

非平衡态

FEIPINGHENGTAI

RELIXUE

GAILUN

非平衡态热力学概论

艾树涛◎编著



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

内 容 简 介

非平衡态热力学概论

华中科技大学出版社
中国·武汉

图书在版编目(CIP)数据

非平衡态热力学概论/艾树涛 编著. —武汉:华中科技大学出版社, 2009年12月

ISBN 978-7-5609-5886-6

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 227265 号

非平衡态热力学概论

艾树涛 编著

策划编辑:胡章成

责任编辑:刘万飞

责任校对:汪世红

封面设计:潘 群

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山

邮编:430074

电话:(027)87557437

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:华中科技大学印刷厂

开本:850mm×1168mm 1/32

印张:4.75

字数:130 000

版次:2009年12月第1版

印次:2009年12月第1次印刷

定价:12.80元

ISBN 978-7-5609-5886-6/O·521

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

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。

清华大学出版社

物理·力学

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,在社会科学当中也得到了重视和应用,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

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)
1.2 局域平衡 熵流和熵产生	(14)
1.3 线性本构方程	(17)
1.4 加于唯象系数上的约束	(19)
1.5 最小熵产生原理 定态的稳定性	(24)
第 2 章 非线性热力学	(29)
2.1 一般发展判据 超熵产生	(29)
2.2 李雅普诺夫稳定性理论	(33)
2.3 一般热力学稳定性判据 耗散结构	(36)
2.4 线性及非线性热力学的局限性	(40)
第 3 章 理性热力学	(42)
3.1 基本假设和基本公理	(42)
3.2 本构方程	(48)
3.3 “耗散”的解释	(53)
3.4 理性热力学的局限性	(57)
第 4 章 内变量热力学	(59)
4.1 预备知识	(59)
4.2 不可逆过程和内变量	(64)
4.3 内变量和微结构	(75)
4.4 内变量热力学还是广延热力学	(80)
第 5 章 广延热力学(I):基本理论框架	(83)
5.1 热传导	(83)

2 非平衡态热力学概论

5.2	单组元黏性流体	(88)
5.3	广义熵流和熵产生	(90)
5.4	线性化的流变化方程	(91)
5.5	非平衡状态方程:温度	(93)
5.6	非平衡状态方程:热力学压强	(99)
5.7	评论和展望	(102)
第 6 章	广延热力学(Ⅱ):哈密顿程式相对论程式	(105)
6.1	GENERIC 程式	(105)
6.2	可逆和不可逆运动学	(109)
6.3	ET 的控制方程	(117)
6.4	相对论程式理论	(119)
6.5	特征速度	(121)
第 7 章	理性广延热力学及其他	(125)
7.1	理性广延热力学	(125)
7.2	其他的非平衡态热力学分支	(131)
附录 A	流场的描述及有关的导数	(135)
附录 B	张量分析介绍	(137)
附录 C	变分概念和欧拉方程	(141)
参考文献		(143)
结束语		(144)

绪论 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)都研究由大量微观粒子组成的宏观体系的热运动规律,与热运动有关的物理性质,以及体系随时间的变化规律。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,得到的结论具有普遍性,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,二者方法各具特色,相辅相成,可以取长补短。关于非平衡态情形下热力学与统计物理学的关系,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理性质以及体系的变化。理想化的可逆过程中的每一个状态都是平衡态,事实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)。这种抽象的结果,是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理性质。对于热均匀体系,在热力学意义下,求

2 非平衡态热力学概论

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 c_p^0 (或某一体积 V_0 下的比定容热容 c_v^0) 和状态方程 (equation of state), 而热容和状态方程则可由实验测得。对于特定的热力学过程, 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变化, 相变 (phase transition) 的宏观理论就是一个实例。

但是, 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。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, 很难说能精确刻画体系状态随时间的变化。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。

非平衡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,体系必然地要处于变化之中。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(relaxation)。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。

对非平衡态热力学的研究起始于 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,仍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,出现了众多学说和流派,其称谓也多种多样,它们正确与否及作用应该由历史来定。不过,人们现在更乐于采用“非平衡态热力学”一词来概括它们。

第1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为线性热力学(linear thermodynamics)。它以1931年昂色格(Onsager)建立并以他的名字命名的昂色格倒易关系(Onsager reciprocal relations)和1945年普里戈金(Prigogine)确立的最小熵产生原理(principle of minimum entropy production)为主要内容,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

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

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, 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 为由施加在单位质量上的体积力 $\mathbf{F}$ 和面力 $\mathbf{T}$ 所做的功, 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:

$$\begin{cases} U = \int_{V(t)} \rho u \, dV \\ K = \frac{1}{2} \int_{V(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \, dV \\ \frac{dQ}{dt} = - \int_{\Sigma(t)} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} \, d\Sigma \\ \frac{dW}{dt} = \int_{\Sigma(t)} \mathbf{T} \cdot \mathbf{v} \, d\Sigma + \int_{V(t)} \rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \, dV \end{cases} \quad (1.1.5)$$

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 (每单位质量的内能), $\mathbf{v}$ 代表速度场, $\mathbf{q}$ 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 (Reynolds) 输运定理

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

可得能量平衡方程的局域形式

$$\begin{aligned} & \rho(\dot{u} + \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}}) + \left(u + \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}\right)(\dot{\rho} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v}) \\ &= -\nabla \cdot \mathbf{q} - \mathbf{P}^T : \nabla \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) + \rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \end{aligned} \quad (1.1.6)$$

6 非平衡态热力学概论

其中,上标“T”表示转置,字母上边加“·”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,则以下关系式应成立

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

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

而式(1.1.6)约化为

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

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)至式(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,质量平衡方程又称为连续性方程。

若采用局域导数(欧拉导数)表示,式(1.1.8)至式(1.1.10)可写为

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

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

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

其中 $\mathbf{vv}$ 是并矢。从式(1.1.12)至式(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 J_b	源 σ_b
质量	$\rho \mathbf{v}$	0
动量	$\mathbf{P} + \rho \mathbf{vv}$	$\rho \mathbf{F}$
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 $\rho \mathbf{vv}$ 分别是动量传输的传导(conduction)部分和对流(convection)部分;若没有外力(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

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

从中可看出,若没有外力总能量守恒。

顺便提一下,可将速度梯度分解为一对称与一反对称部分

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

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

在卡提西安(Cartesian)坐标系中分量为

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

$\mathbf{V}$ 称为变形率张量,可进一步分解

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

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

8 非平衡态热力学概论

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 $\mathbf{P}^v$

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

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 ρ_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

$$\int_{V(t)} \frac{\partial}{\partial t} \rho_k dV = - \int_{\Sigma(t)} \rho_k \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{n} d\Sigma + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^n \int_{V(t)} \rho_{k'} \mathbf{v}_{kl} \dot{\xi}_l dV \quad (k=1, 2, \dots, N) \quad (1.1.20)$$

其中, $\mathbf{v}_k$ 是组元 k 的质心速度, $\mathbf{v}_{kl}$ (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 组元的相对分子质量和反应物的总质量 ($\mathbf{v}_{kl}$ 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。应用高斯定理并对式 (1.1.20) 右边第二项中的指标 k' 求和, 得

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

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

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

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

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、分热流和分动能。动量产生 $\mathbf{F}_k$ 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。

定义总密度 ρ 和质心速度 $\mathbf{v}$, 有

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

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

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 $\mathbf{J}_k$, 即

$$\mathbf{w}_k = \mathbf{v}_k - \mathbf{v}$$

$$\mathbf{J}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \quad (1.1.27)$$

应有

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

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

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

$$\begin{cases} \sum_{k=1}^N (P_k + \rho_k w_k w_k) = P \\ \sum_{k=1}^N \rho_k F_k = \rho F \\ \sum_{k=1}^N \Gamma_k = 0 \end{cases} \quad (1.1.30b)$$

$$\begin{cases} \sum_{k=1}^N \rho_k \left(u_k + \frac{1}{2} w_k \cdot w_k \right) = \rho u \\ \sum_{k=1}^N \left[q_k + \rho w_k \left(u_k + \frac{1}{2} w_k \cdot w_k \right) + P_k \cdot w_k \right] = q \end{cases} \quad (1.1.30c)$$

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

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、总热流的一部分。

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

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