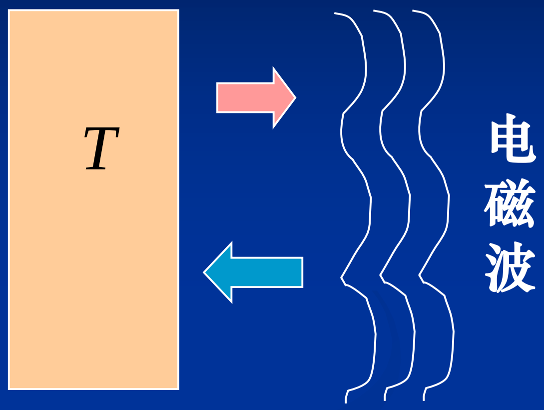
§ 2.6 热辐射的热力学理论

一、概念定义

热辐射：任何一个具有一定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**。这是热现象（与温度有关），区别于交变电流（偶极子）发射电磁波的电现象（与温度无关）。

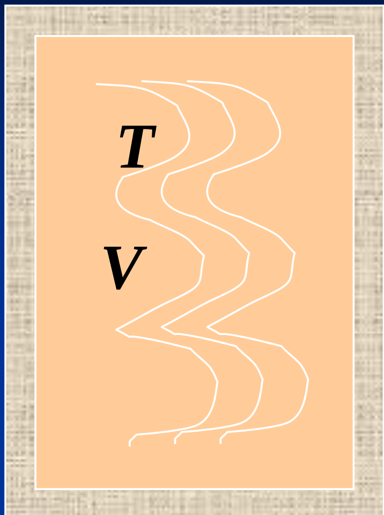


辐射场：在辐射体周围空间中充满着辐射能，称为辐射场。

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。平衡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。

我们可以利用**热力学理论**描述热辐射。

二、空腔辐射



封闭容积 *V* 中，器壁保持衡温，容器内将形成稳定的电磁辐射，即平衡辐射，该系统可看成热力学系统。

a. 平衡态内能密度

空腔辐射的内能密度**u**及内能密度按频率的分布只取决于温度，与空腔的其他特性（形状、体积和材质）无关。

内能：$U(T, V) = Vu(T)$

证明：左右容器材质、形状和大小不同，温度相同。

理想实验：滤光片透光 $\omega + d\omega$

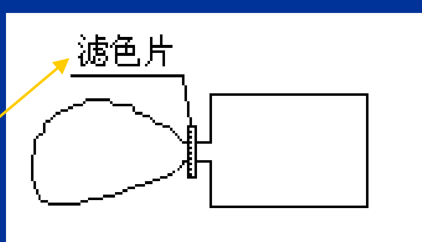


图 2-3

只能通过频率为 ω — $\omega+d\omega$的电磁波。

在ω到$\omega+d\omega$范围内，如果能量密度在两空腔不相等，能量将从内能密度高的部分流向内能密度低的部分。自发产生温差，可以利用这温度差获得有用的功，违背热力学第二定律。

b. 物态方程

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

p：辐射压强，在辐射场中单位面积上所受到的辐射作用力。

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）

电磁理论和统计物理理论均可证明。

三、热力学性质

a. 内能 $U(T,V) = Vu(T)$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \Rightarrow u = \frac{T}{3}\frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \Rightarrow 4u = T\frac{du}{dT}$$

(2.2.7式)

上式积分得：$u = aT^4 \Rightarrow U = aVT^4$

a为积分常数 $p = \frac{1}{3}aT^4$

b. 熵

上页得到： $p=\frac{1}{3}aT^4$ $U=aVT^4$

$$dS=\frac{1}{T}dU+\frac{p}{T}dV=4aT^2VdT+aT^3dV+\frac{1}{3}aT^3dV$$

$$=4aT^2VdT+\frac{4}{3}aT^3dV=\frac{4}{3}ad(VT^3)$$

上式积分得：

$$S=\frac{4}{3}aVT^3+S_0$$

其中积分常数 $S_0=\frac{4}{3}a0T^3=0$

可逆绝热过程中辐射场的熵不变： $dS=0$

$T^3V=$ 常数

c. 吉布斯函数

$$G = U + pV - TS$$

$$p = \frac{1}{3}aT^4 \qquad U = aVT^4 \qquad S = \frac{4}{3}aVT^3$$

$$= aVT^4 + \frac{1}{3}aVT^4 - \frac{4}{3}aVT^4 = 0$$

可得辐射场的吉布斯函数为零。

在统计物理部分将会看到，这个结果是与平衡辐射光子数不守恒相联系的。

d. 焓 $$H = U + pV = \frac{4}{3}aT^4V$$

e. 自由能 $$F = U - TS = -\frac{1}{3}aT^4V$$

四、辐射通量密度

平衡状态下，单位时间内通过小孔单位面积，向一侧辐射的总辐射能量称为辐射通量密度。

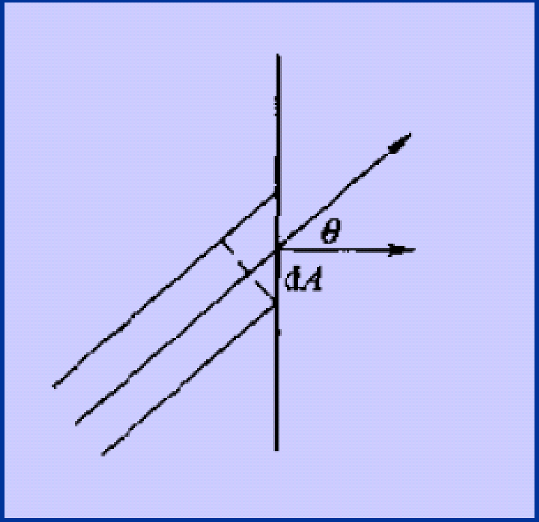
可以证明：

$$\boxed{J_u = \frac{1}{4} c u}$$

（其中，**c** 为光速，***u*** 为辐射能量密度）

证明：

计算在单位时间内通过面积元***d A***向一侧辐射的能量



如果投射到 ***d A***上的是一束平面电磁波。其传播方向与 ***d A***的法线方向平行，则单位时间通过 ***d A***向一侧辐射的能量为：

$$cudA$$

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：

$$\frac{u d\Omega}{4\pi}$$

dt 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：

$$cdt \cdot \frac{u d\Omega}{4\pi} \cdot dA\cos\theta$$

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{r d\theta \times r\sin\theta d\varphi}{r^2} = \sin\theta d\theta d\varphi$$

考虑各个传播方向，可以得到投射到dA一侧的总辐射能为：

$$J_u \mathrm{d}t\mathrm{d}A = \int_\Omega \mathrm{c}\mathrm{d}t \cdot \frac{u}{4\pi}\mathrm{d}\Omega \cdot \mathrm{d}A\cos\theta = \frac{cu}{4\pi}\mathrm{d}t\mathrm{d}A\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta$$

积分可得： $$J_u = \frac{1}{4}cu$$

斯特藩—玻耳兹曼定律

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

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

五、黑体辐射

A. 绝对黑体 吸收因数等于1即完全吸收的物体称为绝对黑体

α_ω: 物体对频率在ω附近的辐射能量的吸收因数。

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

e_ω: 物体对频率在ω附近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频率在dω范围的辐射能量。

吸收与发射达到平衡 $e_\omega d\omega = \frac{c}{4}\alpha_\omega u(\omega,T)d\omega$

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

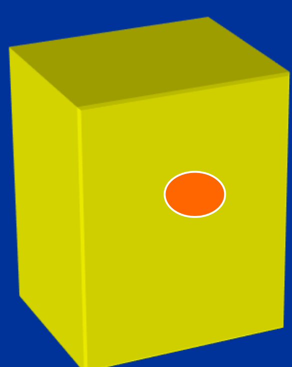
基尔霍夫定律

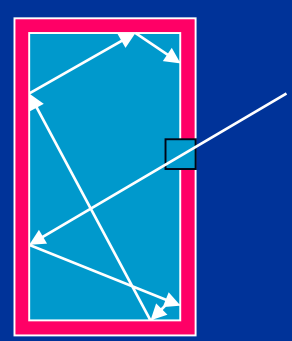
物体在任何频率处的面辐射强度与吸收因数之比对所有物体都相同。

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

所以，平衡辐射也称黑体辐射

B：空腔辐射——近似黑体辐射





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。

§2.7 低温的获得

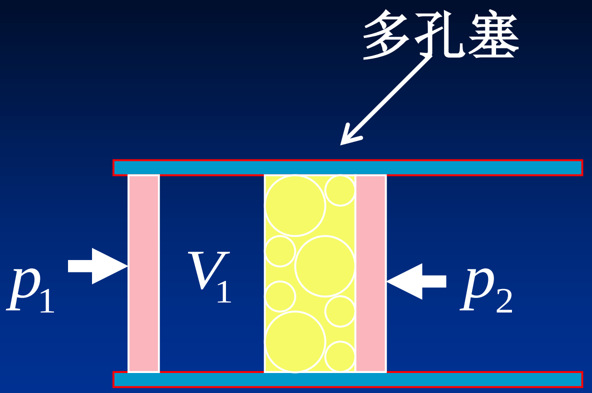
低温技术在现代科学技术中有重要的应用。本节对获得低温的方法作一简略的说明。

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

$$p_1 > p_2$$



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。

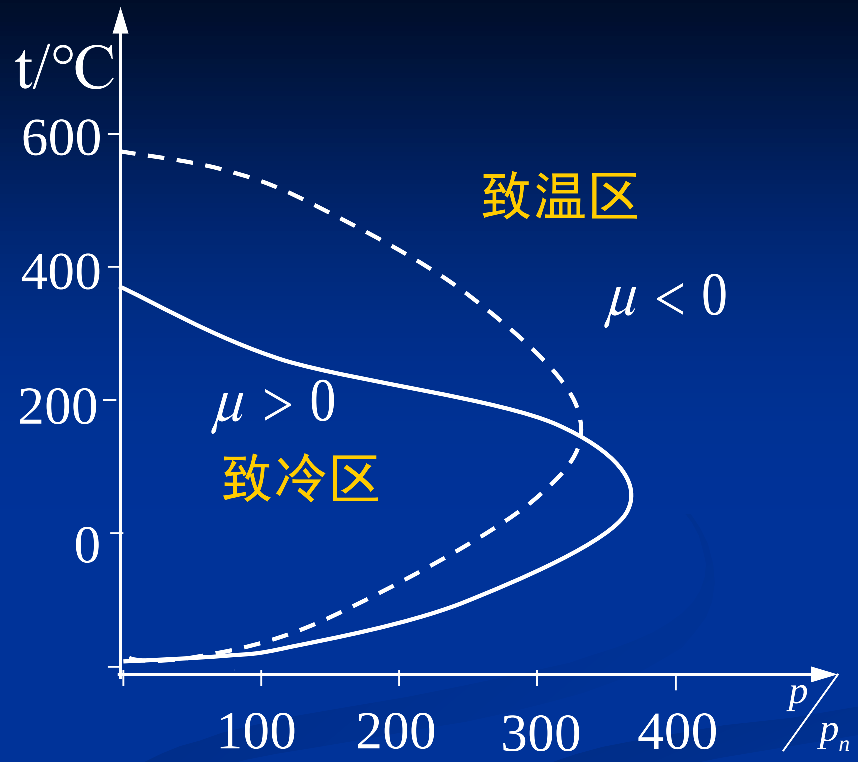
$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

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

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越大。



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，杜瓦实现氢液化。

1908年，昂尼斯实现氦液化。

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

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

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

三、磁冷却法

可产生1K到mk的低温，由得拜于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，通过低压氦气与液氦的接触而保持在1K左右的低温 T_i 。加 量级为 $10^8 A\cdot m^{-1}$ 磁场 H_i 使顺磁体磁化。磁化过程释放的热量由液氦吸收，从而保证磁化过程是等温的。

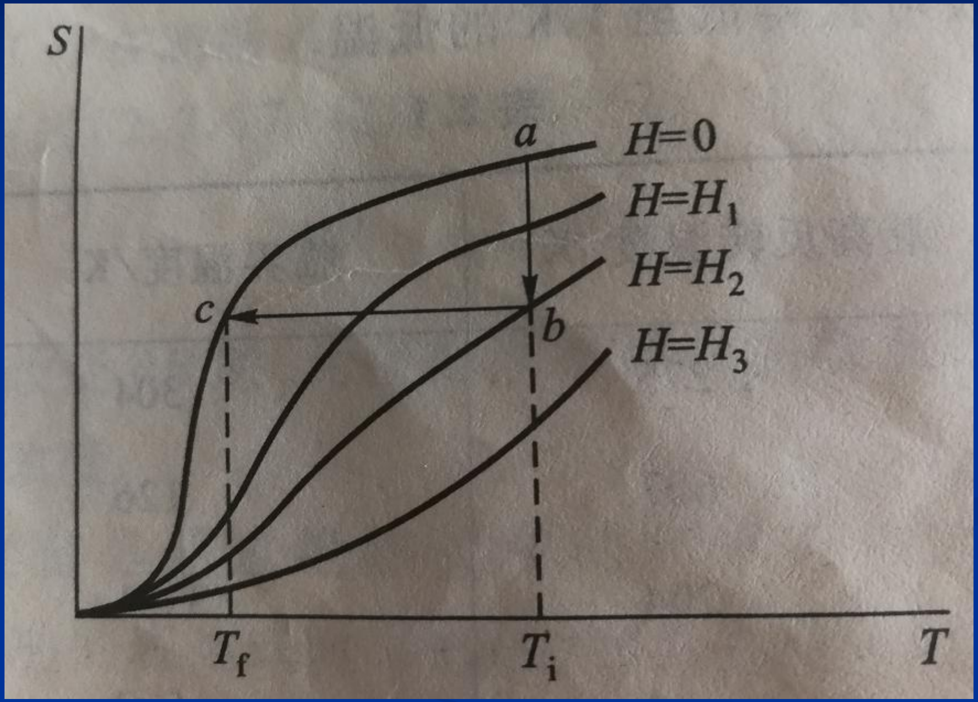
顺磁体磁化后，抽去低压氦气而使顺磁体绝热，然后准静态地使磁场减小为 H_f（一般为零。）

在这绝热去磁过程中，顺磁体的熵保持不变，温度降低为 T_f 。

（1）等温磁化　　a→b

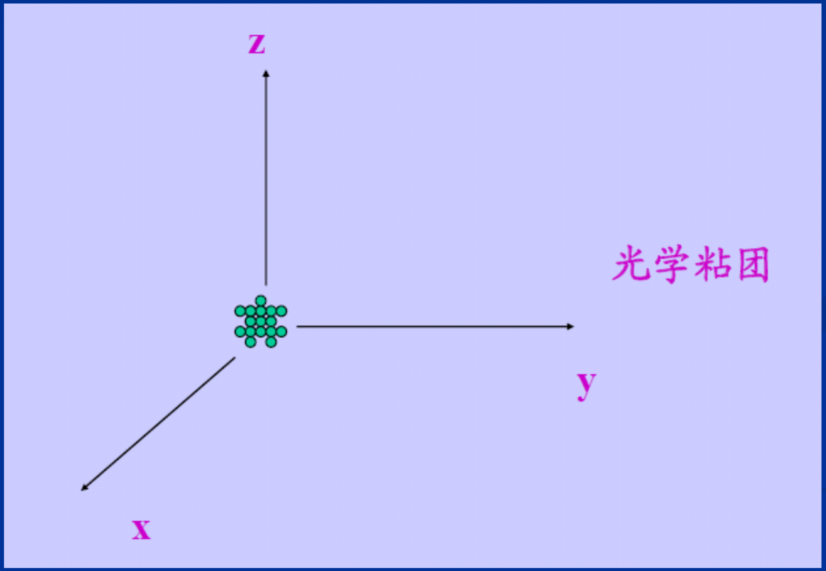
（2）绝热去磁　　b→c

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



四、激光致冷

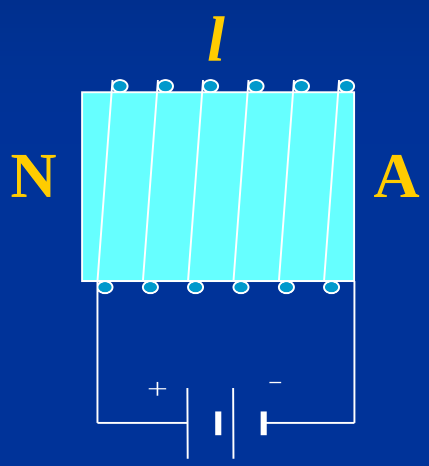
1985年，贝尔实验室的朱棣文小组用三对方向相反的激光束照射钠原子，6束激光交汇处的钠原子团被冷却，温度达到240μk。



1997年朱棣文、科恩—塔诺季和菲利普斯因此而获诺贝尔物理奖。

§ 2.8 磁介质的热力学

一、磁介质的热力学等式



长度为 l，截面积为 A的磁介质上饶有 N 匝线圈，接上电源

考虑当改变电流大小来改变磁介质中电磁场时，线圈中将产生反向电动势，外界电源必须克服此反向电动势作功。在 dt 时间内，外界做功：

$$dW = UIdt$$

U 为反向电动势，I 表示电流

法拉第定律给出：

$$U = N\frac{d}{dt}(AB)$$

B为磁介质终态磁感应强度

安培定律给出磁场强度*H*满足：

$$Hl = NI$$

因此：

$$dW = \left(NA\frac{dB}{dt} \right)\left(\frac{l}{N}H \right)dt = AlHdB$$

$$= VHdB$$

其中，$V = Al$ 是磁介质的体积。

根据电磁学知识：

$$B = \mu_0 (H + M)$$

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H \cdot m^{-1}$ 为真空磁导率

磁化强度*M*：单位体积内分子磁矩的矢量和叫磁介质的磁化强度。

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

激发磁场功

介质磁化功

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

m介质总磁矩

$$m = VM$$

不计磁场能量，只考虑介质部分：

$$dW = \mu_0 Hdm$$

忽略磁介质体积变化，
把介质看做热力学系统

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

类比： $p \to -\mu_0 H$ $\qquad V \to m$

函数关系： $G = G(T, H)$

全微分： $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T dH$

热力学基本方程 $G = U - TS + pV = U - TS - \mu_0 mH$

全微分：
$$dG = dU - TdS - SdT - \mu_0 Hdm - \mu_0 mdH$$
$$= TdS + \mu_0 Hdm - TdS - SdT - \mu_0 Hdm - \mu_0 mdH$$
$$= -SdT - \mu_0 mdH$$

对比得： $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H$ $\quad -\mu_0 m = \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T$

上页得到 $-S=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H$ $-\mu_0 m=\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial H}(-S)\right]_T=\frac{\partial}{\partial H}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H\right]_T$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}(-\mu_0 m)\right]_H=\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T\right]_H$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T=\mu_0\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$$ 磁介质的麦氏关系

麦氏关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 类比： $p\to-\mu_0 H$ $V\to m$

2.2.4式

二、绝热去磁

函数关系： $S = S(T, H)$

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

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

磁介质麦氏关系

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

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

磁介质热熔量

$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$ 表示绝热情况下温度随磁场强度的变化率，即绝热去磁可改变温度。

对于顺磁物质： 物态方程（居里定律）

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

讨论：

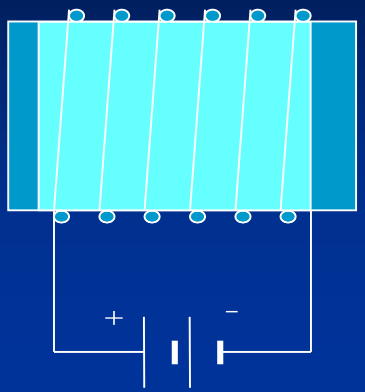
$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{CV}{C_H T}\mu_0 H$$

（**1**）因 μ_0，C，C_{H} 都大于零，所以 $\left(\partial T/\partial \mathrm{H}\right)_S > 0$ 。这说明在绝热条件下减小磁场时，将引起顺磁介质的温度下降，这称为绝热去磁致冷效应。这是获得**1K**以下低温的有效方法。

（**2**）由统计物理学可知，在降温效果下，固体的热容量$C_{\mathrm{H}} \propto T^3$；从而有 $\left(\frac{\partial T}{\partial \mathrm{H}}\right)_S \propto \frac{1}{T^4}$ 。可见，温度愈低，降温效果越好。

（**3**）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 $0.001K$ 的低温。

三、磁致伸缩与压磁效应



考虑体积变化： $dU = TdS + \mu_0 Hdm - pdV$

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

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

函数关系： $G = G(T, H, p)$

全微分： $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H} dp$

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

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

$$\Rightarrow \quad \left[\frac{\partial}{\partial p}(-\mu_0 m)\right]_{T,H} = \frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,p}\right]_{T,H}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial H}V\right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial H}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H}\right]_{T,p}$$

描述压磁效应

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

描述磁致伸缩现象

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。

在温度和磁场保持不变时介质磁矩随压强的变化率，描述压磁效应。

四、磁化功的另一表达

物体在不均匀磁场中受磁场的力 $\mu_0 m(x)\dfrac{dH(x)}{dx}$

移动物体外界作功 $dW=-\mu_0 m(x)\dfrac{dH(x)}{dx}dx=-\mu_0 m dH$

从无穷远积分到a点，介质被磁化

U^* 总的能量

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

分部积分

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

磁矩在磁场中的势能

U 内能

$$U^*=-\mu_0 mH+U$$

例1： 已知在体积保持不变时，一气体的压强正比于其温度。试证明在温度保持不变时，该气体的熵随体积而增加。

解答： 根据题设，气体的压强可表为

$$p = f\left(V\right)T \qquad (1)$$

式中 $f(V)$ 是体积 V 的函数。自由能的全微分

$$dF = -SdT - pdV$$

得麦克斯韦关系

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

将式（1）代入，有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=f\left(V\right)=\frac{p}{T} \qquad (3)$$

由于 $p>0$，$T>0$，故有 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T>0$ 。这意味着，在温度保持不变时，该气体的熵随体积而增加。

例2： 设一物质的物态方程具有以下形式：

$$p = f(V)T$$

试证明其内能与体积无关。

解答： 根据题设，物质的物态方程具有以下形式

$$p = f(V)T$$

故有

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

根据公式：

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

所以：

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

这就是说，如果物质具有形式为 $p = f(V)T$ 的物态方程，则物质的内能与体积无关，只是温度 T 的函数。

例3： 试求单位体积内平衡辐射的 C_V, C_p 和 $C_p - C_V$ 。

解答： 已知平衡辐射的内能密度为 $u = aT^4$，辐射场的内能和压强为

$$U = uV = aT^4V \qquad (1)$$

$$p = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3}aT^4 \qquad (2)$$

所以单位体积平衡辐射的定容热容量为

$$C_V = 4aT^3 \qquad (3)$$

对于平衡辐射，由（2）式可知，等压过程就是等温过程，因为等温过程的热容量为无穷大，所以

$$C_p = C_T = \infty$$

所以对于平衡辐射：

$$C_p - C_V = \infty$$

作　业

2.3；2.4；2.5；2.7；2.16；2.17