

# 环境流体中的熵平衡方程和动力熵产生\*

胡隐樵\*\*

中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 兰州 730000

**摘要** 熵平衡方程是非平衡态热力学的基础。但是目前的经典熵平衡方程, 内能中不合理地隐含着流体微团组分相对于质心运动的动能, 并非热力学意义上的平均分子运动动能。文中以内能仅为平均分子运动动能概念为出发点, 重新推导得到了修正的熵平衡方程。在熵平衡方程中导入动力熵产生, 使熵平衡方程能以显式表述动力过程。这时熵平衡方程不仅描述了一个热力学系统的不可逆过程, 而且描述了动力可逆过程所造成的系统熵变化。使熵平衡方程能描述热力学系统状态和发展方向, 更为合理且更具有普遍性。

**关键词** 非平衡态热力学 熵平衡方程 熵产生 不可逆过程 可逆过程

近代热力学的发展, 不仅使得有可能用一个等式取代经典热力学的不等式, 从而可能对不可逆过程作定量的描述, 而且有可能从一般意义上解释宏观上的有序结构的形成和维持机理。这是通过将平衡态热力学的概念和方法推广到非平衡态和不可逆过程的情况下实现的。即通过局域平衡假设, 使得可以用等式来代替经典热力学第二定律的不等式, 以熵平衡方程描述热力学第二定律<sup>[1~3]</sup>, 从而奠定了非平衡态热力学基础。可以说, 非平衡态线性和非线性热力学的一系列重要结论都是由熵平衡方程演绎而来。它的改变意味着一个系统的热力学属性改变, 必将导致该系统线性或非线性热力学结论的不同。可见熵平衡方程在非平衡态热力学中的地位。

然而, 熵平衡方程是在局域平衡假设条件下, 以 Gibbs 关系为基础导出的。分析熵平衡方程的导出过程可以发现, Gibbs 关系中的内能是经典热力学中所定义的分子热运动动能总和。而导出熵平衡方程过程中的内能是由总能量减去所有系统组分的势能与质心动能得到的<sup>[3,4]</sup>。这意味着, 熵平衡方程的内能包含了组分相对于质心运动的宏观动能。并非严格意义上经典热力学中所定义的内能, 即分子平均运动动能。而且流体微团宏观运动动能对系统熵变化的贡献在熵平衡方程中未能得到反映。这对于实验室尺度下的流体不致造成严重问题。但对于大气和海洋等这类地球尺度环境流体力学问题, 流体微团处于地球力场(重力场和 Coriolis 力)中, 流体微团宏观运动动能对系统熵变化的贡献是极为重要的。这一事实限制了非平衡态热力学在环境流体力学中的适用性<sup>[5]</sup>。为了拓展非平衡态热力学在环境流体力学中的应用, 对目前非平衡态热力学通行的经典熵平衡方程进行修正是必要的。

2001-02-26 收稿, 2001-04-17 收修稿

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 49835010, 49675249)

\*\* E-mail: hyq@ns.lzb.ac.cn

## 1 经典熵平衡方程导出的回顾

为了分析的方便, 首先回顾一下熵平衡方程的导出过程. 在局域平衡条件下, Gibbs 关系可写成形式

$$\frac{d\bar{s}}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \frac{d\nu}{dt} - \frac{1}{T} \sum_{n=1}^l \bar{\mu}_n \frac{dc_n}{dt}, \quad (1)$$

其中  $\bar{s}$  为单位质量的熵;  $\bar{\mu}$  为单位质量的化学势,  $M_n$  为体系第  $n$  组分分子量, 则 1 摩尔的化学势  $\mu_n$  同单位质量化学势的关系为

$$\mu_n = M_n \bar{\mu}_n. \quad (2)$$

又连续性方程为

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial U_j}{\partial x_j}, \quad (3)$$

组分平衡方程可写成形式

$$\rho \frac{dc_n}{dt} = - \frac{\partial J_{ni}^m}{\partial x_j} + \sum_{r=1}^m \nu_{nr} M_n \omega_r, \quad (4)$$

内能平衡方程为

$$\rho \frac{du}{dt} = - \frac{\partial J_{qi}}{\partial x_j} - p \frac{\partial U_j}{\partial x_j} - \Pi_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \sum_{n=1}^l J_{nj}^m F_{nj}. \quad (5)$$

以上各方程中的符号都是通用的,  $T$ ,  $u$ ,  $\nu$ , 和  $c_n$  分别为流体温度、内能、比容和体系第  $n$  组分的比份;  $p$ ,  $U_j$ ,  $\Pi_{ij}$ ,  $F_{nj}$ ,  $J_{nj}^m$ ,  $J_{qi}$  分别为流体静压力, 在  $j$  方向速度分量, 应力张量, 体系第  $n$  组分在  $j$  方向所受外力以及体系第  $n$  组分参加  $m$  种化学反应的在  $j$  方向的物质通量和热流通量;  $\omega_r$ ,  $\nu_{nr}$  分别为参加第  $r$  种化学反应的反应速率和体系第  $n$  组分参加第  $r$  种化学反应的化学计量系数;  $t$  为时间,  $x_j$  为空间坐标.

将(3~5)式代入 Gibbs 方程(1)即得到熵变方程

$$\rho \frac{d\bar{s}}{dt} = - \frac{1}{T} \frac{\partial J_{qi}}{\partial x_j} + \sum_{n=1}^l \frac{\mu_n}{T} \frac{\partial J_{ni}}{\partial x_j} - \frac{1}{T} \Pi_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{1}{T} \sum_{n=1}^l J_{nj}^m F_{nj} - \sum_{n,r=1}^{l,m} \frac{\nu_{nr} \mu_n}{T} \omega_r. \quad (6)$$

经适当整理, 得到单位体积中的熵平衡方程为

$$\frac{\partial s}{\partial t} = - \frac{\partial J_{sj}}{\partial x_j} + \sigma. \quad (7)$$

这就是非平衡态热力学经典熵平衡方程. 其中单位体积的熵为  $s$ , 由熵可加性原理, 它同单位质量的熵  $\bar{s}$  有如下关系

$$ds = \rho d\bar{s}. \quad (8)$$

熵流和熵产生的表达式为

$$J_{sj} = sU_j + \frac{1}{T} J_{qi} - \sum_{n=1}^l \frac{\mu_n}{T} J_{nj}, \quad (9)$$

$$\sigma = J_{qi} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{1}{T} \right) + \sum_{n=1}^l J_{nj} \left[ - \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu_n}{T} \right) + \frac{F_{nj}}{T} \right] - \frac{1}{T} \Pi_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \sum_{r=1}^m \frac{\mathcal{A}_r}{T} \omega_r, \quad (10)$$

其中  $J_{sj}$  为  $j$  方向通过单位面积的熵的交换速率, 简称为熵流;  $\sigma$  代表单位体积中产生熵的速

率, 简称熵产生. 化学亲和势  $\mathcal{A}_r$  的定义为

$$\mathcal{A}_r = - \sum_{n=1}^l \nu_n \tilde{\mu}_n, \quad \mathcal{A}_r = M_n \mathcal{A}_r \quad (11)$$

方程 (7), (9) 和 (10) 构成了非平衡态热力学经典熵平衡方程.

## 2 力场中熵平衡方程的修正

内能平衡方程 (5) 中的内能  $u$  是由总能量  $\epsilon$  减去所有组分的势能  $\psi = \sum_n c_n \psi_n$  与质心动能  $\frac{1}{2} U_j^2$  而得到<sup>[3,4]</sup>, 这意味着内能  $u$  仍包含组分相对于质心运动的宏观动能. 由内能的热力学定义, 内能只应包含分子热振动与分子短程相互作用的贡献, 因此应该从总能量减去所有组分的势能与动能来确定单位质量的内能  $u^*$

$$u^* = \epsilon - \sum_{n=1}^l c_n \psi_n - \sum_{n=1}^l \frac{1}{2} c_n U_{nj}^2 \quad (12)$$

另一方面, 各组分的动能之和应该为质心动能  $\frac{1}{2} U_j^2$  与组分相对于质心运动动能  $\frac{1}{2} c_n (U_{nj} - U_j)^2$  之和, 即

$$\sum_{n=1}^l \frac{1}{2} c_n U_{nj}^2 = \frac{1}{2} U_j^2 + \sum_{n=1}^l \frac{1}{2} c_n (U_{nj} - U_j)^2, \quad (13)$$

这里  $U_{nj}$  为第  $n$  组分在  $j$  方向上的速度分量. 考虑到总能量密度和所有组分的势能分别为

$$\epsilon = \frac{1}{2} U_j^2 + \psi + u, \quad \psi = \sum_{n=1}^l c_n \psi_n,$$

这里  $\psi_n$  为体系第  $n$  组分单位质量的势能. 则单位质量分子热运动意义上的内能  $u^*$  就是经典非平衡态热力学所定义的内能  $u$  减去组分相对质心的相对运动的动能, 即

$$u^* = u - \sum_{n=1}^l \frac{1}{2} c_n (U_{nj} - U_j)^2 \quad (14)$$

平衡态的 Gibbs 关系实际是熵  $\bar{s}$  与分子热振动与分子短程相互作用的内能  $u^*$ ,  $\nu$  和  $c_n$  之间的关系

$$T d\bar{s} = du^* + p d\nu - \sum_{n=1}^l \tilde{\mu}_n^* dc_n \quad (15)$$

这里引入了化学势  $\tilde{\mu}_n^*$ , 它与  $u^*$  的关系为

$$\sum_{n=1}^l c_n \tilde{\mu}_n^* = u^* - T\bar{s} + p\nu \quad (16)$$

假设局域平衡仍成立, 为此偏离平衡态时, (15) 式也仍然成立, 而 (1) 式则为

$$\frac{d\bar{s}}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du^*}{dt} + \frac{p}{T} \frac{d\nu}{dt} - \frac{1}{T} \sum_{n=1}^l \tilde{\mu}_n^* \frac{dc_n}{dt} \quad (17)$$

将 (14) 式代入上式, 并利用第  $n$  种组分的质量扩散流的关系

$$J_{nj}^m = \rho c_n (U_{nj} - U_j),$$

则得到

$$\frac{d\bar{s}}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \frac{d\nu}{dt} - \frac{1}{T} \sum_{n=1}^l \tilde{\mu}_n \frac{dc_n}{dt} - \frac{1}{\rho T} \sum_{n=1}^l J_{nj}^m \frac{d}{dt} (U_{nj} - U_j) \quad (18)$$

这里  $\tilde{\mu}_n$  同  $\tilde{\mu}_n^*$  的关系由

$$\tilde{\mu}_n = \tilde{\mu}_n^* + \frac{1}{2} (U_{nj} - U_j)^2 \quad (19)$$

确定, 而  $u$  同  $\tilde{\mu}_n$  的关系类似于(16)式,

$$\sum_{n=1}^l c_n \tilde{\mu}_n = u - Ts + p\nu. \quad (20)$$

当  $\frac{d(U_{nj} - U_j)}{dt}$  等于零, 即各组分相对于质心运动速度个体微分(加速度)能忽略时, (18)式同(1)式相同. 也就是说, 只有当组分相对于质心运动没有加速度时, (1)式才能成立.

进一步利用(3~5)式, 类似于(6)式的推导就可从(18)式得到力场中修正的熵平衡方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} = & -\frac{\partial}{\partial x_j} \left( sU_j + \frac{1}{T} J_{qj} - \sum_{n1} \frac{\mu_n}{T} J_{nj} - \frac{U_j}{T} \Pi_{ij} \right) + J_{qj} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{1}{T} \right) - \\ & \sum_n J_{nj} \left[ \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu_n}{T} \right) + \frac{1}{T} \left( \frac{d}{dt} (U_{nj} - U_j) - F_{nj} \right) \right] - \Pi_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{U_i}{T} \right) - \sum_{n,r} \frac{\nu_{nr} \mu_n}{T} \omega_r. \end{aligned} \quad (21)$$

该方程说明, 熵平衡方程应包含组分相对于质心的加速度作用. 利用第  $n$  种组分物质扩散流的关系, 并将同组分相对于质心的加速度和外力有关的项从熵产生项分离出来, 则熵平衡方程(21)可写成下面形式

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_j} J_{sj} + \sigma + \sigma_f, \quad (22)$$

$$J_{sj} = sU_j + \frac{1}{T} J_{qj} - \sum_n \frac{\mu_n}{T} J_{nj} - \Pi_{ij} \frac{U_i}{T}, \quad (23)$$

$$\sigma = J_{qj} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_n J_{nj} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu_n}{T} \right) - \Pi_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{U_i}{T} \right) - \sum_{n,r} \frac{\nu_{nr} \mu_n}{T} \omega_r, \quad (24)$$

$$\sigma_f = \rho \frac{1}{T} \frac{d}{dt} \sum_n c_n \left[ \frac{1}{2} (U_{nj} - U_j)^2 \right] - \rho \sum_n U_{nj} \frac{c_n J_{nj}}{T} + \rho U_j \frac{F_j}{T}. \quad (25)$$

这就是力场中修正的熵平衡方程. 不过修正的熵平衡方程新增加了一项“动力熵产生” $\sigma_f$ , 它表征着可逆过程对熵变的贡献. 该熵平衡方程中的熵流(23)和熵产生(24)同(9)式和(10)式完全类似, 只是将分子黏性动量输送同分子热传导和分子扩散统一作为分子粘性输运. 它们表征着不可逆过程对熵变的贡献.

### 3 熵平衡方程的物理意义以及动力熵产生概念

熵平衡方程(22)以及熵流(23)和熵产生(24)中的各项都有其明确的物理意义: (1)熵平衡方程(22)表明, 熵的局地变化是熵流散度以及熵产生和动力熵产生 3 项之代数. 它是局域平衡条件下热力学第二定律数学表达式. (2)熵流(23)右边第 1 项代表由对流过程引起的熵流; 第 2 项为热传导引起的熵流; 第 3 项和第 4 项是物质扩散过程和黏性流引起的熵流. (3)熵产生(24)右边第 1 项与热传导有关; 第 2 项和扩散过程有关; 第 3 项与黏滞性流动有关; 第 4 项和化学反应有关. 该式中的每一项本身都是由两个因子构成, 并同不可逆过程的速率有关. 例如热传导流  $J_{qj}$ 、物质扩散流  $J_{nj}$ 、动量流或黏性应力张量  $\frac{\Pi_{ij}}{T}$  和化学反应速率  $\omega_r$  都是不可逆过程的速率. 这些速率因子可以广义地称之为不可逆过程的热力学流. 该式中右边各

项的另一个因子同引起相应的“流”的推动力有关,例如温度梯度 $\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{1}{T}\right)$ 引起热流;化学势梯度 $-\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\mu_n}{T}\right)$ 引起扩散流;速度梯度 $-\frac{\partial \mathbf{U}_i}{\partial x_j}$ 引起动量流。 $\frac{\mathcal{E}_r}{T}$ 可以看作是化学反应的推动力。这些同推动力有关的因子可以广义地称之为不可逆过程的热力学力。因为熵产生是不可逆过程的速率同不可逆过程驱动力之积,所以熵产生标志着不可逆过程的强度。

熵平衡方程(22)中新增加了一项 $\sigma_f$ 。它又包括 3 项:第 1 项,流体微团组分相对于微团质心运动的动能变化;第 2 项,组分所受外力对组分做的功;第 3 项,外力对微团质心做功。它们除以温度就有熵产生的量纲,所以 $\sigma_f$ 被称为“动力熵产生”。因为外力对组分做的功以及外力对微团质心做功都可能是正或负,所以动力熵产生没有熵产生的正定属性。从物理本质而言,动能变化和外力做功都是遵循 Newton 第二定律的动力可逆过程。也就是说,动力熵产生并不是不可逆过程强弱的度量,而是动力可逆过程的强度。所以动力熵产生只是量纲同熵产生一样,而它的物理本质却类似于熵流。只不过(23)式所表达的熵流是气流对熵的输运;以及分子黏性输运过程造成对系统内能的输送,从而导至系统熵的变化。而动力熵产生是由于微团组分相对于微团质心运动的动能变化;以及外力对组分做的功和外力对微团质心做功,造成系统动能变化,从而导至系统熵的变化。

正是由于经典熵平衡方程(7)同修正的熵平衡方程(22)有着质的差异,导致它们描述体系热力学性质的能力不同。从物理上说,修正的熵平衡方程也更为合理。例如作者曾用经典熵平衡方程研究大气系统平衡态性质,导致“大气系统平衡态佯谬”的窘境;而以修正的熵平衡方程研究大气系统平衡态性质,却得到大气系统平衡态性质的合理结论<sup>[5]</sup>。又如,最小熵产生原理是非平衡态热力学的重要定理。这个定理是 Prigogine<sup>[3]</sup>在热力学非平衡态线性区证明的,利用经典熵平衡方程是难以在热力学非线性区证明该定理的。作者<sup>1)</sup>以修正的熵平衡方程在大气系统热力学非平衡态非线性区证明了该定理。再如,Glansdorff 等<sup>[6]</sup>为了研究热力学系统的稳定性,引入超熵作为 Lyapunov 函数。但是他们用经典熵平衡方程导出的超熵仅包含分子黏性输运的不可逆过程。显然,一个热力学系统的稳定性不仅与分子粘性输运的不可逆过程有关,而且应该与外力作用的动力可逆过程有关。为了克服这种困难,他们不得不人为地引入速度扰动广义动能叠加于超熵作为 Lyapunov 函数。这些事实足以说明,熵平衡方程中引入动力熵产生的重要理论意义和实际意义。

### 参 考 文 献

- 1 Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. 3rd ed, New York: Interscience Pub, 1967
- 2 De Groot S R. Thermodynamics of Irreversible Processes. North-Holland Publishing Company-Amsterdam, 1952
- 3 De Groot S R, et al. 陆全康译. 非平衡态热力学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 8~56
- 4 李如生. 非平衡态热力学和耗散结构. 北京: 清华大学出版社, 1986. 50~79
- 5 胡隐樵. 非平衡态大气热力学的研究. 高原气象, 1999, 18(3): 306
- 6 Glansdorff P, et al. Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations. New York: Wiley-Interscience, 1971. 53~60

1) 胡隐樵. 非线性热力系统的最小熵产生原理和有序结构(待发表)