

非平衡热力学中传热过程熵产表达式的修正*

董源 过增元†

(清华大学航天航空学院热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

(2011年3月9日收到; 2011年5月18日收到修改稿)

熵产是非平衡热力学中的核心物理量, 传统上表示为广义力(驱动力)与广义流的乘积. 这种表达存在两方面缺陷: 一是广义力与广义流的拆分具有任意性; 更重要的是, 以其计算热波传递时熵产可以为负值, 从而违反热力学第二定律. 本文基于热质理论分析表明, 传热过程的熵产实质上是由热质流体的热质能耗散引起的, 所以熵产中的力不是驱动力而是阻力, 并且具有力的量纲. 由此提出的熵产修正表达式, 不仅在计算热波传递过程中熵产恒为正值, 与扩展不可逆热力学中的熵产表达式一致, 而且不存在力和流拆分的任意性.

关键词: 非平衡热力学, 熵产, 热质理论, 拓展不可逆热力学

PACS: 05.70.Ln, 05.60.-k, 66.70.-f

1 引言

非平衡(态)热力学, 亦称不可逆热力学, 是热力学的一个分支, 它跳出了经典热力学仅限于平衡状态和可逆过程的局限性^[1-5], 试图描述不可逆过程的进展机制及其演化速度. Onsager 于 1931 年发表了重要的 Onsager 倒易关系^[6], 其后, Casimir^[7], Glansdorf 和 Prigogine^[8] 进一步完善和发展了这个倒易关系, 在线性唯象定律的基础上, 形成了一个针对不可逆现象的统一的唯象理论, 开辟了现今被广泛接受和研究的非平衡热力学的研究领域.

在基于 Onsager 理论的经典不可逆热力学中, 一切不可逆过程被归结为广义力推动的结果, 广义力是驱动力, 导致了广义流, 流和力的标性积即为熵产. 广义力和广义流之间的线性关系和交叉作用^[6], 恒定状态的最小熵产原理^[3,8]等, 是不可逆热力学的重要组成部分. 熵是经典热力学中的核心物理量, 而熵产则是非平衡热力学中的核心物理量.

几十年来, 不可逆热力学取得了很多新的进展, 但也浮现出新的问题. 特别是随着高功率、极短时间激光加热, 以及碳纳米管等高新技术的出现, 原有的 Fourier 定律等唯象定律不再适用^[9-12]. Fourier 导热定律, 由于其与能量方程结合后会出现

抛物线型方程的形式, 隐含着热扰动传播速度无限大. 这种不合理的结果早年就已促使很多科学家对其进行修正. 如增加一个修正项: 热流对时间的导数(CV^[13-15], SPL, DPL^[16-18]模型等), 可以使温度方程变成双曲形式, 克服了热扰动速率无穷大的问题. 然而, 当按照这些修正模型计算系统的熵变时, 出现了系统的熵产可以为负的新的悖论^[19,20]. 为了消除这个新悖论, 出现了称为扩展不可逆热力学的分支学科. 在扩展不可逆热力学中^[2,21-25], 熵的表达式加上了热流的二次项, 从而使得计算出的熵产能够保持正定性. 近年来新提出的热质理论^[26-32]指出热传导现象可以视为热质流体在介质中的运动, 可以用流体力学的观点来描述. 分析表明, 熵产表达式中力应该是阻力而非驱动力, 不仅物理意义更加清晰, 而且在研究热波传递时, 熵产表达式与扩展非平衡热力学理论一致, 不会出现负值.

2 经典不可逆热力学理论中的广义(驱动)力与广义流

在经典不可逆热力学理论中, 系统满足局域平衡假设, 这样平衡时热力学熵与状态量的关系在非

* 国家自然科学基金(批准号: 51076080, 51136001)和清华大学自主科研计划资助的课题.

† E-mail: demgzy@tsinghua.edu.cn

平衡态仍然适用. 根据单组份物质的局域 Gibbs 方程,

$$Tds = du + pdv, \quad (1)$$

其中, T 为温度, s 为熵, u 为内能, p 为压强, v 为体积. 对 (1) 式时间求导数, 并结合能量平衡, 质量守恒关系, 可以得到

$$\rho \dot{s} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{q} - \frac{1}{T} \mathbf{P}^v : \nabla \mathbf{v}, \quad (2)$$

在这个方程中分离出熵量的对流项, 可得局域熵产为^[2]

$$\sigma^s = \mathbf{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} p^v \nabla \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{T} \mathbf{P}^v : \mathbf{V}, \quad (3)$$

方程 (3) 中的第一项为热传导引起的熵产, 二三项则是机械能黏性耗散引起的熵产. 每个部分都由两项组成, 即广义力 (或热力学力) X_α 和广义流 (或热力学流) J_α , 从而可以把熵产写成广义力和广义流的双线性形式

$$\sigma^s = \sum_a J_a X_a, \quad (4)$$

这里流和力不一定是标量, 它们也可以是向量和张量. 由于 X_α 的量纲不是牛顿, J_α 的量纲与流的量纲不同, 所以分别称为广义力与广义流. 广义力与广义流的拆分方式具有随意性, 例如传热引起的熵产的拆分可以有三种方式^[4]: 1) Fourier 表象中, 热力学力为 $-\nabla T$, 热力学流则为 q/T^2 ; 2) 能量表象中, 热力学力为 $-\nabla T/T$, 热力学流则为 q/T ; 3) 熵表象中热力学力为 $\nabla(1/T)$, 而热力学流则为 q .

3 热波传递过程中的熵产

经典的 Fourier 导热定律在一般工程应用的情况下都是适用的. 但是, 在快速瞬态加热等条件下, 它得出了无限大的扰动传播速度, 这显然是不合理的, 也与实验事实不符. 许多学者试图解决这个问题, 通过分子动理论等方法, 提出了一系列“松弛的”导热定律. 其中, 最简单而具有代表性的是 CV 模型 (由 Cattaneo, Vernotte 等提出^[13-15], 亦称 Maxwell-Cattaneo 方程),

$$q + \tau_{CV} \frac{\partial q}{\partial t} = -k \nabla T, \quad (5)$$

由这样的导热模型结合能量守恒方程将得到双曲型的温度演化方程

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \tau_{CV} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = a \nabla^2 T, \quad (6)$$

其中, a 为热扩散率. 这个方程表示温度信号具有有限的传播速度 $(a/\tau_{CV})^{1/2}$, 即热波波速. 其他学者在

此基础上进一步提出了 SPL (single-phase-lagging), DPL (dual-phase-lag heat conduction model) 等导热模型^[16-18].

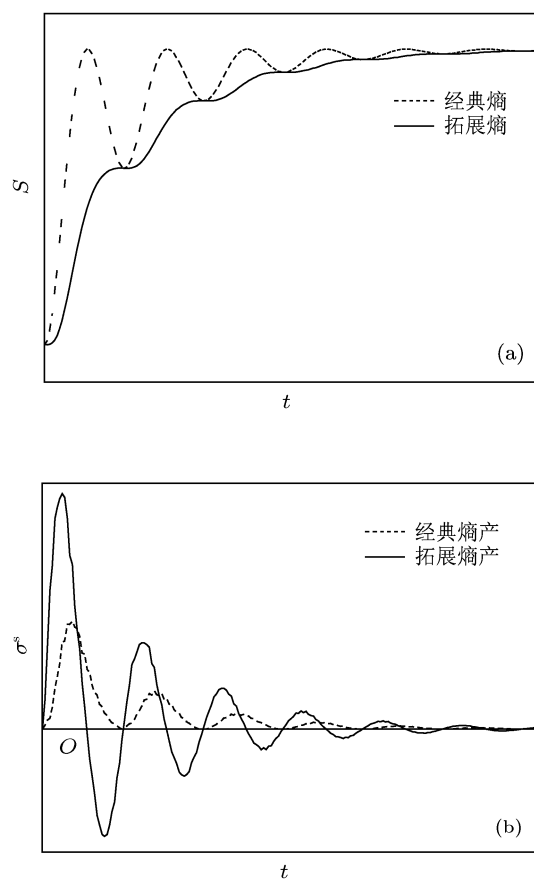


图 1 具有初始正弦温度分布的一维孤立介质中 (a) 经典熵 S_{CIT} 与扩展热力学熵 S_{EIT} 随时间的演化; (b) 熵产随时间的变化

然而, 当用热力学第二定律来分析这些模型所预言的传热现象时, 出现了新的问题. 例如固体中的热波问题, 其局域熵产仅由传热产生, 为

$$\sigma^s = \mathbf{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \quad (7)$$

将 (6) 式带入 (7) 式, 可得

$$\sigma^s = \frac{k \nabla T \cdot \nabla T}{T^2} + \frac{\tau_{CV}}{T^2} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \cdot \nabla T, \quad (8)$$

等式右边的第一项是正定的, 是由原来 Fourier 定律得到的熵产, 而第二项的正负性则不确定. 根据 CV 导热模型可得出温度分布演化函数, 进一步计算得到系统熵产, 如图 1(b) 所示, 确实可能出现负值^[19]. 对于其他扩展导热模型 (DPL), 也出现了同样的现象^[20].

4 拓展不可逆热力学 (EIT) 对熵表达式的修正

为了使新的传热模型与热力学第二定律相容, 在扩展不可逆热力学中, 对熵的表达形式进行了修正^[2]. 假设熵不仅与状态量内能 u 有关, 还与过程量 \mathbf{q} 有关, 经过一系列演变方程, 得到熵的表达式为

$$\rho_{\text{EIT}}^s(u, \mathbf{q}) = \rho_{\text{eq}}^s(u) - \frac{1}{2} \frac{\tau}{\rho k T^2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}, \quad (9)$$

下标 EIT 表示基于扩展不可逆热力学得到的熵, eq 表示基于经典理论的熵, 也是平衡态系统的熵. 由 (9) 式得到的熵产表达式为

$$\sigma_{\text{EIT}}^s = \frac{1}{k T^2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}, \quad (10)$$

这是一个正定的量, 计算分析也证实了如果用 s_{EIT} 作为物体的熵, 孤立系统中的熵是单调递增的, 熵产是正定的, 如图 1(a),(b) 中的实线所示.

然而, 拓展不可逆热力学提出的方法也存在一些问题. 首先, 它认为系统是处于局域非平衡状态, 但它依然需要采用温度、熵等在局域平衡状态下定义的概念; 其次, 它采用了很多假定, 比如假设熵与热流有关, 以及包含了热流影响的驱动力与热流成简单线性关系等.

5 热质理论对熵产的修正与解释

热质理论的基本思想是, 热量具有一定的当量质量, 因此可以用流体力学方法来描述热量/热质的运动过程. 固体中的导热可以看做热质流体在多孔介质中的流动, 这样可以写出质量守恒与动量守恒方程^[26]

$$\frac{\partial \rho_h}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_h \mathbf{u}_h) = 0, \quad (11)$$

$$\frac{\partial (\rho_h \mathbf{u}_h)}{\partial t} + \rho_h (\mathbf{u}_h \nabla) \cdot \mathbf{u}_h + \nabla p_h + \mathbf{f}_h = 0, \quad (12)$$

它就是普适导热定律^[26-32], 其中

$$\rho_h = \frac{\rho C T}{c^2} \quad (13)$$

是热质密度, 也就是比内能的当量质量

$$p_h = \gamma \rho_h C T = \frac{\gamma \rho (C T)^2}{c^2}, \quad (14)$$

是热质压力

$$\rho_h \mathbf{u}_h = \dot{m}_h = \mathbf{q}, \quad (15)$$

是热质的质量流速, 也就是热流密度

$$\mathbf{u}_h = \frac{\mathbf{q}}{\rho C T}, \quad (16)$$

是热量或热质的迁移速度. 原有的热学量——热能、热流、温度等被赋予了力学的概念. 流动过程中热质将受到介质的阻力, 阻力大小与热质流动速度成正比, 即

$$\mathbf{f}_h = \beta \mathbf{u}_h. \quad (17)$$

当忽略动量方程 (12) 中的惯性力时, 普适导热定律将退化为 Fourier 定律. 借助于忽略惯性作用后的导热方程与 Fourier 定律, 可求得小速度条件下的阻力系数, $\beta = 2\gamma C (\rho C T)^2 / (k c^2)$, 则热质阻力 $\mathbf{f}_h = 2\gamma \rho C^2 T \mathbf{q} / (k c^2)$. 只忽略动量方程 (12) 式中的空间惯性力, 可以得出与 CV 模型类似的简化模型, 即热波方程^[27]

$$\tau_{\text{TM}} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} - a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (18)$$

其中特征时间, $\tau_{\text{TM}} = k / 2\gamma \rho T C^2$. 此时热扰动传播速度即热波速度为 $(a / \tau_{\text{TM}})^{1/2}$. 实际上热波就是热质压力扰动在热质流体中的传播, 它类似于机械波, 在具有阻尼时, 耗散的是热质能, 因此熵产率即为热质能耗散速率除以温度. 在力学中, 机械能耗散速率就等于阻力乘以相对运动速度, 与之相类似, 在热质理论中, 热质能耗散速率为阻力与热质流速的乘积, 即

$$\begin{aligned} \dot{w} &= f_h u_h = \beta u_h^2 = \frac{2\gamma C (\rho C T)^2}{k c^2} u_h^2 \\ &= \frac{2\gamma C T^2}{c^2} \frac{q^2}{k T^2}. \end{aligned} \quad (19)$$

从 (19) 式中可以看到, 熵产率必然是正定的. 注意到无量纲系数 $2\gamma C T / c^2$, 它是热质能与内能的比例系数. 如果除去这一系数, 再把热质能耗散除以温度, 可得

$$\sigma^s = \frac{\dot{w}}{T} \frac{c^2}{2\gamma C T} = \frac{q^2}{k T^2}. \quad (20)$$

这样, (20) 式与 EIT 的结果 (12) 是完全一致的. 不过, 热质理论得到的结果是基于第一性原理, 不需要打破局域非平衡假设, 所以各物理量的定义是明确的.

6 熵产表达式中力与流的物理意义

上文论述说明了, 在 (7) 式中的关于热传导引起熵产的表达式

$$\sigma^s = \mathbf{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \quad (21)$$

它在热波传递过程中导致负的熵产的原因是, 它是驱动力与流的乘积. 当惯性力不能忽略时驱动力不等于阻力; 而在常规条件下 Fourier 定律成立, 惯性

力可忽略, 驱动力与阻力相等, 因此 (20) 式与 (21) 式完全等价, 熵产是正定的. 因而在双曲型导热中熵产表达式中必须用阻力, 即用 (20) 式而不能 (21) 式.

这种替换不仅是形式上的区别, 而且更具有深刻的物理含义. 在熵产项中作为广义力出现的温度倒数的梯度项 $\text{grad}(1/T)$, 以往一直被认为是形成热流的驱动力. 而通过热质理论的阐述, 可以看出, 热传导引起的熵产其实是来自于热质能量的耗散, 它是由热质阻力与热质流动速度组合而成的

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{HeatConduct}}^s &= \frac{\mathbf{f}_h \cdot \mathbf{u}_h}{T} \frac{c^2}{2\gamma CT} = \frac{1}{T} \frac{\mathbf{q}}{\rho CT} \cdot \frac{\rho C \mathbf{q}}{k} \\ &= -\frac{1}{T} \mathbf{u}_h \cdot \mathbf{F}_h\end{aligned}\quad (22)$$

$$\mathbf{F}_h = -\frac{\rho C \mathbf{q}}{k},\quad (23)$$

这里, \mathbf{F}_h 是作用在热质上的阻力, 具有体积力 (N/m^3) 的量纲.

7 结论

(1) 非平衡热力学中现有的熵产表达式存在的缺陷是: 一方面, 其中的广义力是驱动力, 它与广义流相乘得到的熵产在热波传递过程中可以为负值, 从而违反热力学第二定律; 另一方面, 其中的广义力和广义流的拆分和定义具有任意性.

(2) 热质理论表明, 热量传递实质上是热质流体在介质中的流动, 因此熵产是热质流体热质能耗散引起的, 熵产表达式中的力不是驱动力, 而应该是阻力. 基于热质理论的熵产表达式与扩展热力学的熵产表达式一致. 此外, 力和流的概念明确, 不存在拆分的任意性.

(3) 常规条件下, 热质流体的惯性力可以忽略, Fourier 导热定律成立, 此时驱动力与阻力相等, 故基于驱动力的非平衡热力学熵产表达式仍然适用. 然而, 对于惯性力不能忽略的热波传递过程, 熵产表达式中必须用阻力, 以保证熵产的正定性.

- [1] Kreuzer H J 1981 *Nonequilibrium Thermodynamics and Its Statistical Foundations* (New York: Oxford University Press)
- [2] Jou D, Casas-Vazquez J, Lebon G 2010 *Extended Irreversible Thermodynamics* (4th Ed) (New York: Springer)
- [3] Groot S R, Mazur P 1984 *Non-Equilibrium Thermodynamics* (New York: Dover Publications)
- [4] Zeng D L 1991 *Engineering Non-Equilibrium Thermodynamics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [曾丹苓 1991 工程非平衡热动力学 (北京: 科学出版社)]
- [5] Grandy Jr W T 2008 *Entropy and the Time Evolution of Macroscopic Systems* (New York: Oxford University Press)
- [6] Onsager L 1931 *Phys. Rev.* **37** 405
- [7] Casimir H B G 1945 *Rev. Mod. Phys.* **17** 343
- [8] Glansdorf P, Prigogine I 1971 *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (New York: Wiley)
- [9] Lebon G, Casas-Vazquez J, Jou D 2008 *Understanding Non-Equilibrium Thermodynamics: Foundations, Applications, Frontiers* (Berlin: Springer-Verlag)
- [10] Stritzker B, Pospieszczyk A, Tagle J A 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 356
- [11] Torii S, Yang W J 2005 *Int. J. Heat Mass Trans.* **48** 537
- [12] Guo Z Y, Xu Y S 1995 *J. Electron. Packaging* **117** 174
- [13] Cattaneo C 1948 *Atti. Sem. Mat. Fis. Univ. Modena* **3** 83
- [14] Vernotte P 1958 *C. R. Acad. Sci* **246** 3154
- [15] Morse P M, Feshbach H 1953 *Methods of Theoretical Physics* (New York: McGraw-Hill)
- [16] Tzou D Y 1989 *J. Heat Trans.* **111** 232
- [17] Tzou D Y 1992 *Thermal shock phenomena under high-rate response in solids in: Tien C L* (Ed) Annual Review of Heat Transfer IV (Washington DC: Hemisphere) Chapter 3 pp 111-185
- [18] Tzou D Y 1997 *Macro- to Microscale Heat Transfer: The Lagging Behavior* (Washington DC: Taylor & Francis)
- [19] Criado-Sancho M, Llebot J E 1993 *Phys. Rev. E* **47** 4104
- [20] Al-Nimr M A, Naji M, Arbaci V S 2000 *J. Heat Trans.* **122** 217
- [21] Jou D, Casas-Vazquez J, Lebon G 1999 *Rep. Pro. Phys.* **62** 1035
- [22] Müller I 1985 *Thermodynamics* (London: Pitman)
- [23] Sieniutycz S, Salamon P 1992 *Extended Thermodynamic System* (New York: Taylor and Francis)
- [24] Barletta A, Zanchini E 1997 *Int. J. Heat Mass Trans.* **40** 1007
- [25] Jou D, Casas-Vazquez J, Lebon G 2008 *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* **57** 118
- [26] Cao B Y, Guo Z Y 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 53503
- [27] Guo Z Y, Hou Q W 2010 *ASME J. Heat Trans.* **132** 072403
- [28] Wang H D, Cao B Y, Guo Z Y 2010 *Int. J. Heat Mass Trans.* **53** 1796
- [29] Song B, Wu J, Guo Z Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7129 (in Chinese) [宋柏, 吴晶, 过增元 2010 物理学报 **59** 7129]
- [30] Guo Z Y, Cao B Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4273 (in Chinese) [过增元, 曹炳阳 2008 物理学报 **57** 4273]
- [31] Hou Q W, Cao B Y, Guo Z Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7809 (in Chinese) [侯泉文, 曹炳阳, 过增元 2009 物理学报 **58** 7809]
- [32] Guo Z Y, Cao B Y, Zhu H Y, Zhang Q G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3306 (in Chinese) [过增元, 曹炳阳, 朱宏晔, 张清光 2007 物理学报 **56** 3306]

The modification of entropy production by heat conduction in non-equilibrium thermodynamics*

Dong Yuan Guo Zeng-Yuan[†]

(Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Engineering Mechanics,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 9 March 2011; revised manuscript received 18 May 2011)

Abstract

The entropy production is expressed as the product of the generalized force (driving force) and generalized flux, which plays a central role in classical non-equilibrium thermodynamics. This expression has shortcomings in two aspects: first, the decomposition into generalized fluxes and forces is arbitrary to some extent; more importantly, the entropy production is negative value calculated in heat wave propagation, which breaks the second law. In this paper, we carry out analyses based on the thermomass theory and show that the entropy production is induced by the dissipation of thermomass energy during heat conduction. The generalized force of entropy production is not driving force but resistive force, having a unit of force in Newton's mechanics. The modified expression for entropy production not only guarantees its positiveness in propagation of heat waves consistent with the extended irreversible thermodynamics, but also avoids the arbitrariness of decomposition.

Keywords: non-equilibrium thermodynamics, entropy production, thermomass theory, extended irreversible thermodynamics

PACS: 05.70.Ln, 05.60.-k, 66.70.-f

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51076080, 51136001) and the Tsinghua University Initiative Scientific Research Program of China.

[†] E-mail: demgzy@tsinghua.edu.cn