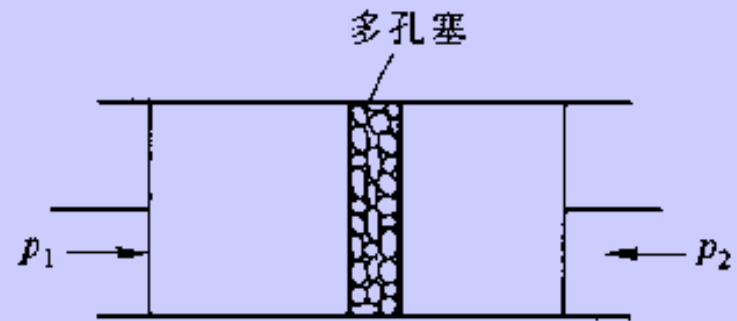


图 2.1

测量气体在多孔塞两边的温度结果表明：  
在节流过程前后，气体的温度发生了变化。


该效应称为焦—汤效应。



下面用热力学理论分析（节流过程在绝热下进行）

外界对气体做功  $p_1V_1 - p_2V_2$

内能变化  $U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$

  $U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$

即  $H_1 = H_2$

节流过程前后焓相等

定义焦—汤系数：焓不变的条件下，气体温度随压强的变化关系。 $H=H(T,P)$

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

由

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

$$\mu = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

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

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

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

对理想气体

$$\alpha = 1/T$$

$$\therefore \mu = 0$$

对于实际气体  $\alpha = \alpha(T, p)$

$\mu > 0$  气体节流后降温称为致冷区.

$\mu < 0$  气体节流后升温称为致温区.

在致冷区, 可获得低温。

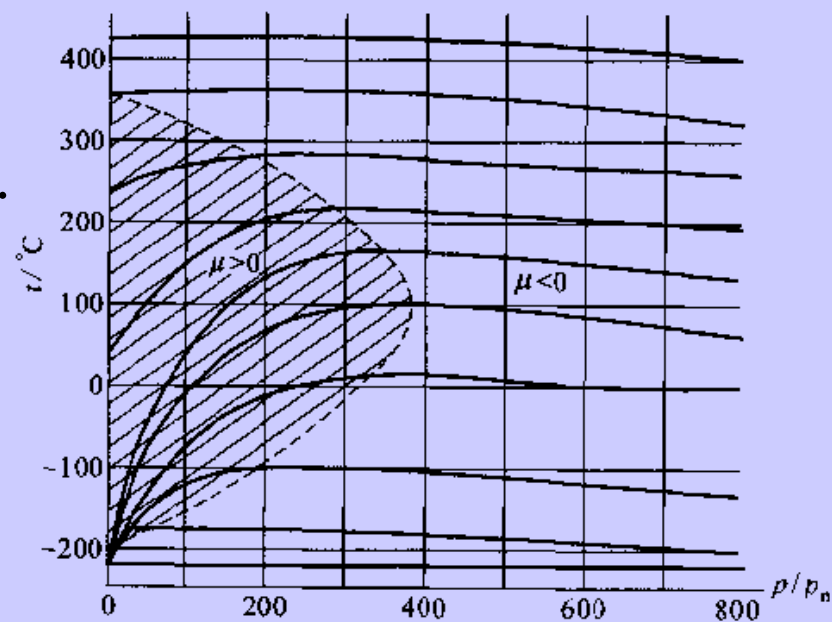


图 2.2

## 2. 气体绝热膨胀

近似为准静态过程，S不变

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{VT\alpha}{C_P} > 0$$

准静态绝热过程中气体的温度随压强的变化率。

气体膨胀压强降低，气体的温度必然下降。

气体在绝热膨胀过程中减少其内能而对外做功，加以膨胀后气体分子间的平均距离增大，分子间的相互作用能增加，气体的温度下降。

## § 2.4 基本热力学函数的确定

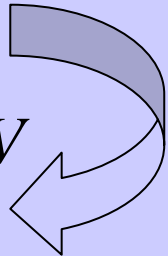
### 1、内能和熵的计算 ( $T, V$ )

已有基本量:

物态方程、内能和熵,  
其它热力学函数都可以用其表示。

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

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



内能积分表示

$$U = \int \left\{ C_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right\} dV + U_0$$

## 熵的积分表示

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

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

## 2、焓和熵的计算(T,P)

$$dH = C_P dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

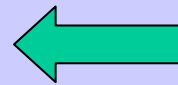
$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$H = \int \left\{ C_P dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \right\} + H_0$$

$$dS = \frac{C_P}{T} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

$$S = \int \left[ \frac{C_P}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \right] + S_0$$



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

例1: 当橡皮筋被绝热拉长时温度增加。(a)如果橡皮筋被等温拉长, 它的熵是增, 是减还是不变? 如果橡皮筋被绝热拉长, 它的内能是增, 是减还是不变?

解(a)设橡皮筋被拉长为 $x$ , 则外界对橡皮筋做功

$$dW=kxdx$$

其中 $k>0$ 为弹性系数。由公式

$$dF=-SdT+kxdx$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = -k\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x = 0$$

即等温拉长时熵不变。

(b)根据公式 $dU=TdS+kxdx$   $\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S = kx > 0,$

即绝热拉长时内能增加。

例2: 以 $T, p$ 为状态参量, 求理想气体的焓, 熵和吉布斯函数。

解: 一摩尔理想气体的物态方程为

$$pv = RT$$

由物态方程得

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}, \quad v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0 \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

得理想气体的摩尔焓为

$$h = \int c_p dT + h_0$$

如果热容量  $c_p$  可以看作常数, 则有

$$h = c_p T + h_0$$

得理想气体的摩尔熵为

$$s = \int \frac{c_p}{T} dT - R \ln p + s_0$$



如果热容量  $C_p$  可以看作常数, 则有

$$s = c_p \ln T - R \ln p + s_0$$

根据吉布斯函数的定义摩尔吉布斯函数

$$g = h - Ts$$

可以求得理想气体的摩尔吉布斯函数为

$$g = c_p T - T c_p \ln T + RT \ln p + h_0 - Ts_0$$

如果热容量  $C_p$  可以看作常数, 则有

$$g = \int c_p dT - T \int c_p \frac{dT}{T} + RT \ln p + h_0 - Ts_0$$

利用

$$\int xdy = xy - \int ydx$$

令

$$x = 1/T, y = \int C dT$$

$$g = -T \int \frac{dT}{T^2} \int c_p dT + RT \ln p + h_0 - Ts_0$$

通常G写为

$$G = RT(\varphi + \ln P)$$

$\varphi$  是温度的函数

$$\varphi = \frac{H_0}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int C dT - \frac{S_0}{R}$$

$C_p$  为常数时,

$$\varphi = \frac{H_0}{RT} - \frac{C_p \ln T}{R} + \frac{C_p - S_0}{R}$$

例3：简单固体的物态方程为

$$v(T, p) = v_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa p]$$

试求其内能和熵。

解：引入符号， $v_1 = v_0 - \alpha v_0 T_0$  可将物态方程表为

$$v = v_1 + v_0(\alpha T_0 - \kappa p)$$

由此可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha}{\kappa}, \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{v - v_1}{\kappa v_0}$$

$$u = \int c_v dT + \frac{1}{2} \frac{(v - v_0)^2}{\kappa v_0} + u_0 \quad s = \int \frac{c_v}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa} v + s_0$$

## § 2.5 特性函数

主要目的:

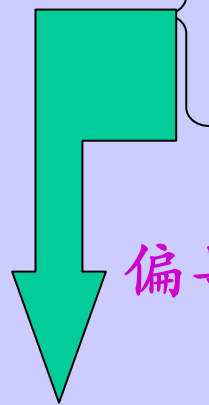
选择适当变量

已知的一个热力学函数

偏导数

均匀系统的  
热力学函数

均匀系统  
平衡性质



特性函数

内能  $U(S, V)$

焓  $H(S, P)$

自由能  $F(T, V)$

吉布斯  $G(T, P)$

应用最多

## 一、自由能作为特性函数

$$dF = -SdT - PdV$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, P = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad \text{物态方程}$$

$$F = U - TS$$

$$U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$$

吉布斯-亥姆霍兹方程

$$G = F + PV$$

## 二、吉布斯函数作为特性函数

$$dG = -SdT + VdP$$

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, V = \frac{\partial G}{\partial p} \quad V(T,P) \text{物态方程}$$

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

$$U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - P \frac{\partial G}{\partial P}$$

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \quad \text{吉布斯-亥姆霍兹方程}$$

例：求表面系统的热力学函数。

将表面当作一个热力学系统，描述表面系统的状态参量是表面张力系数  $\sigma$  和面积  $A$  (相当于气体的  $p$  和  $V$ )。表面系统的物态方程是，

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

实验指出，表面张力系数  $\sigma$  只是温度的函数，与表面面积  $A$  无关。

所有物态方程简化为：

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

表面积有  $dA$  的改变时，外界所作的功为：

$$dW = \sigma dA$$



表面系统的自由能的全微分为  $dF = -SdT + \sigma dA$

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

第二式积分,注意  $\sigma$  与  $A$  无关, 即得

$$F = A\sigma$$

当时  $A \rightarrow 0$ , 表面系统不存在, 其自由能也应为零。

$\sigma$  是单位面积的自由能。

$$S = -A \frac{d\sigma}{dT}$$

由  $U = F + TS$ , 得表面系统的内能为

$$U = A \left( \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right)$$

如果测得表面张力随温度的变化  $\sigma = \sigma(T)$ , 就可求得表面系统的热力学函数。

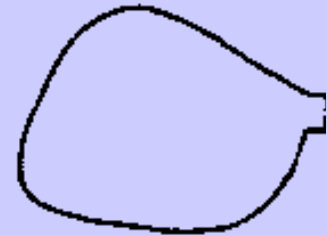
## § 2.6 热辐射热力学性质

受热的固体可以辐射电磁波。一般来说，电磁波的强度以及强度对频率的依赖关系与温度及固体的性质都有关。

平衡辐射：当物体对电磁波的吸收和辐射达到平衡时，电磁辐射的特性将只取决于物体的温度，与物体的其它特性无关。

例如：空窖内的辐射

窖壁保持一定的温度，窖壁将不断地向空窖发射并吸收电磁波，窖内辐射与窖壁达到平衡后，二者具有共同的温度。



可证明：空窖辐射的内能密度和内能密度按频率的分布只取决于温度，与空窖的其他特性无关。

设想有温度相同但形状和窖壁材料不同的另一空窖。我们可以开一小窗把两个空窖连通起来，窗上放上滤光片滤光片只允许圆频率在  $\omega$  到  $\omega + d\omega$  范围的电磁波通过，如图2—3所示。

同理可证：窖内辐射场是各向同性和非偏振的；内能密度是均匀的。

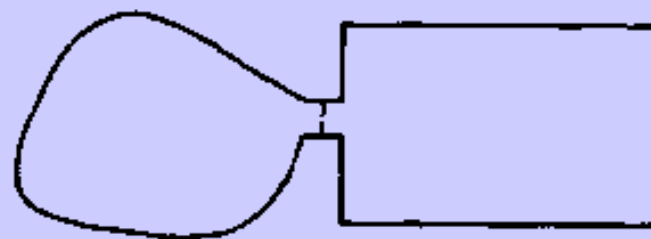


图 2.3

现在根据热力学理论推求空窖辐射的热力学函数。

## 一.空窑辐射的熵变

将空窑辐射看作热力学系统，选温度 $T$ 和体积 $V$ 为状态参量。  
空窑辐射的能量密度 $u(T)$ ，辐射场的总能量 $U(T, V)$ 可以表为

$$U(T, V) = u(T) V$$

利用热力学公式

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

利用经典电磁理论关于  
辐射压力 $p$ 与辐射能量密  
度 $u$ 的关系

$$p = \frac{1}{3} u$$

可得

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

$$T \frac{du}{dT} = 4u$$



$$u = \alpha T^4$$

现在求辐射场的熵

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$p = \frac{1}{3}u$$

$$dS = \frac{1}{T} d(\alpha T^4 V) + \frac{1}{3} \alpha T^3 dV$$

$$u = \alpha T^4$$

$$= 4\alpha T^2 V dT + \alpha T^3 dV + \frac{1}{3} \alpha T^3 dV$$

$$S = \frac{4}{3} \alpha T^3 V$$

在可逆绝热过程中辐射场的熵不变。

$$T^3 V = \text{恒量}$$

## 二. 吉布斯函数的大小

$$G=U-TS+pV$$

$$p = \frac{1}{3}u \quad u = \alpha T^4 \quad S = \frac{4}{3}\alpha T^3 V$$

$$G=0$$

可得辐射场的吉布斯函数为零。

在统计物理部分将会看到，这个结果是与光子数不守恒相联系的。

### 三. 辐射通量密度 $J_u$

辐射通量密度：单位时间内通过小孔的单位面积向一侧辐射的辐射能量。

与辐射内能密度的关系：
$$J_u = \frac{1}{4}cu$$

计算在单位时间内通过面积元  $dA$  向一侧辐射的能量

如果投射到  $dA$  上的是一束平面电磁波。

其传播方向与  $dA$  的法线方向平行，则单位时间内通过  $dA$  向一侧辐射的辐射能量  $cu dA$

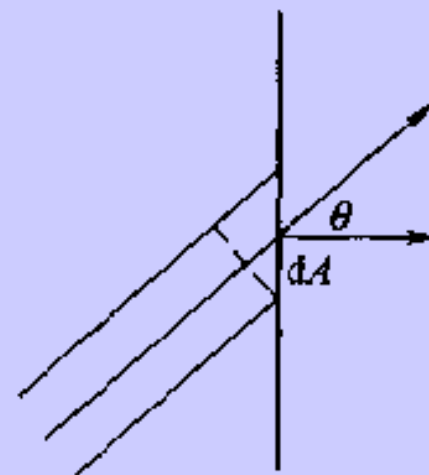


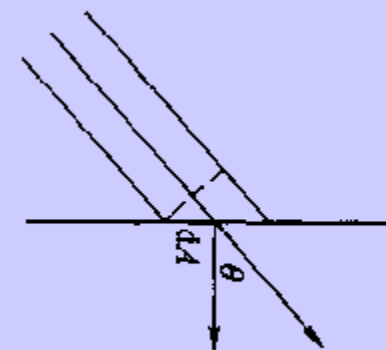
图 2.4

各向同性辐射场包含各种传播方向，传播方向在立体角  $d\Omega$  内的辐射内能密度为  $\frac{ud\Omega}{4\pi}$

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

$$\frac{ud\Omega}{4\pi} c \cos \theta dA = \frac{cud\Omega}{4\pi} \cos \theta dA$$

图 2.4



对立体角积分,通过  $dA$  向一侧辐射的总辐射能量

$$J_u dA = \frac{cudA}{4\pi} \int \cos \theta d\Omega = \frac{cudA}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{c}{4} udA$$



$$J_u = \frac{c}{4} \alpha T^4 = \sigma T^4$$

为斯特藩—玻耳兹曼(Stefan—Boltzmann)定律,

$\sigma$  称为斯特藩常数。

$$\sigma = 5.67 * 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$$

在热力学中  $\sigma$  的数值由实验测定。

空窑内的辐射场与窑壁达到平衡后, 内能密度  $u$  只是温度的函数与窑壁物质的特性无关。

 物质对各种频率电磁波的发射和吸收特性必有某种联系。

单位时间内投射到单位面积上、圆频率在 $d\omega$ 范围的辐射能量为

$$\frac{1}{4}cu(\omega)d\omega$$

$\alpha_\omega$  : 物体吸收的百分比, 物体对频率 $\omega$ 的吸收因数

单位时间内被物体的单位面积所吸收、频率在 $d\omega$ 范围的辐射能量

$$\frac{1}{4}c\alpha_\omega u(\omega)d\omega \quad \text{其余被物体反射。}$$

$e_\omega d\omega$  单位时间内从物体单位面积发射、频率在 $d\omega$ 范围的辐射能量

$e_\omega$  : 物体对频率在 $\omega$ 附近的电磁波的面辐射强度。

平衡时，吸收和辐射达到平衡

$$e_{\omega} d\omega = \frac{1}{4} c \alpha_{\omega} u(\omega, T) d\omega,$$

$$e_{\omega} / \alpha_{\omega} = \frac{1}{4} c u(\omega, T) \quad \text{基尔霍夫定律}$$

面辐射强度与吸收因数的比对所有物体都相同，是频率与温度的普适函数。

吸收因素等于1的物体为绝对黑体。它把投射到其表面的任何频率的电磁波完全吸收。有

$$e_{\omega} = \frac{1}{4} c u(\omega, T)$$

黑体的面辐射强度与平衡辐射的辐射通量密度完全相同。

平衡辐射也称为黑体辐射。

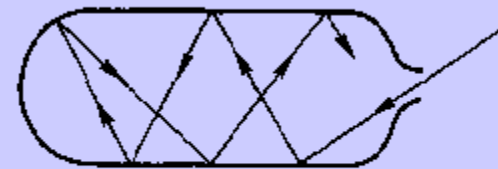


图 2.5

## § 2.7 磁介质的热力学

### 一. 磁介质中的功

磁场强度和磁化强度发生改变时外界所做的功：

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

外界做功分为两部分，一部分是激发磁场的功，另一部分是使介质磁化所作的功。国际单位中，H和 M 单位为A.m<sup>-1</sup>

## 二. 磁介质的麦氏关系

当热力学系统只包括介质而不包括磁场时，功取第二项。

介质是均匀磁化的，介质的总磁矩  $m = MV$

功可表示为： $dW = \mu_0 H dm$

磁介质的体积变化，磁介质的热力学基本微分方程为：

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

相当于做变换： $P \rightarrow -\mu_0 H, V \rightarrow m$

类似地<sup>换</sup>定义磁介质的焓，自由能和吉布斯函数。

吉布斯函数G为

$$G = U - TS - \mu_0 H m$$

可得G的全微分为  $dG = -SdT - \mu_0 m dH$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H \quad \text{磁介质麦氏关系}$$

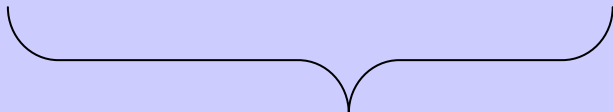
$S=S(T,H)$ ,有

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

根据公式 $dQ=TdS$ , 可得在磁场不变时磁介质的热容量 $C_H$ 为

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

若磁介质服从居里定律

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


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

这说明，在绝热条件下减少磁场时，磁介质的温度将降低。这效应称为绝热去磁致冷。这是获得1K以下低温的有效方法。

如果考虑磁介质体积的变化,热力学基本微分方程应为:

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

吉布斯函数为  $G = U - TS + pV - \mu_0 H m$

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

$$\left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,P} = -\mu_0 \left( \frac{\partial m}{\partial p} \right)_{T,H} \quad \text{磁介质麦氏关系}$$

在温度和压力保持不变时体积随磁场的变化率,描述磁致伸缩效应。

在温度和磁场不变时介质磁矩随压强的变化率,描述压磁效应



### 三. 磁化功的其它表示

空间存在不均匀磁场 (比如由永久磁铁产生)

样品从  $x = -\infty \Rightarrow x = a$  介质被磁化

样品在  $x$  处受磁场力  $\mu_0 m(x) \frac{dH}{dx}$

移动样品, 外界克服磁场力作功

$$W = -\mu_0 \int_{-\infty}^a m(x) \frac{dH}{dx} dx = -\mu_0 \int_0^{H(a)} m dH$$

分步积分后有:  $W = -\mu_0 m(a) H(a) + \int_0^{m(a)} \mu_0 H dm$

第一项: 磁矩在磁场中的势能

第二项: 将介质磁化所做的功

介质磁化做功  $dW = -\mu_0 m dH$

不但包含当外磁场改变 $dH$ 时，为使样品磁矩发生改变所作的功，而且包括样品在外磁场中势能的改变。

相应的内能变化为

$$U^* = -\mu_0 m H + U$$

包含样品在外磁场中的势能。

## § 2.8 低温的获得

低温技术在现代科学技术中有重要的应用。本节对获得低温的方法作一简略的说明。

将沸点很低的气体液化，可以获得低至1K的低温。液化气体的常用方法是节流过程和绝热膨胀过程，或者将这两个过程结合起来使用。

# 一. 节流过程制冷

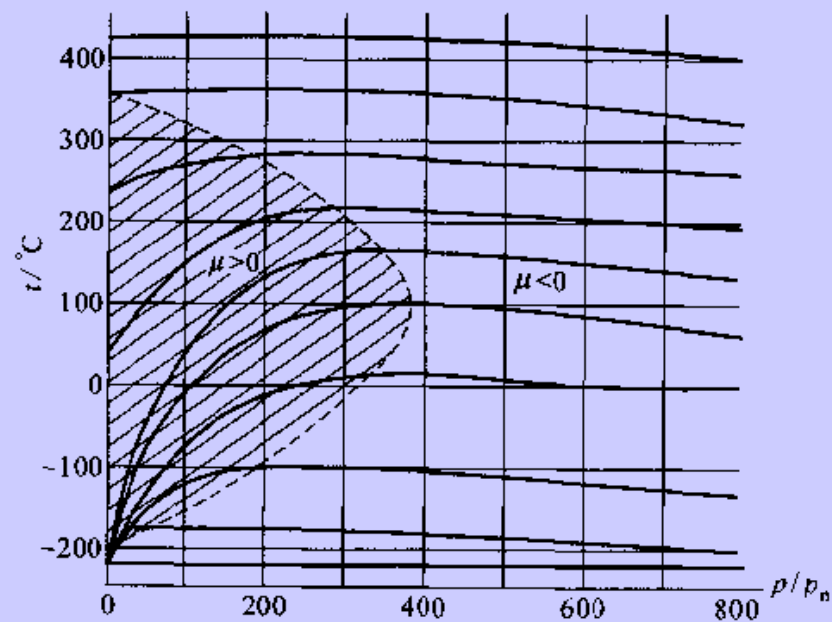
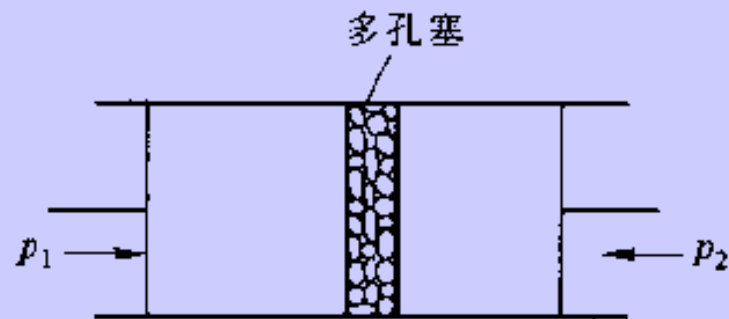
$$p_1 > p_2$$

定义焦—汤系数:

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

$$\mu = - \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_p \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

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



## 优点

1. 装置没有移动部分

2. 一定压强降落下, 温度愈低所获得的温度降落愈大

焦汤效应的典型大小:  $10^{-1} \sim 1K \cdot P_n^{-1}$

节流过程重复进行, 应用此方法:

1898年杜瓦实现H液化

1908年昂尼斯实现He液化

节流过程降温, 气体的初始温度必须低于反转温度

## 二. 气体绝热膨胀制冷

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{VT\alpha}{C_P} > 0$$

气体经绝热膨胀后温度总是降低的

优点: 不必先预冷

缺点: 膨胀机会移动, 温度愈低降温效应愈小.

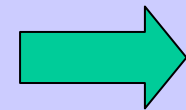
卡皮查1934年

绝热膨胀

使He降温到反  
转温度以下



节流过程  
He液化



低至1K的低温

### 3.磁冷却法

可产生1K到mK的低温,由德拜于1926年提出。

原理:在绝热过程中顺磁性固体的温度随磁场的减小而下降.

顺磁性固体样品放在装有低压氦气的容器内，通过低压氦气与液氮的接触而保持在1K左右的低温 $T_i$ 。

加  $10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  磁场  $H_i$  顺磁体磁化,磁化过程释出的热由液氮吸收,从而保证磁化过程是等温的。

顺磁体磁化后，抽去低压氦气而使顺磁体绝热，然后准静态地使磁场减少为 $H_f$ （一般为零）。

在这绝热去磁过程中，顺磁体的温度降低为  $T_f$



(1) 等温磁化  $a \rightarrow b$

(2) 绝热去磁  $b \rightarrow c$

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

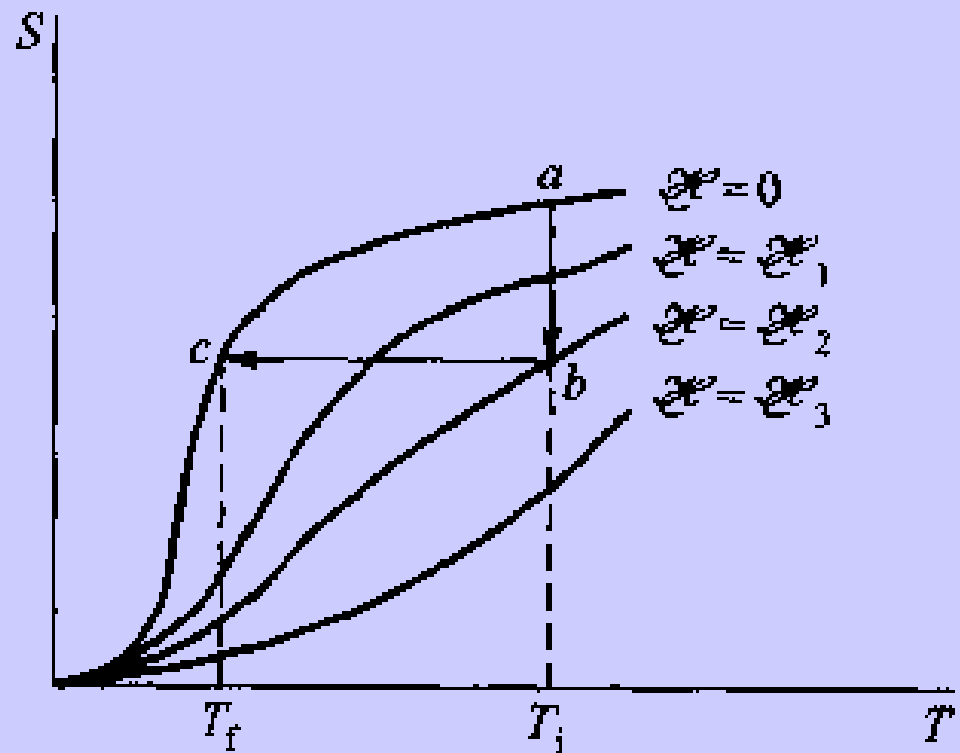
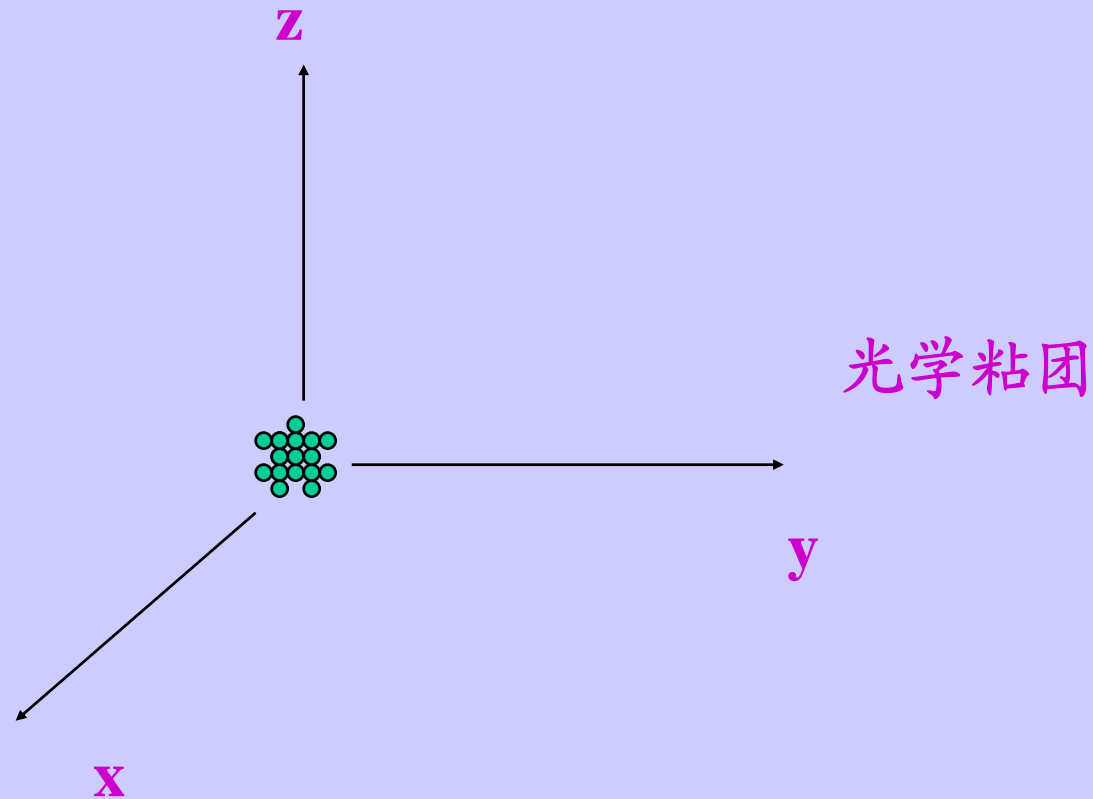


图 2.6

### 3. 激光致冷

1985年贝尔实验室的朱隶文小组用三对方向相反的激光束照射钠原子，6束激光交汇处的钠原子团被冷却，温度达到 $240\mu\text{k}$ 。



1997年朱隶文，达诺基，和菲利普斯因此而获诺贝尔物理奖