

辐射热力学的新进展

——辐射有效能 光量子等效温度 光量子熵常数

陈则韶^{*}, 莫松平, 胡芄

中国科学技术大学热科学和能源工程系, 合肥 230027

* E-mail: zschen@ustc.edu.cn

收稿日期: 2008-03-07; 接受日期: 2008-05-21

国家自然科学基金资助项目(批准号: 50576092, 50736005)

摘要 对辐射热力学中光谱辐射能热力学特性研究的新进展进行了回顾. 介绍了表征光量子能量品质的光量子等效温度 T_λ 新参数, 给出了 T_λ 与波长的关系式 $\lambda T_\lambda = c_3 = 5.33016 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ 和光量子熵常数 $s_\lambda = 3.72680 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. 用 T_λ 和 s_λ 讨论了黑体光谱辐射力、平衡态空腔辐射能、开口系辐射流等的有效能、熵参数、焓参数的表征及光子气的状态变化过程的熵变化; 通过光谱辐射有效能的分析, 证明了用于光合作用的光谱辐射能量的有效能效率大于光能量的有效能利用率. 讨论了辐射能转换器的辐射有效能不可逆损失的计算方法.

关键词

辐射热力学
光子气
有效能
光量子熵
非平衡热力学

太阳能是一种取之不尽、用之不竭的洁净能源. 在当今矿物燃料日趋枯竭, 温室效应加剧的形势下, 为了人类社会可持续发展和环境保护的需要, 必须大力开展把太阳能高效廉价地转化为动力能的研究.

太阳能是以热辐射形式传递的能量. 对于黑体热辐射, 普朗克(MSP)^[1]提出了光量子能量是 $h\nu$ 的假说, 并导出了描述黑体的光谱辐射力随波长的变化的普朗克(MSP)定律; 斯忒藩-玻耳兹曼(Stefan-Boltzmann)导出了描述黑体的辐射力 E_b 与热力学温度 T 的黑体辐射四次方定律; 维恩(Wien)发现了最大光谱辐射力的波长 λ_m 与黑体温度 T 的关系; 这些研究奠定了经典的辐射传热学基础. 但有关辐射能的品位属性是功或是热能至今还有争论^[2], 对于光子气的有效能和熵函数就有许多不同的表达式^[3~7], 甚至在讨论光合作用过程的光能的有效能利用率时产生“负熵”的论调^[8~10]. 已有的辐射理论都紧紧依赖于辐射源的温度 T , 但同一频率的辐射粒子不论从哪种温度的辐射源发射出来, 都是相同的, 其不仅具有相同

的能量而且应当有相同的有效能和熵等热力学特性, 辐射粒子接受面的温度也不与辐射源的温度相等. 因此, 研究不依赖于辐射源的温度的辐射能的光谱热力学特性, 才可能有效地解释不平衡辐射热力学的现象和讨论光谱辐射能转化为电能、化合能、热能和其他频率的光能的不同转化效率, 为科学有效利用太阳能提供新的理论依据.

1 黑体热辐射的有效能

Petela^[3]2003年总结了关于热辐射有效能的三种主要理论: 一是Petela^[4,5]提出的黑体热辐射的有效能公式; 二是Spanner^[6]1964年提出直射太阳辐射有效能的近似公式; 三是Jeter^[7]1981年基于对热机的分析, 得到热辐射的有效能由卡诺效率决定的结论^[7].

Petela认为有效能的概念只能用于物质或场, 而不能用于现象, 如热传递或辐射的有效能的说法是不确切的. 他认为应该用

$$B = H - H_0 - T_0 \cdot (S - S_0), \quad (1)$$

计算物质的有效能, H 和 S 分别是所考虑的物质能量和熵, H_0 和 S_0 分别是物质在跟环境温度 T_0 处于平衡时的能量和熵. Petela 由两个表面的闭合圆筒-活塞充满光子气的系统, 初始状态温度为 T , 体积为 V , 辐射压力为 p , 系统光子气经各向同性地膨胀到环境温度为 T_0 , 和辐射压力为 p_0 时体积为 V_0 的状态, 得到黑体平衡腔系统光子气辐射转化为功的最大效率为

$$\eta_u = 1 + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^4 - \frac{4}{3} \cdot \frac{T_0}{T}. \quad (2)$$

Spanner^[6]利用平衡态辐射模型, 以辐射光子气从辐射体温度 T_1 的初始状态转化到辐射接收体温度 T_2 的终状态的过程所做的绝对功 W_{1-2} 与辐射到达所研究的接收体的初始辐射能 U_1 之比, 定义为直射太阳辐射有效能的效率

$$\eta_u = \frac{W_{1-2}}{U_1} = 1 - \frac{4}{3} \cdot \frac{T_2}{T_1}, \quad (3)$$

上式一般用于太阳能有效能的计算.

Jeter^[7]基于对热机的分析, 得到热辐射的有效能由卡诺效率决定的结论, 即

$$\eta_u = \eta_{cs} = \frac{W}{q} = 1 - \frac{T_0}{T}, \quad (4)$$

其中, η_{cs} 为卡诺效率, W 是温度为 T 的热量 q 能对温度为 T_0 的环境做的最大功.

以太阳为例, 太阳表面温度 5800 K, 地球环境温度 300 K, 卡诺热机效率算出的太阳辐射有效能效率为 0.94827, 以 Petela 等人的关系式算出值为 0.931036, 以 Spanner 等人给出的关系式算出值为 0.931034. 可见, 这 3 个理论的结果还是略有差别的.

此外, Bejan^[11]还提出了一个考虑理想模型获得功 ($T > T_0$) 的三阶段的独特理论: 第一阶段, 从热源 T 获得热量并用光子气绝热地充满一个给定的容积; 第二阶段, 可逆冷却并保持跟一个热机循环接触, 同时把热量排到热源 T_0 ; 第三阶段, 绝热地非空光子气并把热量排到热源 T_0 . Bejan 认为采用这个模型以后, Petela 等人的关系式给出的是第二阶段的可逆功, Spanner 等人给出的是第二和第三阶段的情况, 而 Jeter 给出的是所有 3 个阶段的总的描述.

作者认为无论采用何种模型, 对于从热源 T 获得辐射能的热量, 卡诺热机效率可以算是它最大的有

效效率, 因为它不必要讨论从初态变化到终态的辐射能, 而是从源头上就实现能量的转化. 因此, 根据 Jeter 给出的热辐射有效能效率的结果, 黑体辐射力的有效能表达式为

$$E_{b,u,T} = \sigma T^4 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right), \quad (5)$$

其中, $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ 是 Stefan-Boltzmann 常数, T 是黑体温度, T_0 是环境温度. $(1 - T_0/T)$ 为在温度为 T 和 T_0 两个热源之间工作的 Carnot 热机的效率. 脚注 b, u, T 分别表示黑体、有效能、黑体辐射温度. 黑体辐射力有效能函数是单位表面积黑体单位时间内, 向半球空间所有方向发射出去的全部波长范围内的辐射能所具有的有效能, 单位为 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$. 在环境温度 T_0 选定后, 有效能函数可作为描述工质状态的一种参数.

2 光子特征温度和光谱辐射有效能

在研究叶绿素光合作用时, 人们注意到在光照射下水与二氧化碳结合, 生成碳氢化合物转变为化学能, 那么在光合作用这一自发过程中系统总体的自由能是一定减少的. 显然光合作用增加的有效能和光合作用中消耗的自由能只能来自叶绿素吸收的光子中所携带的有效能. 为了解释这种现象, Duysens^[12]首次提出光子的能量 U 变为叶绿素激发态的自由能 μ_r 的计算式为

$$\mu_r = h\nu \left(1 - \frac{T_0}{T_r}\right), \quad (6)$$

其中, T_0 和 T_r 分别是叶绿素系统(大约 300 K)和辐射温度^[13]. (6)式被很多人接受^[14-16], 但是, 对于(6)式中的 T_r 都没能给出准确值, 有的取 T_r 为太阳表面温度 5762 或 5780 K^[15,17,18], 有的给出的 T_r 的数值范围是大约 1100 到 1300 K^[12]. Andrews^[18]对 T_r 取为太阳表面温度提出质疑, Meszéná 等人^[15]又认为, T_r 是一个与温度相关的光子状态的参数, 是辐射等效温度, 与辐射源的温度、光的亮度、光的吸收率等因素有关. 总之, (6)式虽然有与(5)式相似的合理之处, 但其最根本的缺点是无法确定温度 T_r .

在对高等植物光合体系 I (PSI) 和 II (PSII) 的孤立的内核 (isolated core) 的初步光合作用实验中^[10], 使用

670 nm 激光脉冲(估计 $T_r=2600$ K)照射在室温下光合体系 I 的内核联合体产生葡萄糖, 并证明了这一过程具有最大热力学效率 $\xi > 0.98$, 而 PSII 的实验结果是 $0.93 > \xi > 0.92$ [19,20], 按(6)式计算的 Carnot 热机效率在 $T_r=2600$ K 时也只有 0.88. 由于实验证明的仅是光合作用的初步过程, 而实际光合作用是一个很复杂的过程, 因此, Jennings 认为初步光合作用的热力学效率大于 Carnot 热机效率, 所以熵产对于 $\xi > (1-T/T_r)$ 的情况始终为负, 只是在 $\xi < (1-T/T_r)$ 的情况下变为正值, 也就是说, 光合作用原则上产生了负熵. 但是, Jennings 也认为对于整个光合作用过程, 其总效率会下降, 而必然产生的是熵增 [10]. 由于现有的辐射理论不能给出对光合作用增加的有效能高于太阳表面温度辐射的有效能的合理解释, 造成认为光合作用的过程出现熵减的观点出现和流行 [8~10].

2.1 光子等效温度和光谱有效能函数

作者提出把(6)式中无法确定的 T_r 改用与光子频率或波长对应的特征温度来替代, 即计算光量子的有效能的表达式为 [21]

$$e_{u,\lambda} = h\nu \left(1 - \frac{T_0}{T_\lambda}\right) = \frac{hc}{\lambda} \left(1 - \frac{T_0}{T_\lambda}\right), \quad (7)$$

式中, T_λ 称为光子等效温度, 用于表征 $h\nu$ 光子能量的品位. 通过分析黑体辐射力的有效能 $E_{b,u,T}$ 表达式(5), 可知计算有效能的 2 个因子, 即能量大小的辐射力 σT^4 和效率因子 $(1-T_0/T)$, 其中的变量 T 是相同的. 根据相似对应原理, (7)式中能量大小的 hc/λ 项和效率因子 $(1-T_0/T_\lambda)$ 项的变量也应相同, 即 T_λ 应是光子频率或波长为变量的函数, 而且有温度的量纲. 另外, 由于不同温度的辐射源发射出来的同一频率的辐射粒子并没有任何区别, 应具有相同的能量和有效能. 因此, 特定频率的辐射粒子的有效能效率因子中的 T_λ 是与辐射源温度 T 无关. 再者, 由于黑体温度 T 越高, 黑体辐射力的平均有效能效率也越高, 而据维恩位移定律可知黑体温度 T 越高黑体辐射中短波辐射粒子占有率也越多, 所以也可推定 T_λ 也将随光谱辐射频率的增加而增加, 或随光谱辐射波长增加而减少.

因此假定 T_λ 与光谱辐射的波长成反比关系

$$\lambda T_\lambda = c_3, \quad (8)$$

式中, c_3 为一常数, 单位为 $m \cdot K$. (8) 式为光量子的等效温度 T_λ 方程.

普朗克黑体光谱辐射力 $E_{b,\lambda,T}$ 方程为 [4]

$$E_{b,\lambda,T} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\exp(c_2/\lambda T) - 1}, \quad (9a)$$

式中, $c_1 = 2\pi h c^2 = 3.74177107 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$, $c_2 = hc/k = 1.4387752 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$. 当采用频率 ν 为变量表示时, 由于 $|d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} |d\lambda|$ 的关系, (9) 式可整理为

$$E_{b,\nu,T} = \frac{2\pi h \nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \quad (9b)$$

参考(7)式形式, 黑体光谱辐射力有效能 $E_{u,b,\lambda,T}$, 可定义为

$$E_{u,b,\lambda,T} = E_{b,\lambda,T} \left(1 - \frac{T_0}{T_\lambda}\right) = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\exp(c_2/\lambda T) - 1} \left(1 - \frac{\lambda T_0}{c_3}\right). \quad (10)$$

2.2 光子等效温度常数的确定和 T_λ 方程 [21]

黑体光谱辐射力有效能函数对全波长积分所得的有效能必须满足下式的关系

$$E_{u,b,T} = \int_0^\infty E_{u,b,\lambda,T} d\lambda = \sigma T^4 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right), \quad (11)$$

将(8)和(10)式代入上式可以证明

$$\begin{aligned} \int_0^\infty E_{u,b,\lambda,T} d\lambda &= \int_0^\infty E_{b,\lambda,T} \left(1 - \frac{T_0}{T_\lambda}\right) d\lambda \\ &= \sigma T^4 - \frac{c_1 T_{\lambda 0}}{c_3} \int_0^\infty \frac{\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1} d\lambda. \end{aligned} \quad (12)$$

令 $\beta = \frac{c_2}{\lambda T}$, $d\beta = -\frac{c_2}{\lambda^2 T} d\lambda = -\frac{c_2}{(\lambda T)^2} d(\lambda T)$, 把(12)式代入(11)式可得 [21]

$$c_3 = \frac{2c_1 \zeta(3)}{c_2^3 \sigma} = 5.33016 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}, \quad (13)$$

式中, $\zeta(3)$ 为指数 $m=3$ 的黎曼函数, 将 c_3 值代入(8)式, 得

$$\lambda T_\lambda = c_3 = 5.33016 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}, \quad (14)$$

式中, c_3 称为光量子等效温度常数, 与辐射体温度 T 和接收体温度 T_0 都无关. 图 1 给出了由方程式(14)算出的在波长 0.3~0.8 μm 范围的 T_λ 值.

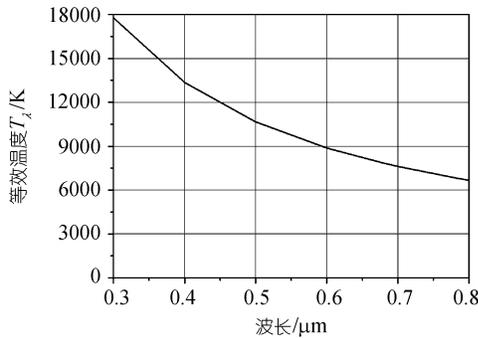


图 1 光量子等效温度与波长关系

T_λ 是描述光子能量大小和品质的特征参数, 量纲与温度一致; 在热辐射中, T 是从宏观上表示所有辐射光子平均的能量大小和品质的特征参数, 用于计算宏观的热辐射能的交换, 表征辐射源的辐射强度. 光子与光子之间不直接进行能量交换, 就如太阳辐射在太空或真空环境中传播时不会改变光谱辐射能的分布一样, 光子的能量要转化为电能、热能或其他频率的光子能量必需首先被介质吸收, 在介质中重新进行能量的整合; 介质重新整合产生的新形式能量的总和等于吸收的光子能量的总和, 产生的新形式有效能的总和不能大于吸收光子有效能的总和; 吸收光子有效能的总和与吸收的光子数及其 T_λ 有关.

T_λ 是十分重要的光谱量子新参数. 利用 T_λ 和光量子等效温度常数 c_3 , 可以方便地计算各种光谱辐射光量子的有效能, 以及各种黑体辐射体的辐射有效能.

关于光量子等效温度的研究一直受到国际热物理界的重视. 2004 年 Kirwan^[22] 利用热力学第二定律、Gibbs-Duhem 关系式和普朗克关系式推导出的单光子等效温度的关系式为

$$T_p = \frac{hc}{kA_T \lambda}, \quad (15)$$

其中, k 是 Boltzmann 常数, A_T 是个无量纲常数. 因为黑体温度 T 是可测定的, 只要知道黑体辐射的光子平均能量, 则由(15)式可求出 A_T .

Massa^[23] 把一个光子的平均能量定义为 $3kT$, 得到 $A_T=3$; 但 Kirwan 认为 Zimmermann^[24] 给出的 $A_T=3/4$ 更合适. 而 Shockley 等人^[25] 用黑体腔体中总的能量密度除以总的光子数的方法得到平均每个光子的能量为 $\bar{\epsilon} = h\bar{\nu} = 2.701kT$ 来确定 A_T , 则 $A_T=2.701$. Hill 和 Rich^[26] 就曾利用 $A_T=2.701$ 提出了与(15)式相似的光子可用能的“热温度”假设.

当把以上 3 个不同的 A_T 值代入(15)式分别得到: $A_T=3$ 时 $\lambda T_p = 4.795916 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$, $A_T=3/4$ 时 $\lambda T_p = 19.183665 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$, $A_T=2.701$ 时 $\lambda T_p = 5.326823 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$. 再比较(14)式, 可知当 $A_T=2.701$ 时定义的光子可用能的“热温度”与波长乘积与光谱等效温度常数 c_3 十分一致.

2.3 太阳能光谱辐射有效能效率 η_u

光谱有效能效率定义为

$$\eta_u = 1 - \frac{T_0}{T_\lambda} = 1 - \frac{\lambda T_0}{c_3}. \quad (16)$$

图 2 给出了 $T_0=300 \text{ K}$ 时光谱有效能效率 η_u 与波长的关系. 文献[10]使用的光合作用的实验光源激光脉冲波长为 670 nm, 按(16)式计算, 波长为 670 nm 的辐射的有效能效率为 $\eta_u = 0.962$, 这数值大于 PSII 的实验结果的有效能效率 $0.93 > \eta_u > 0.92$ ^[19,20], 接近于 I(PSI) 实验结果 $\eta_u > 0.98$. 值得说明一点, 激光的方向性非常好, 而热辐射会向半球向扩散, 所以激光的品质应当高于同频率的热辐射品质, 激光的有效能效率接近于 1. 因此, 以光谱有效能效率讨论光合作用, 就不会得出光合作用产生熵减^[10]的观点了.

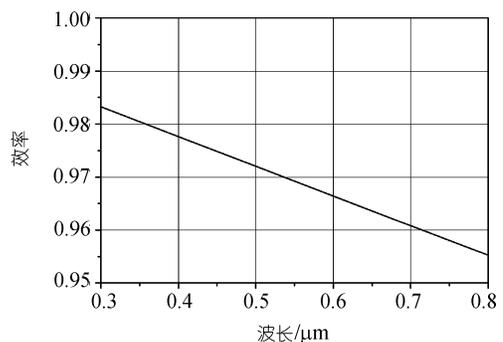


图 2 光谱有效能效率与波长的关系

3 光量子熵常数和光子气的熵

3.1 光量子熵常数^[27]

光量子熵的表征一直是辐射热力学重要的研究问题,量子电动力学把光子看作是Maxwell方程的孤波解^[28,29]. Williams^[30]证明了经典热力学定律要求满足Weyl的量子法则,此法则给出了一个关于光子以粒子或波的形式等熵传播的相容的解释.在获得光子等效温度 T_λ 后,依据普朗克的光子能量 $h\nu$ 可给出光子熵 s_λ 的定义式为

$$s_\lambda = \frac{h\nu}{T_\lambda} = \frac{hc}{T_\lambda c} = 3.72680 \times 10^{-23} = 2.69952k, \quad (17)$$

上式称为光量子熵常数方程,它表示光子能量 $h\nu$ 与它的等效温度 T_λ 的比值为常数.利用光量子熵常数 s_λ 和等效温度 T_λ 可以计算光合作用的化学势和不可逆过程损失,方便地讨论辐射能与热能、电能等能量交换过程中的方向性和不可逆损失. T_λ 和 s_λ 的给出为加深对非平衡辐射热力学的研究奠定理论基础.

对于光子熵,Ito等人^[31]认为一个从温度为 T 的光源入射的频率为 ν 的光子产生的熵是 $h\nu/T$.这种以光源温度确定的光子熵,显然会出现同频率的光子熵因光源温度不同而不同的矛盾.

2004年Kirwan^[22]导出的光子的熵为

$$s_p = \frac{4kA_T}{3}, \quad (18)$$

(18)式也表明光子的熵是常数,但由于无量纲常数 A_T 的不明确,出现不同的值.以 A_T 为3,3/4,2.701代入(18)式,则 s_p 分别为: $4k, k, 3.6013k$.(17)式的值介于后两个值之间.

Planck^[1]利用平衡统计力学得出均匀单色非偏振辐射的空间熵密度 s_ν 是空间光谱辐射密度 u_ν 的函数

$$s_\nu = \frac{8\pi k\nu^2}{c^3} \left\{ \left(1 + \frac{c^3 u_\nu}{8\pi h\nu^3} \right) \ln \left[1 + \frac{c^3 u_\nu}{8\pi h\nu^3} \right] - \frac{c^3 u_\nu}{8\pi h\nu^3} \ln \left[\frac{c^3 u_\nu}{8\pi h\nu^3} \right] \right\}, \quad (19)$$

式中,脚注 ν 用于表示单色频率, u_ν ^[1,32]为

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \quad (20)$$

把(20)式除以 $h\nu$ 得光子数 n_ν 为

$$n_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \quad (21)$$

再把(20)式代入(19)式并除以光子数 n_ν ,得光子的平均熵为

$$s_p = \frac{L_\nu}{n_\nu} = \frac{h\nu}{T} \left\{ \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - \frac{kT}{h\nu} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right] \ln \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right] \right\}, \quad (22)$$

可以看出,(22)式光子熵值不是常数,其不仅与光子频率有关,且与辐射源温度 T 有关.例如,取波长 $1\ \mu\text{m}$,即频率为 $c \times 10^6\ \text{1/s}$,温度 $5800\ \text{K}$,得 $s_p = 4.7461 \times 10^{-23}\ \text{J/K}$;若取温度为 $1000\ \text{K}$,得 $s_p = 21.2451 \times 10^{-23}\ \text{J/K}$.该结果与同频率相同能量的光子应当有相同的热力学特性的常理不一致.

3.2 黑体光谱辐射力的熵函数 $s'_{b,\lambda,T}$

由普朗克定律给出的黑体光谱辐射力 $E_{b,\lambda}$ 除以 T_λ 或由 $E_{b,\lambda}$ 求出波长 λ 的辐射粒子数乘光子熵常数 s_λ 均可得到黑体光谱辐射力的熵函数 $s'_{b,\lambda,T}$ 为

$$\begin{aligned} s'_{b,\lambda,T} &= s_\lambda \left[\frac{\lambda}{hc} \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\exp(c_2/\lambda T) - 1} \right] \\ &= \frac{c_1}{c_3} \cdot \frac{\lambda^{-4}}{\exp(c_2/\lambda T) - 1} \\ &= 0.702 \frac{\lambda^{-4}}{\exp(c_2/\lambda T) - 1}, \end{aligned} \quad (23)$$

方括号项为光谱辐射粒子数.

3.3 黑体辐射力的熵

利用(22)式对波长在全波长范围内的积分得到黑体辐射力的熵为

$$S'_B = \int_0^\infty s'_{b,\lambda,T} d\lambda = \frac{c_1}{c_3} \cdot \int_0^\infty \frac{\lambda^{-4}}{e^{c_2/\lambda T} - 1} d\lambda = \sigma T^3. \quad (24)$$

因为黑体辐射以粒子能量为权重的总辐射粒子的等效温度和黑体表面温度 T 相等,即 $\int n_\nu T_\lambda d\lambda / \int n_\nu d\lambda = T$,所以辐射力 E 可表示为 $E = TS'_B = \sigma T^4$.

3.4 黑体空腔辐射系的熵密度 s'_v

对(21)式给出频率为 ν 的光子数 n_ν 全频率积分, 并乘以光子熵常数 s_λ 可以得到单位体积黑体空腔总辐射粒子的熵为

$$\begin{aligned} s' &= s_\lambda \int_0^\infty dn_\nu = s_\lambda \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu \\ &= \frac{4}{c} \sigma T^3 = bT^3, \end{aligned} \quad (25)$$

式中, $b = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} = 7.5 \times 10^{-20} \text{ N} \cdot \text{m} / (\text{m}^3 \cdot \text{K}^4)$, 与 σ 相差一个常数因子 $4/c$ 是因为 $u'_\lambda = 4E_\lambda / c$ [32]. (25)式为单位容积封闭空腔内辐射粒子熵的总和, 即比体积辐射粒子气的熵.

由量子力学已导出辐射腔内光子气的能量密度 $u' = bT^4$, 因此, 空腔内辐射粒子的等效温度为

$$\bar{T} = \frac{u'}{s_v} = \frac{bT^4}{s_v} = \frac{bT^4}{bT^3} = T. \quad (26)$$

而对 Planck 给出的(19)式积分得到 $s = \frac{4}{3} bT^3$, 其比(25)式给出的值多出 $\frac{1}{3} bT^3$, 用光子气的能量密度 u'

除以由(19)式积分得到的比体积熵 s , 即 $u'/s = \frac{3}{4} T$, 不能得到黑体腔的平衡温度 T , 可见 Planck 给出的熵不仅是光子气热能所含的熵, 而多出了辐射压力能的熵.

4 辐射粒子系的热力学函数关系

4.1 黑体空腔辐射系的热力学函数

空腔辐射系为闭口系, 腔内物质为辐射粒子, 辐射粒子也有体积, Kirwan [22] 提出的光子体积 V_p 与波长 λ 的关系为

$$V_p = A_\nu \lambda^3, \quad (27)$$

式中, A_ν 是个无量纲常数, 如果像 Shanks [33] 估计的那样, 光子占据一个直径为 λ 的球, 那么 $A_\nu = \pi/6$. Kirwan [22] 还给出辐射粒子的气压 p_p 为

$$P_p = \frac{hc}{3A_\nu \lambda^4}. \quad (28)$$

因此, 辐射粒子在空腔中不仅携带有能量, 也占据有体积和产生压力. 在平衡态下闭口辐射系的热力学第一定律方程为

$$\delta Q = dU' + \delta W. \quad (29)$$

在可逆条件下, $\delta Q = TdS$, $\delta W = pdV$, 代入上式, 得到热力学的第一定律与第二定律结合的微分式为

$$dU' = TdS' - p'dV, \quad (30)$$

由于 $U' = Vu'$, $S' = Vs'$, 并根据平衡态空腔黑体辐射系中导出的 $u' = bT^4$, $p' = u'/3$, 代入上式得

$$dS = \frac{4}{3} bd(T^3V) = 4bVT^2 dT + \frac{4}{3} bT^3 dV. \quad (31)$$

(31)式为闭口系光子气的热力学基本微分方程. 空腔辐射系的熵 S 是温度 T 与空腔体积 V 的函数. 根据(31)式,

(a)等容过程有:

$$dQ = TdS = 4bVT^3 dT, \quad (32a)$$

(b)等温过程有:

$$dQ = TdS = \frac{4}{3} bT^4 dV, \quad (32b)$$

(c)等熵过程有:

$$d(T^3V) = 0, \quad \text{或者} \quad T^3V = \text{constant}. \quad (32c)$$

熵是状态参数, 当系统的温度 T 和容积 V 确定后熵值就确定了, 通常熵的基准点是在 $T=0$ 时取 $S=0$, 熵状态参数与过程无关, 所以熵值可通过任意的可逆过程算得, 以等温或等容过程为例, 都可求得对应于温度 T 和容积 V 的光子气系统的熵变, 也即绝对熵值为

$$S = \frac{4}{3} bVT^3, \quad (33)$$

(33)式称为平衡态空腔辐射系熵方程. 单位体积辐射系的熵变为

$$s = \frac{4}{3} bT^3. \quad (34)$$

(34)式称为平衡态空腔辐射系比体积熵方程. 比较(25)式与(34)式, 可看出(34)式中多了 $bT^3/3$ 份额, 这部分增加的熵实际是由黑体空腔内辐射压力能增加所产生的. (25)式计算得到辐射能密度 u' 的熵中不

包含辐射压力能密度增加的熵值. 辐射系在等容过程吸收的热量为 $Q = bT^4$, 这与(21)式的 s_b 乘以 T 的值相符, 说明辐射能密度中不包含压力能增加的份额. 而在定温 T 的过程, 辐射空腔体积从 $0 \rightarrow V$, 外界对系统供给的热量增加到 $Q = 4bT^4/3$, 比等体积过程多了 $Q = bT^4/3$, 这是光子气体体积扩张时压力能增加消耗的热能. 而在基准点绝对零度时, 热能品质与压力能品质相同.

4.2 稳态开口辐射系的热力学函数

稳态开口辐射系的热力学第一定律与第二定律结合的微分式为

$$dH' = TdS + Vdp. \tag{35}$$

根据焓值定义 $H' = U' + pV$, 其微分关系式为 $dH' = dU' + pdV + Vdp$, 其中内能为 $U' = Vu'$, 比内能为 $u' = bT^4$, 辐射压力为 $p = u'/3$, 考虑到开口系中控制容积 V 不变, 所以由(35)式可得

$$dS = 4bVT^2 dT, \tag{36}$$

这与由闭口系熵变方程(31)得到的等体积过程熵变相同. 由(36)式也能获得与(33)式相同的稳态开口辐射系熵方程和与(34)式相同的稳态开口辐射系比体积熵方程.

将(36)式代入(35)式, 并除以 V , 可以得到光子气比体积焓的微分关系式

$$dh' = \frac{16}{3} bT^3 dT, \tag{37}$$

对(37)式自 $0 \rightarrow T$ 积分, 或根据焓的定义式, 得到单位容积光子气的比焓 h' 为

$$h' = u' + p = 4u'/3 = \frac{4}{3} bT^4, \tag{38}$$

用比焓 h' 除以比熵 s'_b , 可得到辐射源平均温度为 T .

应当注意到光子气闭口系与理想气体闭口系中的区别. 在体系温度改变时, 理想气体的体系中的气体分子数是不变的; 而在光子气的体系中, 光粒子数会改变, 光子会被容器壁吸收, 容器壁也会发射新的光子. 光子只存在于运动中, 辐射场的能量密度 u' 通常指流动在单位体积中光子能量的总和, 光压能仅

来自于碰撞容器壁的光子的能量, 光子的能量转化后, 光子就消失了, 因此, 光密度能 u' 不包括光压能.

5 辐射能量转换器中辐射有效能的不可逆损失

辐射能量的利用都要通过辐射能量转换器来实现, 太阳能热水器、太阳能锅炉、太阳能光电池、太阳能光热温差发电机、叶绿素的光合作用、光泵等都是辐射能量转换器, 它们的共同特点是辐射能量转换器的温度都不与辐射源温度相等, 且接受的辐射能量可以来自不同温度的辐射源, 能量转换都遵从热力学第一和第二定律, 能量的传递和转换过程都存在传递势差或转换势差, 并产生有效能的不可逆损失, 当这种势差为零时接收辐射能净值也为零. 因此, 探讨辐射能量转换器中能量交换的动力和能量交换过程中有效能的不可逆损失, 对于提高辐射能量转换器的有效能利用率有重要意义. 利用本文介绍的光量子等效温度 T_λ 和光量子熵常数 s_λ [21,27], 可以方便地考察辐射能量转换器中辐射的熵流和熵增, 计算辐射能转换为其它形式能, 或其它频率辐射能时的不可逆损失.

辐射能量转换器的净吸收辐射能产生正熵流, 表示为

$$S^+ = \int_0^\infty \left(\frac{E_{\lambda, in} \lambda}{hc} \right) \alpha_\lambda s_\lambda d\lambda, \tag{39}$$

式中, $E_{\lambda, in}$ 为入射光谱辐射力, α_λ 为转换器的光谱吸收率, 式右边括号项为光谱辐射粒子数.

发射出去辐射产生负熵流, 表示为

$$S^- = \int_0^\infty \left(\frac{E_{\lambda, out} \lambda}{hc} \right) \varepsilon_\lambda s_\lambda d\lambda, \tag{40}$$

式中, $E_{\lambda, out}$ 为发射光谱辐射力, ε_λ 为转换器的光谱发射率, 式右边括号项为光谱辐射粒子数.

辐射能量转换器的净辐射熵流差为

$$\Delta S_f = S^+ - S^-. \tag{41}$$

辐射能量转换器的总熵变, 还要结合能量平衡方程来讨论, 补充必要的热能、化学能等熵流的计算方程. 另外, 也可以通过计算辐射能带入的有效能, 建立辐射能转换器能量平衡方程, 分析各项能流的

有效能, 再算出用有效能的损失和收益表示的有效能利用率. 这 3 个方程是

能量平衡方程

$$E_{\text{in}} = \Delta E + E_{\text{out}} + \sum E_{L,i}, \quad (42)$$

有效能不可逆损失方程

$$\Delta E_{u,\text{ir}} = E_{u,\text{in}} - (\Delta E_u + E_{u,\text{out}} + \sum E_{u,L,i}), \quad (43)$$

有效能利用率方程

$$\eta_u = 1 - \frac{\sum E_{u,L} + \Delta E_{u,\text{ir}}}{E_{u,\text{in}}}. \quad (44)$$

其中, E_{in} , ΔE , E_{out} , $\sum E_{L,i}$ 分别为进入辐射流能量, 转换器增加的能量, 输出的能量, 各种热损失能量; $\Delta E_{u,\text{ir}}$, $E_{u,\text{in}}$, ΔE_u , $E_{u,\text{out}}$, $\sum E_{u,L,i}$ 分别为不可逆损失的有效能, 进入辐射流的有效能, 转换器增加的有效能, 输出的有效能, 由于各种热损失产生的总有效能损失; η_u 为有效能利用率. 在补充传热等相关方程后由能量平衡方程可以算出辐射接收面的平衡温度 T_b . 进而可以计算出(43)式中的 ΔE_u , $E_{u,\text{out}}$, $\sum E_{u,L,i}$. $E_{u,\text{in}}$ 由进入的辐射能依据其光谱辐射能大小和有效能效率求和或积分得出.

以太阳能直流式热水器为例, 设太阳辐射密度为 $E_{\text{in}} = 1000 \text{ W/m}^2$, 环境温度 $T_0 = 300 \text{ K}$, 吸收面为黑体, $\Delta E = 0$, 对流损失热量与表面辐射损失热量相等, 则损失的总热量为 $\sum E_{L,i} = 2\sigma(T_b^4 - T_0^4)$, 且取出能量与损失热量相等 $E_{\text{out}} = \sum E_{L,i}$, 那么(38)式可变为 $E_{\text{in}} = 4\sigma(T_b^4 - T_0^4)$, 算得 $T_b = 100 \times (3^4 + 1000/4/5.67)^{1/4} = 334.4 \text{ K}$, 输出热量为 $E_{\text{out}} = 500 \text{ W}$, 其有效

能为 $E_{u,\text{out}} = E_{\text{out}}(1 - T_0/T_b) = 500 \times 0.103 = 51.7 \text{ W}$, 进入的辐射有效能为 $E_{u,\text{in}} = E_{\text{in}}(1 - T_0/T_s) = 948.27 \text{ W}$, 有效能利用率为 $\eta_u = 0.0545$. 而当聚光 10 倍后, $T_b = 477.9 \text{ K}$, 有效能利用率可提高到 0.196. 因此, 聚光法可以提高太阳能有效能利用率.

6 结论

1) 不同频率的辐射粒子不仅能量不同, 而且品质不同; 介绍了光子熵常数 s_λ 的概念, T_λ 与波长 λ 的函数关系为 $\lambda T_\lambda = c_3 = 5.33016 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$; 辐射粒子有效能效率为 $1 - T_0/T_\lambda$.

2) 导出了光子熵常数 $s_\lambda = 3.72680 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

3) 利用 $1 - T_0/T_\lambda$ 计算的光谱辐射有效能效率可以合理解释植物光合作用过程的熵变.

4) 文献[1]中讨论的空腔内辐射能的熵参数为 $4bT^3/3$, 与 bT^3 的差别在于前者包括光子气的光压能所包含的熵, 后者是仅计算光子气辐射密度能的熵. 在以绝对零度的熵为零的基点上, 热能的品位也与和压力能品位相等. 体积为 V 的空腔内熵方程 $S = \frac{4}{3}bVT^3$ 是正确的.

5) 给出了利用进出辐射能转换器光子携带的总熵和有效能, 讨论辐射能转换为其他能过程中的不可逆损失和有效能利用率的方法.

本文介绍的研究结果, 对于认识太阳辐射能的光谱有效能分布, 发展“频率对口, 分频联用”的分频利用太阳能技术, 减少光伏、光热利用中的不可逆损失, 提高太阳能有效能的转化率等有理论指导意义.

参考文献

- 1 Planck M. The Theory of Heat Radiation. Philadelphia: Blakistons, 1914. 168—169
- 2 王存诚. 辐射能热力学特性的研究. 见: 中国工程热物理学会工程热力学与能源利用会议论文集. 武夷山, 1994. 94—101
- 3 Petela R. Exergy of undiluted thermal radiation. Solar Energy, 2003, 74 (6): 469—488 [DOI](#)
- 4 Petela R. Exergy of radiation of a perfect gray body. Zesz Nauk Pol SI, Energetyka (in Polish), 1961, 5: 33—45
- 5 Petela R. Exergy of heat radiation. Trans ASME J Heat Transfer, 1964, 2: 187—192
- 6 Spanner D C. Introduction to Thermodynamics. London: Academic Press, 1964
- 7 Jeter S M. Maximum conversion efficiency for the utilization of direct solar radiation. Solar Energy, 1981, 26(3): 231—236 [DOI](#)
- 8 Brittin W, Gamow G. Negative entropy and photosynthesis. Proc Natl Acad Sci USA, 1961, 47: 724—727
- 9 Schrodinger E. What is Life? The Physical Aspects of Living Cell. Cambridge: Cambridge University Press, 1986
- 10 Jennings R C, Engelmann E, Garlaschi F, et al. Photosynthesis and negative entropy production. Biochim Biophys Acta (BBA)-Bioenerg,

- 2005, 1709(3): 251—255[DOI]
- 11 Bejan A. *Advanced Engineering Thermodynamics*. New York: J Wiley & Sons, 1988
 - 12 Duysens L N M. The path of light in photosynthesis. *Brookhaven Symp Biol*, 1958, 11: 18—25
 - 13 Knox R S. Photosynthetic efficiency and excitation transfer and trapping. In: *Primary Processes in Photosynthesis* (ed Barber J). Amsterdam: Elsevier, 1977. 55—97
 - 14 Meszner G, Westerhoff H V. Non-equilibrium thermodynamics of light absorption. *J Phys A: Math Gen*, 1999, 32(2): 301—311[DOI]
 - 15 Meszner G, Westerhoff H V, Somsen O. Reply to Comment on “Non-equilibrium thermodynamics of light absorption”. *J Phys A: Math Gen*, 2000, 33(6): 1301—1303[DOI]
 - 16 Juretic D, Zupanovic P. Photosynthetic models with maximum entropy production in irreversible charge transfer steps. *Comput Biol Chem*, 2003, 27(6): 541—553[DOI]
 - 17 张纪庄, 张学学, 江世臣. 光合作用的简单热力学分析. 见: *中国工程热物理学会第十一届年会论文集*. 北京, 2005. 39—42
 - 18 Andrews D L. Comment on “Non-equilibrium thermodynamics of light absorption”. *J Phys A: Math Gen*, 2000, 33(6): 1297—1299[DOI]
 - 19 Engelmann E C M, Zucchelli G, Garlaschi F M, et al. The effect of outer antenna complexes on the photochemical trapping rate in barley thylakoid Photosystem II. *Biochim Biophys Acta*, 2005, 1706(3): 276—286[DOI]
 - 20 Vassiliev S, Lee C I, Brudvig G W, et al. Structure-based kinetic modeling of excited-state transfer and trapping in histidine-tagged photosystem II core complexes from *Synechocystis*. *Biochem*, 2002, 41(40): 12236—12243[DOI]
 - 21 Chen Z S, Mo S P. Effective temperature and exergy of monochromatic blackbody radiation. *Prog Nat Sci*, 2007, 17(10): 1250—1254
 - 22 Kirwan J A D. Intrinsic photon entropy? The darkside of light. *Int J Eng Sci*, 2004, 42(7): 725—734[DOI]
 - 23 Massa C. On the thermodynamics of Planck’s radiation. *Am J Phys*, 1986, 54: 754—755[DOI]
 - 24 Zimmermann H W. Particle entropies and entropy quanta II. The photon gas. *Z phys Chem*, 2000, 214(3): 347—358[DOI]
 - 25 Shockley W, Queisser H J. Detail balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J Appl Phys*, 1961, 32(3): 510—519
 - 26 Hill R, Rich P R. A physical interpretation for the natural photosynthetic process. *Proc Natl Acad Sci USA, Biophys*, 1983, 80(4): 978—982[DOI]
 - 27 陈则韶, 莫松平. 辐射热力学中光量子的熵和光子气的熵. *工程热物理学报*, 2007, 28(2): 193—195
 - 28 Vigier J P. Explicit mathematical construction of relativistic nonlinear de Broglie waves described by three-dimensional (wave and electromagnetic) solitons “piloted” (controlled) by corresponding solutions of associated linear Klein-Gordon and Schrödinger equations. *Found Phys*, 1991, 21(2): 125—148[DOI]
 - 29 Kidd R, Ardini J, Anton A. Evolution of the modern photon. *Am J Phys*, 1989, 57(1): 27—35[DOI]
 - 30 Williams P E. Mechanical entropy and its implications. *Entropy*, 2001, 3(3): 76—115
 - 31 Ito E, Komatsu T, Suzuki H. The entropy generation in visual-pigment system by the absorption of light. *Biophys Chem*, 1998, 74(1): 59—70[DOI]
 - 32 苏长荪, 谭连城, 刘桂玉. *高等工程热力学*. 北京: 高等教育出版社, 1987. 175—177
 - 33 Shanks D. Monochromatic approximation of blackbody radiation. *Am J Phys*, 1956, 24(4): 244—246