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

1. 四个特性函数的全微分及麦氏关系

①内能

函数关系： $U = U(S,V)$

热力学基本方程： $dU = TdS - pdV$

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

对比得： $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ ， $-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

求偏导的次序可以交换： $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$

Cauchy-Riemann 条件

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

②焓

函数关系：$H = H(S, p) = U + pV$

热力学基本方程：$$\left.\begin{array}{l} dH = dU + pdV + Vdp \\ dU = TdS - pdV \end{array}\right\} dH = TdS + Vdp$$

全微分：$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

对比得：$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

求偏导的次序可以交换：$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}$$ Cauchy-Riemann 条件

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

③自由能

函数关系： $F=F(T,V)=U-TS$

热力学基本方程：
$$\left.\begin{aligned} dF&=dU-TdS-SdT \\ dU&=TdS-pdV \end{aligned}\right\} dF=-SdT-pdV$$

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

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

求偏导的次序可以交换： $$\frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T}=\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}$$ Cauchy-Riemann 条件

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

④吉布斯函数

函数关系：$G = G(T, p) = U - TS + pV$

热力学基本方程：

$$\left.\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned}\right\} \quad dG = -SdT + Vdp$$

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

对比得：$-S = \left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_p$，$V = \left(\dfrac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

求偏导的次序可以交换：$\dfrac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \dfrac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$ Cauchy-Riemann 条件

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

热力学微分关系总结

热力学函数	热力学基本方程	热力学偏导数	麦克斯韦关系
U	$dU = TdS - pdV$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
$G = H - TS$	$dG = -SdT + Vdp$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$	$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

● 非简单系统的推广

例如： 表面系的热力学基本方程为 $dU = TdS + \sigma dA$

与简单系统的基本方程比较 $dU = TdS - pdV$

容易看出对应关系 $p \leftrightarrow -\sigma, V \leftrightarrow A$

●地位和意义： 将不能直接观测到的物理量用麦氏关系转化为可以直接观测到的物理量表示。

§2.2麦氏关系的简单应用

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

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

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，应用这些关系，我们可以将不能测量的量用可以测量的量，如：物态方程、热力学系数α, β, κ_T以及热容量等表示出来。

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。

1. 能态方程及内能$U(T, V)$

选T、V为状态参量，熵为$S=S(T,V)$,

内能为 $U=U(S,V)=U(S(T,V),V)=U(T,V)$

全微分：
$$\begin{cases} dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \end{cases}$$

由热力学基本方程可得,

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

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

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

麦氏关系：

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

则有：

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

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，以及内能随温度的变化关系。

- 对于理想气体，物态方程为 ***pV=nRT***,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p=T\frac{nR}{V}-p=0$$

这表明理想气体的内能只是温度的函数，这正是焦耳定律的结果。

- 对于范氏气体

$$\left(p+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \Longrightarrow \begin{cases} p=\dfrac{nRT}{V-nb}-\dfrac{an^2}{V^2} \\ \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p=\dfrac{an^2}{V^2} \end{cases}$$

范氏气体的内能与温度和体积有关。

2. 焓态方程及焓$H(T, p)$

选T、p为状态参量，熵为$S=S(T, p)$,

焓为 $H=H(S, p)=H(S(T, p), p)=H(T, p)$

全微分：
$$\begin{cases} dH = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ dS = \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \end{cases}$$

由热力学基本方程可得,

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

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

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

麦氏关系：

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

则有：

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

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，以及焓随温度的变化关系。已知定压热容量和物态方程即可求得焓。

3. 定压热容与定容热容之差

由 $$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V,\quad C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

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

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

利用麦氏关系：

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

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

再利用 $\alpha=\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$， $\beta=\dfrac{1}{p}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$，可得

$$C_p - C_V = TpV\alpha\beta = TpV\alpha\frac{\alpha}{\kappa_T p} = TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0$$

✓例如：水的密度在4℃具有极大值，此时α=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α，κ_T 计算出来。

✓对于理想气体，物态方程为 $pV=nRT$, 可得

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

4. 运用雅可比行列式进行导数变换

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：

$$u = u(x, y), \quad v = v(x, y)$$

雅可比行列式定义：

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

- 雅可比行列式的几个性质

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

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

④ $$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(r,s)}\frac{\partial(r,s)}{\partial(x,y)}$$

⑤ $$\frac{\partial(u,v)}{\partial(r,s)}\frac{\partial(r',s')}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}\frac{\partial(r',s')}{\partial(r,s)}$$

例1：求证绝热压缩系数κ_S与等温压缩系数κ_T之比等于定容热容量与定压热容量的比值。

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

解：

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

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

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

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

方法二：

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

$$\therefore \frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_V}{C_p}$$

例2：试证明等式

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

证明：$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}$

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

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

例3：试证明考虑一理想气体，其熵为

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

其中$\boldsymbol{n}$为摩尔数，$\boldsymbol{R}$为气体常数，$\boldsymbol{U}$为内能，$\boldsymbol{V}$为体积， σ 为常数，求定压和定容热容量。

解：由热力学基本方程可知熵的全微分为

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

故有

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{5}{2}nR\frac{1}{U} \Rightarrow U = \frac{5}{2}nRT$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = nR\frac{1}{V} \Rightarrow pV = nRT$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}nR, \quad C_p = C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + nR = \frac{7}{2}nR$$

§2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

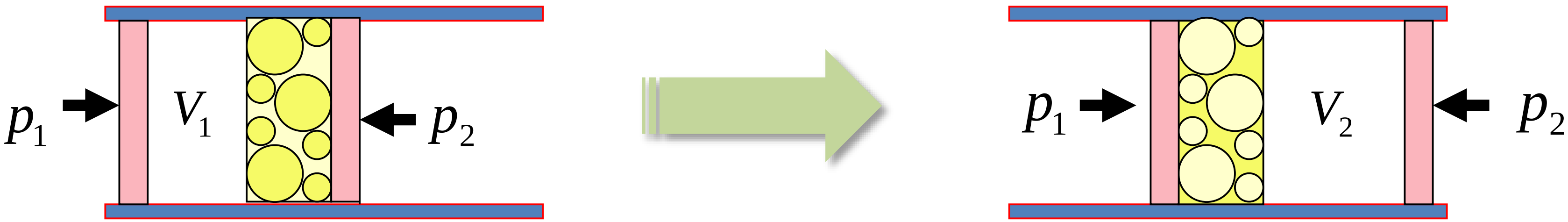
在热力学中往往用偏导数描述一个物理效应，

• 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 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ 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 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ 描述。

描述物理效应 ← 偏导数 ←
①热力学基本方程
②麦氏关系
③ 物态方程和热容量

1. 节流过程

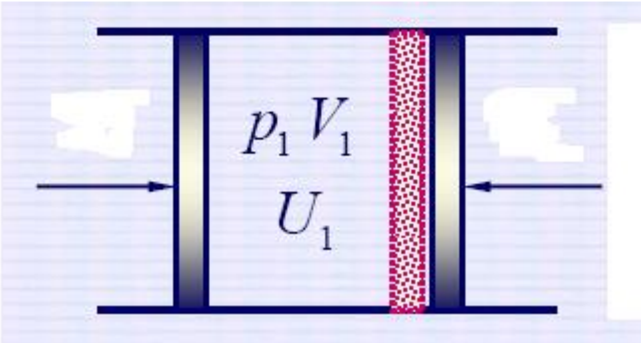


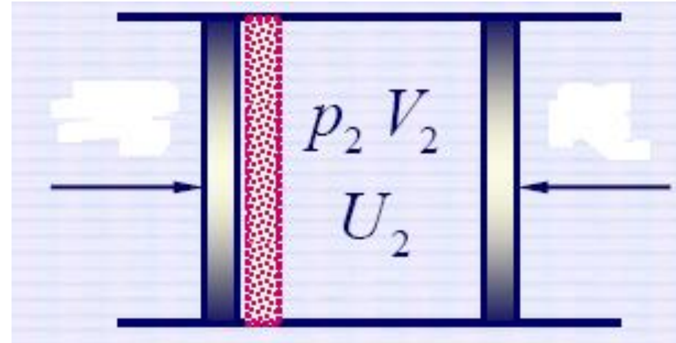
该装置用绝热材料包着，管子中间有一个多孔塞（也叫节流阀）。两边维持着较高的压强 p_1和p_2，于是气体从高压的一边经过多孔塞缓慢地流到低压的一边，并达到定常状态，这就是节流过程。实验表明，节流过程前后，一般情况下气温发生变化。

●节流过程的热力学分析

假设在过程中有一定数量的气体通过了多孔塞，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





➢做功

左边外界做功： $\boldsymbol{p_1\Delta V = p_1V_1}$

右边外界做功： $\boldsymbol{p_2\Delta V = -p_2V_2}$

外界对系统所做的净功： $W = p_1V_1 - p_2V_2$

➢热量交换：绝热过程，有 $\boldsymbol{Q = 0}$

由热力学第一定律： $U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$

所以 $U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1$

即 $H_2 = H_1$

在节流过程前后，气体的焓值相等。

●焦汤系数：在焓不变的条件下，气体温度随压强变化率

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

焓是状态函数，选***T*, *p***为状态参量

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

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

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

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

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

➢理想气体

$$pV = nRT \Rightarrow \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \Rightarrow \mu = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1) = 0$$

理想气体在节流过程前后温度不变。

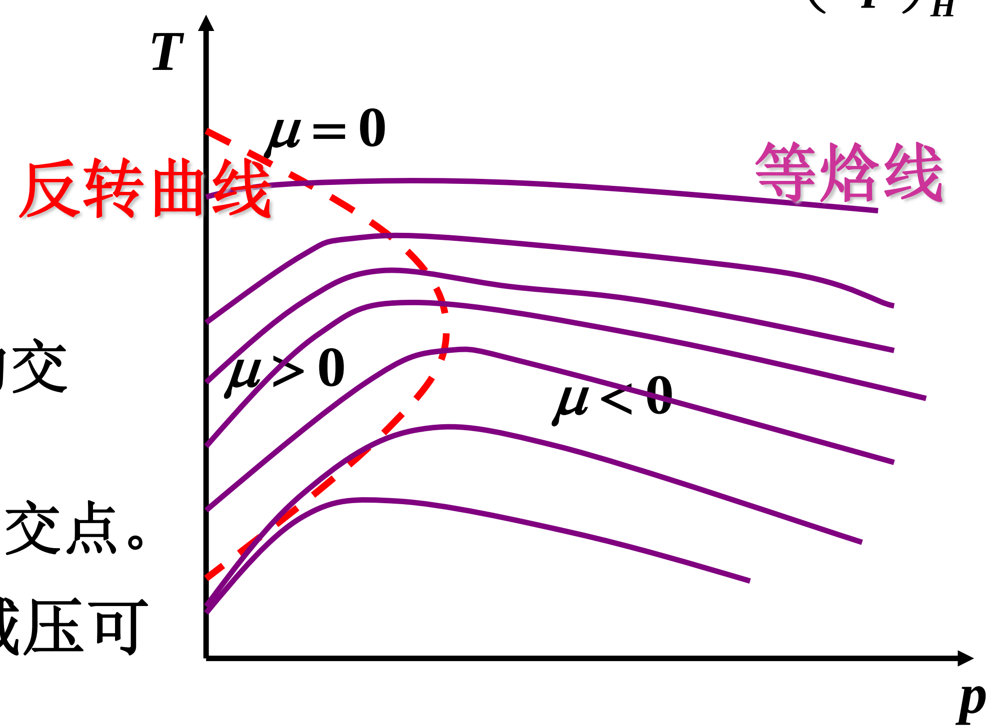
➢实际气体

等焓线的斜率 $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

$\alpha T > 1 \rightarrow \mu > 0$ ——节流制冷区

$\alpha T < 1 \rightarrow \mu < 0$ ——节流制温区

$\alpha T = 1 \rightarrow \mu = 0$ ——反转曲线



反转温度：等焓线与反转曲线的交点对应的温度。

最高反转温度：反转曲线与T轴交点。

结论：在低温区，通过节流减压可实现制冷。

例4：试讨论满足昂尼斯方程（近似）

$$p=\frac{nRT}{V}\left[1+\frac{n}{V}B(T)\right],\quad (\frac{n}{V}B(T)\ll 1)$$

的实际气体的焦汤系数。

解：
$$p=\frac{nRT}{V}\left[1+\frac{n}{V}B(T)\right]\approx\frac{nRT}{V}\left[1+\frac{p}{RT}B(T)\right]$$

$$\therefore\ V=n\left[\frac{RT}{p}+B(T)\right]\Rightarrow\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{n}{V}\left[\frac{R}{p}+\frac{dB}{dT}\right]$$

$$\mu=\frac{V}{C_p}(T\alpha-1)=\frac{V}{C_p}\left(\frac{nRT}{pV}+\frac{nT}{V}\frac{dB}{dT}-1\right)$$

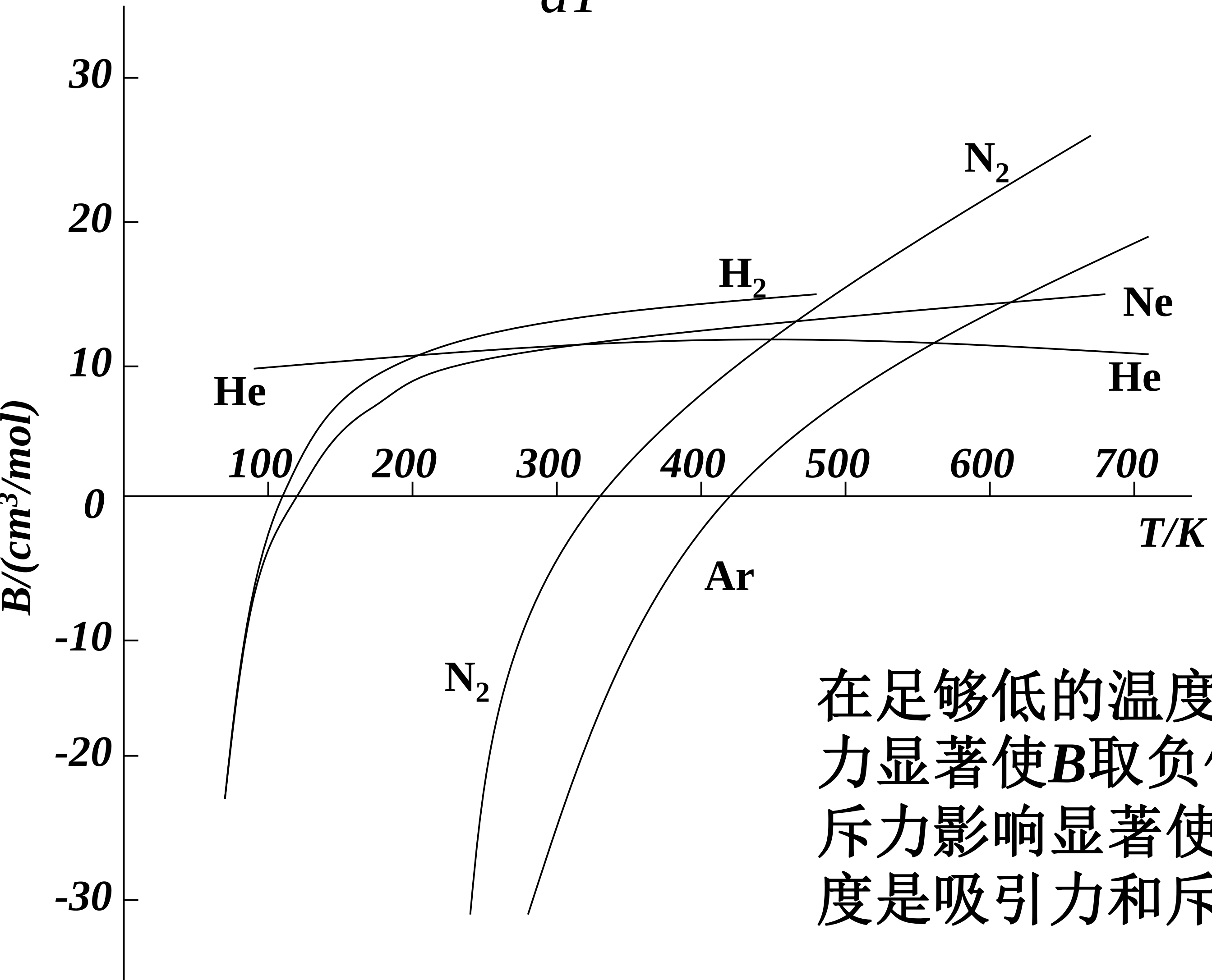
$$=\frac{V}{C_p}\left(\frac{1}{1+\frac{n}{V}B(T)}+\frac{nT}{V}\frac{dB}{dT}-1\right)\approx\frac{n}{C_p}\left(T\frac{dB}{dT}-B\right)$$

第二位力系数随温度的变化关系:

$$\mu = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1) \approx \frac{n}{C_p}\left(T\frac{dB}{dT} - B\right)$$

低温区：$B < 0,\ \frac{dB}{dT} > 0 \Rightarrow \mu > 0$

高温区：$B > 0$, 当$T\frac{dB}{dT} > B$时$\Rightarrow \mu > 0$



在足够低的温度下，分子间吸引力显著使**B**取负值，温度足够高时，斥力影响显著使**B**取正值。反转温度是吸引力和斥力竞争的结果。

2. 气体绝热膨胀过程

若过程是准静态的，则气体的熵保持不变。选**T, p**为状态参量

$$S = S(T, p) \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = -1$$

$$\Rightarrow \mu_S \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p / T}$$

$$= \frac{V\alpha}{C_p / T} = \frac{VT\alpha}{C_p} > 0$$

气体绝热膨胀后温度降低。

➢解释：能量转化的角度看，系统对外做功，内能减少，膨胀分子间平均距离增大，分子间相互作用势能增加，分子的平均动能减少，温度必降低因而气体温度降低。

➢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

基本热力学函数
- 物态方程 $f(p,V,T)=0$
- 内能 U
- 熵 S

➢它们是状态参量（T, V, p 等）的函数

➢其他热力学函数均可由这三个基本函数导出

1. 选 T, V 为状态参变量

物态方程：$p=p(T,V)$　热力学中状态方程要由实验测定。

① 内能的表达式

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

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

沿任何一条积分路线求积分，得：

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

② 熵的表达式

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

求线积分得

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

③ 已知某一体积V_0时的定容热容量 C_V^0，求C_V

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

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

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

令T不变时，对V 求积分, 可得

$$C_V(T,V) = C_V(T,V_0) + T\int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V dV$$

2. 选T, p 为状态参变量

物态方程：$V = V(T, p)$

① 内能的表达式

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

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

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

内能： $\boxed{U = H - pV}$

② 熵的表达式

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

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

③ 已知某一压强 $\boldsymbol{p_0}$ 时的定压热容量 C_p^0，求$\boldsymbol{C_p}$

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

因为 $$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]_p = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_p = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

$$\Rightarrow C_p(T, p) = C_p(T, p_0) - T\int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp$$

例5：试求范氏气体的内能和熵

解：范氏气体的物态方程为

$$\left(p+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

所以有

$$p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{an^2}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{V-nb},\quad T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p=\frac{an^2}{V^2}$$

内能为：

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

$$=\int\left[C_V dT+\frac{an^2}{V^2}dV\right]+U_0$$

$$=\int C_V dT-\frac{an^2}{V}+U_0$$

熵为：

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

$$=\int\left[\frac{C_V}{T}dT+\frac{nR}{V-nb}dV\right]+S_0$$

$$=\int\frac{C_V}{T}dT+nR\ln(V-nb)+S_0$$

§ 2.5 特性函数

马休在1869年证明，如果**适当选择独立变量（状态参量）**，只要知道一个热力学函数，就可以通过求偏导数而求得其余全部热力学函数，从而把均匀系统的平衡性质完全确定。这个热力学函数即称为**特性函数**。

特性函数

- 内能$U(S,V)$
- 焓$H(S,p)$
- 熵$S(U,V)$
- 自由能$F(T,V)$
- 吉布斯函数$G(T,p)$

应用最多（自由能$F(T,V)$、吉布斯函数$G(T,p)$）

1. 自由能作为特性函数

以T, V为自变量时，的自由能的全微分为

$$dF = -SdT - pdV$$

则可得到

熵：$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$

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

内能：$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ ——吉布斯—亥姆霍兹方程

焓：$H = F + TS + pV = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

吉布斯函数：$G = F + pV = F - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

……

2. 吉布斯函数作为特性函数

以T, p为自变量时，吉布斯函数的全微分为

$$dG = -SdT + Vdp$$

则可得到

熵：$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

物态方程：$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

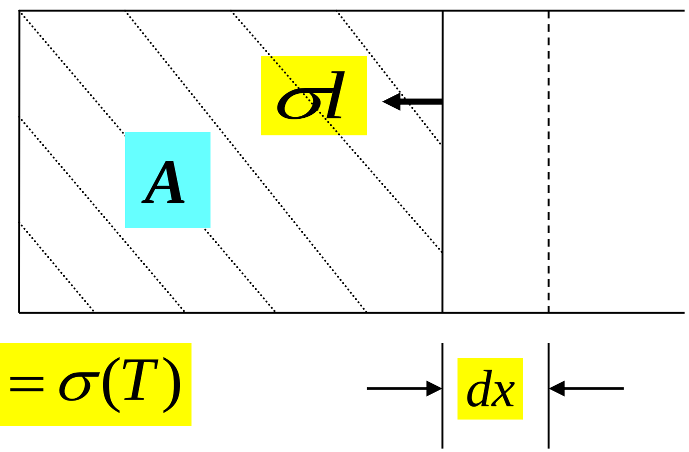
内能：$U = G + TS - pV = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

焓：$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ ——吉布斯—亥姆霍兹方程

自由能：$F = G - pV = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

……

3. 特性函数的应用——简单表面系统的热力学



状态参量 $\begin{cases} \text{温度} \quad T \\ \text{表面张力系数}\sigma \\ \text{表面积} \quad A \end{cases}$

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

物态方程： $f(T, \sigma, A) = 0$

➢实验指出：σ只是T 的函数，与A 无关，物态方程进一步简化为

$$\boxed{\sigma = \sigma(T)}$$

外界对表面系统做功: $\text{đ}W = \sigma dA$

比较体积变化功: $\text{đ}W = -pdV$

$$-p \leftrightarrow \sigma, \quad V \leftrightarrow A$$

所以表面系统自由能的全微分是

$$dF = -SdT + \sigma dA \xleftarrow{-p\leftrightarrow\sigma,\ V\leftrightarrow A} dF = -SdT - pdV$$

则有

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

由 $\sigma=\sigma(T)$，对第二项积分得

$$F=\sigma A+F_0$$

当$A\to 0$，应有$F\to 0$, 所以 $F_0=0$，故

$$\boxed{F=\sigma(T)A}$$

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

系统内能：$U=F+TS=\sigma A-AT\dfrac{d\sigma}{dT}=A(\sigma-T\dfrac{d\sigma}{dT})$

类比理想气体热力学函数的定义

$$\begin{cases} H = U + pV \\ G = H - TS \end{cases}$$

$$-p \leftrightarrow \sigma, \quad V \leftrightarrow A$$

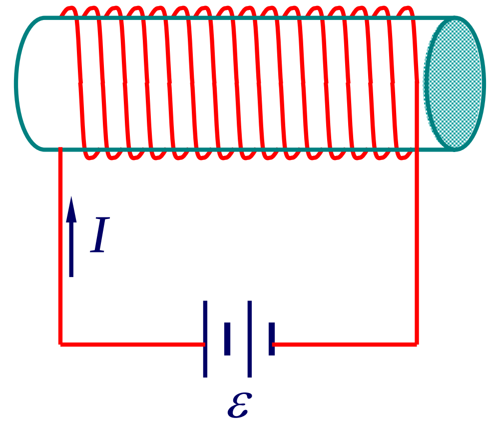
对表面系统

$$H = U - \sigma A = A(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}) - \sigma A = -AT\frac{d\sigma}{dT}$$

$$G = H - TS = -AT\frac{d\sigma}{dT} + AT\frac{d\sigma}{dT} = \boxed{0}$$

§2.6 磁介质的热力学

1. 磁介质系统



状态参量

- 温度 T
- 磁场强度 $\mathcal{H}$
- 总磁矩 $m=MV$

M——磁化强度，V——介质体积（假设不变）

物态方程： $f(\mathcal{H},m,T)=0$

顺磁介质（居里定律）：$\boxed{m=\dfrac{CV}{T}\mathcal{H}}$

做功： 若热力学系统只包括磁介质而不包括磁场，且无体积变化，则

$$\text{đ}W=\mu_0 V\mathcal{H}dM=\mu_0\mathcal{H}dm$$

体积变化功：$\text{đ}W=-pdV$ $\qquad \boxed{-p\leftrightarrow\mu_0\mathcal{H},\quad V\leftrightarrow m}$

2. 磁介质系统热力学函数的全微分和麦氏关系

热力学基本方程：

$$dU = TdS + \mu_0 \mathcal{H} dm \xleftarrow{p \leftrightarrow -\mu_0 \mathcal{H},\ V \leftrightarrow m} dU = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial m}\right)_S = \mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S}\right)_m$$

焓的全微分：$H = U - \mu_0 \mathcal{H} m \Rightarrow dH = TdS - \mu_0 m d\mathcal{H}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S = -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial S}\right)_{\mathcal{H}}$$

自由能的全微分：$F = U - TS \Rightarrow dF = -SdT + \mu_0 \mathcal{H} dm$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T = -\mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_m$$

吉布斯函数的全微分：$G = U - TS - \mu_0 \mathcal{H} m \Rightarrow dU = -SdT - \mu_0 m d\mathcal{H}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}$$

3. 绝热去磁制冷

熵是态函数，以 $T,\mathcal{H}$ 为状态参量，熵为 $S=S(T,\mathcal{H})$，则有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S}\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S}\right)_{T}=-1 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S}=-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}}$$

利用等式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T}=\mu_0\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}$$ ——磁介质的麦氏关系

$$C_{\mathcal{H}}=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}$$ ——磁介质的热熔量（磁场不变时）

可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S}=-\frac{\mu_0 T}{C_{\mathcal{H}}}\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}$$

假设磁介质遵从居里定律 $m=\frac{CV}{T}\mathcal{H}$，则有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S=-\frac{\mu_0 T}{C_{\mathcal{H}}}\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}=\frac{CV}{C_{\mathcal{H}}T}\mu_0\mathcal{H}>0$$

这说明在绝热条件下减小磁场时，将引起顺磁介质的温度将降低，这称为**绝热去磁致冷效应**。

➢只要顺磁介质在极低温下仍然维持在顺磁状态，就可以利用此法降温。绝热去磁致冷是目前获得低温的有效方法之一，用这种方法已获得了 **0.001*K***的低温。

4. 磁致伸缩与压磁效应

当考虑磁介质的体积变化时，热力学基本方程应为

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 \mathcal{H} dm, \qquad dH = TdS + Vdp - \mu_0 m d\mathcal{H},$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu_0 \mathcal{H} dm, \qquad dG = -SdT + Vdp - \mu_0 m d\mathcal{H},$$

所以有：

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

求偏导的次序可以交换：$\dfrac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{H} \partial p} = \dfrac{\partial^2 G}{\partial p \partial \mathcal{H}}$ Cauchy-Riemann 条件

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

磁致伸缩效应:保持温度和压强不变时，体积随磁场的变化率

压磁效应:保持温度和磁场保持不变时，介质磁矩随压强的变化率

实验表明，对大多数磁介质，增大压强会导致磁化困难，即

$$\left(\frac{\partial m}{\partial p}\right)_{T,\mathcal{H}} < 0$$

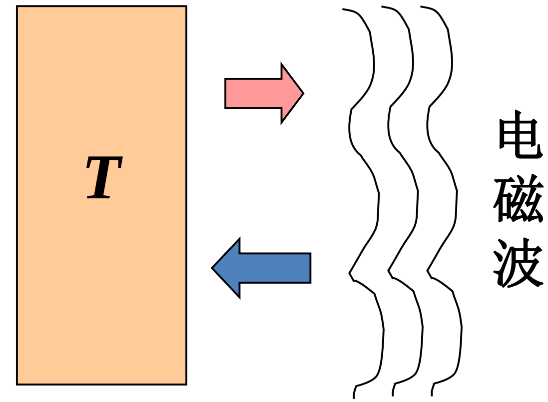
因而

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,p} > 0$$

即磁场增强时磁介质体积增大。

§2.7 热辐射的热力学理论

1. 热辐射及其基本特性

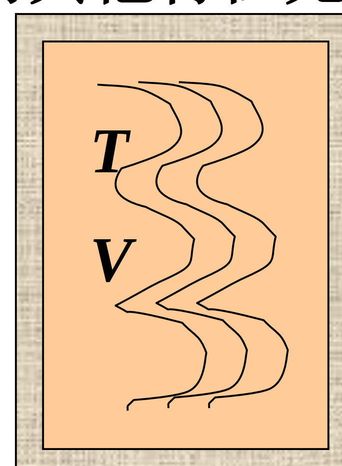


热辐射： 只要有温度的物体，都会以电磁波的形式向外辐射能量，这称为热辐射。

➢一般而言，热辐射的强度和强度按频率的分布与辐射体的温度和性质都有关。

平衡辐射： 若某物体在单位时间内向外辐射的能量恰好等于它所吸收的外来辐射能，则称为平衡辐射。它包含各种频率沿各个方向传播的电磁波。

➢平衡辐射的特征只取决与物体的温度，与辐射体的其他特性无关。



空窖辐射： 在一个封闭的空窑内，窑壁保持一定的温度*T*，窑壁将不断向空窑发射并吸收电磁波，窑内辐射场与窑壁达到平衡后，两者具有共同的温度，形成稳定的电磁辐射，即平衡辐射。

2. 平衡辐射时的热力学理论

- 平衡辐射包含各种频率的电磁波，每种频率的电磁波的振幅和位相都是无规则的，它们在空间各个方向上传播，在空间的分布是均匀且各向同性的。

- 从热力学的观点来看，空窖内的辐射场是一种特殊p-V-T系统。令$u=U/V$代表热辐射单位体积的内能，即内能密度。可以证明窖内平衡辐射的内能密度u只是温度的函数，与窖的形状、大小、窖壁物质的性质无关，即$u=u(T)$是T的普适函数。

● 物态方程

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

实验：1901年 Lebedev

理论：电磁理论和统计物理理论均可证明

p：辐射压强（光压），在辐射场中单位面积上所受到的辐射作用力。（电磁辐射投射到物体表面会对物体表面施加压强）

u：辐射能量密度，温度为T 时平衡辐射场中单位体积内的能量（包括一切频率）。

●内能

空窑可看作热力学系统，选温度***T*,*V***为状态参量，因空窑辐射是均匀的，所以内能

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

代入到能态方程

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

可得

$$u = \frac{T}{3}\frac{du}{dT} - \frac{1}{3}u \Longrightarrow T\frac{du}{dT} = 4u$$

积分得：

$$\boxed{u = aT^4}$$

a 为积分常数

即：空窑辐射的能量密度***u***与温度***T***的四次方成正比。

●熵

由热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$ 可得

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

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

$$\therefore \quad dS = \frac{1}{T}d\left(aT^4V\right) + \frac{1}{T}\frac{1}{3}aT^4dV$$

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

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

$$= \frac{4}{3}ad\left(VT^3\right) \Longrightarrow S = \frac{4}{3}aVT^3 + S_0$$

当$V=0$时，应有$S=0$，所以有

$$S_0=0 \quad \Rightarrow \quad S=\frac{4}{3}aVT^3$$

对于可逆绝热过程，辐射场的熵不变，故有 $T^3V=\text{const}$

●自由能

$$F=U-TS=aT^4V-T\times\frac{4}{3}aT^3V=-\frac{1}{3}aT^4V$$

●吉布斯函数

$$\begin{aligned}G&=U-TS+pV\\&=aT^4V-T\times\frac{4}{3}aT^3V+\frac{1}{3}aT^4V\\&=\boxed{0}\end{aligned}$$

即：空窖辐射的吉布斯函数为零。在统计物理学部分将会看到，这个结果是与光子数不守恒相联系的。

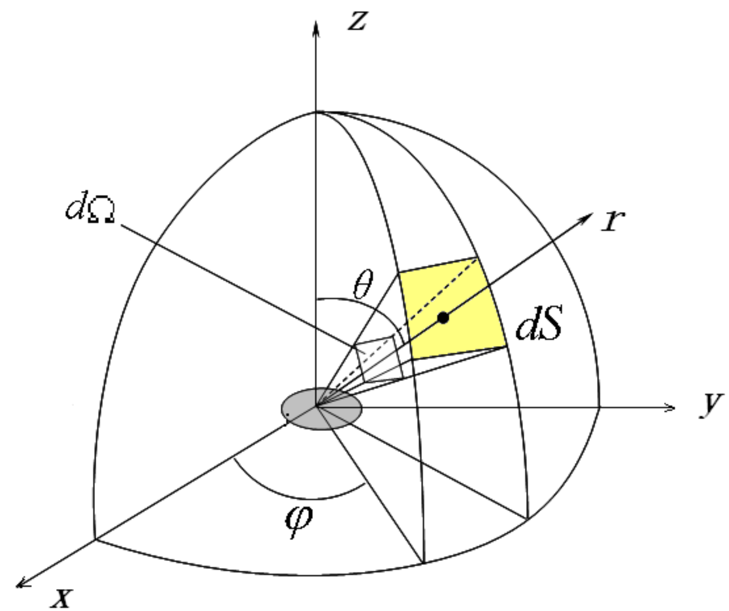
3. 辐射通量密度

辐射通量密度(J_u)： 平衡状态下，单位时间内通过单位面积，向一侧辐射的总辐射能量。

- **Stefan-Boltzmann定律：**

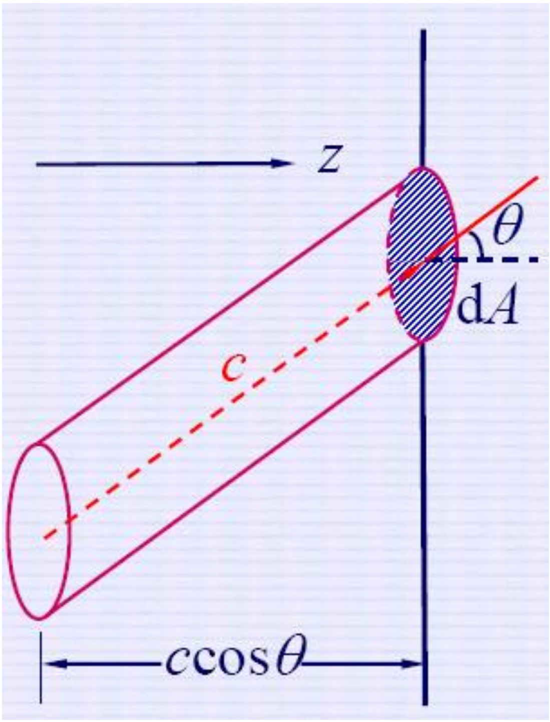
$$J_u = \frac{1}{4}cu = \frac{1}{4}caT^4 = \sigma T^4$$

$$\sigma = 5.669 \times 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$$



➢各项同性辐射场中，传播方向在立体角$d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$内的辐射能量密度为

$$\frac{u d\Omega}{4\pi} = \frac{u}{4\pi}\sin\theta d\theta d\varphi$$

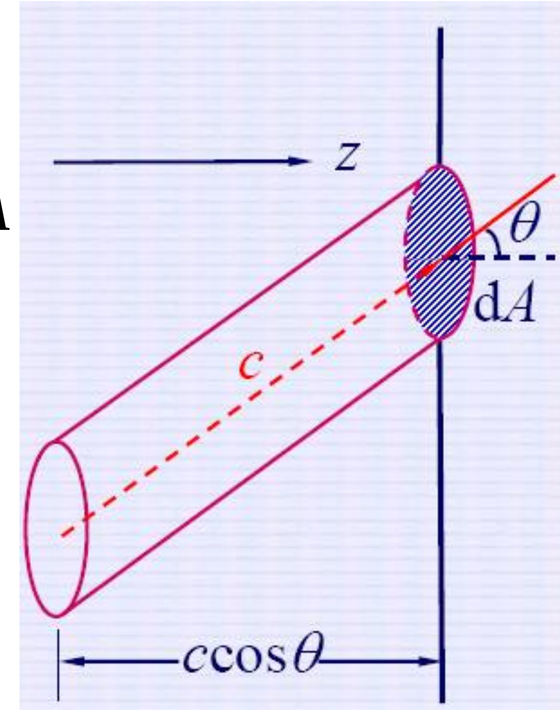


➢dt时间内，传播方向在立体角$d\Omega$，通过dA向另一侧辐射的能量为

$$\frac{u d\Omega}{4\pi} c\cos\theta dt dA = \frac{cu}{4\pi}\sin\theta\cos\theta d\theta d\varphi dt dA$$

➢dt时间内通过dA向一侧辐射的总能量为

$$\frac{cudtdA}{4\pi}\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi=\frac{1}{4}cudtdA\equiv J_u dtdA$$



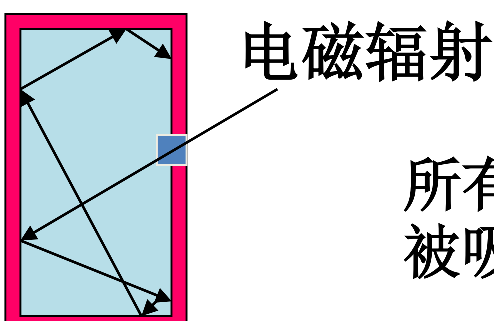
➢辐射通量密度

$$J_u=\frac{1}{4}cu$$

4. 黑体辐射

绝对黑体： 某一物体, 在任何温度下, 都能将投射到其表面的任何频率的电磁波吸收, 而无反射和透射, 则称为绝对黑体。

近似黑体： 开小孔的腔体



所有入射的电磁辐射经过多从反射，几乎都被吸收，不能反射——近似黑体

α_ω：物体对频率在ω附近的辐射能量的吸收因数，被吸收的百分比。

$\frac{c}{4}u(\omega,T)d\omega$：单位时间内投射到物体的单位面积上，圆频率在$\omega \to \omega+d\omega$范围的辐射能量。

$\frac{c}{4}\alpha_\omega u(\omega,T)d\omega$：单位时间内被单位面积吸收的辐射能量。

e_ω：物体对频率在ω附近单位频率间隔内的电磁波的面辐射强度。

$e_\omega d\omega$：单位时间内从物体的单位面积发射的频率在$\omega \to \omega+d\omega$范围内的辐射能量。

如果吸收与发射达到平衡，则有

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

基尔霍夫定律：物体在任何频率处的面辐射强度与吸收因数之比对所有物体都相同。

对于黑体辐射有：$\alpha_\omega = 1,\ e_\omega = \frac{c}{4}u(\omega,T)$

- 绝对黑体是最好的吸收体，也是最好的辐射体
- 黑体辐射＝平衡辐射