

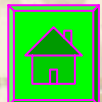
第四章 非平衡态热力学简介

- 导引
- 非平衡态热力学的基本原理
- 熵流和熵产生率
- 温差电现象
- 热力学的三个发展阶段

导引

前面几章主要讨论了可逆过程或平衡态的热力学问题。对于不可逆过程，只能得到非常有限的信息。所以有必要把热力学方法推广到非平衡态情形。

研究非平衡态或不可逆过程的热力学理论称为非平衡态热力学或不可逆过程热力学。按离开平衡态的远近可把非平衡态热力学分为近平衡区和远离平衡区两类非平衡态，其相应的过程分别称为线性和非线性不可逆过程。我们只对近平衡区的线性不可逆过程作简单介绍。



一. 非平衡态热力学的基本原理

(一) 局域平衡假设

设想把所研究的系统划分为许多小部分，每个小部分都各自处在局部的平衡状态，称为局域平衡。在这种情形下，每一小部分的热力学量都有确定的意义，我们称之为局部的热力学量。并且假设在每一时刻这些局部热力学量的变化仍然遵从可逆过程的热力学基本方程

$$TdS = dU + pdV - dW' - \sum_i^k \mu_i dn_i$$

说明：

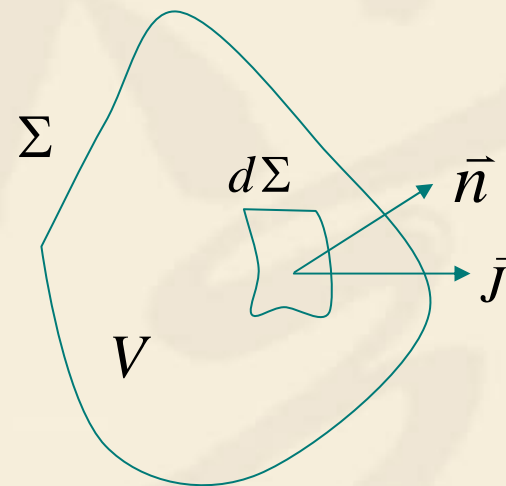
(1) 局域平衡假设的适用条件：宏观上足够小，微观上足够大；系统相对平衡的偏离应当足够小。

(2) 强度量无统一数值，广延量是相应局部热力学量之和。

(二) 连续性方程与守恒量

$$\frac{\partial \rho_{\varphi}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_{\varphi}(\vec{r}, t)$$

守恒量在连续介质中遵从的一般的连续性方程



$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_u$$

能量守恒定律的微分形式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_n$$

粒子数守恒定律的微分形式

(三) 热力学力和热力学流

1. 热力学力和热力学流

傅立叶定律 $\vec{J}_Q = -\kappa \nabla T$

斐克定律 $\vec{J}_m = -D \nabla C$

欧姆定律 $\vec{J}_e = \sigma \vec{E} = -\sigma \nabla U$

牛顿定律 $\vec{F} = -\eta \nabla v$

$\vec{J} = L \vec{X}$

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

动力方程

说明

(1) 系数 L_{kl} 称为动力系数，它等于一个单位的第 l 种动力所引起的第 k 种流。

(2) 系数 L_{kl} 又称为唯象系数。 $k=l$ 时，自唯象系数； $k \neq l$ 时，互唯象系数。

(3) 唯象系数 L_{kl} 与系统的强度量有关，但与强度量的变化无关。

(4) 流和力的选择都不是唯一的。

2. 昂色格倒易关系

$$L_{kl} = L_{lk} \quad (k, l = 1, 2, \dots, n)$$

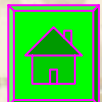
说明

(1) 物理意义：当第 k 个不可逆过程的流 J_k 受到第 l 个不可逆过程的力 X_l 影响时，第 l 个不可逆过程的流 J_l 也必定受到第 k 个不可逆过程的力 X_k 的影响，并且表征这两种相互影响的耦合系数相同。

(2) 不可逆热力学的奠基石。

(3) 大大减少了实验分析的困难和工作量。

(4) 是一个唯象的假设。



二. 熵流和熵产生率

熵流密度矢量

$$\vec{J}_s = \frac{1}{T} \vec{J}_u - \frac{\mu_e}{T} \vec{J}_n$$

局部熵密度产生率

$$\Theta = \vec{J}_u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \vec{J}_n \cdot \nabla \left(\frac{\mu_e}{T} \right)$$

熵密度增加率方程

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_s + \Theta$$

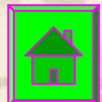
讨论

(1) 熵密度增加率分为两部分。

$$(2) \quad \frac{\partial S}{\partial t} = -\oiint_{\Sigma} \frac{1}{T} \vec{J}_Q \cdot d\Sigma + \int_V \Theta dV$$

$$(3) \quad \Theta = \sum_k \vec{J}_k \cdot X_k$$

(4) 力和流的形式选择具有任意性。



三. 温差电现象

(一) 三种温差电效应

赛贝克效应

$$\Delta U = \varepsilon_{AB} \Delta T$$

帕耳帖效应

$$\vec{J}_{Q\pi} = \pi_{AB} \vec{J}_e$$

汤姆逊效应

$$q_T = -\tau \vec{J}_e \cdot \nabla T$$

说明

- (1) ε_{AB} 、 π_{AB} 及 τ 都决定于导体的性质和温度。
- (2) 上述三种温差电效应都是不可逆的。

(二) 热力学分析

方法与步骤

1. 根据局部熵密度产生率表达式确定力和流的形式。
2. 建立线性动力方程，并利用昂色格倒易关系减少唯象系数的数目。
3. 将唯象系数换为可用实验测出的经验常数。
4. 具体分析物理效应。

实例 见教材93-95页。



热力学的三个发展阶段

- 平衡态热力学（可逆过程热力学或经典热力学）：
理论成熟，只适用于孤立系或封闭系。
- 线性非平衡态热力学（线性不可逆过程热力学）：
理论比较成熟。
- 非线性非平衡态热力学（非线性不可逆过程热力学）：
理论不成熟。

