

关于不可逆过程热力学的研究

化 学 工 程 系 杨 翔 翔

提 要

近三十年来,不可逆过程热力学理论的发展很快,极大地加深人们对熵的物理意义的认识并扩大热力学在工程技术上的应用。本文对不可逆过程热力学的特点及其基本理论作了简明阐述,着重介绍它在化工传热和传质等传递过程上的若干实际应用。

一、前 言

经典热力学的几乎都是对平衡态的分析或是连续的平衡态的分析,在这种情况下没有传递过程发生。因此严格地说,它们只能称作是平衡态热力学或可逆过程热力学。

众所周知,可逆过程是人们在实践中从许多程度不同的不可逆过程中抽象出来的概念,实际发生的过程都不是可逆过程,但是它的抽象具有重要的理论和实际意义,首先是,当我们把一个不可逆过程与一个可逆过程作比较后,就有可能提出改善实际过程的效率的设想和方案;其次,某些热力学函数的变化值,只有通过可逆过程才能计算,而这些函数的变化值在解决工程实际问题中起着重要的作用。

经典热力学理论建立至今已有一百多年之久,它的主要功绩就在于它透彻地研究了在平衡状态下的各种物理的和化学的现象,确立了能量及其转换的关系,阐明了过程进行的方向及其限度,为现代热工和化工技术奠定了坚实的理论基础。同时,化学平衡和溶液平衡的热力学研究工作也促使化工生产技术的工程开发获得飞速的发展。

但是经典热力学只能对某些过程进行的方向作出定性的结论,它无法揭示实际的不可逆过程的内在规律,无法对不可逆过程的系统的热力学性质进行关联。虽然经典热力学第二定律也包含着运动热力学或热力学的非可逆过程的因素,但只是定性的,而在定量方面,在相当长时间里并没有获得发展。

随着统计力学和数学分析的深入研究和扩大应用,随着生产工艺的日趋复杂和生产过程的强化、化工分离技术的发展,越来越要求洞察动量、热量和质量传递以及化学反应过程的内在规律和相互联系,要求对体系的传递性质,如导热系数、扩散系数等进行精确的预测和数据的关联,所有这些都促使不可逆过程热力学的研究及其应用日益获得发展。

不可逆过程热力学的研究扩充了经典热力学的范围,它包括有传递过程的系统。不可逆过程热力学的宏观理论建立至今只有三十年左右的历史,但它已发展成为一个完整的体系。不可逆过程热力学与经典热力学相比较,在研究方法上具有许多特点,在这里描述系统状态

的特性参数是时间及空间坐标的函数, 作为系统内部不可逆过程发生的特征, 并不是熵的变化, 而是熵的增加速率, 某些物理量不是标量而是矢量; 研究方法主要的不是宏观而是微观的方法; 分析处理问题是以局部平衡和慢性过程的概念为其基本的出发点〔1, 2〕。

不可逆过程热力学理论是建立在这样双重基础之上的, 首先是非平衡热力学函数的引进而确立了熵平衡方程, 其次是根据统计力学的涨落理论建立了 Onsager 的倒易关系〔3〕。在化学工程学科方面, 近几年来已经不断有人开始应用不可逆过程热力学的理论来研究传热〔4〕和传质〔5〕等问题。因此有时干脆称它为传递过程热力学。可以预料, 随着对不可逆过程热力学理论的深入研究和扩大应用, 它将有力地推动化工传递过程和化学反应工程的进展。

二、不可逆过程热力学的理论基础

(一) 不可逆过程的唯象定律

对于传递过程的宏观表达, 有许多经验的唯象定律都是以线性的比例关系的形式来描述的。例如:

$$\text{Fourier 定律} \quad q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

$$\text{Fick 定律} \quad r = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

$$\text{Qhm 定律} \quad i = -R' \frac{dE}{dx} \quad (3)$$

式中 q 、 r 和 i 分别表示单位面积的热流量、质量流量和电流; $\frac{dT}{dx}$ 、 $\frac{dC}{dx}$ 和 $\frac{dE}{dx}$ 表示温度、浓度和电势的梯度; λ 、 D 和 R' 表示导热系数、扩散系数和导电系数; 负号表示流量方向与梯度方向相反。

上述这些都是不可逆过程的定律, 都可由实验来验证, 是宏观的和唯现象的。但并不是所有的传递过程都是如此简单的线性关系, 当有两个或多个这类现象同时发生时, 它们相互干扰并产生新的效应。下面我们举出这类交叉现象的几个例子。

当同时有扩散和传热时, 除有寻常扩散和寻常热传导外, 还将产生热扩散 (Soret 效应) 和由浓度梯度所产生的热传导 (Dufour 效应), 以数字式表示得。

$$r = -D \frac{dC}{dx} - L_s \frac{dT}{dx} \quad (4)$$

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} - L_d \frac{dC}{dx} \quad (5)$$

式中 L_s 和 L_d 表示 Soret 系数和 Dufour 系数, 式 (4)、(5) 的有效性可以通过实验予以证实。

当同时有热传导和电传导存在时, 它们相互干扰并产生两种温差电的倒易现象, 即所谓 Peltier 效应和热电效应, 以数字式表示是:

$$i = -R' \frac{dE}{dx} - L_m \frac{dT}{dx} \quad (6)$$

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} - L_p \frac{dE}{dx} \quad (7)$$

式中 L_{th} 和 L_p 表示热电效应系数和 Peltier 系数。

类似这样的交叉现象还有很多。从式(4)~(7)可见,交叉效应的数学描述是在原有的唯象定律中加上一个新项而组成的。式(4)表明,物质流既可由浓度梯度引起(寻常扩散),也可由温度梯度引起(热扩散);同样式(5)表明,热流既可由温度梯度引起(寻常热传导),也可由浓度梯度引起(Dufour效应)。还可作出类似的推论。所有这些关系式仍然是宏观的和唯象的,因而是线性的经验方程式,式中的系数均可由实验加以确定。但是应该指出,这些交叉效应总是有主有次,在某种情况下,当某一梯度所引起的唯象关系起主导作用时,其它梯度所引起的交叉作用往往可以忽略不计,因此平常人们所得到的是诸如热传导的 Fourier 定律那样简单的关系式,但是在某些情况下,这些交叉性项目是不能忽视的。

(二) Onsager 理论

如果仔细观察上述诸式,便可发现每一个关系式都是由三种量——力、流和系数——构成的。其中,温度梯度 $\frac{dT}{dx}$ 、浓度梯度 $\frac{dC}{dx}$ 和电势梯度 $\frac{dE}{dx}$...等这些量统称为“力”(推动力),用 $X(k=1, 2, \dots, n)$ 表示,由于有一定“力”的存在才使过程具有一定的进行速度而成为不可逆过程,从而产生热流 q 、扩散流 r 和电流 i ...等,这些量统称为“流”(流量),用 $J_i(i=1, 2, \dots, n)$ 表示,导热系数 λ 、扩散系数 D 和导电系数 R' ...等统称为唯象系数。

在最一般的情况下,任何一种力能够引起任何一种流,例如浓度梯度和温度梯度二者都能够产生扩散流,同样这两种力也能够产生热流,所以不可逆现象可以用一般形式的唯象关系来表示:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (8)$$

式(8)表明,对于任何一种流的产生,所有的力都有所贡献,换言之,任何一种流都可以表示为系统内所有力引起的各种作用的总结果。系数 L_{ik} 是指由于第 k 种力 X_k 所产生的第 i 种流 J_i 的唯象系数, L_{ik} 当 $i=k$ 时表示单纯现象的唯象系数(共轭系数); L_{ik} 当 $i \neq k$ 时表示交叉现象的唯象系数(偶合系数)。

Onsager 基本理论就是说:只要对“流” J_i 和“力” X_k 作一适当的选择,唯象系数 L_{ik} 的矩阵是对称的,即

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) \quad (9)$$

式(9)称为 Onsager 倒易关系式。它表明两个倒易现象之间的联系,这两个倒易现象是由同时发生的两个不可逆过程的相互干扰而引起的。应当指出,式(9)是属于宏观性质的,但是它的基础则是微观的,Onsager 借助于统计力学的理论证明了式(9)可以适用于任何非平衡状态,它含有宏观不可逆时的微观可逆性的意义。

最后还得解释一下,“流”与“力”的适当选择是什么意思。根据上述可知,流 J_i 可以表示为力 X_k 的线性函数。这里我们对于力 X_k 的选择有着相当的自由,例如在 Fourier 定

律中, 温度力可以选取为 $-\frac{dT}{dx}$, 但也可以选取为 $-\frac{1}{T_2} \frac{dT}{dx}$ 等等, 当然不同力的选择, 流也会不同, 但 Onsager 指出, 在适当的选择力与流的条件下, 可使流与对应的力相乘之积的总和等于系统中每单位时间内所产生的熵:

$$\dot{\Delta S} = \sum_i J_i X_i \quad (10)$$

式中 $\dot{\Delta S}$ 是熵的时间导数, 称为熵增率, 它是每一项不可逆过程的流与力乘积之和, 而且必定为一正值。现在我们只要求出 $\dot{\Delta S}$, 就可以特别容易地选择适当的流和力, 因为 $\dot{\Delta S}$ 的表示式可以用几种方法分成共轭的 J_i 和 X_i 之和。

至此我们可以说, 一个任意复杂的不可逆过程的热力学理论的任务在于: 首先计算熵增率 $\dot{\Delta S}$ 从式(12)找出共轭的流 J_i 和力 X_i ; 其次研究唯象方程式(8)和 Onsager 倒易关系式(9), 从而对不可逆过程的热力学作出定量的分析, 最后求出相应的流、力或传递性质。

(三) 非平衡热力学函数——熵增率

根据经典热力学的基本理论可知, 对于发生可逆过程的孤立系统, 熵是守恒的, 但是对于发生不可逆过程的系统, 熵是增加而不是守恒的, 所以熵的通式是:

$$\sum ds \geq 0 \quad (11)$$

对于非平衡态的热力学, 我们可以就一封闭系统的熵, 在一定时间间隔内的变化, 写出它的 Carnot—Clausius 关系式[2]:

$$ds = d_e s + d_i s = \frac{dQ}{T_{sur}} + d_i s \quad (12)$$

式(12)也叫做熵平衡关系式。式中 $d_e s$ 和 dQ 是外界供给系统的熵和热量, 而 $d_i s$ 是系统内部由于不可逆过程所产生的熵, 应该注意, 外界供给系统的熵 $d_e s$ 可以是正、零或负的, 但是系统内部的熵增 $d_i s$ 必定总是正的, 有时它可写成:

$$d_i s = \frac{dQ'}{T_{sur}} \quad (13)$$

并称 dQ' 为非补偿热, 它的物理意义显然是: 系统经历一个可逆过程所吸收的热量与该系统在不可逆过程但具有跟可逆过程相同的初终态下所吸收的实际热量之差, 并且 dQ' 必定为正值。

其实式(11)是不完善的, 因为它没有指明在不可逆过程的系统中熵将增大多少和增大的速度怎样。如果把式(11)进一步完善化, 则熵平衡关系式可表达如下:

系统内部熵的产生速率 = 系统内部熵的增加速率

$$+ \text{从系统外流的熵的速率} \quad (14)$$

我们知道, 熵不同于质量和能量, 它是不守恒的, 所以在熵平衡中必须计入一项由于系统内部不可逆性所产生的熵, 即熵增率; 从系统外流的熵一般是由两部分构成的, 一是同穿过系统界面的物质流动联结在一起的熵流, 另一是同能量流动联结在一起的熵流, 它们与系统

内部发生的变化毫无关系。式(14)的具体数学表达式将于下节予以推导。

根据上节所述,为了要找出适当的共轭的流 J_i 和力 X_i , 首先必须计算熵增率, 通常有两种计算方法: 第一种方法是, 考虑一个绝热孤立体系内的熵变, 並由此导出熵增率; 第二种方法是, 导出熵的宏观平衡方程式, 直接求出熵增率。这两种方法究竟那一种更切合实用, 需视所研究的特殊问题的特性而定。

三、不可逆过程热力学的若干实际应用

(一) 有传热与传质时的熵增率

[1] 首先研究较简单的情况, 只有热量的传递。考虑由 1 (具有温度 T) 和 2 (具有温度 $T + \Delta T$) 两个容器构成一封闭系统, 两容器以细小的实管相连, 因此它们之间以及它们与外界之间可以有热量的传递, 但不允许有质量的传递。我们可以把外界供给的热 $d_e Q$ 分成两部分, 一部分 $d_e Q^1$ 给容器 1, 另一部分 $d_e Q^2$ 给容器 2, 若 $d_i Q^1$ 是从 2 传递到 1 的热量, 则必有 $d_e Q^1 = -d_i Q^2$, 此时整个系统的熵变化为:

$$\begin{aligned} dS &= d_e S + d_i s \\ &= \left(\frac{d_e Q^1}{T} + \frac{d_e Q^2}{T + \Delta T} \right) + d_i Q^1 \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T + \Delta T} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

这里显然 ds 被分裂成两部分, 即 $d_e s$ 和 $d_i s$, 分别表示外界供给的熵和系统内部产生的熵, 如果后者取成每单位时间的量则为

$$\frac{d_i s}{dt} = \frac{d_i Q^1}{dt} \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \quad (16)$$

由式(16)可以清楚地看到, 作为系统内部不可逆过程发生的特征, 並不是熵变化本身, 而是熵增率。如果通道的截面积是 F , 长度为 Δx , 並假定 ΔT 完全产生于细小的通道之内, 熵的产生也集中于通道之内, 则在每单位时间单位容积中熵的增加速率为:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{V} \cdot \frac{d_i s}{dt} \\ &= \frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \cdot \frac{1}{F} \frac{d_i Q^1}{dt} = -J_u \cdot \frac{\text{grad} T}{T^2} \end{aligned} \quad (17)$$

此处 $J_u = \frac{1}{F} \frac{d_i Q^1}{dt}$ 表示每单位时间单位面积的热流量, $\text{grad} T = \frac{dT}{dx}$ 表示温度梯度, 负号

表示 J_u 与 $\text{grad} T$ 的方向相反, 如果令 $X_u = -\frac{\text{grad} T}{T^2}$, 则得

$$\sigma = J_u \cdot X_u \quad (18)$$

由于熵增率 σ 总是正的这一特性, 保证了这两个量具有相同的符号, 就是说热必定是从高温处流向低温处。

当我们取线性的唯象定律时:

$$J_u = L X_u = -L \frac{\text{grad} T}{T^2} \quad (19)$$

这就是著名的 Fourier 定律, 它表达出热流与温度梯度之间的比例关系[6], 通常写成:

$$J_u = -\lambda \text{grad} T = -\lambda \nabla T \quad (20)$$

式中 $\lambda = \frac{L}{T^2}$ 为导热系数, ∇ 是梯度算子, 在笛卡儿坐标系中 $\nabla = \left(i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} \right)$ 。

如果确立了温度场的数学关系式, 便可求出不可逆传热过程的热流量。

[2] 再来看一下等温扩散的不可逆过程

根据熵平衡关系式(12):

$$\begin{aligned} dS_{ir} &= dS - \frac{dQ}{T} \\ &= \frac{Tds - dU - PdV}{T} \end{aligned} \quad (21)$$

但 Gibbs 函数 $G = H - TS = U + PV - TS$, 放在常温常压条件下有

$$dG = dU + PdV - TdS \quad (22)$$

$$\text{及} \quad dG = \sum_i \mu_i dN_i \quad (23)$$

式中 dN_i 表示系统中第 i 种组元的质量, 由此得出对应的熵增率为:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dS}{dt} \right)_{ir} &= -\frac{1}{T} \frac{dG}{dt} \\ &= -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i \frac{dN_i}{dt} \end{aligned} \quad (24)$$

如果扩散是沿着 X 轴单向进行的, 以 F 表示横截面积, 现研究一个微元 Fdx 的扩散, 以 μ_i 及 $\mu_i + \frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx$ 分别表示 x 处及 $x+dx$ 处的化学势, 显然, 在从平行面 x 至 $x+dx$ 的扩散中化学势的变量将是 $\frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx$, 令 J_i 表示每单位时间单位截面积第 i 种组元扩散的物质流, 即 $J_i = \frac{1}{F} \frac{dN_i}{dt}$, 则此时系统由于等温扩散的熵增率将是:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dS}{dt} \right)_{ir} &= -\frac{1}{T} \sum_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx \cdot F \cdot J_i \\ &= -\frac{1}{T} \sum_i J_i \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \end{aligned} \quad (25)$$

或者写成单位容积的熵增率

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{V} \left(\frac{dS}{dt} \right)_{ir} \\ &= -\frac{1}{T} \sum_i J_i \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = -\sum_i J_i \cdot \frac{\text{grad} \mu_i}{T} \end{aligned} \quad (26)$$

式中 $-\frac{\text{grad} \mu_i}{T}$ 表示等温扩散过程中第 i 种组元的推动力, 以 X_i 示之, 则

$$\sigma = \sum_i J_i \cdot X_i \quad (27)$$

如果取线性的唯象定律, 则有

$$\begin{aligned} J_i &= L X_i \\ &= -D \text{grad} \mu_i = -D \nabla \mu_i \end{aligned} \quad (28)$$

式中 $D = \frac{L}{T}$ 为扩散系数。

[3] 在非平衡系统中热可以藉助两种方法来传递: 通过导热和通过系统中不同组元的扩散。纯粹的热传导是内部能量的流动而没有任何质量的传递, 而依靠扩散的热流动则是内部能量流与扩散流的联合作用。在一般的非平衡系统中, 热量的传递是依靠上述两种方法同时作用的。下面我们就来研究同时有传热与传质时的熵增率。

对于不可逆过程热力学的基本方程可以应用 Gibbs 关系式[7]:

$$du = Tds - pdv + \sum \mu_i dn_i \quad (29)$$

对容积和质量为常数的系统

$$du = Tds + \frac{1}{\rho} \sum_i \mu_i dc_i \quad (30)$$

其次看能量守恒方程式, 在微元 dV 内, 内能总量 $dU = \rho \cdot u \cdot dV$, 全部容积的内能 $U = \int \rho u dv$, 因为我们所考虑的是一个容积不变的系统, 没有外功的输入或输出, 故全容积内能的变化率必定等于在单位时间内穿过边界闭曲面 σ 所输入或输出的能量的速率, 现以矢量 J_u 表示单位时间内穿过单位表面积的能量流, 则所有离开全部闭曲面 σ 的总能量将等于 $J_u dS$ 对 σ 的积分, 并规定外流为正, 内流为负, 于是对整个系统的能量守恒定律可以写成:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho u dv + \oint_{\sigma} J_u dS = 0 \quad (31)$$

按照数学上表面积分改成容积积分的规律得

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho u dv + \int_V \text{div} J_u dV = 0 \quad (32)$$

或者

$$\rho \frac{du}{dt} + \text{div} J_u = 0 \quad (33)$$

根据类似方法可以导出质量守恒方程式:

$$\frac{dc_i}{dt} + \text{div} J_i = 0 \quad (34)$$

式中 J_i 表示第 i 种组元的物质流。

式(30)、(33)和(34)是研究传热和扩散同时进行时的基本方程式。现在可以进而求熵平衡方程式,它是不守恒的,现对式(30)移项并对时间求导数再将式(33)和(34)代入整理后可得

$$\rho \frac{dS}{dt} = - \frac{1}{T} \operatorname{div} J_u + \sum_i \frac{\mu_i}{T} \operatorname{div} J_i \quad (35)$$

根据数学上关于矢量与标量的运算规律,应用于式(35)可得

$$\begin{aligned} \rho \frac{dS}{dt} &= - \left(\operatorname{div} \frac{J_u}{T} - J_u \operatorname{grad} \frac{1}{T} \right) + \left(\sum_i \operatorname{div} \frac{\mu_i J_i}{T} - \sum_i J_i \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} \right) \\ &= - \operatorname{div} \left(\frac{J_u - \sum_i \mu_i J_i}{T} \right) + J_u \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \sum_i J_i \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} \\ &= - \operatorname{div} J_s + \sigma \end{aligned} \quad (36)$$

$$\rho \frac{dS}{dt} + \operatorname{div} J_s - \sigma = 0 \quad (37)$$

式中 $J_s = \frac{J_u - \sum_i \mu_i J_i}{T}$ 称为每单位时间单位面积的熵流;

$$\sigma = J_u \nabla \frac{1}{T} - \sum_i J_i \nabla \frac{\mu_i}{T} \quad \text{表示熵增率。}$$

式(36)或(37)就是熵平衡方程式,即上述式(14)的一种具体数学表达式,其中 $\rho \frac{dS}{dt}$ 是在所研究的系统内熵的产生速率,它是由两部分组成的:一是从系统外流的熵,即熵流 J_s 的负散度;另一是系统内由于传热及传质等不可逆过程所产生的熵,即熵增率 σ 。

$$\begin{aligned} \sigma &= J_u \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_i J_i \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \\ &= J_u X_u + \sum_i J_i X_i \end{aligned} \quad (38)$$

$$\text{或} \quad \sigma = \sum_k J_k X_k \quad (39)$$

式(39)证明了熵增率 σ 对于不同的不可逆过程的叠加原理。

(二) 有化学反应的封闭系统的熵增率

同上一样我们考虑两个互相连接的容器 1 和 2 构成一个封闭系统,两容器含有 n 种物质的混合物,它们之间有一细小通道相连,在这个系统中,能够发生传热、传质、化学反应及其交叉效应等现象。为了找出熵平衡方程式,必须应用 Prigogine 导出的质量守恒定律,能量守恒定律和热力学第二定律的方程式[3]:

[1] 质量守恒定律:

由于包含在 1 和 2 两容器中的总系统是封闭的,与外界没有物质的交换,可是 1 和 2 之

间是开放的,可以有物质的交换,每个容器的质量的微分量可以分裂成两部分,一部分用 d_e 标示,表示由一个容器到另一个容器的质量传递;另一部分用 d_i 标示,表示由于化学反应所引起的变化,因此对于容器1及2中的组元 k 有:

$$\begin{aligned} dN_k^1 &= d_e N_k^1 + d_i N_k^1 \quad (k=1, 2, \dots, n) \\ dN_k^2 &= d_e N_k^2 + d_i N_k^2 \quad (k=1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (40)$$

质量守恒定律可表示为:

$$d_e N_k^1 + d_e N_k^2 = 0 \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (41)$$

及
$$\sum_{k=1}^n d_i N_k^1 = 0, \quad \sum_{k=1}^n d_i N_k^2 = 0 \quad (42)$$

此处定义

$$\begin{aligned} d_i N_k^1 &= v_k N^1 d\xi^1 = v_k J_1 dt \\ d_i N_k^2 &= v_k N^2 d\xi^2 = v_k J_2 dt \end{aligned} \quad (43)$$

式中 v_k —化学反应式内 k 组元的计量系数,令生成物为正值,反应物为负值,

$N^1 = \sum_k N_k^1$ ——容器1所包含物质的质量(分子量), N^2 的意义同上,

J_1, J_2 ——化学反应率,即每单位时间的质量,

ξ ——化学反应的发展度,其物理意义如下,设以 n_k 表示在 t 时间第 k 组元单位质量的粒子数,以 n_k^0 表示 $t=0$ 时对应的粒子数,则 $\xi = \frac{n_k - n_k^0}{v_k}$ 故

$$d\xi = \frac{dn_k}{v_k} = \frac{dN_k}{v_k N} \quad (44)$$

显然式(44)与式(43)是一致的。

〔2〕能量守恒定律:

能量的变化可以分裂为与外部和内部交换的两部分,即

$$\begin{aligned} dU^1 &= d_e U^1 + d_i U^1 \\ dU^2 &= d_e U^2 + d_i U^2 \end{aligned} \quad (45)$$

故表示能量守恒的方程式是

$$d_i U^1 + d_i U^2 = 0 \quad (46)$$

〔3〕第二定律

同样可以立用Gibbs关系式,对于容器1

$$T^1 dS^1 = dU^1 + P^1 dV^1 - \sum_k \eta_k^1 dN_k^1$$

$$= dU^1 + P^1 dV^1 - \sum_k \mu_k^1 d_e N_k^1 - N^1 \sum_k \mu_k^1 v_k d\xi^1 \quad (47)$$

为了描述一个特定的化学反应的特性, 令

$$A^1 = - \sum_k \mu_k^1 v_k$$

並称之为化学亲和力, 由此式(47)可改为

$$T^1 dS^1 = dU^1 + P^1 dV^1 - \sum_k \mu_k^1 d_e N_k^1 + N^1 A^1 d\xi^1 \quad (48)$$

同样对于容器 2 也是如此, 综合式(45)和式(48), 则整个系统的熵的变化是

$$\begin{aligned} dS &= dS^1 + dS^2 \\ &= (d_e U^1 + P^1 dV^1) / T^1 + (d_e U^2 + P^2 dV^2) / T^2 \\ &\quad + d_i U^1 / T^1 + d_i U^2 / T^2 - \sum_k \mu_k^1 d_e N_k^1 / T^1 \\ &\quad - \sum_k \mu_k^2 d_e N_k^2 / T^2 + N^1 A^1 d\xi^1 / T^1 + N^2 A^2 d\xi^2 / T^2 \end{aligned} \quad (49)$$

现在我们根据式(41)、(46)和(49)这三个基本的方程式, 便可得到熵平衡方程式

$$\begin{aligned} dS &= (d_e U^1 + P^1 dV^1) / T^1 + (d_e U^2 + P^2 dV^2) / T^2 \\ &\quad + \left(\frac{\Delta T}{T^2} \right) d_i U^1 + \sum_k \Delta \left(\frac{\mu_k}{T} \right) d_e N_k^1 \\ &\quad + \left(\frac{A^1}{T^1} \right) N^1 d\xi^1 + \left(\frac{A^2}{T^2} \right) N^2 d\xi^2 \end{aligned} \quad (50)$$

这里 Δ 表示子系 2 和子系 1 中相应量之差。式(50)可以分成为 $d_e S$ 和 $d_i S$ 两部分, 第一部分是系统自外界得到的熵, 第二部分是发生在系统内部的不可逆过程所产生的熵, 即

$$\begin{aligned} d_i S &= \left(\frac{\Delta T}{T^2} \right) d_i U^1 + \sum_{k=1}^n \Delta \left(\frac{\mu_k}{T} \right) d_e N_k^1 \\ &\quad + \left(\frac{A^1}{T^1} \right) N^1 d\xi^1 + \left(\frac{A^2}{T^2} \right) N^2 d\xi^2 \end{aligned} \quad (51)$$

现在我们来定义能量流 J_u 和各组元的物质流 J_k , 並且根据式(43)关于化学反应率 J_1 、 J_2 的定义, 因而我们有

$$J_u = - \frac{d_i U^1}{dt} = \frac{d_i U^2}{dt} \quad (52)$$

$$J_k = - \frac{d_e N_k^1}{dt} = \frac{d_e N_k^2}{dt} \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (53)$$

$$J_1 = - \frac{1}{v_k} \frac{d_i N_k^1}{dt} \quad (54)$$

$$J_2 = \frac{1}{v} \frac{d_i N_k^2}{dt} \quad (55)$$

並且規定，由容器1流向容器2的流 J_u 和 J_k 算作正的，当化学反应依着反应方向从左向右进行时， J_1 和 J_2 是正的。现将式(52)一(55)代入式(51)，我们便得到每单位时间内的熵增率

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = - J_u \frac{\Delta T}{T^2} - \sum_{k=1}^n J_k \Delta \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + J_1 \frac{A^1}{T^1} + J_2 \frac{A^2}{T^2} \quad (56)$$

显然这个熵增率正是各种“流” J_u, J_k, J_1, J_2 和相对立的“力” $-\frac{\Delta T}{T^2}, -\Delta \left(\frac{\mu_k}{T} \right), -\frac{A^1}{T^1}, \frac{A^2}{T^2}$ 的乘积之和。它是由于系统内发生不可逆的传热，传质和化学反应而引起的。

现在我们可以写出唯象方程，即把流表示成力的线性函数

$$J_i = - \sum_{k=1}^n L_{ik} \Delta \left(-\frac{\mu_k}{T} \right) - L_{iu} \frac{\Delta T}{T^2} \quad (57)$$

$$J_u = - \sum_{k=1}^n L_{uk} \Delta \left(-\frac{\mu_k}{T} \right) - L_{uu} \frac{\Delta T}{T^2} \quad (58)$$

$$J_1 = L_c \frac{N^1 A^1}{T^1} \quad (59)$$

$$J_2 = L_c \frac{N^2 A^2}{T^2} \quad (60)$$

在最后二个方程式中我们认为化学交叉项并不存在，即在两容器里的化学反应之间没有相互作用和干扰，同时在这两个方程式中的唯象系数 L_c 也相同，因为我们认为它们的化学反应显然没有物理上的差异。

在式(57)和(58)的系数之间我们有 Onsager 关系

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad L_{uk} = L_{ku} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) \quad (61)$$

现把式(57)一(60)代入式(56)，我们得到

$$\begin{aligned} \sigma = & \sum_{i,k=1}^n L_{ik} \Delta \left(-\frac{\mu_i}{T} \right) \Delta \left(-\frac{\mu_k}{T} \right) \\ & + \sum_{k=1}^n (L_{ku} + L_{uk}) \Delta \left(-\frac{\mu_k}{T} \right) \left(\frac{\Delta T}{T^2} \right) \\ & + L_{uu} \left(\frac{\Delta T}{T^2} \right)^2 + L_c \left\{ N^1 \left(\frac{A^1}{T^1} \right)^2 + N^2 \left(\frac{A^2}{T^2} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (62)$$

显然式(62)表明, 熵增率 σ 是力 $\Delta\left(-\frac{\mu_k}{T}\right)$, $\frac{\Delta T}{T^2}$, $\frac{A^1}{T^1}$ 和 $\frac{A^2}{T^2}$ 的二次函数。

总之, 根据不可逆过程热力学的理论使我们有可能将系统内所发生的各种不可逆现象有机的联系起来, Qnsager 关系式的建立减少了测定耦合过程的传递系数所需单独测定的数目, 为深入探讨不可逆过程进行的机理以及实验数据的关联提供了有力的根据。

参 考 文 献

- [1] A. Г. Самойлович 著, 许国保译, 热力学与统计物理学, 人民教育出版社 (1958)
- [2] Fitts, Donald. D., Nonequilibrium Thermodynamics, New York (1962)
- [3] S. R. De Groot 著, 詹励宾译, 不可逆过程热力学, 科学出版社 (1960)
- [4] 施明恒, 液体泡状沸腾放热的研究, 南京工学院学报, 1 (1979)
- [5] 蒋楚生, 熵平衡 (一), (二), 化学工程 2, 4 (1979)
- [6] Gupta Vijay & Srinivasan, J. Heat and Mass Transfer, New Delhi (1978)
- [7] Faires, V. M. & Simmang, C. M. Thermodynamics, New York (1978)