S. J. T. U.

不可逆过程热力学简介

局域熵产生率
Onsager关系
温差电现象

汪志诚，热力学和统计物理，高等教育出版社，1993年，第二版，第五章

平衡态热力学到不可逆过程热力学

平衡态热力学只能得到非常有限的信息：

•判断过程的方向

•如果始态和终态均为平衡态，可求得整个过程的总效应

•过程足够慢，可以作为可逆过程来计算

不可能考虑过程进行的速率，而速率往往是分析不可逆过程的中心问题！

线形非平衡热力学

局域熵产生率

热力学第二定律，

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

等号用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{\delta Q}{T} + d_i S$$

计算不可逆过程的熵产生！

系统与外界交换热量而引起的熵变

可正可负，取决于系统是吸热还是放热

系统内部所发生的过程所引起的熵产生，不会取负值

如可逆，则熵产生为零，不可逆则大于零

S. J. T. U.

局域熵产生率

平衡态热力学基本方程，两个相邻平衡态的熵、内能、体积和摩尔数之差的关系：

$$Tds = du + pdv - \sum_i \mu_i dn_i$$

局域平衡：系统分成若干小部分，每一小部分仍然含有大量粒子的宏观系统，却可以近似看作处在局域平衡的状态。

容量性质：整个系统的热力学量是相应局域热力学量之和
强度性质：整个系统不具有统一的数值

上式对于局域热力学量仍然成立这一点在不可逆过程热力学中是假设。

S. J. T. U.

局域熵产生率

Case:热传导过程，没有物质的输运，也没有体积的变化

体积元中物质内能的增加是热量流入的结果，即能量守恒定律

体积元中的内能密度

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot J_q$$

热流密度：单位时间内通过单位截面的热量

$$Tds = du$$

$$Tds = du + pdv - \sum_i \mu_i dn_i$$

没有物质的输运，也没有体积的变化

体积元中的熵密度

S. J. T. U.

局域熵产生率

$$Tds = du$$

熵密度的增加率

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial t}$$

能量守恒

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot J_q$$

分部积分

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \frac{J_q}{T} + J_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

S. J. T. U.

局域熵产生率

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \frac{J_q}{T} + J_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

局域熵密度的增加率可分为两部分：

$-\nabla \cdot \frac{J_q}{T}$ 热量从体积元外流入而引起的局域熵密度的增加率

$J_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$ 体积元中的热传导过程所引起的局域熵的产生率

$\frac{d_i s}{dt}$ 局域熵密度的产生率

$$\boxed{\frac{d_i s}{dt} = J_q \cdot \nabla \frac{1}{T}}$$

$\boxed{J_q}$ 热流流量

$\boxed{X_q = \nabla \frac{1}{T}}$ 热流动力

S. J. T. U.

局域熵产生率

局域熵密度的产生率

$$\frac{d_i s}{dt} = J_q \cdot X_q$$

如果热传导遵从傅立叶定律

$$J_q = -k\nabla T$$

热传导系数，恒正

$$\frac{d_i s}{dt} = J_q \cdot \nabla \frac{1}{T} = -J_q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} = k\frac{(\nabla T)^2}{T^2} > 0$$

S. J. T. U.

局域熵产生率

Case:除温度不均匀，化学势也不均匀，则除热传导，还有物质的输运

固定体积元中粒子数密度的变化符合连续性方程，即物质守恒定律

$$\frac{\partial n}{\partial t}+\nabla J_n=0$$

粒子流密度：单位时间内通过单位截面的粒子数

固定体积元中物质内能密度的变化率符合连续性方程，即能量守恒定律

$$\frac{\partial u}{\partial t}+\nabla\cdot J_u=0$$

内能流密度：单位时间内通过单位截面的内能

局域熵产生率

存在粒子流时，内能流密度可表示为：

$$J_u = J_q + \mu J_n$$

一个粒子的化学势

内能流密度是热流密度与粒子流所携带的内能流密度之和

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot J_q - \nabla \cdot \left(\mu J_n\right)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot J_u = 0$$

能量守恒

忽略体积变化，局域平衡热力学基本方程

$$Tds = du - \mu dn$$

局域熵产生率

$$Tds = du - \mu dn$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu}{T}\frac{\partial n}{\partial t}$$

表示熵密度的增加率

物质守恒

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla J_n = 0$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot J_q - \nabla \cdot (\mu J_n)$$

能量守恒

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T}\nabla \cdot J_q - \frac{1}{T}\nabla \cdot (\mu J_n) + \frac{\mu}{T}\nabla \cdot J_n$$

$$= -\nabla \cdot \left(\frac{J_q}{T}\right) + J_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{J_n}{T} \cdot \nabla \mu$$

由于化学势梯度导致的物质输运过程

热量从体积元外流入　由于温度梯度导致的热传导

局域熵产生率

熵密度产生率可以表为两种流量与动力的乘积之和：

物质流流量

$$\frac{ds}{dt} = J_q X_q + J_n X_n$$

物质流动力

多个不可逆过程同时存在时，局域熵密度产生率可以表示为各种不可逆过程的热力学流量和热力学动力的双线性函数

$$\frac{d_i s}{dt} = \sum_k J_k \cdot X_k$$

Onsager关系

不可逆过程都是由于物质内部某种性质不均匀而引起的输运过程
热传导：温度不均匀引起能量的输运
扩散过程：组元浓度不均匀引起物质的输运
粘滞现象：流体流动时速度不均匀引起动量的输运
导电过程：导体中电势差引起电荷的输运

物质的不均匀性较小时，输运过程的经验定律都是线性的

Onsager关系

热传导：温度不均匀引起能量的输运	傅立叶定律
扩散过程：组元浓度不均匀引起物质的输运	菲克定律
粘滞现象：流体流动时速度不均匀引起动量的输运	牛顿粘滞定律
导电过程：导体中电势差引起电荷的输运	欧姆定律

$$J_k = -k\nabla T$$

$$J_M = -D\nabla C$$

$$P_{xy} = \eta \frac{dv}{dx}$$

$$J_e = \sigma \mathrm{E} = -\sigma \nabla V$$

S. J. T. U.

Onsager关系

流量：单位时间内通过单位截面所输运的物理量，J
动力：引起物理量输运的物体中某种性质的梯度，X

经验定律可表示为：

$$J = LX$$

几种流量和动力同时存在的更为普遍的经验定律为：

$$J_k = \sum_l L_{kl} X_l$$

动理方程，动理系数：一个单位的l种动力所引起的第k种流量。

Onsager关系

如果选择适当流量和动力，局域熵产生率可表达如下：

$$\frac{d_i s}{dt} = \sum_k J_k X_k$$

则动理系数满足关系：

$$L_{kl} = L_{lk}$$

存在外磁场时，动理系数满足关系，（）

$$L_{kl}(B) = L_{lk}(-B)$$

Onsager关系式：
微观可逆性在宏观规律中的表现，不可能根据热力学理论推导出来。

统计物理学

S. J. T. U.

温差电现象

两种不同金属相连接，并在接头处保持不同的温度，线路中同时存在温度梯度和化学势梯度，因而同时产生热流和粒子流（电流）

- 塞贝克效应
- 珀尔帖效应
- 汤姆孙效应
- 焦耳效应
- 热传导效应

S. J. T. U.

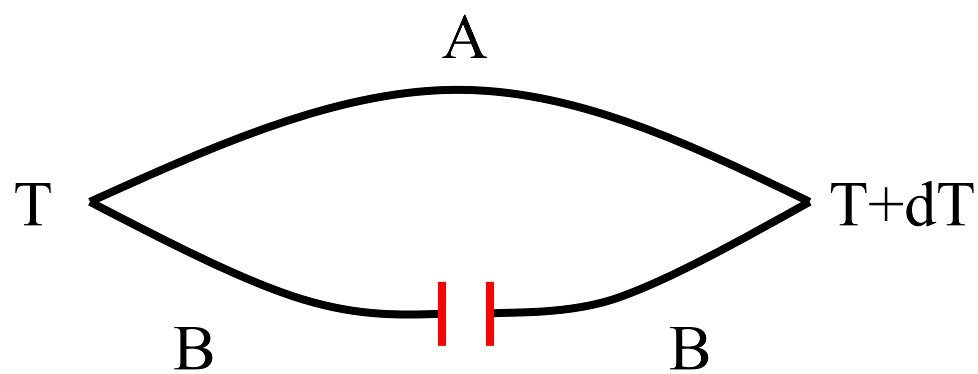
温差电现象

两种不同金属相连接，并在接头处保持不同的温度，线路中同时存在温度梯度和化学势梯度，因而同时产生热流和粒子流（电流）

塞贝克效应，1827年。实验发现在电容器中将有电势差

$$dV = \varepsilon_{AB} dT$$

温差电动势系数，高温端电动势驱使电流由金属A流向金属B，为正，取决于两种金属的性质，并与温度有关



温差电现象

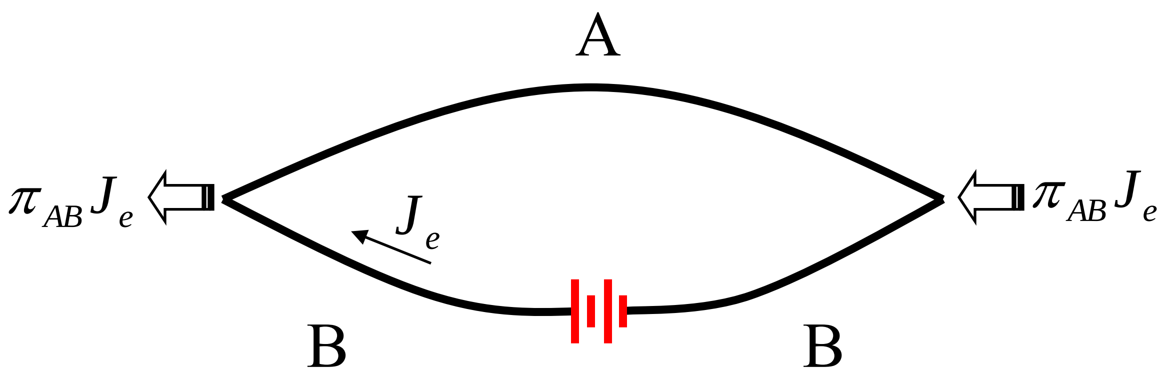
两种不同金属相连接，并保持其温度不变，当有电流通过线路时，

珀尔帖效应，1834年。实验发现在一个接头处有热量放出，在另一接头处则吸收热量，如果将电流反向，则原来吸热的一端变为放热，原来放热的一端变为吸热，单位时间内，单位截面导线放出的热量与电流密度的关系：

$$J_{q\pi} = \pi_{AB} J_e$$

珀尔帖热流密度

珀尔帖系数，取决于两种金属的性质，与温度有关



温差电现象

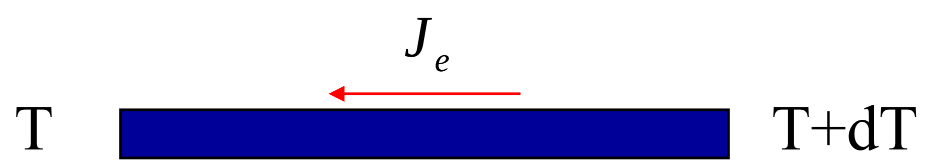
当有电流通过具有温度梯度的均匀导体时，

汤姆孙效应，1854年。实验发现除了放出焦耳热外，导体还要放出或吸收另外的热量。单位时间内，单位体积的导体放出的热量与电流密度的关系：

$$q_T = -\tau J_e \cdot \nabla T$$

汤姆孙热

汤姆孙系数



- 塞贝克效应
- 珀尔帖效应　　可逆
- 汤姆孙效应　　可逆
- 焦耳效应　　不可逆
- 热传导效应　　不可逆

S. J. T. U.

温差电现象

电路中有电流（带电粒子流）和热流同时存在时
流量与动力

$$J_n = -L_{11}\frac{1}{T}\nabla\mu + L_{12}\nabla\frac{1}{T}$$

$$J_q = -L_{12}\frac{1}{T}\nabla\mu + L_{22}\nabla\frac{1}{T}$$

电化学势

$$\mu = \mu_c + \mu_e \longleftarrow$$ 静电势能 $\mu_e = eV$

单位电荷的电化学势 $\boxed{\mu / e}$ 其梯度 $\boxed{\nabla\mu / e}$

温差电现象

动理系数换为实验观测到的经验常数

电导率，温度均匀条件下，单位电场强度在导体中产生的电流密度

$$J_e = \sigma E \qquad J_e = eJ_n$$

$$\boxed{\nabla \mu_c = 0}$$

在导体的化学性质和温度都是均匀的情形下 $E = -\frac{1}{e}\nabla \mu_e = -\frac{1}{e}\nabla \mu$

$$\sigma = -\frac{eJ_n}{\frac{1}{e}\nabla \mu}$$

$$J_n = -L_{11}\frac{1}{T}\nabla \mu + L_{12}\nabla \frac{1}{T} \qquad \nabla T = 0$$

$$\boxed{\sigma = \frac{e^2 L_{11}}{T}}$$

$$J_n = -L_{11}\frac{1}{T}\nabla \mu$$

S. J. T. U.

温差电现象

导热系数，不存在电流的情形下，单位温度梯度所产生的热流密度

$$J_q = -k\nabla T$$

$$J_n = -L_{11}\frac{1}{T}\nabla\mu + L_{12}\nabla\frac{1}{T}$$

$$J_n = 0$$

$$0 = -L_{11}\frac{1}{T}\nabla\mu + L_{12}\nabla\frac{1}{T}$$

$$J_q = -L_{12}\frac{1}{T}\nabla\mu + L_{22}\nabla\frac{1}{T}$$

$$\boxed{k = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{T^2 L_{11}}}$$

温差电现象

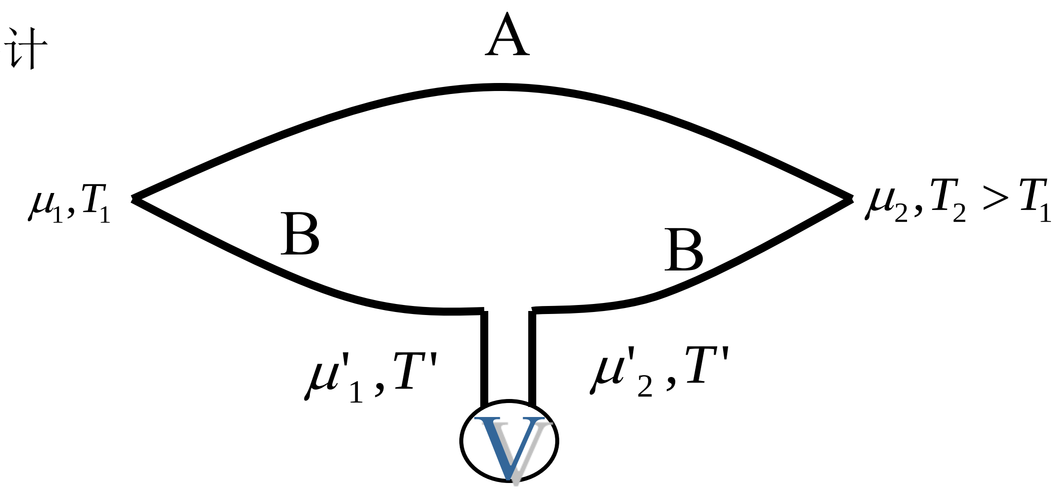
动理系数与温差电动势系数的关系
温差电动势是热电偶中不存在电流时所产生的电势差

在导体B中温度为T’处接一伏特计
伏特计的电阻很高，无电流
但热阻为零

$$J_n = 0$$

$$0 = -L_{11}\frac{1}{T}\nabla\mu + L_{12}\nabla\frac{1}{T}$$

$$\nabla\mu = -\frac{L_{12}}{TL_{11}}\nabla T$$



温差电现象

A导体

$$\mu_2 - \mu_1 = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{L_{12}^A}{TL_{11}^A} dT$$

B导体

$$\mu_2 - \mu_2' = \int_{T'}^{T_2} -\frac{L_{12}^B}{TL_{11}^B} dT$$

$$\mu_1' - \mu_1 = \int_{T_1}^{T'} -\frac{L_{12}^B}{TL_{11}^B} dT$$

$$\boxed{\mu_2' - \mu_1' = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{L_{12}^B}{TL_{11}^B} - \frac{L_{12}^A}{TL_{11}^A} \right) dT}$$

伏特计两端化学势相等
电化学势差为静电势差

$$V = \frac{1}{e}(\mu_2' - \mu_1') = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{L_{12}^B}{eTL_{11}^B} - \frac{L_{12}^A}{eTL_{11}^A} \right) dT$$

温差电现象

$$V=\frac{1}{e}(\mu_2'-\mu_1')=\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{L_{12}^B}{eTL_{11}^B}-\frac{L_{12}^A}{eTL_{11}^A}\right)dT$$

温差电动势系数

$$dV=\varepsilon_{AB}dT$$

$$\boxed{\varepsilon_{AB}=\frac{L_{12}^B}{eTL_{11}^B}-\frac{L_{12}^A}{eTL_{11}^A}}$$

$$\boxed{\sigma=\frac{e^2L_{11}}{T}}$$

定义导体A,B的绝对温差电动势系数为:

$$\varepsilon_A=\frac{L_{12}^A}{eTL_{11}^A}\qquad \varepsilon_B=\frac{L_{12}^B}{eTL_{11}^B}$$

$$\boxed{k=\frac{L_{11}L_{22}-L_{12}^2}{T^2L_{11}}}$$

$$\varepsilon_{AB}=\varepsilon_B-\varepsilon_A$$

温差电现象

电流和热流同时存在时的动理方程

$$J_n = -\left(\frac{T\sigma}{e^2}\right)\frac{1}{T}\nabla\mu + \left(\frac{T^2\sigma\varepsilon}{e}\right)\nabla T$$

$$J_q = -\left(\frac{T^2\sigma\varepsilon}{e}\right)\frac{1}{T}\nabla\mu + \left(T^3\sigma\varepsilon^2\right)\nabla\frac{1}{T}$$

$$\boxed{J_q = T\varepsilon e J_n - k\nabla T}$$

$$J_s = J_q / T$$

$$J_s = \varepsilon e J_n - \frac{1}{T}k\nabla T$$

热传导引起的熵流

电流所携带的熵流，绝对温差电动势时单位电流密度所携带的熵流密度

温差电现象

$$\boxed{J_q = T\varepsilon eJ_n - k\nabla T}$$

热传导引起的热流密度

珀尔帖热流密度，温度不变，电流通过时有热量吸收和放出 $J_{q\pi}\varepsilon TeJ_n$

$$J_{q\pi} = \pi eJ_n = \varepsilon TeJ_n$$

珀尔帖效应 $J_{q\pi} = \pi eJ_n$

$$J_{q\pi} = \pi_{AB}eJ_n = (\varepsilon_B - \varepsilon_A)TeJ_n$$

珀尔帖系数与绝对温差电动势系数之间的关系

$$\boxed{\pi_{AB} = T(\varepsilon_B - \varepsilon_A)}$$

温差电现象

汤姆孙效应，1854年。实验发现除了放出焦耳热外，导体还要放出或吸收另外的热量。稳恒电流流过具有温度梯度的均匀导体时，导体中内能密度的增加率：

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot J_u = -\nabla \cdot (J_q + \mu J_n)$$

$$= -\nabla \cdot J_q - J_n \cdot \nabla \mu$$

稳恒电流

$$\boxed{\nabla \cdot J_n = 0}$$

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= -\nabla \cdot (T\varepsilon e J_n - k\nabla T) - J_n \cdot \left(-\frac{e^2}{\sigma} J_n - e\varepsilon \nabla T \right) \\ &= \underbrace{-T(eJ_n)\cdot \nabla \varepsilon}_{\text{汤姆孙热}} \underbrace{- \nabla \cdot (-k\nabla T)}_{\text{热传导过程所聚集的热}} + \underbrace{\frac{1}{\sigma}(eJ_n)^2}_{\text{焦耳热}}\end{aligned}}$$

$$J_q = T\varepsilon e J_n - k\nabla T$$

$$J_n = -\left(\frac{T\sigma}{e^2} \right) \frac{1}{T} \nabla \mu + \left(\frac{T^2 \sigma \varepsilon}{e} \right) \nabla T$$

温差电现象

$$\boxed{\frac{\partial u}{\partial t}=-T\left(eJ_n\right)\cdot\nabla\varepsilon-\nabla\cdot\left(-k\nabla T\right)+\frac{1}{\sigma}\left(eJ_n\right)^2}$$

汤姆孙热　　热传导过程所聚集的热　　焦耳热

绝对温差电动势系数是温度的系数 $\boxed{\nabla\varepsilon=\frac{d\varepsilon}{dT}\nabla T}$

右边第一项，汤姆孙热

$$-T\frac{d\varepsilon}{dT}J_e\cdot\nabla T$$

汤姆孙热

$$q_T=-\tau J_e\cdot\nabla T$$

汤姆孙热系数

$$\boxed{\tau=T\frac{d\varepsilon}{dT}}$$

温差电现象

珀尔帖系数与绝对温差电动势系数之间的关系

$$\pi_{AB}=T(\varepsilon_B-\varepsilon_A)$$

对温度求导

$$\tau=T\frac{d\varepsilon}{dT}$$

$$\frac{d\pi_{AB}}{dT}=(\varepsilon_B-\varepsilon_A)+T\frac{d}{dT}(\varepsilon_B-\varepsilon_A)$$

$$\frac{d\pi_{AB}}{dT}+(\tau_A-\tau_B)=(\varepsilon_B-\varepsilon_A)$$

热电材料的概述

1823

德国

Thomas Seebeck

Seebeck效应

1834

Heinrich Lens

制冷效应Peltier 效应

20世纪中叶

Abram Ioffe

半导体的热电效应优秀

特别是Bi-Te、Sb-Te系半导体材料

90年代

NaCoO4具有较高的热电势，低的电阻率和晶格热导率

热电材料的原理

西贝克(Seebeck)效应

Peltier效应

Thomson 效应

热电材料通过其热电效应实现热能和电能之间的相互转换。

S. J. T. U.

温差电现象

- 塞贝克效应 $\varepsilon_{AB}=\dfrac{L_{12}^{B}}{eTL_{11}^{B}}-\dfrac{L_{12}^{A}}{eTL_{11}^{A}}$
- 珀尔帖效应 $\pi_{AB}=T\left(\varepsilon_{B}-\varepsilon_{A}\right)$
- 汤姆孙效应 $\tau=T\dfrac{d\varepsilon}{dT}$

不可逆过程热力学处理一般程序

- 写出线形动理方程/Onsager关系
- 分析物理效应，求出经验常数与动理系数的关系，将动理系数用经验常数表出
- 分析其它物理效应，找出经验常数间的关系