§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

1、自由能作为特性函数

$$\boxed{dU = TdS - pdV} \qquad \boxed{F = U - TS}$$

$$\boxed{dF = -SdT - pdV}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{S = -\frac{\partial F}{\partial T}, p = -\frac{\partial F}{\partial V}}$$ 物态方程

$$\boxed{U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)}$$

吉布斯－亥姆霍兹方程

2、吉布斯函数作为特性函数

$$\underbrace{G=H-TS \quad H=U+pV \quad dU=TdS-pdV}$$

$$\boxed{dG=-SdT+Vdp}$$

$$\Downarrow$$

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

$V(T,P)$物态方程

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

$$H=U+pV \quad \Rightarrow \quad \boxed{H=G-T\frac{\partial G}{\partial T}}$$

为吉布斯—亥姆霍兹方程。

例：求液体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σ 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σ 只是温度的函数，与表面面积A无关。

物态方程简化为 ：$\boxed{\sigma = \sigma(T)}$

表面积有dA的改变时，外界所作的功为：

$$\boxed{dW = \sigma dA}$$

表面系统的自由能的全微分为

$$dF = -SdT + \sigma dA \qquad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \sigma = \frac{\partial F}{\partial A}$$

第二式积分,注意 σ与A无关，即得 $F = A\sigma + F_0$

当时$A \to 0$，表面系统统不存在，$F \to 0$ $\therefore F_0 = 0$

表面系统的自由能 $F = A\sigma$ σ是单位面积的自由能

表面系统的熵 $S = -A\dfrac{d\sigma}{dT}$

由$U = F + TS$，得表面系统的内能为 $U = A\left(\sigma - T\dfrac{d\sigma}{dT}\right)$

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。

单选题 1分

在选择V、T、F为自变量的条件下，系统的特性函数为

A 熵S

B 内能U

C 状态方程f(p,V,T)=0

D 自由能F

§2-5 、热辐射(黑体辐射，空窖辐射)的热力学理论

1、基本概念、基本规律

热辐射：

T > 0K 物体，会辐射电磁波，称“热辐射”。

热辐射的电磁波频谱是“连续谱”(0～+∞)。

热传导：

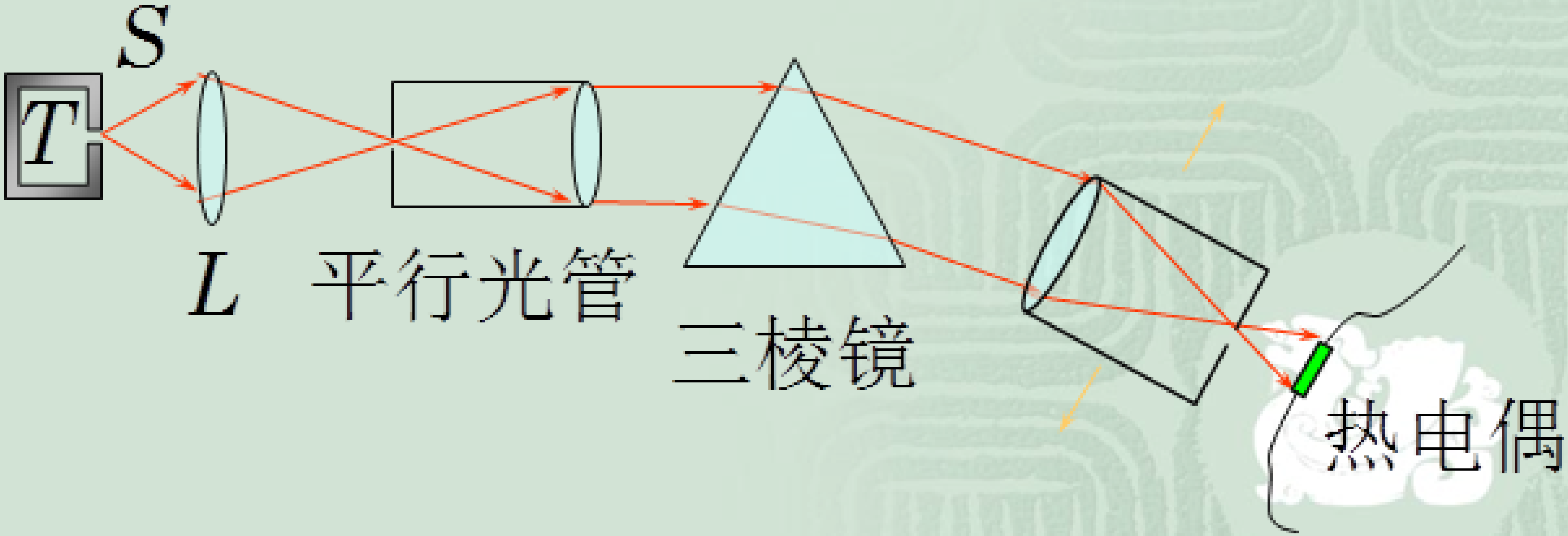
热量由高温物体向低温物体的传递(传播)，为“热传导”。

热对流：

借助流体流动达到传递热量的过程。如大气环流、太阳能热水器

物体具有向四周辐射能量的本领，又有吸收外界辐射来的能量，一般物体只能将一部分能量吸收另一部分反射出去。

辐射分布

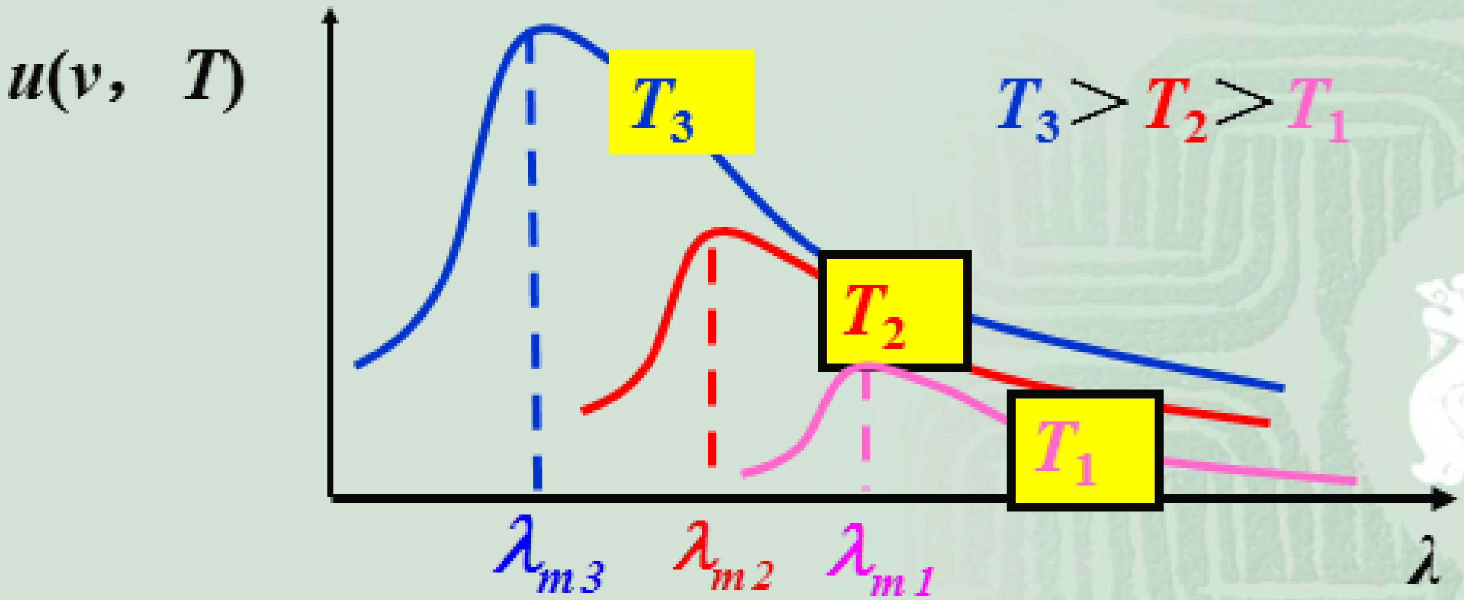


辐射体的发射本领： $u(\nu, T)$

单位时间内通过单位面积的电磁波(频率ν)的能量

黑体辐射曲线（$u(\nu, T)$—λ曲线，实验曲线）

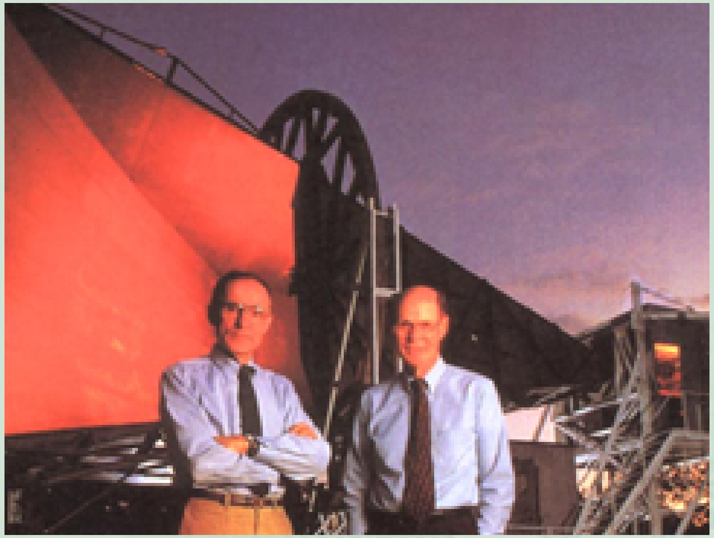
$T\lambda_m = b$ **(维恩位移定律，理论公式)**



实验证据：宇宙背景辐射

伽莫夫（1904-1968）:宇宙爆炸理论

哈勃（1889-1953）——现代天文学之父

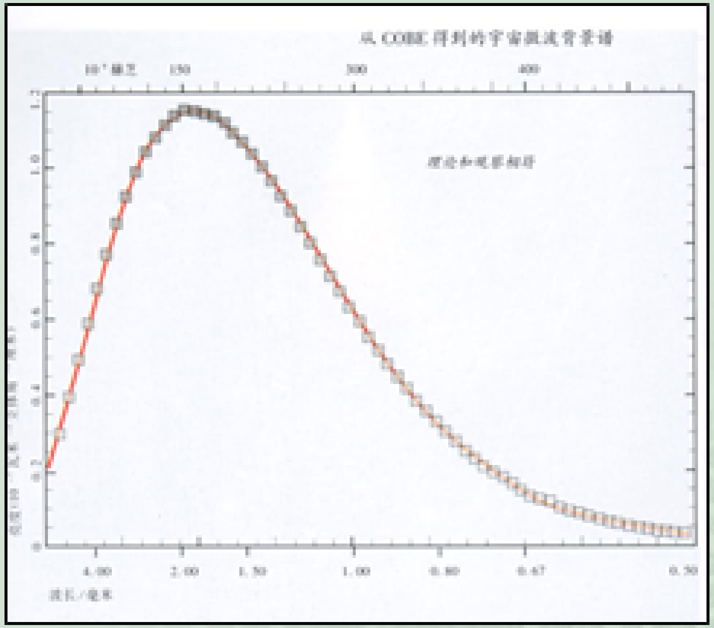


彭齐亚斯和威尔逊

彭齐亚斯和威尔逊被授予了1978年的诺贝尔物理学奖，得到了哈勃和伽莫夫都未曾获得的最高荣誉

Cosmic Background Explorer (COBE)

1989年1月，美国发射了一颗专门的宇宙背景辐射探测器(COBE)



测量结果与现在的最新理论预言（背景温度2. 735K）完全符合，使大爆炸理论经历了最严格的实验检验。

物质对电磁波(频率 ν)的吸收本领：

$$A_\nu = \frac{E_{\text{吸收}}}{E_{\text{照射}}}$$

绝对黑体：

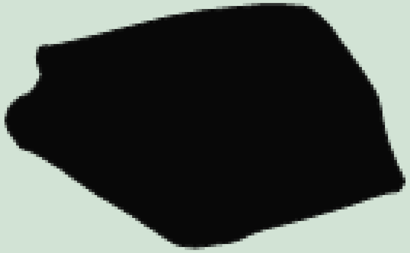
对电磁波的 吸收本领 等于 1 （无反射），

对电磁波的 发射本领 最大，

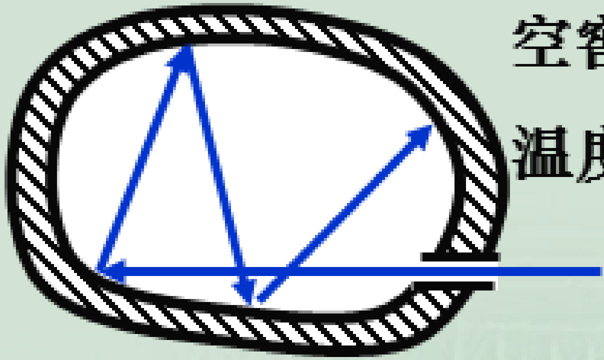
吸收的电磁能量全部被辐射。

绝对黑体举例：

如：碳黑、烟黑、铋黑



空 窖



空窖内的温度：T

平衡辐射：

辐射体对电磁波的吸收和辐射达到平衡，称“平衡辐射”。

空窖内的辐射场(电磁场)是各向同性和非偏振的，

内能密度(单位体积的内能)只是温度的函数且是均匀的

$$u=\int_0^{\infty} u(\nu,T)d\nu = u(T)$$

2、空窖的内能 $U(T,\ V)$

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。空窖辐射的能量密度$u(T)$，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 $u=\frac{T}{3}\frac{du}{dT}-\frac{u}{3} \longrightarrow T\frac{du}{dT}=4u \longrightarrow u=\alpha T^4$

3、空窑辐射的熵 $dS=\dfrac{dU+pdV}{T}$

$$\begin{cases} p=\dfrac{1}{3}u \\ u=\alpha T^4 \end{cases} \Longrightarrow dS=\frac{1}{T}d\left(\alpha T^4V\right)+\frac{1}{3}\alpha T^3dV$$

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

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

$$=d\left(\frac{4}{3}\alpha T^3V\right)$$

因为$V=0$时，$S=0$（自然初始条件） $\boxed{S=\dfrac{4}{3}\alpha T^3V}$

在可逆绝热过程中辐射场的熵不变。

$$T^3V=\text{恒量}$$

4、空窖的吉布斯函数 $G(T, V)$

$$G(T, V) = U - TS + pV$$

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

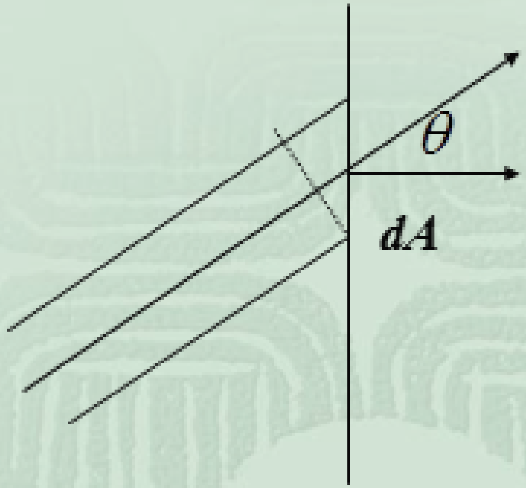
得到 $G(T, V) = 0$

一个重要结论：空窖内光子数不守恒！！

5、辐射(电磁场)的能流密度

辐射通量密度（J_u)——单位时间内通过单位面积向一侧辐射的总辐射能量：

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



将 $u = aT^4$代入，得：

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

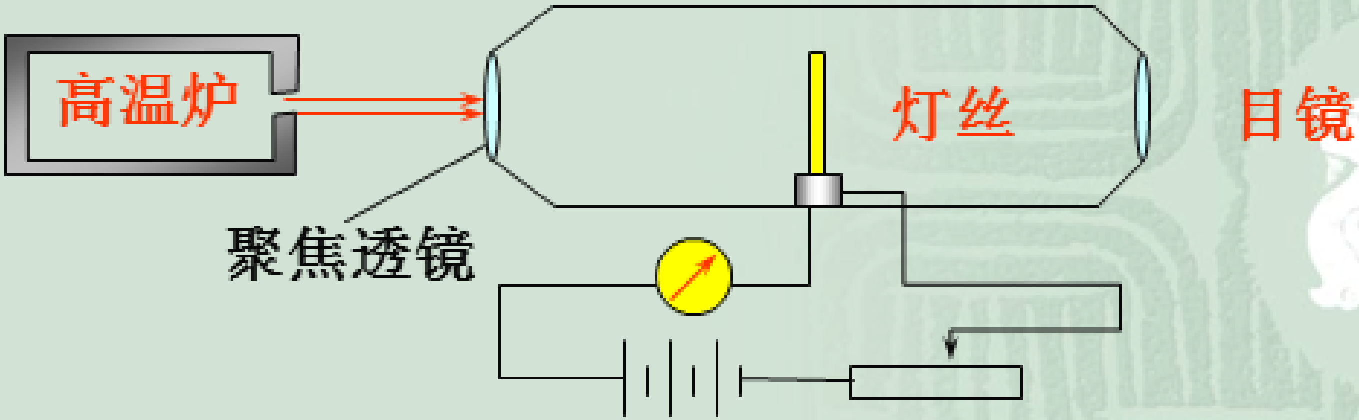
----------斯特藩—玻耳兹曼定律

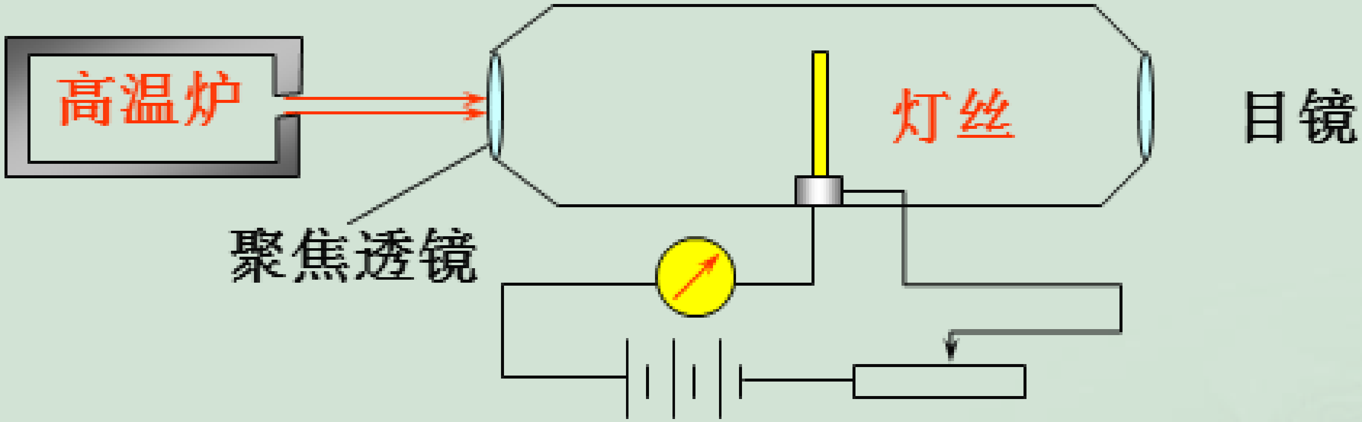
6、黑体辐射的应用

(1). 测量黑体温度

在实验室或工厂的高温炉子上开一小孔，小孔可看作黑体，由小孔的热辐射特性，就可以确定炉内的温度。

(2). 光学高温计——光测高温





➢调节R，当灯丝温度>炉温时，灯丝在炉孔像的背景上显示出亮线。

➢当灯丝温度<炉温时，灯丝在炉孔像的背景上显示出暗线。

➢当灯丝温度=炉温时，灯丝在炉孔像的背景上消失。

➢由通过灯丝电流强度可算出炉温T。