# 第二章 均匀物质的热力学性质

※ 【本章目录】



※ 【本章课时】

8 课时

※ 【本章内容】

内能，焓，自由能和 Gibbs 函数的全微分，Maxwell 关系的简单应用，热力学函数的确定，特性函数。

※ 【本章重点难点】

重点： 内能，焓，自由能和 Gibbs 函数的全微分。

难点： 麦氏关系及其应用。

---

※ 【新课讲授】

## § 2.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分

### 一、 概述

三个基本热力学函数————物态方程、内能、熵。其它一切热力学函数都可以由这三个基本热力学函数导出。

物态方程： $f(p,V,T)=0$， U， S。

热力学基本方程： $dU=TdS-pdV$

四个特性函数： $U(S,V)$，$H(S,p)$，$F(T,V)$，$G(T,p)$

【注意】：

1) 如何用四个变量 S,T,P,V 来求热力学函数？通常是利用 U,H,F,G 的偏微商来表示出来.
2) 如何利用下述公式求简单系统的基本热力学函数.

### 二、 四个特性函数的全微分

#### 1、推导过程

#### A: 对于内能函数 U

1）内能： $U=U(S,V)$

2）热力学基本方程： $dU=TdS-pdV$

3）全微分公式： $$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\Downarrow \qquad\qquad \Downarrow$$

$$T \qquad\qquad -p$$

4）物态方程： $$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \qquad -p=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

5）等量关系： $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

利用偏导数的次序可以互换的性质，可以得到上述结果：

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

B: 对于焓 H

1) 定义： $$H=H(S,p)=U+pV$$

2) 热力学基本方程： $$dH=TdS+Vdp$$

3) 全微分公式： $$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)pdS+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

$$\Downarrow \qquad\qquad \Downarrow$$

$$T \qquad\qquad V$$

4) 物态方程： $$T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \qquad V=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

5) 等量关系： $$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

C: 对于自由能 F

1) 定义公式： $$F=F(V,T)=U-TS$$

2) 微分表达式：dF=-SdT-pdV

$$\begin{aligned} dF &= dU-TdS-SdT \\ &= \cancel{T}dS-pdV-\cancel{T}dS-SdT \\ &= -SdT-pdV \end{aligned}$$

3) 全微分： $$dF=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\Downarrow \qquad\qquad \Downarrow$$
$$-S \qquad\qquad -p$$

4) 物态方程：$-S=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$， $-p=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

5) 等量关系：$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

D: 对于吉布斯函数 G

1) 定义式：$G=G(p,T)=U-TS+pV=F+pV=H-TS$

2) 微分式：$dG=-SdT+Vdp$

3) 全微分：$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$

4) 物态方程：$-S=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$， $V=(\frac{\partial G}{\partial p})_T$

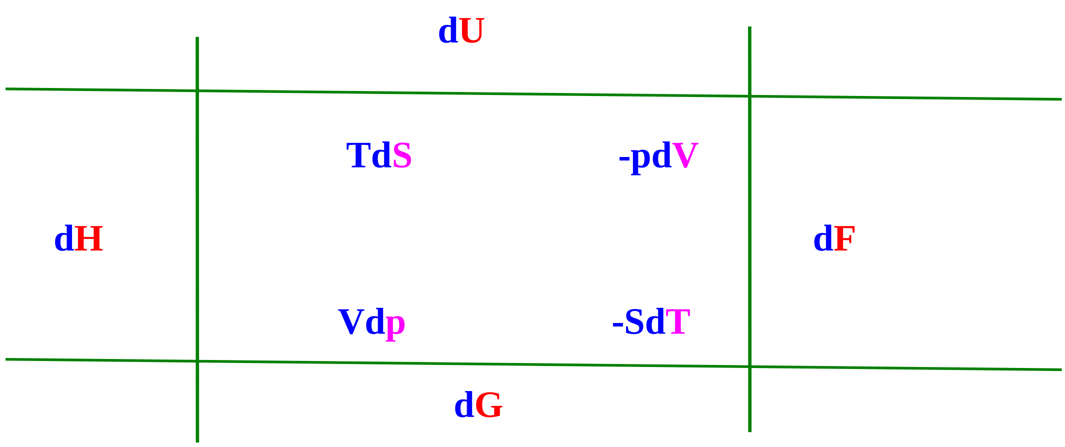
5) 等量关系：$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

E: 注意：上述公式，可以通过下面方法记忆。

**2、 公式记忆**

上述各类公式可以通过下述图表来统一描述和记忆。

**I）全微分公式记忆**




上面表格中：

1）四周的红色的字符： U、H、G、F 表示特性函数；

2）内部粉红色的字符是对应附近的特性函数的自变量，即：

U=U（S，V） H=H（S，P） G=G（p，T） F=F（V，T）

3）全微分表达式按：就近原则记忆即可。

**II）等量关系记忆（可用谐音记忆）**

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$ ------T,V 是(S)无法 pass 哇(V)，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$ -----地(T)皮(P)是 VS 皮(P)，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$ -----士(S)卫(V)他(T)可以匹(P)敌(T)哇(V)！

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$ -----树(S)皮(P)他(T)无法(-)维护(V)它(T)，怕(P)！

这样,上述四个公式即可很快记住.

**3. 【思考题】：熟练掌握上述公式。**

## §2.2 麦氏关系的简单应用

### 1、简介

因从试验可以直接测量出一些量,如$\alpha, k_T, C_V$,结合物态方程等来求解、表示出不可直接用试验测量的物理量。而麦克斯韦关系给出了，S，T，P，V 四个变量的偏导数之间的关系，利用这些关系，我们可以将不能测量的量用：物态方程、热力学系数如（$\alpha, k_T, C_V$）等可以测量的量表示出来。

因此，本节的推导思路是：将有关函数公式中的量转成可测量的物理量来求解。

### 2、内能

选 T,V 为独立变量

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

又∵ $$dU = TdS - pdV$$

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

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

则有：$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$ -----------热容量的另一表述

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$ （士卫他可以匹敌哇）

$$= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$ （将 S 换掉）

上公式给出了，在温度保持不变时，内能随体积的变化率与物态方程的关系。

【例题 1】、解释焦耳定律

对于理想气体：$pV_m = RT$

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\frac{R}{V_m} - p = p - p = 0$$

这正是焦耳定律的结果。

【例题 2】、

对于范氏气体，∵ $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$， $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$

则：$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{T \bullet R}{V_m - b} - p = \frac{a}{V_m^2}$

此正是在温度保持不变时范氏气体的内能随体积的变化率。

## 三、焓 H= $H(T, p)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \qquad (1)$$

$$dH = TdS + Vdp$$

利用：$dS = d\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$

可得：$dH = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dt + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right]dp$ （2）

比较（1）（2）两公式可得：

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

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

$$= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

上公式给出在温度保持不变时，焓随压强的变化率与物态方程之间的关系。

## 四、$C_p - C_V$ 表达式

利用麦氏关系公式，计算简单系统的 $C_p - C_V$

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

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

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

又∵ $S(T,p) = S(T,V(T,p))$

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

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

∴ $\Downarrow$ (利用麦氏关系换掉S)

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

再利用 $\begin{cases} \alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p & \text{(体胀系数)} \\ \beta = \dfrac{1}{p}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V & \text{(压强系数)} \end{cases}$

$\left.\begin{array}{l} \text{对于理想气体有：pV=nRT} \\ C_p - C_V = T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{array}\right\}$

$$C_p - C_V = T\left(\frac{nR}{V}\right)\left(\frac{nR}{p}\right) = nR$$

利用：$\alpha$，$\beta$ 则有：

$$C_p - C_V = Tp\beta V\alpha = TV\frac{\alpha^2}{k_T}$$

∵上式右边 $\geq 0$

∴ $C_p - C_V \geq 0$

例如： 水的密度在 $4^0C$ 具有极大值，此时 $\alpha = 0$，$C_p = C_V$ 试验时难以测量的固体、液体的定容热容量，可根据上式中的定压热容量及 $\alpha$，$k_T$ 计算出来。

## 五、雅可比变换

### 1、雅可比行列式的性质

雅可比行列式是热力学中进行导数变换运算的有用工具。

设：$u$，$v$ 是独立变量 $x$，$y$ 的函数：$u = u(x, y)$，$v = v(x, y)$

雅可比行列式定义：

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

### 2、雅可比行列式的几个性质

1） $$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial y}{\partial x} \\ \frac{\partial y}{\partial x} & \frac{\partial y}{\partial y} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y$$

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

3） $$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, s)} \bullet \frac{\partial(x, s)}{\partial(x, y)}$$

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

### 3、 实例分析

【例题 1】、求证绝热压缩系数与等温压缩系数之比等于定容热容量和等压热容量之比。

证明： ∵ $k_s$和$k_T$的定义分别是：

$$ks=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s, \quad k_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \text{则有：}$$

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

$$=\frac{\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}}{\frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)}}=\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}=\frac{C_V}{C_p} \qquad \text{利用}\begin{cases}C_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\\ C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\end{cases}$$

$$\therefore \frac{k_s}{k_T}=\frac{C_V}{C_p} \quad \text{即证。}$$

【例题 2】、求证：$C_p-C_V=-T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$

证明：∵

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

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

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

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

【作业布置】： P98 2，3，4，5

## § 2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

### 一、简介

描述物理效应的方法：偏导数。

即：描述物理效应 ⇐ 偏导数 ⇐ 1) 用 $C_p$，$\alpha$，$k_T$ 表示；2) 建立与另一偏导数的关系

例：△可逆绝热过程中熵保持不变，该过程中温度随压强的变化率用 $\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ 表示

△ 在绝热自由膨胀过程中温度随体积的变化率用偏导数 $\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ 描述。

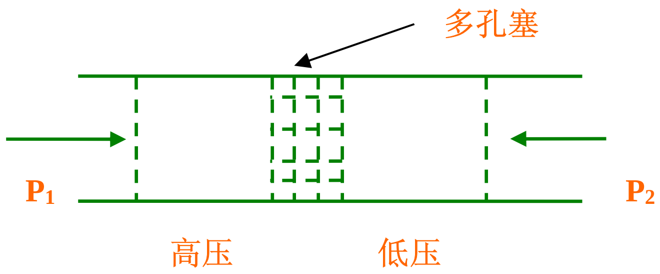
**【本节主要内容】:**

气体的节流过程、绝热膨胀过程——这也是获得低温的常用方法。

### 二、节流过程

1、装置

如右图所示：




管子外包不导热的材料，管子中间是多孔塞式节流阀。

2、结果

3、焦耳－汤姆孙效应 （焦－汤效应）

4、过程分析

设气体通过多孔塞前后状态变量分别为：

前：$p_1$，$V_1$，$U_1$　　　　后：$p_2$，$V_2$，$U_2$

此过程前后，外界对气体做功为：$p_1V_1 - p_2V_2$

∵过程是绝热的，据第一定律有：

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$

$$U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1, \qquad \text{即}: H_1 = H_2$$

即：在节流过程前后，气体的焓保持不变。

## 5、焦－汤系数

**【定义】**：$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

**【意义】**：在焓不变的条件下，气体温度随压强变化率。

**【推导】**：

取 T 为状态参量， $H = H(T,p) \Longrightarrow f(H,T,p) = 0$

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

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

又$\because$ $Cp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$， $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$\begin{aligned}\therefore\quad \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H &= \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \\ &= \frac{V}{C_p}\left[\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - 1\right] \\ &= \frac{V}{C_p}[T\alpha - 1]\end{aligned}$$

上式给出了焦－汤系数与物态方程、热容量、$\alpha, k_T$ 等的关系。

**【例题 1】**、 对于理想气体， $pV = nRT$

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

$$\therefore \quad \mu = \frac{V}{C_p}[T\alpha - 1] = 0$$

即： $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$

表明：理想气体在节流过程前后温度不变。

【例题 2】、 实际气体 $\begin{cases} 若\alpha T>1 & \mu>0 \\ 若\alpha T<1 & \mu<0 \end{cases}$

## 6、反转曲线

∵ $\alpha = \alpha(T, p)$ 是 T， p 的函数

∴ $\alpha = \dfrac{1}{T}$ 相应于 T-P 图上的一条曲线

【例题 3】、 昂尼斯方程的焦－汤系数

解：昂尼斯方程近似为：

$$p = \frac{nRT}{V}[1 + \frac{n}{V}B(T)] \qquad 或 \quad V = n[\frac{RT}{p} + B]$$
$$\cdots = \frac{nRT}{V}[1 + \frac{p}{RT}B]$$

则可算得：$\mu = \dfrac{V}{Cp}[T\alpha - 1]$，将上式算出 $\alpha$ 代入

$$\mu = \frac{n}{Cp}\left[T\frac{dB}{dT} - B\right]$$

## 三、绝热膨胀过程

若过程是准静态的，则气体的熵函数保持不变。

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

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

（因为其中：$\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$， $T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p$， $\alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ）

上式给出在准静态绝热过程中气体的温度随压强变化率。

【讨论】:

右边恒>0

随着体积膨胀压强降低， 所以 T ↘

从能量转化角度看，气体在绝热膨胀过程中减少其内能而对外作功，膨胀后气体分子间的平均距离增大，吸引力的影响↘，分子间相互作用能增加↗,⇒

分子平均$E_k$↘,⇒$T\downarrow$

【应用】：气体绝热膨胀过程可用来使气体降低温度而液化。

## §2.4 基本热力学函数的确定

### 1、三个基本函数

$$\begin{cases}\text{物态方程}\\ \text{内能} \qquad\qquad <==== \quad \text{状态参量（T，V，p等）}\\ \text{熵}S\end{cases}$$

由这三个基本函数出发，可以导出其它热力学函数。

本节主要内容是：

导出简单系统的基本热力学函数的一般表达式，即，三个函数与状态参量的函数关系。

2、选 T，V 为状态参量（U，S）

**A、物态方程：** $p=p(T,V)$

热力学中状态方程要由实验测定。

B、内能积分表达式

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

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

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

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

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

∴ 沿任何一条积分路线求积分，得：

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

C、 熵的积分表达式

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

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

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

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

求线积分得：

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

注意： 如果测得物质的 $C_V$ 和物态方程，即可求得其内能和熵函数。

3、 选 T，P 为状态参量

A、物态方程是：$V=V(T,p)$

B.内能的表达式:

先求焓方便，再由 $H=U+pV$ 求出 U 即可。

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

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

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

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

求线积分得：

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

由此可求得：

$$U = H - pV$$

C、熵的表达式

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

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

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

$\therefore$ 求线积分得：$S = \int \left[ \frac{C_p}{T} dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \right] + S_0$

【注意】：由上两公式可知，只要测得物质的 C 和物态方程，即可求得物质的内能和
熵。

## 4、实例分析

【例题 1】、 以 T，P 为参量，求理想气体的焓、熵和吉布斯函数。

解：$\because$ 1mol 理想气体，状态方程是：$pV_m = RT$

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

$\therefore$ 理想气体的摩尔焓为：

$$H_m = \int \left\{ C_p dT + \left[ V - T\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \right\} + H_{m0}$$

$$= \int C_{p,m} dT + H_{m,0}$$

若热容量 $C_{p,m}$ 为常数，则有：$H_m = C_{p,m} T + H_{m,0}$

理想气体的摩尔熵为：

$$S_m = \int \left[ \frac{C_{p,m}}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \right] + S_{m,0}$$

$$\therefore \quad S_m = C_{p,m} \ln T - R \ln p + S_{m,0}$$

摩尔吉布斯函数为：

$$G_m = H_m - TS_m = U + pV - TS_m$$

$$= \int C_{p,m} dT - T \left[ \int C_{p,m} \frac{dT}{T} + RT \ln p \right] + H_{m,0} - TS_{m,0}$$

$$= C_{p,m} T - C_{p,m} T \ln T + RT \ln p + H_{m,0} - TS_{m,0}$$

利用分步积分公式：

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

令其中： $x = \frac{1}{T}, y = \int C_{p,m} dT$

则有： $\int \frac{1}{T} C_{p,m} dT = \frac{1}{T} \int C_{p,m} dT + \int \frac{dT}{T^2} \int C_{p,m} dT \Rightarrow$

$$\frac{1}{T} \int C_{p,m} dT - \int \frac{C_{p,m}}{T} dT = -\int \frac{dT}{T^2} \int C_{p,m} dT$$

$$\therefore \quad G_m = \int C_{p,m} dT - T \left[ \int C_{p,m} \frac{dT}{T} + RT \ln p \right] + H_{m,0} - TS_{m,0}$$

$$= -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_{p,m} dT + RT \ln p + H_{m,0} - TS_{m,0}$$

将上公式改写成： $G_m = RT(\phi + \ln p)$

其中： $\phi = \frac{H_{m,0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int C_{p,m} dT + \frac{-S_{m,0}}{R}$

若热容量为常数，则：

$$\phi = \frac{H_{m,0}}{RT} - \frac{C_{p,m} \ln T}{R} + \frac{C_{p,m} - S_{m,0}}{R}$$

注： $G_m = RT(\phi + \ln p)$ 常用此公式

【例题 2】、求范氏气体的内能和熵。

解： 1mol 范氏气体的物态方程为：

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$$

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

代入公式：

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

$$U_m=\int C_{V,m}dT-\frac{a}{V_m}+U_{0,m}$$

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

得：$$S_m=\int\frac{C_{V,m}}{T}dT+R\ln(V_m-b)+S_{m,0}$$

【例题 3】、简单固体的物态方程为：

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

试求其内能和熵

解： 引入符号：$v=v_1-\alpha v_0 T_0$， 可以将物态方程表示为：

$$v=v_1+v_0[\alpha T-k_T p]$$

由此可得：

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

代入：

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

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

【注意】：上面第一公式中，p 是 T 的线性函数，故简单固体的定容热容量 $C_V$ 与体积无关，只是 T 的函数。
故得到：

$$u=\int C_V dT+\frac{1}{2}\frac{(V-V_1)^2}{k_T V_0}+u_0$$

$$s=\int\frac{C_V}{T}dT+\frac{a}{k_T}V+S_0$$

【作业布置】: P 98 1－6

## §2.5 特性函数

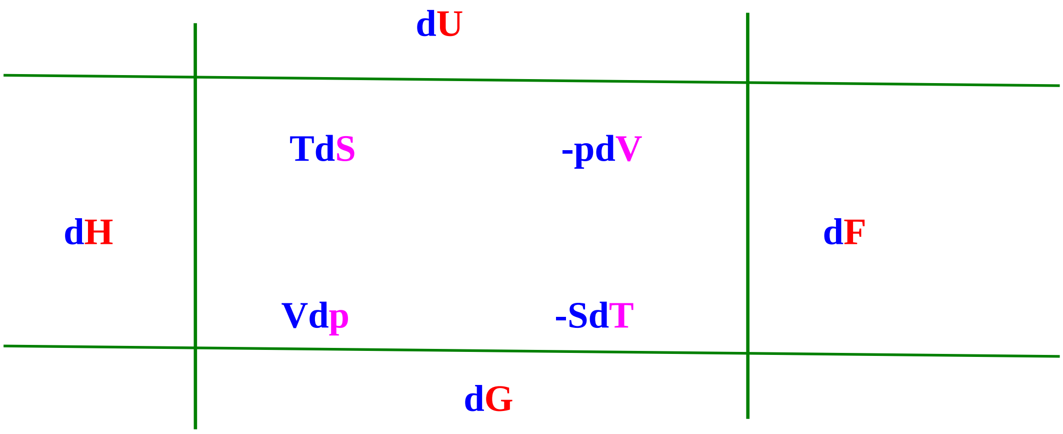
某一热力学函数 $\xrightarrow[\text{求偏导数}]{\text{选择适当独立变量（自然变量）}}$ ⇒ 求的均匀系统的全部热力学函数

确定均匀系统的
平 衡 性 质

本节只是主要讲述四个特性函数:
其中最重要的特性函数是: F、G

### 一、概述

特性函数:




### 二、自有能的全微分表达式

可见: $dF = -SdT - pdV$

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

△ 若已知 F(T, V) 可求得物态方程: $\begin{cases} 1）对F关于T求偏导数可以得到S \\ 2）对F关于V求偏导数可以求出P \end{cases}$

△ 据自有能定义 F=U-TS 可以求出内能 U.

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

可见，由此可以求出了三个基本热力学函数，物态方程、U、S；

△吉布斯－亥姆霍兹方程：

若已知自由能 F，则可以得到体系的内能

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

## 三、吉布斯函数的全微分

$$dG=-SdT+Vdp$$

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

故得出三个基本热力学函数。

物态方程：求 G 对 T，的偏导数，得出－S( T, P ),V( T,P )

熵： $S=-\frac{\partial G}{\partial T}$

内能： ( 由 G=U-TS+pV )可得到：

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

焓： （ 由 H=U+ pV ）可得到：

$$H=G-T\frac{\partial G}{\partial T}$$

## 四、实例分析

例题、求表面系统的热力学函数。

## § 2.6 热辐射的热力学理论

### 一、热辐射

**1、热辐射：** 受热的物体会辐射电磁波，称为～。

一般情形： 热辐射强度、强度按 f 分布$\propto$辐射体的温度、性质有关。

平衡时： 辐射体对电磁波的：

吸收$\rightleftarrows$辐射

平衡

$\Downarrow$

热辐射的特性只取决于温度

**2、平衡辐射**

若辐射体对电磁波的吸收和辐射达到平衡时，热辐射特性只取决于温度而与辐射体的其它特性无关，称为～。

**3、空窖辐射**

1）特征：窖内辐射场$\xrightleftharpoons{\text{发射、吸收}}$窖壁平衡后（两者温度相同）

故空窖内的辐射是平衡辐射 $\Longrightarrow$ 黑体辐射。

2）性质 A: 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，与空窖的其它特性无关。（证明见书 $P_{88}$）

辐射能量密度：（ $\mu\propto$ $\mu$(T) ） $\mu=\alpha T^4$

性质 B： 窖内辐射场是各向同性和非偏振的，内能密度是均匀的。

注意：辐射压强 P 与辐射能量密度 $\mu$ 之间满足关系：

$p=\frac{1}{3}\mu=\frac{1}{3}aT^4$ 辐射场的压强只是 T 的函数与 V 无关。

推导：空窖辐射的内能密度与 T 的关系

空窖辐射可看作热力学系统，选温度 T,V 为状态参量，因空窖辐射是均匀的，其内能密度只是温 T 的函数。

空窖的辐射的内能：$U=U$(T，V）=$\mu$(T）V

利用热力学公式：$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$

可得：左$=\frac{\partial\mu}{\partial V}V+\mu\frac{\partial V}{\partial V}=\mu$

$$右=T\frac{1}{3}\frac{d\mu}{dT}-\frac{1}{3}\mu$$

∴ $$\mu=\frac{T}{3}\frac{d\mu}{dT}-\frac{1}{3}\mu$$

即： $$T\frac{d\mu}{dT}=4\mu$$

积分得： $\mu=aT^4$ (a 积分常数)

（积分常数）

即：空窖辐射的能量密度与绝对温度 T 的四次方成正比。

## 4、 空窖辐射的熵

∵ $\mu=aT^4$ 辐射场内能： $U=\mu V=aT^4V$

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

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

∴有：

$$dS=\frac{d(aT^4V)+pdV}{T}=\frac{1}{T}(4aT^3dTV+aT^4dV)+\frac{p}{T}dV$$

$$=4aT^2VdT+aT^3dV+\frac{aT^3}{3}dV$$

$$=4aT^2VdT+\frac{4}{3}aT^3dV$$

$$=\frac{4}{3}ad(VT^3)$$

积分得： $S=\frac{4}{3}aT^3V$

△ 状态方程（物态方程）

∵ 在可逆绝热过程中，辐射场得熵不变。

∴ $T^3V$=常量，或 $pV^{\frac{4}{3}}=常数$

## 5、 吉布斯函数 G （空窖辐射的 G）

∵ $G=U-TS+pV$

又∵ $p=\frac{1}{3}\mu$ ， $\mu=aT^4$， $S=\frac{4}{3}aT^3V$

∴ $G=aT^4V-T\times\frac{4}{3}aT^3V+\frac{1}{3}aT^4V=0$

即：空窖辐射的吉布斯函数为零。

## 6、 辐射通量密度 $J_{\mu}$ 与辐射内能密度 $\mu$

$$J_{\mu}=\frac{1}{4}c\mu$$

若与法线平行，则有：

面积元 dA

单位时间内通过 dA 向一侧辐射的能量 $c\mu dA$

立体角 $d\Omega$ 的辐射内能密度: $\dfrac{c\mu d\Omega}{4\pi}$

若与法线有 $\theta$ 角，则：

$$\left.\begin{array}{l}\text{在单位时间内}\\ \text{传播方向在立体角}d\Omega\text{内}\\ \text{通过}dA\text{向一侧辐射能}\end{array}\right\} \Rightarrow \frac{c\mu d\Omega}{4\pi}\cos\theta dA$$

对所有传播方向求积分，则可得到单位时间内通过向一侧辐射的总辐射能量：

$$J_{\mu}dA=\frac{c\mu dA}{4\pi}\int\cos\theta d\Omega=\frac{c\mu dA}{4\pi}\int_{0}^{\frac{\pi}{2}}\sin\theta con\theta d\theta\int_{0}^{2\pi}d\varphi=\frac{1}{4}c\mu dA$$

即有： $J_{\mu}=\frac{1}{4}c\mu=\frac{1}{4}caT^{4}=\sigma T^{4}$

即： 斯特藩－玻尔兹曼定律

$$\sigma=5.669\times10^{-8}w\bullet m^{-2}\bullet k^{-4}$$

## 7、 基尔霍夫定律

考察：物质对各种频率电磁波的发射和吸收特性必然的某种联系。

单位时间内投射到物体单位面积上，圆频率 $d\omega$ 在范围内的辐射能量：

$$\frac{c\mu(\omega)}{4}d\omega$$

$a_{\omega}$:被物体吸收的百分比，表示物体对频率在 $\omega$ 附近的辐射能量的吸收因子。

则：

$$\left.\begin{array}{l}\text{在单位时间内}\\ \text{被物体的单位面积吸收}\\ \text{频率在}d\omega\text{范围内}\end{array}\right\} \Rightarrow \text{辐射能量为}\frac{c}{4}a_{\omega}\mu(\omega)\ d\omega\text{,其余被物体反射。}$$

$e_{\omega}d\omega$：单位时间从物体的单位面积发射频率在范围内的辐射能量.

$e_{\omega}$： 物体对频率在附近电磁波的面辐射强度

注意：

$\alpha_\omega$ 和 $e_\omega$ 表征物体的固有属性，与辐射场是否与物体达到平衡无关。

若： 吸收 $\rightleftarrows$ 发射平衡了，则： $e_\omega d\omega = \frac{c}{4} a_\omega \mu(\omega, T)\, d\omega$

或： $\frac{e_\omega}{a_\omega} = \frac{c}{4} \mu(\omega, T)$ 平衡辐射在 $\omega$ 处的能量密度

注意：

1）上式称为基尔霍夫定律

表明物体在任何频率处的面辐射强度与吸收因素之比对任何所有物体都相同是 $\omega$ 和 T 的普适函数。

2）当 $a_\omega = 1$ 时物体为绝对黑体，它把任何投射到其表面的任何频率的电磁波吸收。

绝对黑体 $\Longrightarrow$ 最好的吸收体
最好的辐射体

3）平衡辐射＝黑体辐射
空窖辐射＝黑体辐射

## § 2.7 磁介质的热力学

磁致冷却

当磁场强度和磁化强度发生改变时，外界对磁介质所作的功为

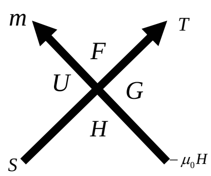
$$dW = Vd\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 VHdM$$

当热力学系统只包括介质而不包括磁场时，

$$dW = \mu_0 VHdM = \mu_0 Hdm$$

如果忽略磁介质的体积变化，磁介质的热力学基本方程

$$dU = TdS + \mu_0 Hdm$$




作代换 $p \to -\mu_0 H, V \to m$，可构造磁介质的所有热力学函数，如

$$G = U - TS - \mu_0 Hm \quad (G = U - TS + pV)$$

$$dG = -SdT - \mu_0 mdH \quad (dG = -SdT + Vdp)$$

麦氏关系 $(\frac{\partial S}{\partial H})_T=\mu_0(\frac{\partial m}{\partial T})_H$，（$(\frac{\partial S}{\partial p})_T=-(\frac{\partial V}{\partial T})_p$）

选择 $S=S(T,H)$，有 $(\frac{\partial S}{\partial H})_T(\frac{\partial H}{\partial T})_S(\frac{\partial T}{\partial S})_H=-1$

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

引入磁介质的热容量 $C_H=T(\frac{\partial S}{\partial T})_H$，同时考虑麦氏关系，则

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

由居里定律 $M=\frac{C}{T}H$，$m=\frac{CV}{T}H$，$(\frac{\partial m}{\partial T})_H=-\frac{CV}{T^2}H$，则

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

这说明，在绝热条件下减小磁场（$\Delta H<0$），磁介质的温度将降低（$\Delta T<0$），这个效应称为绝热去磁致冷。

如果磁介质的体积变化不能忽略，磁介质的热力学基本方程

$$dU=TdS-pdV+\mu_0 Hdm$$

吉布斯函数为 $G=U-TS+pV-\mu_0 Hm$（$G=U-TS+pV$）

$$dG=-SdT+Vdp-\mu_0 mdH\text{（}dG=-SdT+Vdp\text{）}$$

比较 $dG=\frac{\partial G}{\partial T}dT+\frac{\partial G}{\partial p}dp+\frac{\partial G}{\partial H}dH$

由完整微分条件 $\frac{\partial^2 G}{\partial p\partial H}=\frac{\partial^2 G}{\partial H\partial p}$，得磁介质的麦氏关系

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

左方偏导数给出在保持温度和压强不变时体积随磁场的变化率，称为磁致伸缩效应；右方偏导数给出在保持温度和磁场保持不变时介质磁矩随压强的变化率，称为压磁效应。上式给出了磁致伸缩效应和压磁效应之间的关系。

## § 2.8 获得低温的方法

获得低温的五种方法：节流膨胀、绝热膨胀、绝热去磁、稀释制冷和激光制冷。
节流膨胀制冷优缺点：装置无移动部分；在一定的压强降落下，温度越低所获得的温度降落越大。须预冷，氢易爆。

$$\mu = \frac{n}{C_p}(T\frac{dB}{dT} - B) = 10^{-1} \sim 1kp_n^{-1}$$

绝热膨胀制冷优缺点：无须预冷；装置无移动部分，温度越低所获得的温度降落越小。

$$(\frac{\partial T}{\partial p})_S = \frac{VT\alpha}{C_p}$$