

Nonequilibrium
Thermodynamics

非平衡态热力学概论

(第2版)

艾树涛 编著



清华大学出版社

ilibrium
namics

非平衡态热力学概论

(第2版)

艾树涛 编著



清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书系统介绍了非平衡态热力学在各个发展时期的主要基础理论,包括线性热力学、非线性热力学、理性热力学、内变量热力学、广延热力学、理性广延热力学等分支。全书共分7章,以不可逆性为轴线将它们串在一起,指明了各个理论分支的优缺点及它们的先后传承关系。书末附有一些必要的数学工具简介。

本书可作为物理学、力学等专业研究生的专业基础课参考书,也可供有关的科技人员参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

非平衡态热力学概论/艾树涛编著.—2版.—北京:清华大学出版社,2017
ISBN 978-7-302-46377-1

I. ①非… II. ①艾… III. ①非平衡(热力学)—概论 IV. ①O414.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 021577 号

责任编辑:朱红莲

封面设计:傅瑞学

责任校对:赵丽敏

责任印制:沈 露

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 刷 者:北京鑫丰华彩印有限公司

装 订 者:三河市溧源装订厂

经 销:全国新华书店

开 本:170mm×230mm 印 张:9 字 数:165千字

版 次:2009年12月第1版 2017年3月第2版 印 次:2017年3月第1次印刷

印 数:1~1500

定 价:38.00元

产品编号:073154-01



第2版序

本书第1版由华中科技大学出版社于2009年12月出版,距今已有七年光景了。在这期间,本书被大多数重点大学、科研院所的图书馆收藏,并有着不俗的借阅率。但本书却不可避免地存在着一些问题,如内容欠完善、语句不够流畅、甚至谬误不当等;这都在一定程度上影响着本书的正常使用,故作者本人下定决心将之修订再版。

在新版中力争保持原版叙述简明扼要、系统性强等长处,只在一些必要的地方进行修订。第4章“内变量热力学”变动较大,增添了两节“内变量和相变”、“演化问题和正则结构”;另外,由于原版第3章和第4章直接译自一些语句较晦涩的外文资料,因此这两章中语句不够通畅,且伴有歧义产生;在新版中对其重新改写,以求语句通畅。还有,改正了原版中的一些错误。

由于本书的主旨为对非平衡态热力学在各个发展时期的主要理论进行简明扼要的系统介绍,因此不可避免地要淡化处理很多重要问题。尽管这些问题也会被提及,但却较少被正面阐述,如场与变分、稳定性等。另外,本书主要介绍理论框架,因此基本不涉及它们的具体应用。而非平衡态热力学的应用具有非常丰富的内容,若要按领域划分的话,基本上就是唯象论的几大领域,像相变、滞后、波动、弛豫、扩散等。恐怕每一个具体领域都可写成一本内容丰富的专著;自然地,读者们也不会期望在本书中找到有关内容,而应该阅读各专门领域的文献。

非平衡态热力学自产生至今已经历了一个半世纪的艰苦发展,学说及流派纷呈,这不禁使人想起那个古印度寓言故事“瞎子摸象”;客观地说,每种学说都“摸”中了非平衡态热力学这个“大象”的一个侧面、局部,从而得到了一个片面的认识;也许,如有可能将之统一起来,就能获得关于非平衡态热力学的完整认识。在此方面若本书能起到抛砖引玉的作用,当为学术之幸,而作者本人亦感到莫大欣慰。最后,感谢山东省自然科学基金项目(编号:ZR2016AL09)对本书再版的支持,并欢迎读者批评指正。

艾树涛

2016年10月1日

第1版序

非平衡态热力学是一门虽已得到很大发展但仍未完全成熟的基础物理学科,对它的研究带有根本性的意义。国外(特别是欧洲)的研究比较盛行,出现了若干学派和重要理论分支,而国内的研究则比较薄弱。因此本书写作的目的之一是,向人们展示这门学科业已取得的重要成就和诱人之处,希望国内对它的重视和研究能够得到加强。

非平衡态热力学的应用非常广泛,比如说化学物理、生物物理、连续统力学等,甚至超出了自然科学,在社会科学当中都得到了重视和应用。在这些方面有极其丰富的成果。但本书侧重于阐述一个完整、简洁的理论体系,基本不涉及具体的应用。本书写作的又一个目的是,让物理专业或力学专业某些研究方向的研究生或科技人员可以花费较少的时间而迅速地了解这门学科的全貌,尽快走向学科前沿。

在写作本书的过程中,尽量做到各部分内容之间的前后呼应,将非平衡态热力学各分支之间的传承关系及重要区别交代清楚;同时全面客观地评论各主要分支,以引发读者进一步思考,为深入研究打下基础。

在此,感谢山东省自然科学基金(编号:Y2008A36)的支持。由于作者水平有限,书中难免有不足甚至谬误之处,在此恳切希望读者批评指正。

艾树涛

2009年9月21日

目录

CONTENTS

绪论 从平衡态热力学到非平衡态热力学	1
第1章 线性热力学	4
1.1 连续统物理基本平衡方程	4
1.1.1 单组元体系	5
1.1.2 多组元体系	7
1.1.3 荷电体系	9
1.1.4 熵平衡方程	11
1.2 局域平衡 熵流和熵产生	12
1.2.1 局域平衡假设	12
1.2.2 熵流和熵产生	13
1.3 线性本构方程	14
1.4 加于唯象系数上的约束	16
1.4.1 热力学第二定律的约束	16
1.4.2 空间对称性约束——居里原理	17
1.4.3 时间对称性约束——昂色格倒易关系	18
1.5 最小熵产生原理 定态的稳定性	20
1.5.1 最小熵产生原理：热传导情形	20
1.5.2 最小熵产生原理：热传导-扩散-化学反应情形	21
第2章 非线性热力学	24
2.1 一般发展判据 超熵产生	24
2.1.1 一般发展判据	24
2.1.2 超熵产生	26
2.2 李雅普诺夫稳定性理论	28

2.3	一般热力学稳定性判据 耗散结构	30
2.4	线性及非线性热力学的局限性	33
第3章	理性热力学	34
3.1	基本假设和基本公理	34
3.1.1	基本假设	34
3.1.2	基本公理	35
3.2	本构方程	39
3.2.1	斯托克斯流体	39
3.2.2	黏弹性材料	40
3.3	“耗散”的解释	43
3.4	理性热力学的局限性	46
第4章	内变量热力学	48
4.1	预备知识	48
4.1.1	经典非平衡态热力学概要	48
4.1.2	理性热力学概要	50
4.1.3	内变量热力学的思想和概念	50
4.2	不可逆过程和内变量	52
4.2.1	非平衡及平衡状态空间	52
4.2.2	伴随过程和状态	54
4.2.3	应用经典非平衡态热力学	56
4.2.4	耗散势	58
4.3	内变量和微结构	60
4.3.1	高度不均匀体系	60
4.3.2	内变量还是内部自由度?	61
4.4	内变量和相变	64
4.5	内变量热力学还是广延热力学?	65
4.6	演化问题和正则结构	66
第5章	广延热力学(I): 基本理论框架	68
5.1	热传导	68
5.1.1	动机	68
5.1.2	广义吉布斯方程	70

5.2	单组元黏性流体	73
5.3	广义熵流和熵产生	74
5.4	线性化的流演化方程	75
5.5	非平衡状态方程: 温度	76
5.5.1	热力学第零定律及第二定律和温度	77
5.5.2	特定情况下的 θ 估算	79
5.5.3	可选择的广义温度定义	80
5.6	非平衡状态方程: 热力学压强	81
5.7	评论和展望	83
第 6 章	广延热力学(II): 哈密顿程式 相对论程式	86
6.1	GENERIC 程式	86
6.2	可逆和不可逆运动学	89
6.2.1	状态变量 $\mathbf{x}$ 和可逆运动学 $\mathbf{L}(\mathbf{x})$	89
6.2.2	不可逆运动学 $\mathbf{M}(\mathbf{x})$	94
6.3	ET 的控制方程	95
6.4	相对论程式理论	97
6.5	特征速度	99
第 7 章	理性广延热力学及其他	102
7.1	理性广延热力学	102
7.1.1	热传导	102
7.1.2	黏性流体	106
7.2	其他的非平衡态热力学分支	107
7.2.1	内可逆热力学(endoreversible thermodynamics)	107
7.2.2	介观理论(mesosopic theory)	109
附录 A	流场的描述及有关的导数	111
附录 B	张量分析介绍	113
附录 C	变分概念和欧拉方程	117
索引		119
参考文献		125
后记		132

从平衡态热力学到非平衡态热力学

热力学(thermodynamics)和统计物理学(statistical physics)都是研究由大量微观粒子组成的宏观体系的热运动规律及与热运动有关的物性,另外,还研究体系随时间的演化。尽管二者的研究对象和目的相同,但研究方法却存在差异。热力学是通过对热现象的观测、实验和分析进而总结出基本规律并以此为基础进行逻辑演绎而建立,结论具有普遍性,但必须同实验结合才能给出具体的结果。此外,由于热力学不考虑物质的微观结构,因此不能解释宏观物理量的涨落(fluctuation)现象。而统计物理学考虑宏观物质体系的微观结构,能够把热力学中的基本定律归结为基本的统计原理,并且能够解释涨落现象和求得具体物质的特性。可见,二者方法相辅相成,可以取长补短,各具特色但又融会贯通。关于非平衡态情形下热力学与统计物理学的联系,在本书后面的“结束语”中还会作进一步的阐述。

平衡态热力学(equilibrium thermodynamics),又称可逆过程热力学(thermodynamics of reversible processes),研究的是可逆过程中的热运动规律、处于平衡态的宏观物质体系的物性以及体系的演化。由于理想化的可逆过程中的每一个状态都是平衡态,这实际上只有在满足状态的变化远远慢于由此变化而导致的体系状态趋于平衡态的弛豫(relaxation)的条件下才能作此理想化的抽象。实际中这样的过程称准静态过程(quasi-static process)。这种抽象的后果,作为一个引人注目的事实,时间并不出现在理论之中,是一个无足轻重的因素。

平衡态热力学已经取得了显著的成就。在几个由实验事实总结出来的热力学基本定律的基础上,借助于几个热力学函数,通过逻辑演绎的数学手段,可建立起宏观体系热运动的规律及求解出与热运动有关的物性。对于热均匀体系,

在热力学意义下,求一切热力学量可最终归结为某一压强 p_0 下的比定压热容量 c_p^0 (或某一体积 V_0 下的比定容热容量 c_v^0) 和状态方程(equation of state),而热容量和状态方程则可由实验测得^[1]。对于特定的热力学过程,则可对状态方程施加相应的约束,从而得到此过程中的状态方程(过程方程)。不仅如此,平衡态热力学在某种程度上也能刻画体系的演化,相变(phase transition)的宏观理论就是一个实例。

但平衡态热力学有着很大的局限性,那就是它只研究了平衡态及其过程这种特殊情况。而在实际当中,非平衡态(non-equilibrium state)及由其组成的不可逆过程(irreversible process)却具有普遍性。一个实际过程中的任何一个状态,都或多或少地偏离平衡态,因此严格意义上的可逆过程或平衡态过程只能是一种理想化的抽象,任何宏观过程的本质都具有不可逆性,热力学第二定律就是关于宏观过程不可逆性的定律。对于不可逆过程,从平衡态热力学出发只能得到非常有限的信息,比如说,可以根据热力学函数的不等式判断过程的方向;如果不可逆过程的初末态都是平衡态,可以通过初态和末态之间热力学函数之间的关系求得整个过程的总效应。但是,关于过程中间变化的细节则无从知晓。平衡态热力学,作为一种不含时间的理论,很难说能够精确刻画体系状态随时间的演化。这样,就有必要建立关于不可逆过程的热力学,即非平衡态热力学(non-equilibrium thermodynamics),或称不可逆过程热力学(thermodynamics of irreversible processes)。我们知道,平衡态是在热力学极限 $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V \rightarrow \text{const}$ (N, V 分别为体系的粒子数和体积)下才严格正确的概念,因此,尽管体积作为热力学变量之一出现在平衡态热力学的表述中,但实际上平衡态热力学忽略了体系的表面和界面。许多情况下,表面和界面对体系的性质有着不可忽视的影响,故平衡态热力学在这一点上也是有局限性的。非平衡体系总体上是不均匀的,我们只能一个局部一个局部地研究,这就有可能从根本上考虑表面和界面的影响。

非均匀体系内部不均匀是它的一个基本特点,这种不均匀性总是要自发地趋于消除,这可以看成不可逆性的根源。体系必然地要处于演化之中,因此,时间是非平衡态热力学的一个基本因素。体系趋于平衡的过程,也就是能量耗散(dissipation)的过程,从某种意义上说,耗散和不可逆性是同义词。一个孤立体系趋于平衡态的过程,称为弛豫。而一个存在外加约束的体系,其内部会存在各种输运过程,另外还有热力学量的涨落过程,这些是主要的不可逆过程。

非平衡态热力学相比平衡态热力学,数学处理要复杂得多,但物理内涵却更丰富、更深刻,也更普遍。

但是,不能将非平衡态热力学同平衡态热力学对立起来,因为后者无非是前

者在满足平衡态条件下的特例。

非平衡态热力学起始于 19 世纪中期,到现在已经经历了一百多年艰苦而缓慢的发展,虽取得了很大成就,但仍未成熟,尚处于不断的发展之中,许多新的观念和概念不断涌现。这期间,经历了许多发展时期,出现了众多学说和流派,其称谓也多种多样,不过现在人们一般更乐于采用“非平衡态热力学”一词来概括它们。它们正确与否及其作用应该由历史来定位。

第12章

线性热力学

在偏离平衡态不远的非平衡区,热力学流(thermodynamic flux)和热力学力(thermodynamic force)之间满足线性关系,故称相应的非平衡态热力学理论为线性热力学(linear thermodynamics)。它以 1931 年昂色格(Onsager)建立的、以他的名字命名的昂色格倒易关系(Onsager reciprocal relations)以及 1945 年普里戈金(Prigogine)确立的最小熵产生原理(principle of minimum entropy production)为主要结果,是一种成熟的理论。

1.1 连续统物理基本平衡方程

由于热力学理论把物质看成连续统(continuum),用连续函数表示物质的性质,因此在此先介绍在整个热力学中占有基础地位的质量、动量、能量、电荷以及熵的平衡方程(balance equation)。

考虑连续统中一质量为 M 、体积为 V 、边界为 Σ 的一部分。根据连续统假设,对任一广延量 B ,有

$$\lim_{\Delta M \rightarrow 0} \frac{\Delta B}{\Delta M} = b, \quad \lim_{\Delta M \rightarrow 0} \frac{\Delta B}{\Delta V} = \rho b \quad \text{或} \quad B = \int_V \rho b dV \quad (1.1.1)$$

其中 ρ 为质量密度, b 为 B 的密度(单位质量物质所拥有的 B)。对于任意的 b , 平衡方程的一般形式由下式给出

$$\int_{V(t)} \frac{\partial}{\partial t} (\rho b) dV = - \int_{\Sigma(t)} \mathbf{J}_b \cdot \mathbf{n} d\Sigma + \int_{V(t)} \sigma_b dV \quad (1.1.2)$$

其中 $\frac{\partial}{\partial t}$ 是局域导数(local time derivative)(或称欧拉导数(Eulerian time derivative),见附录 A), $\mathbf{J}_b$ 是 B 的流密度矢量或张量,即单位时间内通过单位面

积的流量, $\mathbf{n}$ 是指向 Σ 外侧的单位法向矢量, σ_b 是 B 的产生率, 即单位时间单位体积内产生的 B 。应用高斯定理并将积分号拿掉, 可得到平衡方程的局域形式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho b) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_b + \sigma_b \quad (1.1.3)$$

当 $\sigma_b = 0$ 时, 则称物理量 B 是守恒的。

从热力学第一定律和伽利略原理出发, 可方便地推得质量、动量和能量的平衡方程。

1.1.1 单组元体系

对于电中性体系, 热力学第一定律表达了一种能量平衡

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dW}{dt} + \frac{dQ}{dt} \quad (1.1.4)$$

这里 $E = U + K$ 为总能量, 其中 U 为内能, K 为动能, W 为由体积力 $\mathbf{F}$ (施加在单位质量上) 和面力 $\mathbf{T}$ 做的功, Q 为通过表面与外界交换的热量。更为明确地, $U, K, dQ/dt$ 和 dW/dt 由下面的式子给出

$$U = \int_{V(t)} \rho u dV, \quad K = \frac{1}{2} \int_{V(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} dV$$

$$\frac{dQ}{dt} = - \int_{\Sigma(t)} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} d\Sigma, \quad \frac{dW}{dt} = \int_{\Sigma(t)} \mathbf{T} \cdot \mathbf{v} d\Sigma + \int_{V(t)} \rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} dV \quad (1.1.5)$$

其中 $\mathbf{T}$ 与压强张量 $\mathbf{P}$ 的关系即柯西关系 (Cauchy's relation) $\mathbf{T} = -\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$, u 是内能密度 (每单位质量), $\mathbf{v}$ 代表速度, $\mathbf{q}$ 是热流矢量 (heat flux vector)。将式 (1.1.5) 代入式 (1.1.4), 并应用雷诺兹输运定理 (Reynolds transport theorem)

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} b dV = \int_{V(t)} \frac{\partial b}{\partial t} dV + \int_{\Sigma(t)} b \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} d\Sigma$$

可得能量平衡方程的局域形式

$$\rho(\dot{u} + \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}}) + \left(u + \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}\right)(\dot{\rho} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v})$$

$$= -\nabla \cdot \mathbf{q} - \mathbf{P}^T : \nabla \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) + \rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \quad (1.1.6)$$

其中上标 “T” 表示转置, 字母上边加 “ $\dot{\cdot}$ ” 表示随体导数 (material time derivative) 或拉格朗日导数 (Lagrangian time derivative) ($d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla$, 见附录 A)。张量的双点乘

$$\mathbf{A} : \mathbf{B} = \sum_{i,j} A_{ij} B_{ij}$$

有关张量运算的基本知识见附录 B。

式 (1.1.6) 在伽利略变换 (Galileo transformation) $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} + \mathbf{v}_0$ 下应保持不变, 其中 $\mathbf{v}_0$ 是常数。在式 (1.1.6) 中以 $\mathbf{v} + \mathbf{v}_0$ 代替 $\mathbf{v}$ 并减去式 (1.1.6), 得

$$\frac{1}{2} \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{v}_0 (\dot{\rho} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{v}_0 \cdot [(\dot{\rho} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{v} + \rho \dot{\mathbf{v}} + \nabla \cdot \mathbf{P} - \rho \mathbf{F}] = 0 \quad (1.1.7)$$

显然, 上式若对任意 $\mathbf{v}_0$ 成立, 以下关系应满足

$$\dot{\rho} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (1.1.8)$$

$$\rho \dot{\mathbf{v}} = -\nabla \cdot \mathbf{P} + \rho \mathbf{F} \quad (1.1.9)$$

而式(1.1.6)约化为

$$\rho \dot{u} = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \mathbf{P}^T : \nabla \mathbf{v} \quad (1.1.10)$$

另外, 质量平衡方程(1.1.8)也可用比体积 $v (=1/\rho)$ 表示(注意不要与速度 $\mathbf{v}$ 相混)

$$\rho \dot{v} = \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (1.1.11)$$

式(1.1.8)~式(1.1.10)分别是质量、动量和内能的平衡方程的拉格朗日表示, 质量平衡方程又被称作连续性方程。

若采用局域导数(欧拉表示), 式(1.1.8)~式(1.1.10)可写为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \quad (1.1.12)$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{v})}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{P} + \rho \mathbf{v} \mathbf{v}) + \rho \mathbf{F} \quad (1.1.13)$$

$$\frac{\partial (\rho u)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{q} + \rho u \mathbf{v}) - \mathbf{P}^T : \nabla \mathbf{v} \quad (1.1.14)$$

其中 $\mathbf{v} \mathbf{v}$ 是并矢。从式(1.1.12)~式(1.1.14)可明显看出各个流和源, 如表 1-1 所示。

表 1-1 流和源

物理量 b	流 $\mathbf{J}_b$	源 σ_b
质量	$\rho \mathbf{v}$	0
动量	$\mathbf{P} + \rho \mathbf{v} \mathbf{v}$	$\rho \mathbf{F}$
内能	$\mathbf{q} + \rho u \mathbf{v}$	$-\mathbf{P}^T : \nabla \mathbf{v}$

很明显, 质量是守恒的。 $\mathbf{P}$ 和 $\rho \mathbf{v} \mathbf{v}$ 分别是动量传输的传导(conduction)部分和对流(convection)部分; 若没有外(体积)力施加在体系上, 则动量守恒。类似地, $\mathbf{q}$ 是内能传输的传导部分, $\rho u \mathbf{v}$ 是对流部分; $-\mathbf{P}^T : \nabla \mathbf{v}$ 代表内能的源。

式(1.1.13)点乘 $\mathbf{v}$, 与式(1.1.14)相加, 可得到总能量的平衡方程

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(u + \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) \right] = -\nabla \cdot \left[\mathbf{q} + \rho \left(u + \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} \right] + \rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \quad (1.1.15)$$

从中可看出,若没有外力,总能量守恒。若考虑体系处于外势场中的情形,各平衡方程的导出可参考文献[2]。

顺便提一下,可将速度梯度分解为一对称与一反对称部分

$$\nabla \mathbf{v} = \mathbf{V} + \mathbf{W} \quad (1.1.16)$$

其中

$$\mathbf{V} = \frac{1}{2}[\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T], \quad \mathbf{W} = \frac{1}{2}[\nabla \mathbf{v} - (\nabla \mathbf{v})^T]$$

在笛卡儿坐标系(Cartesian coordinate)中分量为

$$V_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right), \quad W_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right)$$

$\mathbf{V}$ 称作变形率张量,可进一步分解

$$\mathbf{V} = \frac{1}{3}(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{I} + \overset{0}{\mathbf{V}} \quad (1.1.17)$$

其中, $\mathbf{I}$ 是二阶单位张量, $\overset{0}{\mathbf{V}}$ 是偏斜无迹张量。

不失普遍性,压强张量 $\mathbf{P}$ 可分解为平衡部分 p 与黏性(viscous)部分 $\mathbf{P}^v$

$$\mathbf{P} = p\mathbf{I} + \mathbf{P}^v \quad (1.1.18)$$

更进一步,黏性压强张量 $\mathbf{P}^v$ 可分解为一标量体黏性压强 p^v 和一无迹偏斜张量 $\overset{0}{\mathbf{P}}^v$

$$\mathbf{P}^v = p^v\mathbf{I} + \overset{0}{\mathbf{P}}^v \quad (1.1.19)$$

而

$$p^v = \frac{1}{3} \text{Tr} \mathbf{P}^v$$

1.1.2 多组元体系

考虑一包含 N 个不同组元的体系,各组元质量密度为 $\rho_k (k=1,2,\dots,N)$, 其中有 n 个化学反应发生。假定体系空间的每一点都同时被每个组元的粒子占据。引起第 k 组元质量变化的原因,其一是通过界面 Σ 流入体积 V 内的第 k 组元的质量流,其二是在体积 V 内发生化学反应使组元 k 的质量发生变化。基于这些考虑,有

$$\int_{V(t)} \frac{\partial}{\partial t} \rho_k dV = - \int_{\Sigma(t)} \rho_k \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{n} d\Sigma + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^n \int_{V(t)} \rho_k \nu_{kl} \dot{\xi}_l dV \quad (k=1,2,\dots,N) \quad (1.1.20)$$

其中, $\mathbf{v}_k$ 是组元 k 的质心速度, ν_{kl} (注意不要与 v 相混)是组元 k 在化学反应 l 中

的化学计量系数,正比于 k 组元的分子量和反应物的总质量(ν_{kl} 对生成物是正的,对反应物是负的), $\dot{\xi}_l$ 是化学反应 l 的速率。应用高斯定理并对等式右边第二项中的指标 k' 求和,得

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_k = -\nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k) + \rho \sum_{l=1}^n \nu_{kl} \dot{\xi}_l \quad (k = 1, 2, \dots, N) \quad (1.1.21)$$

这是组元 k 的质量平衡方程。另外,还可推导出组元 k 的动量及能量平衡方程

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \mathbf{v}_k) = -\nabla \cdot (\mathbf{P}_k + \rho_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k) + \rho_k \mathbf{F}_k + \mathbf{\Gamma}_k \quad (k = 1, 2, \dots, N) \quad (1.1.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_k \left(u_k + \frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k \right) \right] = & -\nabla \cdot \left[\mathbf{q}_k + \rho_k \left(u_k + \frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k \right) \mathbf{v}_k + \mathbf{P}_k \cdot \mathbf{v}_k \right] \\ & + \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k + e_k \quad (k = 1, 2, \dots, N) \end{aligned} \quad (1.1.23)$$

在式(1.1.22)和式(1.1.23)中, $\mathbf{F}_k$ 是作用在组元 k 上的体积力, $\mathbf{P}_k$, $\mathbf{q}_k$ 和 u_k 分别表示与组元 k 相关的分压强、分热流和分内能。动量产生 $\mathbf{\Gamma}_k$ 和能量产生 e_k 是由化学反应引起的,扮演着与质量产生类似的角色,包括化学反应力的贡献和各组元间动量和能量交换的贡献。以上两式的推导过程,感兴趣的读者可参考文献[3]。

定义总密度 ρ 和质心速度 $\mathbf{v}$

$$\rho = \sum_{k=1}^N \rho_k \quad (1.1.24)$$

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{v}_k \quad (1.1.25)$$

而组元 k 的质量分数是

$$c_k = \rho_k / \rho \quad (1.1.26)$$

很明显, $\sum_{k=1}^N c_k = 1$ 。习惯上引入扩散速度 $\mathbf{w}_k$ 和扩散流 $\mathbf{J}_k$

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_k &= \mathbf{v}_k - \mathbf{v} \\ \mathbf{J}_k &= \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \end{aligned} \quad (1.1.27)$$

应有

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{J}_k = \mathbf{0} \quad (1.1.28)$$

质量平衡方程可取下列形式

$$\rho \dot{c}_k = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \rho \sum_{l=1}^n \nu_{kl} \dot{\xi}_l \quad (1.1.29)$$

由满足总质量、动量、能量的平衡方程(1.1.12)、(1.1.13)和(1.1.15),可得到下列约束方程

$$\sum_{k=1}^N \nu_{kl} = 0 \quad (l = 1, 2, \dots, n) \quad (1.1.30a)$$

$$\sum_{k=1}^N (\mathbf{P}_k + \rho_k \mathbf{w}_k \mathbf{w}_k) = \mathbf{P}, \quad \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{F}_k = \rho \mathbf{F}, \quad \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k = 0 \quad (1.1.30b)$$

$$\sum_{k=1}^N \rho_k \left(u_k + \frac{1}{2} \mathbf{w}_k \cdot \mathbf{w}_k \right) = \rho u, \quad \sum_{k=1}^N \left[q_k + \rho \mathbf{w}_k \left(u_k + \frac{1}{2} \mathbf{w}_k \cdot \mathbf{w}_k \right) + \mathbf{P}_k \cdot \mathbf{w}_k \right] = q \quad (1.1.30c)$$

$$\sum_{k=1}^N e_k = 0 \quad (1.1.30d)$$

方程(1.1.30a)表示在每个化学反应过程中的质量守恒,方程(1.1.30b)和(1.1.30c)指出各分压强、各分内能、各分热流的各自的和仅是总压强、总内能和总热流的一部分贡献。

1.1.3 荷电体系

在这一小节里,将对处于电磁场中由 N 个荷电组元组成的体系的平衡方程进行推导。以 z_k 表示每单位质量的组元 k 所带有的电荷,则每单位质量的所有组元所带有的总电荷由下式确定

$$\rho z = \sum_{k=1}^N \rho_k z_k \quad (1.1.31)$$

电流密度可定义为

$$\mathbf{I} = \sum_{k=1}^N \rho_k z_k \mathbf{v}_k \quad (1.1.32)$$

可分成

$$\mathbf{I} = \sum_{k=1}^N \rho_k z_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) + \sum_{k=1}^N \rho_k z_k \mathbf{v} \quad (1.1.33)$$

定义传导电流

$$\mathbf{i}_k = \sum_{k=1}^N \rho_k z_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) = \sum_{k=1}^N z_k \mathbf{J}_k \quad (1.1.34)$$

利用式(1.1.31),则式(1.1.32)可写为

$$\mathbf{I} = \mathbf{i} + \rho z \mathbf{v} \quad (1.1.35)$$

其中 $\rho z \mathbf{v}$ 是对流电流。

为了方便,假定体系的各组元间不发生化学反应,并且假定极化效应可忽略。电荷守恒可直接由质量守恒式(1.1.29)推导出来。式(1.1.29)两边乘以 z_k 并对 k 求和,则可得到