

工程非平衡 热动力学

曾丹苓 著



科学出版社

80688203

TK123
20

工程非平衡热力学

曹丹苓 著

HK24/04



C0002963

科学出版社

1991

内 容 简 介

本书从工程应用的角度出发介绍非平衡态热力学理论及其应用。全书分为两大部分。第一部分是基本理论，其中阐述了非平衡态热力学的基本概念，各平衡方程，昂萨格线性热力学理论及非平衡热力学变分原理。对非线性热动力学系统着重介绍了热力学稳定性理论，并结合一些热物理和热化学过程阐明了热动力学系统稳定性分析的方法。同时对新近发展的耗散结构理论及混沌运动也作了必要的介绍。第二部分是应用，其中介绍了将非平衡态热力学应用于工程上常见的标量过程、矢量过程及张量过程的例子。最后对固体热力学作了简略的介绍。

本书可作为研究生学习非平衡态热力学课程的教材或参考书，也可供有关专业的科学工作者及工程技术人员参考。

工程非平衡热动力学

曾 丹 苓 著

责任编辑 陈文芳

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

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

*

1991年7月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1991年7月第一次印刷 印张:14 3/8

印数:平 1—1000 插页:精 2

精 1—450 字数:374 000

ISBN 7-03-002263-7/TB·69 (平)

ISBN 7-03-002264-5/TB·70 (精)

平 装 17.80 元
定价: 纸面精装 18.90 元

1-HK24/04

序

本书定名为《工程非平衡热动力学》，顾名思义，它是着眼于工程上常见的非平衡态热力学过程，而且是从动力学的观点来研究这些过程的进展的。犹如工程热力学之于经典热力学，工程非平衡热动力学的基本任务是将非平衡态热力学理论应用于工程上常见的一些热力学过程的研究，从中探讨将理论应用于实践时所出现的一些共通性的问题，以及应用理论解决实际问题的方法，从而揭示出该理论可能应用的各个方面及其应用潜力和前景。

如所周知，一切真实的热过程都是以其不可逆性作为共同特征的，在过程进展中系统随时处于非平衡状态。因此，研究非平衡态热力学对于揭露热过程的实质，探索其带有根本性的支配法则和规律具有极其重要的意义。近年来，非平衡态热力学理论有了显著的进展，已形成了一个初步完备的科学分支，不少成就令人瞩目。然而，将非平衡热力学应用于工程实践所取得的进展应该说尚不尽如人意。基本理论和工程实践之间尚缺乏一座畅通的桥梁，使理论能更有效地指导实践。本书的主要目的就在于为架设这一桥梁作出努力。为此，将本书定名为《工程非平衡热动力学》，旨在强调它是从工程应用的角度出发来阐明非平衡态热力学理论，主要涉及的是工程上常见的传热过程、扩散过程、化学反应过程、粘滞流动过程，它们的耦合过程及与之有关的不可逆过程。

全书分为两大部分。第一部分是基本理论。在这一部分中，系统而全面地介绍了非平衡态热力学的基本内容。其中，首先介绍了有关的基本概念，并用场方程的形式给出了各平衡方程。然后，较详细地讨论了昂色格的线性非平衡态热力学理论，在此基础上阐述了非平衡热力学变分原理。在热动力学系统的行为及动力学进展过程分析的基础上，较为系统地介绍了里亚普诺夫稳定性理

论及其在热力学系统稳定性分析中的应用,并以一些热化学及热物理过程为例说明了热力学系统稳定性分析的方法.同时,对近年发展起来的耗散结构理论以及混沌运动也作了必要的介绍.本书第二部分是应用.其中介绍了将非平衡态热力学应用于工程上常见的标量过程、矢量过程及张量过程的例子.通过这些例子着重阐明将理论应用于各种实际问题的方法,展示了其应用的可能性和前景.最后简要地介绍了固体热力学.这是因为近年来将不可逆过程热力学与固体力学相结合取得了令人鼓舞的可喜进展,形成了一个极有希望的学科间的结合点.之所以写入这一章,目的在于促进这一结合.

为了使更多从事工程问题研究的读者能顺利阅读和掌握本书所涉及的内容,在各重要问题的阐述上力求做到循序渐进,并在主要理论问题的论述上较为详细地写出了分析推演过程.因此,这本书也可以说是该学科的一本入门书.

本书是根据作者为重庆大学热力工程系部分研究生及进修教师开设的专题课程的讲稿整理而成的,初稿完成后又几经使用和修改.作者主持和指导研究生进行了一些将非平衡态热力学应用于工程问题的研究课题,并取得了一些成效.书中也载入了作者及合作者们对一些理论及实际问题的部分研究成果.

本书承蒙同济大学蒋汉文教授审阅.蒋教授十分仔细地审阅了全书,并对各方面提出了许多宝贵的意见,这对提高本书的质量起到了重要的作用.作者在此对他表示衷心的感谢.

本书在编写中得到重庆大学热工教研室敖越副教授的大力支持和协助,他对书稿提出了许多宝贵意见.此外,敬成君、刘朝同志也对本书的出版作了不少工作.

本书自始至终得到科学出版社的关注,并受到国家自然科学基金的支持,作者愿借此书出版之机向他们表示深深的谢意.

曾丹苓

1989年2月于重庆

主要符号表

英 文 字 母

- A 亲和力;截面积;表面积
 A_i 第 i 种外延变量
 a 加速度
 a_i 第 i 种比外延变量;第 i 种状态变量的偏离量;速度平均权重
 B 物性常数
 B^{ab} J^b 到 J^a 的变换矩阵
 $\tilde{B}^{ab}$ X^b 到 X^a 的变换矩阵
 b 材料物性常数
 b_i 速度平均权重
 C 唯象系数
 c 材料物性常数;波的相速度
 c_i 第 i 组元的质量百分数
 c_p 定压比热
 D 扩散系数
 D' 热扩散系数
 D'' 杜伏系数
 d 特征长度
 E 能量;弹性模量
 e 比能量
 F 自由能;表面积
 F 单位质量上作用的体力
 f 比自由能;频率
 G 吉布斯函数;质量流量
 g 比吉布斯函数;重力加速度
 H 焓
 ΔH 反应热

- h 比焓
- J 热力学流
- J_s 熵流
- J_q, J_k, J_v 分别为与不可逆传热过程、扩散过程及粘滞现象对应的热力学流
- J_q' 约化热流
- J_i 在化学反应中第 i 种物质的流
- J_A^e 在欧拉描述中量 A 的通量
- j 顺序符号
- k 玻耳兹曼常数
- k 化学反应速率常数;波数;导热系数
- L 拉格朗日函数
- L_{ij} 唯象系数
- l 长度;平均自由程;波长
- M 总质量
- M_k 第 k 种组元总质量(或摩尔质量)
- m_k 单位体积内第 k 种物质生成或消失的质量
- N 粒子数;总摩尔数
- n_i 第 i 组元的摩尔百分数
- P 压强张量
- p^e 压强张量中的平衡部分
- p^v 粘性压强张量
- $\dot{p}^v, \dot{p}^{ve}, \dot{p}^{va}$ 分别为零迹粘性压强张量及其对称和反对称部分
- p^{va} 与 P^{va} 对应的轴矢量
- p 标性静压力
- $\varnothing$ 熵产
- Q 热量
- q 热流通量;变量集
- R_c 化学反应率
- R_M 摩尔气体常数
- R_{ij} 阻力系数
- r 矢径

S 熵
 S°, S' 分别为内、外角动量
 s 比熵
 T 绝对温度
 T 张力
 t 经验温度; 时间
 t_n 在任意方向为 n 的面元上的应力
 U 内能
 u 比内能; 速度 V 在 x 方向上的分量
 u 波传播方向的单位矢量; Heaviside 函数
 V 容积; 里雅普诺夫函数
 V 速度矢量
 v 比容; 速度 V 在 y 方向上的分量
 W 功; 概率密度
 w 比功; 速度 V 在 z 方向上的分量; 化学反应速率
 X 热力学力
 X_q, X_k, X_v 分别为与不可逆传热过程、扩散过程及粘滞现象对应的热力学力
 x 几何坐标
 γ^{ab} 变换矩阵
 y 组态变量
 $z: \{z_1, z_2, \dots, z_n\}$ n 维矢量(状态变量)
 $\hat{z}$ z 方向的单位矢量

希 腊 字 母

$\alpha: \{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n\}$ 外延变量集
 α 热膨胀系数
 β 唯象系数
 γ 振幅衰减因子
 δ 元胞长度
 ε 比能量; 应变
 $\varepsilon_t, \varepsilon_r, \varepsilon_m, \varepsilon_m^t$ 分别为比移动动能、比转动动能、比机械能及比总机械能(包括扩散)

$\xi: \{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n\}$ 外变量集
 ξ 粘性系数
 $\xi: \{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n\}$ 内变量集
 ξ 化学反应进展度变量; 内变量
 η, η_t, η_v 分别为剪切粘性系数、转动粘性系数及体粘性系数
 Θ 熵产; 质元惯性矩; 特征时间
 θ 温度; 无因次温度
 x 磁场强度; 导热率
 β 极化率
 A 昂萨格唯象系数
 λ 拉格朗日乘子; 导热系数; 波长; 化学反应控制参数; 物性常数
 μ 比化学势; 物性常数
 ν 运动粘性系数
 ν_{ij} 第 j 种反应的化学计量系数
 π 内角动量源
 ρ 密度
 σ 单位体积内的熵产率; 应力
 σ_A 量 A 的源
 τ 弛豫时间
 Φ 耗散函数; 外延量
 ϕ 比耗散函数; 比外延量
 φ_A 势函数
 $\kappa_{t,s}$ 等熵压缩系数
 Ψ 耗散函数; 普朗克势
 ψ 比耗散函数; 流函数
 Ω 表面
 ω 频率
 ω 转动角速度

角 标

β 反对称张量; 与量 α 对应的物理量
 c 与化学反应相关的物理量; 临界值
 cr 临界值

d 与物质扩散相关的物理量
 e 外部作用
 i 不可逆
 i, j, k, l, m, n, r 顺序指标
 k 与第 k 种物质对应的物理量
 q 与热流 q 相关的物理量
 r 相对量
 s 对称张量;标性量
 t 与张量相关的物理量
 V 与粘滞性相关的物理量
 w 进展量
 w^q 与平衡态对应的物理量
 $irrev$ 不可逆
 tot 总量
 i 孤立系

目 录

主要符号表.....	vii
------------	-----

第一部分 基 本 理 论

第一章 绪论	1
1-1 非平衡态热力学的历史发展	1
1-2 非平衡态热力学的理论系统及研究的内容	5
第二章 基本概念	8
2-1 局域平衡假定	8
2-2 连续性假定	11
2-3 运动及其描述	14
2-4 多元连续体	22
问题.....	25
第三章 平衡方程	26
3-1 平衡方程的一般形式	26
3-2 质量守恒方程	31
3-3 运动方程	36
3-4 角动量平衡方程	43
3-5 机械能平衡方程	45
3-6 总能量守恒及内能平衡方程	52
3-7 熵平衡方程及熵产	55
3-8 非平衡场中熵源强度的分布	60
问题.....	64
第四章 唯象定律及昂萨格倒易关系	66
4-1 热力学力和流	66
4-2 线性唯象定律	68

4-3	居里定理	72
4-4	昂萨格倒易关系	81
4-5	昂萨格关系的一些特性	91
4-6	昂萨格关系的应用	95
	问题	100
第五章	非平衡热力学变分原理	102
5-1	引言	102
5-2	非平衡势函数	104
5-3	最低能量耗散原理的局域形式 (微分形式)	107
5-4	最低能量耗散原理的全局形式 (积分形式)	113
5-5	最小熵产原理, 恒定状态	115
	问题	125
第六章	热力学积分原理	126
6-1	引言	126
6-2	傅里叶导热微分方程的推导	127
6-3	等温扩散的斐克方程的推导	136
6-4	流体动力学运动方程的推导	140
6-5	非等温输运方程	144
6-6	输运方程的通用形式	147
第七章	稳定性、涨落、耗散结构理论及混沌运动	149
7-1	稳定性理论概要	149
7-2	热力学平衡态的稳定性	153
7-3	线性区非平衡定态的稳定性	156
7-4	非线性区非平衡态的稳定性, 普适判据	159
7-5	不稳定性举例	171
7-6	系统失稳后的行为	173
7-7	化学不稳定性, 布鲁塞尔振子	177
7-8	化学反应系统定态稳定性分析举例	183
7-9	贝纳特对流现象, 不稳定性	187
7-10	耗散结构理论	201

7-11 混沌及随机运动理论·····	209
第八章 非连续系统 ·····	235
8-1 引言·····	235
8-2 质量守恒方程·····	237
8-3 能量守恒方程·····	239
8-4 熵平衡方程·····	243
8-5 唯象方程与昂萨格倒易关系·····	247
8-6 应用举例·····	248
问题·····	252

第二部分 应 用

第九章 标量过程 ·····	253
9-1 引言·····	253
9-2 化学反应·····	253
9-3 单原子三角形反应·····	264
9-4 Kirkwood 及 Crawford 的方法·····	268
9-5 耦合化学反应·····	271
9-6 弛豫现象·····	279
9-7 内部自由度·····	284
9-8 非平衡态热力学应用于非线性化学反应·····	286
9-9 远离平衡区的多定态非线性化学反应及其稳定性 分析·····	298
第十章 矢量过程 ·····	311
10-1 热传导·····	311
10-2 在外场作用下的热传导·····	317
10-3 等温系统中的扩散·····	320
10-4 化学势的热力学对称关系·····	334
10-5 二元系统中的扩散·····	339
10-6 热扩散——导热与扩散的耦合·····	350
10-7 化学反应、热传导与扩散的耦合·····	358

10-8	应用举例: 微珠流态化干燥过程的热力学与动力学分析.....	373
第十一章	张量过程.....	383
11-1	引言.....	383
11-2	各向同性流体的粘滞流动.....	383
11-3	标量、矢量、张量力和流并存的过程.....	387
11-4	应用举例: 汽-液两相介质中的声速	404
第十二章	固体热力学.....	414
12-1	引言.....	414
12-2	弹性与非弹性变形.....	415
12-3	固体的无限小变形.....	418
12-4	弹性体的热状态方程.....	420
12-5	弹性系统的功、应变能及状态变量的一般关系式	420
12-6	弹性系统状态变量表达式, 内能和熵.....	422
12-7	非弹性变形、应变硬化、蠕变及松弛.....	424
12-8	粘弹性.....	428
参考文献.....		438
索引.....		441

第一部分 基 本 理 论



第一章 绪 论

1-1 非平衡态热力学的历史发展

近几十年来,热力学经历了一个活跃的发展变化时期,其结果导致了一门新的学科——非平衡态热力学的诞生。

如所周知,经典热力学是以研究平衡状态和可逆过程为其基本内容的,它不涉及时间坐标,或者说它将过程进展时间扩展到无穷。同时它也不涉及物理量的空间变化,或者说它将物理空间限制在一个可视为平衡态的区域。这种严格的假定和前提限制了经典热力学可应用的范围,因为一切实际过程都是偏离这种假定的,在某些情况下,这种偏离将大到使经典热力学理论对之无能为力。同时,又一个重要的事实是,热力学的根本目的是研究热现象的基本规律,而一切热过程是以其不可逆性作为共同特征的。然而,经典热力学除了揭示这一事实本身及指明过程的可能方向之外,未能对过程的不可逆性或对不可逆过程进展的分析研究提供更多的依据。所以,经典热力学只是对热过程实现的可能性进行了判断,而未对过程进展机制、实施速度等具体问题作出说明。普里高津(I. Prigogine)曾强调指出,热力学第二定律在它建立了150年之后,看起来仍象是一个发展规划,而不象一个通常所谓的已完善的理论。因为对熵产来说,它除了给出其符号外,严格说什么也没有讲,甚至不等式的有效范围也未固定下来,这是热力学仅局限于平衡态的原因。因此,经典热力学有待发展,这种需要已逐渐为愈来愈

愈多的人所认识和承认。

用热力学理论来研究不可逆过程的最初尝试应追溯到 1854 年汤姆孙 (W. Thomson) 对热电现象的研究^[1]。汤姆孙把一个完整的温差电现象划分为“可逆的”和“不可逆的”两部分,并判定电和热的传导是“不可逆的”,而其余部分——汤姆孙热和珀耳帖热则是“可逆的”。在此基础上,他把可逆部分的热的每一项都除以该热量产生或供给处的绝对温度,并令所得各项之和为零。这就构成了汤姆孙对于热电现象的热力学第二定律的描述。这样一种处理非平衡过程的方法和理论称为“贗热静力学理论”。虽然,汤姆孙由此导得的结果完全为实验所证实,但这却远非一种具有普遍意义的方法,这是因为要把一个过程严格地划分为“可逆”和“不可逆”两部分绝非易事,而贗热静力学理论的成败却在很大程度上依赖于这种分割的适当程度。特别是当多种不可逆效应交叉干扰时,更增加了这种分割的困难。由此看来,贗热静力学方法难以成为处理非平衡态过程的一般理论。

本世纪初,某些物理学家开始致力于探索研究非平衡态过程的新的途径,力图修改热力学第二定律的表述形式以适应非平衡态过程的情况。他们将热力学第二定律与质量、动量、能量守恒定律结合起来,以找出非平衡场中局域(或称局部区域)熵变化率的表达形式以及非均匀性与不可逆性间的关系等等,并利用这种方法将热力学理论应用于非平衡态过程的研究中。然而,长期以来这种研究不可逆过程的方法却一直未能达到完善的程度。

1931 年,昂萨格 (L. Onsager) 从不可逆过程的普遍特性出发,提出了著名的昂萨格倒易关系^[2]。他认为一切不可逆过程都是在某种广义热力学力推动下产生广义热力学流的结果。热力学流和力之间可近似地用线性唯象定律来描写。同时,昂萨格进一步证明线性唯象定律中的系数矩阵是对称的,或者说它们满足“倒易关系”。昂萨格理论使得不可逆过程热力学有了新的突破性的进展,它第一次真正从动力学角度出发揭示了不可逆过程的共同特征,从而奠定了不可逆过程热力学的基础,其意义是重大的。昂

萨格倒易关系可从微观运动方程的时间反演不变性得到证明,但也有人主张把它作为一个经验定律来接受,并称之为“热力学第四定律”。

1945年,卡西米尔(H. B. G. Casimir)^[3]补充了这个倒易关系,使之能适用于更多类型的不可逆现象。梅克斯纳(J. Meixner)^[4]在1941年及以后的若干年中,以及普里高津^[5]在稍后的时期综合了昂萨格倒易定律,建立了某些物理情况的熵产率(熵源强度)的明确计算式,从而形成了一个统一的不可逆过程唯象理论。这样,一个新的领域——不可逆过程热力学就此诞生了。在这一理论的发展进程中,值得提到的是埃克尔特(C. Eckart)出色的工作以及阿亨-阿姆斯特丹-布鲁塞尔(Aachen-Amsterdam-Brussel)三角,其代表人物是梅克斯纳-德格鲁脱-普里高津(J. Meixner-S. R. DeGroot-I. Prigogine)及其合作者们。由于这些先驱者们的努力,使不可逆过程热力学得以发展到今天的状况,且正向各方面迅速拓展着。

应该指出,昂萨格理论是建立在线性唯象定律的基础上的,它只适用于偏离平衡状态不远的所谓“近平衡区”。因而也称之为线性非平衡态热力学,简称为线性热力学。研究远离平衡状态系统行为的热力学称为非线性非平衡态热力学,简称非线性热力学。普里高津正是在研究开口系统非线性非平衡态行为的基础上提出了他的耗散结构理论,使非平衡态热力学理论迈出了新的一步。

当我们将不可逆过程热力学应用到固体系统时,新的困难产生了。因为在一般不可逆过程热力学中,为了继承经典热力学的结论和成果,我们往往假定系统是满足局域平衡条件的。也就是说,系统作为整体是非平衡的,但当把系统划分为一些小的元体,该元体的尺度在宏观上是足够小而微观上是足够大时,可将该元体视为处于平衡状态。这种假定对于多数各向同性流体而言,可以近似地得到满足,但对于有内部构形变化的固体(例如,有塑性变形的固体),内部构形的变化成为系统重要的基本特征,这时,必须考虑微元体内部的构形变化,因此,对以固体系统作为对象的不