

257



杨东华 著

# 不可逆过程热力学原理 及工程应用

科学出版社

不可逆过程热力学原理  
及工程应用

杨东华 著

科学出版社

1989

## 内 容 简 介

本书重点在于阐明基本概念,揭示有耦合的不可逆过程的物理本质。本书特点之一是阐述严谨而简洁。在各章开始,均开门见山地把本章问题的提出、问题的实质和阐述问题的思路交待清楚。在数学的推导和证明中,力图避开问题的细枝末节,舍弃烦琐的中间推演过程,而着重交待假设前提、关键步骤和对结果的讨论。高度重视不可逆过程热力学的理论与工程应用的联系,则是本书又一个突出的特点。著者将线性不可逆过程热力学的工程应用方面的问题归结为四,即熵产率分析法、最小熵产率定理的应用、线性耦合现象的不平衡定态问题、线性耦合现象的定解问题。上述内容,有的是著者本人研究的成果,有的则是散见于各学术刊物的文献综述和评阅。关于布鲁塞尔学派提出的(系统)在远离平衡的非线性区的非平衡状态下,可能出现稳定化的有序的耗散结构组织的问题,本书仅作了概念性的介绍,但对其热力学理论却作了详尽推演,以便于工科院校师生阅读。

本书可供工科院校有关专业师生阅读,亦可作为有关科技人员的参考书。

2/15/01

## 不可逆过程热力学原理 及工程应用

杨 东 华 著

责任编辑 陈文芳

科学出版社出版

北京中关村大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1989年2月第一版 开本:850×1168 1/32

1989年2月第一次印刷 印张:6 1/2

印数:平 1—1,250

插页:精 2

精 1—450

字数:165,000

ISBN 7-03-000705-0/TB·24(平)

ISBN 7-03-000706-9/TB·25(精)

平 装 6.40 元  
定价: 布脊精装 8.00 元

## 序

经典的热力学理论是以平衡态与可逆过程为研究对象的，长期以来这一理论系统一直指导着对宏观热现象的研究。本世纪30年代后，特别是近二三十年以来，热力学经历了一个活跃的变革时期，变革的方向是使热力学形成一个足以处理一切可逆与不可逆过程的统一理论，并已产生了不同的学派。迄今，在热力学理论的发展中，人们对于体系偏离平衡态不远的情况研究得比较充分，并已形成了比较成熟的理论，通常称之为线性不可逆过程热力学。远离平衡态的非线性热力学理论则不够成熟。

杨东华教授撰写的这本书，是作者在1981年所编写的讲义的基础上经过充实与完善而成的。本书以布鲁塞尔学派的观点为主线，重点介绍线性不可逆过程热力学。这本书主要特色有：

(1) 内容精炼，重点突出。现代热力学理论，学术派别很多，如“理性热力学”、“一般化热力学”、“数学热力学”等。在远离平衡态的研究中，除了 Prigogine 的耗散结构理论外，还有 Haken 的协同论、Thom 的突变论等。要想在一个小册子中放入过多的内容，势必顾此失彼，收不到预期的效果。作者在本书中，选择了最有代表性的学派，用了80%以上的篇幅介绍迄今最成熟的那一部分理论内容，即线性不可逆过程热力学，分别从四个方面讲解理论的原理与应用，同时也简略地介绍了热学理论的最新发展，这样就使本书的内容有主有次，而且主次分明。

(2) 讲述严密而简洁。本书在各章开始，都是开门见山地把问题的提出、问题的实质和讲述路线交待给读者。在数学的推导或证明中，作者善于避开问题的细枝末节，舍弃繁琐而机械的中间过程，着重交待推演过程的出发点与前提、关键步骤和对结果的讨论。这样，既节省了篇幅，又使读者得到了清晰的概念。

(3) 注意理论联系实际。比如在第三章中,作者介绍了用熵产率分析法分析节能问题的最新成果,并与一般熵分析法所得结果进行了对比。此外,在其他章节中,又分别介绍了最小熵产率定理的应用、线性耦合现象的不平衡定态问题以及线性耦合现象的定解问题。总之,重视工程应用是本书的一个突出特点。

对于有兴趣学习现代热力学理论及其应用的科技工作者、大学本科生和研究生,这是一本好的入门读物。笔者有鉴于此,特于付梓之际,略致数语向广大读者推荐。

华北电力学院研究生部 宋之平  
动力工程系主任 教授

1987.9.9

# 符 号 表

|              |                           |   |
|--------------|---------------------------|---|
| <i>A</i>     | 焓                         | $\text{kJ/kmol}$  |
|              | 焓流                        | $\text{kJ/h}$   |
|              | 反应亲和力                     | $\text{kJ/kg}$  |
|              | 面积                        | $\text{m}^2$  |
| $\bar{A}$    | 反应亲和力                     | $\text{kJ/kmol}$  |
| $\bar{A}$    | 平均面积                      | $\text{m}^2$  |
| <i>D</i>     | 扩散系数                      | $\text{m}^2/\text{h}$   |
|              | 焓损失                       | $\text{kJ/h}$   |
| <i>E</i>     | 焓流                        | $\text{kJ/h}$   |
| <i>F</i>     | 体积力                       | $\text{N/kg}$   |
| <i>G</i>     | 自由焓                       | $\text{kJ}$   |
| <i>G_c</i>   | 水当量比                      |   |
| <i>H</i>     | 焓                         | $\text{kJ/kmol}$  |
|              | 传热量                       | $\text{kJ/h}$   |
| <i>I</i>     | 电流                        | $\text{A}$  |
| <i>J</i>     | 单位时间的“流”或单位时间单位容<br>积的“流” |   |
| [ <i>J</i> ] | “流”的矩阵                    |   |
| <i>L</i>     | 唯象系数                      |   |
|              | 升华潜热                      | $\text{kJ/kg}$  |
|              | 液相千摩尔数流量                  | $\text{kmol/h}$   |
| <i>M</i>     | 质量                        | $\text{kg}$   |
| $\bar{M}$    | 分子量                       |   |
| $\dot{M}$    | 质量流率                      | $\text{kg/s}$   |
| <i>N</i>     | 千摩尔流率                     | $\text{kmol/h}$   |
| <i>N_s</i>   | 焓产率单元数                    |   |
| <i>P</i>     | 焓产率                       | $\text{kJ}/(\text{h}\cdot\text{K})$                             |
|              | 佩尔蒂埃系数                    | $\text{kJ}/(\text{A}\cdot\text{h})$ 或 $\text{V}$                |
| <i>Q</i>     | 单位时间的热流                   | $\text{kJ/h}$   |
| <i>R</i>     | 气体通用常数                    | $\text{kJ/K}$   |
|              | 电阻                        | $\Omega$  |
| $\bar{R}$    | 气体常数                      | $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$                            |
| <i>S</i>     | 熵                         | $\text{kJ/K}$   |
|              | 西贝克系数                     | $\text{kJ}/(\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{K})$ 或 $\text{V/K}$ |
| <i>S</i>     | 夏-施干扰准数                   |   |
| <i>T</i>     | 绝对温度                      | $\text{K}$  |
| <i>U</i>     | 内能                        | $\text{kJ}$   |

|           |                  |  |
|-----------|------------------|--|
|           | (总)传热系数          | $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K})$ |
| $V$       | 体积               | $\text{m}^3$   |
|           | 汽相千摩尔数流量         | $\text{kmol}/\text{h}$                                 |
| $W$       | 流速               | $\text{m}/\text{s}$                                    |
| $X$       | 热力学力             |  |
| $[X]$     | 热力学力的矩阵          |  |
| $Y$       | 摩尔成份             |  |
| $a$       | 加速度              | $\text{m}/\text{s}^2$                                  |
| $c$       | 质量成份             |  |
|           | 定压比热             | $\text{kJ}/\text{kg}$                                  |
| $C_p$     | 定压比热             | $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$                 |
| $C_v$     | 定容比热             | $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$                 |
| $e$       | 电荷               | $\text{A} \cdot \text{s}$                              |
|           | 比能               | $\text{kJ}/\text{kg}$                                  |
| $f$       | 逸度               | $\text{bar}$   |
| $g$       | 比自由焓             | $\text{kJ}/\text{kg}$                                  |
| $h$       | 比焓, 分比焓          | $\text{kJ}/\text{kg}$                                  |
| $i$       | “流”或单位时间单位面积的“流” |  |
| $k$       | 反应速率常数           |  |
| $l$       | 长度               | $\text{m}$   |
| $m$       | 质量               | $\text{kg}$  |
| $\dot{m}$ | 质量流率             | $\text{kg}/\text{s}$                                   |
| $p$       | 压强(力)            | $\text{bar}$   |
| $q$       | 热流               | $\text{kJ}/(\text{h} \cdot \text{m})$                  |
| $r$       | 坐标矢量             |  |
| $S$       | 曲线坐标             |  |
|           | 比熵               | $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$                 |
| $S(i)$    | 移动边界             | $\text{m}$   |
| $S_o$     | 局域熵              | $\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$                |
| $t$       | 时间               | $\text{s}$ 或 $\text{h}$                                |
| $u$       | 比内能              | $\text{kJ}/\text{kg}$                                  |
|           | 湿含量              |  |
| $v$       | 比容               | $\text{m}^3/\text{kg}$                                 |
| $x$       | 摩尔成份             |  |
|           | 液相摩尔成份           |  |
| $y$       | 汽相摩尔成份           |  |
| $\alpha$  | 对流换热系数           | $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K})$ |
|           | 容积百分数            |  |
| $\Gamma$  | 环量               | $\text{m}/\text{s}^2$                                  |
| $\delta$  | 热梯度系数            | $1/\text{K}$   |
| $\Delta$  | 差值               |  |
| $\zeta$   | 催化剂内扩散系数         |  |
| $\eta$    | 催化剂活性系数          |  |

|                 |                 |                            |
|-----------------|-----------------|----------------------------|
|                 | 粘性系数            | $(N \cdot s)/m^2$          |
|                 | 子系统炯效率          |                            |
|                 | 系统炯效率           |                            |
| $\eta_{ex}$     | 质输运位            | $kJ/kg$                    |
| $\theta$        | 热传导系数或导热系数      | $kW/(m \cdot K)$           |
| $\lambda$       | 无因次移动边界         |                            |
| $\bar{\lambda}$ | 化学势             | $kJ/kg$                    |
| $\mu$           | 拟化学势            | $kJ/kg$                    |
| $\bar{\mu}$     | 摩尔化学势           | $kJ/kmol$                  |
| $\bar{\mu}$     | 湿梯度系数           | $K$                        |
| $\xi$           | 应力张量            | $N/m^2$                    |
| $\Pi$           | 密度              | $kg/m^3$                   |
| $\rho$          | 催化剂填充密度         | $kg/m^3$                   |
| $\rho_0$        | (局部)熵产率或单位容积熵产率 | $kJ/(m^3 \cdot h \cdot K)$ |
| $\sigma$        | 导电系数            | $m/Q$                      |
| $\bar{\sigma}$  | 汤姆孙系数           | $kJ/(A \cdot h^2)$         |
| $\tau$          | 粘性应力张量          | $N/m^2$                    |
| $\tau$          | 比势能             | $kJ/kg$                    |
| $\psi$          | 化学质量计量系数        |                            |
| $\Delta$        | 面积              | $m^2$                      |
| $Q$             |                 |                            |

### 特 殊 记 号

|                   |              |                                      |
|-------------------|--------------|--------------------------------------|
| $l$               | 单位张量         |                                      |
| div               | 散度           |                                      |
| Div               | 散度           |                                      |
| grad              | 梯度           |                                      |
| $\nabla$          | 梯度           |                                      |
| Grad              | 梯度           |                                      |
| { }               | 集合           |                                      |
| NTU               | 传热单元数        |                                      |
| RATE <sub>0</sub> | 氨合成气固反应的本征速度 | $kmol NH_3/(kg \text{ 催化剂} \cdot h)$ |
| $\delta_{ij}$     | 克罗尼柯尔符号      |                                      |

### 上 标

|     |     |
|-----|-----|
| $0$ | 环境  |
| $a$ | 反对称 |
| $r$ | 折合  |
| $s$ | 对称  |
| $L$ | 液相  |
| $V$ | 汽相  |

### 下 标

|       |    |
|-------|----|
| $avg$ | 平均 |
| $eq$  | 平衡 |
| $c$   | 冷  |
| $f$   | 流体 |



|     |            |
|-----|------------|
| $h$ | 热          |
| $i$ | 第 $i$ 种    |
| $j$ | 第 $j$ 种    |
| $k$ | 第 $k$ 种    |
| max | 极大         |
| min | 极小         |
| $q$ | 热          |
| $s$ | 边界         |
| $v$ | 升华边界       |
| $x$ | 笛卡儿坐标      |
| $y$ | 笛卡儿坐标      |
| $z$ | 笛卡儿坐标      |
| 1   | 进口或冰冻区     |
| 2   | 出口或蒸发区或液态水 |

# 目 录

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 符号表                    | vii |
| <b>第一章 导言</b>          | 1   |
| § 1-1 问题的提出            | 1   |
| § 1-2 非平衡热力学函数的引进      | 1   |
| § 1-3 研究对象             | 2   |
| § 1-4 创建简史             | 4   |
| <b>第二章 基本定律和基本方程</b>   | 9   |
| § 2-1 吉布斯方程            | 9   |
| § 2-2 质量守恒方程(连续性方程)    | 11  |
| § 2-3 组元质量平衡方程         | 13  |
| § 2-4 能量守恒方程           | 14  |
| § 2-5 熵产率方程            | 18  |
| § 2-6 线性唯象方程           | 23  |
| § 2-7 居里原理             | 25  |
| § 2-8 昂色格倒易定律          | 27  |
| <b>第三章 熵产率分析法</b>      | 29  |
| § 3-1 节能的熵产率分析         | 29  |
| 1. 氨合成反应器的熵产率分析        | 29  |
| 2. 精馏塔板能量传递-转换过程的熵产率分析 | 38  |
| 3. 传热系统的熵产率分析          | 51  |
| § 3-2 两相流动的熵产率分析       | 58  |
| 1. 两相流动过程的熵产率方程        | 59  |
| 2. 界面相参数的热力学分析         | 64  |
| <b>第四章 最小熵产率定理</b>     | 71  |
| § 4-1 最小熵产率定理          | 71  |
| 1. 历史发展                | 71  |
| 2. 不平衡定态是最小熵产率状态       | 71  |

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| 3. 最小熵产率状态是稳定状态 .....           | 80         |
| §4-2 最小熵产率定理在热传导问题上的应用 .....    | 85         |
| 1. 稳定热传导过程定解问题泛函变分原理的物理本质 ..... | 85         |
| 2. 稳定热传导问题的变分解 .....            | 89         |
| §4-3 关于最小熵产率定理的普适性问题的讨论 .....   | 94         |
| 1. 纳维叶-斯托克斯方程 .....             | 95         |
| 2. 能量耗散(率)函数 $T\sigma$ .....    | 98         |
| 3. 环量守恒流的运动学性质 .....            | 99         |
| 4. 环量守恒流的动力学性质 .....            | 100        |
| 5. 定常、不可压的环量守恒流是最小熵产率的流动 .....  | 102        |
| 6. 定常、可压的环量守恒流是最小熵产率的流动 .....   | 105        |
| 7. 定常、不可压的体力有势流是最小熵产率的流动 .....  | 110        |
| <b>第五章 线性耦合现象的不平衡定态问题</b> ..... | <b>113</b> |
| §5-1 线性热电耦合现象的不平衡定态问题 .....     | 113        |
| 1. 西贝克效应 .....                  | 113        |
| 2. 焦耳效应 .....                   | 114        |
| 3. 傅里叶效应 .....                  | 114        |
| 4. 佩尔蒂埃效应 .....                 | 114        |
| 5. 汤姆孙效应 .....                  | 114        |
| 6. 西贝克效应与佩尔蒂埃效应之间的联系 .....      | 115        |
| 7. 佩尔蒂埃效应与汤姆孙效应之间的联系 .....      | 116        |
| §5-2 线性热机械耦合现象的不平衡定态问题 .....    | 118        |
| 1. 热分子压力差 .....                 | 118        |
| 2. 热机械效应 .....                  | 119        |
| 3. 热分子压力差和热机械效应之间的联系 .....      | 119        |
| 4. 线性耦合热机械现象与线性耦合热电现象 .....     | 123        |
| 5. 流和力的另一种选择 .....              | 124        |
| §5-3 不可逆过程间的不平衡定态耦合 .....       | 127        |
| <b>第六章 线性耦合现象的定解问题</b> .....    | <b>130</b> |
| §6-1 毛细多孔物体内耦合的热-质传递过程 .....    | 130        |
| 1. 问题的提出 .....                  | 130        |
| 2. 物理现象 .....                   | 130        |
| 3. 熵产率方程 .....                  | 131        |

|  |     |
|--|-----|
| 4. 线性唯象方程 .....                                | 132 |
| 5. 毛细多孔物体耦合的热-质传递微分方程组 .....                   | 134 |
| 6. 初始条件和边界条件 .....                             | 135 |
| 7. 解析解 .....                                   | 136 |
| 8. 过程的基本规律 .....                               | 142 |
| <b>§ 6-2 毛细多孔物体内耦合的升华干燥过程</b> .....            | 148 |
| 1. 问题的提出 .....                                 | 148 |
| 2. 问题的描述 .....                                 | 148 |
| 3. 问题的亨利变换 .....                               | 150 |
| 4. 蒸汽区 ( $0 < x < s(t)$ ) 的定解问题的解析解 .....      | 151 |
| 5. 冰冻区 ( $s(t) < x < \infty$ ) 的定解问题的解析解 ..... | 152 |
| 6. 确定无因次移动边界 $\lambda$ .....                   | 153 |
| 7. 确定无因次湿含量 $\bar{w}$ 和 $\bar{Q}$ .....        | 153 |
| 8. 求解结果及讨论 .....                               | 154 |
| <b>第七章 耗散结构及其热力学基础</b> .....                   | 159 |
| <b>§ 7-1 耗散结构的概念</b> .....                     | 159 |
| 1. 两种进化规律 .....                                | 159 |
| 2. 两种过程和两种结构 .....                             | 160 |
| <b>§ 7-2 耗散结构的热力学基础</b> .....                  | 162 |
| 1. 局域平衡 .....                                  | 162 |
| 2. 开放系统及其熵平衡关系 .....                           | 163 |
| 3. 组元质量平衡方程——反应扩散方程 .....                      | 163 |
| 4. 熵产率方程 .....                                 | 164 |
| 5. 稳定性的李雅普诺夫直接判别法 .....                        | 165 |
| 6. 线性不可逆过程热力学 .....                            | 168 |
| 7. 非线性不可逆过程热力学 .....                           | 173 |
| <b>附录</b> .....                                | 188 |
| A. 式(4-60)的证明 .....                            | 188 |
| B. 由式(4-155)导出式(4-156) .....                   | 190 |
| C. 由式(4-160)导出式(4-161) .....                   | 193 |
| <b>参考文献</b> .....                              | 194 |

# 第一章 导 言

## § 1-1 问题的提出<sup>[1]</sup>

长期以来，人们把经典热力学奉为严谨而完美的科学体系。严格地讲，整部经典热力学并不涉及时间和空间，因为它仅仅涉及不存在时间性的静止（平衡）状态和不区分空间延续性的均匀概念。

经典热力学是以平衡态、准静态过程和可逆过程为模型，开展对能量转换规律的讨论，严格地讲，只是静热力学。

但是，现实世界发生的变化，却不可避免地涉及到时间上的演化和空间上的不均匀性。这种变化都是不可逆的。要解决种种不可逆现象，受不涉及时间和空间思想严重束缚的人们，出于尊重经典热力学科学皇后的地位，往往不得不另找出路，这就建立和发展了一些以各自的不可逆现象作为研究对象的宏观学科，例如传热学、传质学和粘性流体力学（或将这三者结合在一起的“三传”）等。然而，(1) 从学科上讲，经典热力学似乎同这些学科没有多大的联系，(2) 没有建立起“横”的联系，即看不出一个一般的观点将这些不可逆现象联系起来进行统一的处理，尤其没有把两个或两个以上不可逆现象之间的相互干扰引起的干扰效应（例如，传热和传质之间的相互干扰，导电和导热之间的相互干扰等）考虑进去。

因此，怎样才能运用经典热力学方法对不可逆现象进行统一处理，并能够处理两种以上耦合的不可逆现象，这就提出了怎样将经典热力学的概念和方法，由平衡态向非平衡态拓广的问题。

## § 1-2 非平衡热力学函数的引进

要用经典热力学方法研究不可逆过程，首先要解决如何用热

力学函数来描述不可逆过程和非平衡状态。这就是所谓的非平衡热力学函数的引进。

热力学函数原来只对平衡态才有意义，对非平衡态是没有意义的。

但我们可将“系统”分割为许多“子系统”，如果这些“子系统”满足：(1) 宏观足够小，以致即使整个系统不均匀，仍可将子系统按均匀系统描述之；(2) 微观足够大，使其包含足够多的微观粒子，因而统计处理得以进行；(3) 距离平衡态不远，即不均匀性不大，这要求在一个平均自由程的空间尺度上，任何一个热力学函数的相对变化必须足够小。例如，在一个平均自由程内， $(\Delta T/T) \ll 1$ 。当满足上述三个条件后，我们就可将局部地区的“子系统”看作是平衡的。这就是所谓的局域平衡的概念。

只有当系统处于局域平衡下，非平衡热力学函数才能引进。

当系统的状态离开平衡态过远，不满足上述三个条件时，这个方法就失去了意义。换句话说，此时对系统的宏观热力学描述，就不再是可能的了。

这就是目前不可逆过程热力学理论上的限制，在这方面，普里戈金 (I. Prigogine) 作过一些定量的研究。

事实上，局域平衡的概念在一些研究不可逆现象的唯象学科中，已经不自觉地在应用了(例如，气体力学和传热学)，不过，没有象不可逆过程热力学那样，明确指出它的经典唯象理论是建筑在局域平衡的假设上的。

### § 1-3 研究对象

不可逆过程热力学的研究对象是不可逆过程，尤其是有相互干扰的、人们称之为耦合的不可逆过程。例如，导热和导质是一对耦合的不可逆过程，导电和导热又是一对耦合的不可逆过程。这些均是不可逆过程热力学的研究对象。

因而，不可逆过程热力学所研究的内容有：

(1) 研究熵产率与系统中发生的种种不可逆过程间的联系。关于不可逆过程热力学在热工和化工上的应用,最易于进行的就是关于熵产率概念的应用。特别是从节能的角度,分析和优化热过程和热设备时,这一概念具有重要的意义。运用这一概念,可以揭示热过程和热设备中发生熵损失的动力学原因,从而弥补了基于经典热力学的熵分析的不足。

(2) 线性不可逆过程热力学。其研究对象是稍微偏离平衡或近平衡的有耦合的不可逆过程。目前它研究两类问题:(a) 建立有耦合现象的微分方程组。但这些方程组往往非常复杂,只有在简单情况下可解。所以,一般只据此确定相似准数。(b) 不平衡定态问题。所谓不平衡定态,简单地讲,就是此时系统处于一个不平衡的稳定状态。换句话说,系统中发生的是几个稳定的有耦合的不可逆过程。例如,稳定的有耦合的导热和导质过程。所谓不平衡定态问题,主要解决耦合现象之间的联系,但只是一个大概面貌(即建立状态参数和宏观特性间的关系)。例如,在导热-导电现象的不平衡定态问题中,有  $S = -(P/T)$  这样的关系。其中,  $T$  为绝对温度;  $S$  为西贝克 (T. J. Seebeck) 系数,它表示零电流条件下,每单位温差的电动势;  $P$  为佩尔蒂埃 (J. C. A. Peltier) 系数,它表示等温状态下,伴随着单位电流在两种金属的接头上所产生的热效应(吸热量或放热量)。上述  $S = -(P/T)$  就是两种稳定的有耦合的不可逆过程间联系的反映。

(3) 非线性不可逆过程热力学。它研究在什么条件下,系统远离平衡会失稳,会发生“自组织”过程,以致有可能产生新的结构。近十余年来,远离平衡现象的研究相当活跃,这就促使热力学进一步向远离平衡的非线性区拓广。关于这一方面的内容,本书只略作一些介绍。这里要指出的是,迄今很少见到这一方面的工程应用。因此,怎样将这一方面的理论应用于技术科学,还是一个需要解决的问题。

(4) 如上所述,当系统中进行的不可逆过程不满足局域平衡假设时,以局域平衡为基本假设的、不可逆过程热力学的经典唯象

理论便失效。这就是这一理论的限制。随着科学技术的发展，从实践中必然会提出冲破这一限制的要求。据文献所载，这种要求已经提出来了。为了求解不满足局域平衡的不可逆过程，不得不用福克-普朗克 (Fokker-Planck) 方程或玻耳兹曼 (Boltzmann) 方程描述的动力学方法。但恰解这些非线性动力学方程迄今尚有困难。为了绕过数学上的困难，就提出发展局域不平衡的不可逆过程热力学，或所谓的拓广的(非经典的)不可逆过程热力学。关于这方面，也是不可逆过程热力学所研究的内容。但鉴于这方面的理论尚在发展中，因而，本书不拟讨论。

### § 1-4 创建简史

从不可逆过程热力学创建的历史看来，这门学科创建经历了两个阶段：

#### (1) 贖静热力学时期

这一阶段大约自 1854 年到 1931 年。这一阶段的处理方法，可以从汤姆孙 (W. Thomson) 研究温差电偶的例子作一简单说明。

设有如图 1-1 所示的由  $A$  和  $B$  两种金属制成的温差电偶，它的两个接头处于温度为  $T$  和  $(T + \Delta T)$  的两个热容量为无限大的热容器 1 和 2 中，在导线  $A$  中插入一个热容量可忽略的电容器 3，此时在电容器的两板间会有一电势差  $\Delta\phi$ 。

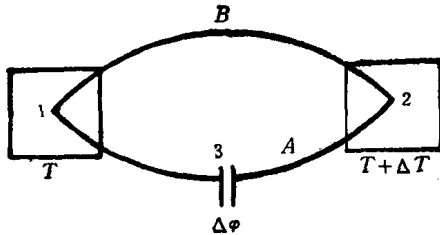


图 1-1 温差电偶

该系统(温差电偶)系由三个子系统 1, 2 和 3 组成的非连续



系统<sup>1)</sup>。由于与外界无能量和物质交换，该系统为一孤立系统。系统的熵变量即为系统中因存在两个不可逆过程(导热和导电)所产生的熵产量，它等于其内三个子系统的熵变量之和，即

$$dS = dS_1 + dS_2 + dS_3 \quad (1-1)$$

对于各子系统的熵变量，可用吉布斯 (Gibbs) 方程

$$dU = TdS + \varphi de$$

或

$$TdS = dU - \varphi de \quad (1-2)$$

来计算。式中， $T$  是各子系统的绝对温度， $S$  是它的熵， $U$  是它的能量， $\varphi$  是它的电势， $e$  是它的电荷。当有一部分能量  $(-dU)$ <sup>2)</sup> 从容器 2 传导到容器 1 时，会有一部分电荷  $de$  传导到电容器，则整个系统的熵变量为

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 + dS_3 \\ &= \frac{(-dU)}{T} - \frac{(-dU)}{T + \Delta T} - \left[ \frac{-\varphi de}{T} + \frac{(\varphi + \Delta\varphi)de}{T} \right] \\ &= -\frac{dU}{T} + \frac{dU}{T + \Delta T} - \frac{\Delta\varphi de}{T} \end{aligned} \quad (1-3)$$

由上式，即可求得系统的熵变率，此时即为其熵产率：

$$P = \frac{dS}{dt} = \left( \frac{dU}{dt} \right) \left( -\frac{\Delta T}{T^2} \right) + \left( \frac{de}{dt} \right) \left( -\frac{\Delta\varphi}{T} \right) \quad (1-4)$$

由上式可见，这个熵产率有“流”（能流和电流）和与之共轭的“力”（热力学力或推动力）的相乘积的形式。因而，取

$$\left. \begin{aligned} j_1 = I = \frac{de}{dt}, \quad X_1 = -\frac{\Delta\varphi}{T} \\ j_2 = Q_q = \frac{dU}{dt}, \quad X_2 = -\frac{\Delta T}{T^2} \end{aligned} \right\} \quad (1-5)$$

其中， $j$  表示“流”， $X$  表示“力”。

又当时已经观察到“流”与“力”间有线性关系，即导热过程的

1) 这就相当于假设导线为无限短。这并不影响熵产率的计算，以及由此而选择的“流”和“力”。

2) 因热量总是自发地自高温传递到低温，故热流方向总与温度梯度方向相反。因而此处能量的流向与温度上升方向相反，为此这里加一负号，以志与  $\Delta T$  逆向。