第五章 不可逆过程热力学简介

§5.1 局域平衡 熵流密度与局域熵产生率

§5.2 线性与非线性过程 昂萨格关系

§5.1 局域平衡 熵流密度与局域熵产生率

对不可逆过程，如果初态和终态仍然是平衡态，则可以通过初态与终态之间热力学函数之间的关系求得整个过程的总效应。

自然界中存在大量的不过逆过程：热传导、扩散、化学反应、生命等

因而有必要将热力学方法推广到非平衡情形

根据热力学第二定律：

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

假设对于每一个子系统有：

$$dS = d_e S + d_i S$$

$d_e S$ ：系统与外界交换物质和能量所引起的系统熵变，可正可负。

$d_i S$ ：系统内部发生的过程引起的熵产生，取正值。

局域平衡假设：如果将一个处于非平衡态的系统分成许多宏观小、微观大的子系统，那么每一个子系统仍然处于热力学平衡态。

$$TdS = dU + PdV - \sum_i \mu_i dN_i$$

μ_i ：一个分子的化学势

N_i ：第**i**组元的分子数

除以局域体积，并不考虑 $-pdV$ 项后有：

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

假设在不可逆热力学中对局域量仍然成立。

相应系统的量可表示为：

$$U = \int u d\tau \quad S = \int s d\tau \quad N_i = \int n_i d\tau$$

局域熵密度增加率：

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot J_s + \Theta$$

J_s ：熵流密度

Θ ：局域熵产生率

整个系统的熵增加率：

$$\frac{dS}{dt}=\frac{d}{dt}\int s d\tau=\int\frac{\partial s}{\partial t}d\tau$$

$$=\int[-\nabla\cdot J_S+\Theta]d\tau$$

$$=-\oint J_S\cdot d\sigma+\int\Theta d\tau$$

即：

$$\frac{d_eS}{dt}=-\oint J_S\cdot d\sigma\int\Theta d\tau$$

$$\frac{d_iS}{dt}=\int\Theta d\tau \qquad \Theta\geq 0$$

单纯热传导过程：

内能密度增加率：

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot J_q$$ （能量守恒定律）

J_q ：热流密度

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

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

$$\frac{1}{T}\nabla \cdot J_q = \nabla \cdot \frac{J_q}{T} - J_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

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

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

第一项是热量从体积元外流入而引起的局域熵密度的增加率。

第二项是体积元中温度梯度导致的热传导过程所引起的局域熵密度产生率。

因而：$J_s=\dfrac{J_q}{T}$ $\qquad \Theta=J_q\cdot\nabla\dfrac{1}{T}$

定义：$X_q=\nabla\dfrac{1}{T}$ 称为热流动力，则：

$$\Theta=J_q\cdot X_q$$

假设热传导过程遵从傅里叶定律：

$J_q=-k\nabla T$ ，k 为热传导系统

$$\Theta = J_q \cdot \nabla \frac{1}{T} = -J_q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} = k\frac{(\nabla T)^2}{T^2} \geq 0$$

由于热传导系数 k 恒正，因而热传导过程中局域熵产生率是恒正的。

如果系统内部除了温度不均匀外，化学势也不均匀，则除了热传导外，还将有物质的输运。

考虑同时存在热传导和物质输运时局域熵密度的产生率：

$$\frac{\partial n}{\partial t}+\nabla\cdot J_n=0$$ 物质守恒定律

$$\frac{\partial u}{\partial t}+\nabla\cdot J_u=0$$ 能量守恒定律

$$J_u=J_q+\mu J_n$$ 内能流密度

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

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

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

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

$$J_S=\frac{J_q}{T},\quad \Theta=J_q\cdot\nabla\frac{1}{T}-\frac{J_n}{T}\cdot\nabla\mu$$

定义：$X_n=-\frac{1}{T}\nabla\mu$，称为粒子流动力。

$$\Theta=J_q\cdot X_q+J_n\cdot X_n$$

上式具有普遍性，当多个不可逆过程同时存在里，局域熵密度可以表示为各种不同过程的流与力的双线性函数。

$$\Theta=\sum_k J_k\cdot X_k$$

§5.2 线性与非线性过程 昂萨格关系

$$J_q = -k\nabla T$$ 傅里叶定律

$$J_n = -D\nabla n$$ 菲克定律

$$J_e = \sigma\varepsilon = -\sigma\nabla v$$ 欧姆定律

$$P_{xy} = \eta\frac{dv_y}{dx}$$ 牛顿粘滞定律

把在单位时间内通过单位截面所输运的物理量(分子数、电量、动量和能量等)统称为流量，以J表示；

把引起物理量输运的物体中某种性质的梯度(浓度梯度、电势梯度、速度梯度、温度梯度等)统称为动力，以X表示。

在各向同性物体中上述各种输运过程的经验规律都可表述为“流量与动力成正比”，即

$$J = LX$$

推广为：

$$J_k = \sum_l L_{kl} X_l$$ （线性唯象律）

L_{kl} :动理系数

统计物理学可以证明：适当选择流量和动力，使局域熵产生率表达为：

$$\Theta = \sum_k J_k X_k$$

则动理系数满足关系：

$$L_{kl} = L_{lk}$$ 昂萨格关系

昂萨格关系表述第*l*种力对第**k**种流与第**k**种力对第*l*种流所产生的线性效应的对称性。

这关系是微观可逆性在宏观规律上的表现．它不可能根据热力学理论推导出来，在不可逆过程热力学中我们将直接引用这个公式。

讨论 $\Theta \geq 0$ 对动理系数的限制。

$$\Theta = \sum_{kl} L_{hl} X_k X_l$$

$\Theta \geq 0$ 意味着上式是正定二次型

讨论存在两个耦合的不可逆过程的情形，此时：

$$\Theta = L_{11} X_1^{\;2} + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^{\;2}$$

根据线性代数，上式是正定二次型的充要条件为：

$$L_{11} > 0, \quad L_{11}L_{22} > \frac{1}{4}(L_{12} + L_{21})^2$$

将昂萨格关系代入：

$$L_{11} > 0, \quad L_{11}L_{22} > L_{12}{}^2$$

线性过程相应于动力小、系统偏离平衡不远的情形。

$$J_k(\{X_l\}) = J_k(0) + \sum_l \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l}\right)_0 X_l + \frac{1}{2}\sum_{l,n}\left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_l \partial X_n}\right)_0 X_l X_n + \cdots$$

当所有的动力都为零里，流量也将为零，因此上式右方首期为零。

定义：

$$L_{kl}=\left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l}\right)_0,\qquad L_{k\ln}=\left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_l\partial X_n}\right)_0$$

分别称为动理系数，二阶动理系数，……，它们一般是局域强度量的函数，则有：

$$J_k=J_k(0)+\sum_l L_{kl}X_l+\frac{1}{2}\sum_{l,n}L_{k\ln}X_lX_n+\cdots$$

当动力只需保留展开的一阶项时，流与力呈线性关系，如果需要保留一阶以上的项，则流与力呈非线性关系。

实际问题中，在诸如热传导、电导等输运过程，流与力的关系一般是线性的；化学反应中流与力一般是非线性关系。