

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/318094610>

Introduction to Non-equilibrium Thermodynamics (in Chinese, 1st edn.)

Book · December 2009

CITATIONS

0

READS

197

1 author:



Shu-Tao Ai

Linyi University

32 PUBLICATIONS 90 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Statistical Thermodynamics of Micro-structures & Ferroic Hysteresis [View project](#)



Non-equilibrium Thermodynamics & Ferroelectric Phase Transitions [View project](#)

非平衡态热力学概论

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

责任编辑:朱红莲

封面设计:

责任校对:赵丽敏

责任印制:

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:

装 订 者:

经 销: 全国新华书店

开 本: 170mm×230mm 印 张: 字 数: 千字

版 次: 2017 年 3 月第 1 版 印 次: 2017 年 3 月第 1 次印刷

印 数: 1~ 000

定 价: .00 元

产品编号: 073154-01

自序

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(特别是欧美)的研究比较盛行,出现了若干学派和重要理论分支,而国内的研究则相对薄弱。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,希望国内对它的研究能够得到重视和加强。

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。

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基础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,但阐述的篇幅却不够多,如场与变分、稳定性等。

既然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,比如说在化学物理、生物物理、连续统力学等方面,甚至超出了自然科学,在社会科学当中也得到了相当重视和应用。若要按专题领域划分的话,基本上就是唯象论的几大领域,包括相变、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。

本书系统性较强,且简明扼要,故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

II 非平衡态热力学概论

力学各分支之间的传承关系及重要区别交代清楚;另外,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。

由于作者水平有限,书中难免有不足甚至谬误之处,在此恳切读者批评指正。

艾树涛

2016 年 10 月 1 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(mesoscopic 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	126

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。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

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

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“ $\cdot$ ”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)~(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。

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。

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	$\mathbf{q} + \rho u \mathbf{v}$	$-\mathbf{P}^T : \nabla \mathbf{v}$

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苏汝铿编著《统计物理学》。

顺便提一下,可将速度梯度分解为+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

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

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

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 $\overset{\circ}{\mathbf{P}}^v$

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

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

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

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

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 $\mathbf{r}_k$ 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 S. R. de Groot 和 P. Mazur 著的《Non-equilibrium thermodynamics》一书。

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\rho \dot{\mathbf{z}} = -\nabla \cdot \mathbf{i} \quad (1.1.36)$$

或者,等价地

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{z}) = -\nabla \cdot \mathbf{I} \quad (1.1.37)$$

动量和能量的平衡方程可由与第一小节里同样的步骤得到,唯一不同的地方在于功随时间的变化率 dW/dt , 这里它包括了一个与电磁力有关的项

$$\frac{dW_{e-m}}{dt} = \int_{V(t)} \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k dV \quad (1.1.38)$$

其中, W_{e-m} 表示电磁力做的功, 而 $\mathbf{F}_k$ 表示作用在单位质量的 k 组元上的洛伦兹 (Lorentz force)

$$\mathbf{F}_k = z_k (\mathbf{E} + \mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \quad (1.1.39)$$

其中, $\mathbf{E}$ 是电场强度, $\mathbf{B}$ 是磁感应强度。式(1.1.38)可很方便地写成

$$\frac{dW_{e-m}}{dt} = \int_{V(t)} \left[\sum_{k=1}^N \rho_k z_k (\mathbf{E} + \mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{v} + \mathbf{i} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{i} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \right] dV \quad (1.1.40)$$

定义 U_t 为内能 U 与扩散能之和

$$U_t = U + \frac{1}{2} \int_{V(t)} \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{w}_k \cdot \mathbf{w}_k dV \quad (1.1.41)$$

总能量的平衡方程为

$$\frac{dU_t}{dt} + \frac{dK}{dt} = \frac{dQ}{dt} + \frac{dW_{mec}}{dt} + \frac{dW_{e-m}}{dt} \quad (1.1.42)$$

其中, K 是质心的动能

$$K = \frac{1}{2} \int_{V(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} dV \quad (1.1.43)$$

dW_{mec}/dt 是机械功的变化率

$$\frac{dW_{mec}}{dt} = \int_{V(t)} [\nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{P}) - \rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}] dV \quad (1.1.44)$$

其中应用了式(1.1.13)和式(1.1.14)。

很容易地检验式(1.1.42)的局域形式为

$$\begin{aligned} \rho \dot{u}_t + \rho \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}} = & -\nabla \cdot \mathbf{q} + \left[\rho \mathbf{F} - \nabla \cdot \mathbf{P} + \sum_{k=1}^N \rho_k z_k (\mathbf{E} + \mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \right] \cdot \mathbf{v} \\ & + \mathbf{i} \cdot (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} \end{aligned} \quad (1.1.45)$$

令伽利略不变量 $\boldsymbol{\epsilon}$ 为

$$\boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (1.1.46)$$

代表在一个以速度 $\mathbf{v}$ 运动的坐标系里测得的电场, 则式(1.1.45)变为

$$\begin{aligned}
 & (-\rho \dot{\mathbf{v}} + \rho \mathbf{F} - \nabla \cdot \mathbf{P} + \rho \mathbf{z} \boldsymbol{\epsilon} + \mathbf{i} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{v} \\
 & = \rho \dot{u}_t + \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} - \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{i}
 \end{aligned} \quad (1.1.47)$$

伽利略变换不变性可导致下面的动量和总能量的平衡方程

$$\rho \dot{\mathbf{v}} = -\nabla \cdot \mathbf{P} + \rho \mathbf{F} + \rho \mathbf{z} \boldsymbol{\epsilon} + \mathbf{i} \times \mathbf{B} \quad (1.1.48)$$

$$\rho \dot{u}_t = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{i} \quad (1.1.49)$$

除了机械力以外,动量平衡方程(1.1.48)包括洛伦兹力 $\rho \mathbf{z} \boldsymbol{\epsilon}$ 和作用在电流 $\mathbf{i}$ 上的拉普拉斯力(Laplace force) $\mathbf{i} \times \mathbf{B}$ 的贡献。在能量平衡方程里,补充项 $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{i}$ 可看作是耗散能的变化率。

1.1.4 熵平衡方程

一般来说,体系的熵 S 随时间的变化率由两部分组成

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d^e S}{dt} + \frac{d^i S}{dt} \quad (1.1.50)$$

其中, $d^e S/dt$ 是体系同环境交换熵的变化率,可正可负,也可为零; $d^i S/dt$ 是由于体系中发生各种不可逆过程而导致的熵的变化率,由热力学第二定律, $d^i S/dt$ 非负,即

$$\frac{d^i S}{dt} \geq 0 \quad (1.1.51)$$

当体系处于某一平衡态或在可逆过程中 $d^i S/dt$ 为零,而在不可逆过程中为正。

不失一般性,分别定义(局域)比熵 s (specific entropy) (或称熵密度)、(局域)熵流密度 $\mathbf{J}_s$ (entropy flux density)、(局域)熵产生率 σ_s (rate of entropy production)

$$S = \int_{V(t)} \rho s dV, \quad \frac{d^e S}{dt} = - \int_{\Sigma(t)} \mathbf{J}_s \cdot \mathbf{n} d\Sigma, \quad \frac{d^i S}{dt} = \int_{V(t)} \sigma_s dV \quad (1.1.52)$$

将式(1.1.52)代入式(1.1.50),并应用高斯定理(Gauss theorem)和雷诺兹定理(Reynolds theorem),则可得到拉格朗日形式的局域熵平衡方程(local entropy balance equation)

$$\rho \dot{s} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s \quad (1.1.53)$$

化为欧拉形式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho s) = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_s + \rho s \mathbf{v}) + \sigma_s \quad (1.1.54)$$

并且总有

$$\sigma_s \geq 0 \quad (1.1.55)$$

不等式(1.1.55)是平衡态热力学里的热力学第二定律所没有论及的内容,那里

只论及一孤立体系的两平衡态之间的总熵是增加的。这里式(1.1.55)表明对于体系的演化,体系中任一位置、任一时刻都有非负的熵产生。

非平衡态热力学的一个主要目的就是把熵产生 σ_s 表达成那些表征不可逆过程的变量的函数。由于它显示了过程的不可逆性的源泉,因此是非常重要的。而且正是熵产生 σ_s 的表达式能决定本构方程(constitutive equation),而我们知道,本构方程描述了体系对外部或内部变化而产生的动态响应。

1.2 局域平衡 熵流和熵产生

1.2.1 局域平衡假设

线性非平衡态热力学的基本假设是局域平衡(local equilibrium)。首先假定体系的热学、力学性质之间的局域、即时关系同均匀的平衡体系是一样的,并假定体系能在想象中被分成一系列单元,每个单元足够大以致可以把它们看成宏观热力学亚体系,但又足够小以致可认为每个单元是平衡的。

局域平衡假设意味着:

(1) 所有在平衡态热力学中定义的变量都是有意义的,比如温度、熵都严格明确地如同它们在平衡态热力学里那样定义。在每个单元里,这些量是均匀的,但不同的单元间却又是不同的。它们可被看作空间和时间变量 $(\mathbf{r}, t)$ 的连续函数。

(2) 假设各状态变量在各个时刻可被局域地表述,则它们之间的关系在体系偏离平衡时仍维持平衡态热力学中的关系不变。这样,在体系偏离平衡时,熵同各状态变量的关系仍同平衡态热力学。

对于 N 个组元的流体,比熵 s 将是比内能 u , 比体积 v 和质量分数 c_k ($k=1, 2, \dots, N$) 的函数,即 $s(\mathbf{r}, t) = s[u(\mathbf{r}, t), v(\mathbf{r}, t), c_k(\mathbf{r}, t)]$, 微分式

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v, c_k} du + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{u, c_k} dv + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial s}{\partial c_k} \right)_{u, v, c_{k'}} dc_k \quad (k' \neq k) \quad (1.2.1)$$

如同平衡态热力学,分别定义绝对温度 T 、压力 p 和化学势 μ_k

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v, c_k}, \quad T^{-1} p = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{u, c_k}, \quad T^{-1} \mu_k = - \left(\frac{\partial s}{\partial c_k} \right)_{u, v, c_{k'}} \quad (k \neq k') \quad (1.2.2)$$

则可得到局域形式的吉布斯方程

$$Tds = du + p dv - \sum_{k=1}^N \mu_k dc_k \quad (1.2.3)$$

此方程是导出局域熵产生率的基本出发点。需要注意的是,式(1.2.3)是在质心坐标系中成立的,这是由于平衡态热力学不能处理对流现象。对于其他各种情形,也可写出相应的吉布斯方程。

(3) 局域平衡假设还可使我们从熵是一个凸函数这个性质来导出稳定性的局域热力学条件,例如比热容和等温压缩系数是正值等性质。

1.2.2 熵流和熵产生

考虑一个荷电的 N 组元体系,其中有 n 个化学反应发生。对吉布斯方程(1.2.3)求时间导数

$$T\dot{s} = \dot{u} + p\dot{v} - \sum_{k=1}^N \mu_k \dot{c}_k \quad (1.2.4)$$

将上式两端乘以 ρ ,并以由能量平衡方程(1.1.49)决定的 $\dot{u}$,由总质量守恒方程(1.1.11)决定的 $\dot{v}$,由质量分数平衡方程(1.1.29)决定的 $\dot{c}_k$,去代上式中的 $\dot{u}$, $\dot{v}$, $\dot{c}_k$,则可得到熵变化率

$$\begin{aligned} \rho\dot{s} = & -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{q} - \frac{1}{T} \mathbf{P}^v : \nabla \mathbf{v} + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^N \mu_k \nabla \cdot \mathbf{J}_k \\ & + \frac{\rho}{T} \sum_{l=1}^n A_l \dot{\xi}_l + \frac{1}{T} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{i} \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

在得到上式的过程中,假定作用在各组元上的外力是等同的,并忽略了扩散速度 $\mathbf{w}_k$ 的时间导数。 A_l 是第 l 种化学反应的化学亲和势(affinity),由下式定义

$$A_l = - \sum_{k=1}^N \nu_{kl} \mu_k \quad (l = 1, 2, \dots, n) \quad (1.2.6)$$

应用压强张量的分解式(1.1.19),式(1.2.5)可重新写作

$$\begin{aligned} \rho\dot{s} = & -\nabla \cdot \left[\frac{1}{T} \left(\mathbf{q} - \sum_{k=1}^N \mu_k \mathbf{J}_k \right) \right] + \mathbf{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^N \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) - \frac{1}{T} p^v \nabla \cdot \mathbf{v} \\ & - \frac{1}{T} \mathbf{P}^v : \nabla \mathbf{v} + \frac{\rho}{T} \sum_{l=1}^n A_l \dot{\xi}_l + \frac{1}{T} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{i} \end{aligned} \quad (1.2.7)$$

同熵平衡方程式(1.1.53)比较,可发现熵流 $\mathbf{J}_s$ 和熵产生 σ_s 分别是

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T} \left(\mathbf{q} - \sum_{k=1}^N \mu_k \mathbf{J}_k \right) \quad (1.2.8)$$

和

$$\sigma_s = \mathbf{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^N \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) - \frac{1}{T} p^v \nabla \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{T} \mathbf{P}^v : \nabla \mathbf{v} + \frac{\rho}{T} \sum_{l=1}^n A_l \dot{\xi}_l + \frac{1}{T} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{i} \quad (1.2.9)$$

式(1.2.8)表明熵流可分成两部分:一部分与热传导有关,另一部分与物质扩散(diffusion)有关。从式(1.2.9)可看出六种不同的效应对熵产生率有贡献:第一种是热传导,第二种是物质流,第三和第四种是机械耗散,第五种是化学反应,第六种是电流。式(1.2.9)表明 σ_s 为一系列两因子乘积的和,两因子分别称热力学流 J_α 和热力学力 X_α (具体形式见表 1-2)。用它们表示熵产生率则呈现双线性结构。

表 1-2 独立的热力学流和力

流 J_α	q	J_k	p^v	$\overset{0}{P}^v$	$\rho \dot{\xi}_i$	i
力 X_α	$\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$	$-\nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right)$	$-\frac{\nabla \cdot v}{T}$	$-\frac{\overset{0}{V}}{T}$	$\frac{A_i}{T}$	$\frac{\epsilon}{T}$

$$\sigma_s = \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} \quad (1.2.10)$$

上式中的流 J_α 和力 X_α 并不一定是标量,也可能是矢量和张量。在平衡态时,各流和力消失。必须强调,将 σ_s 分解为热力学流和力的任意性是有限的,应该让其与昂色格倒易关系不违背(见 1.4 节)。

1.3 线性本构方程

热力学流是未知的,相比之下,热力学力是已知的,是状态变量和它们梯度的函数。一般说来,某个流不仅依赖于与之共轭(conjugated)的力,还可能依赖于作用在体系上的所有力。甚至,还有可能依赖于热力学状态变量 T, p 和 c_k

$$J_\alpha = J_\alpha(X_1, X_2, \dots, X_\alpha, \dots; T, p, c_k) \quad (1.3.1)$$

以上流与力之间的关系称唯象或本构方程(phenomenological or constitutive equation),表现了不可逆过程中特定材料的性质。将式(1.3.1)围绕平衡态值 $J_{\alpha, \text{eq}}=0, X_{\alpha, \text{eq}}=0$ 展开,有

$$J_\alpha = \sum_{\beta} \left(\frac{\partial J_\alpha}{\partial X_\beta} \right)_{\text{eq}} X_\beta + 0(X_\beta X_\gamma) + \dots \quad (1.3.2)$$

忽略二阶及高阶项并设

$$L_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial J_\alpha}{\partial X_\beta} \right)_{\text{eq}} \quad (1.3.3)$$

则有

$$J_\alpha = \sum_{\beta} L_{\alpha\beta} X_\beta \quad (1.3.4)$$

$L_{\alpha\beta}$ 称唯象系数,一般依赖于 T, p 和 c_k 。本构方程(1.3.4)和质量、动量、能量平衡方程一起构成了一个封闭的方程组,当初始条件和边界条件给定,则可求解。实验上的证据和统计物理的考虑都表明一大类现象都可用线性流-力关系来描述,特别是在宏观梯度变化范围比分子平均自由程大得多的输运过程中。

根据居里原理(Curie principle)(见 1.4 节),对于各向同性体系,不同量阶的流和力之间的耦合是被禁止的,表 1.2 中的流和力之间的最一般的线性本构关系为

$$\mathbf{q} = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^N L_{qk} \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + L_{qe} \frac{\mathbf{e}}{T} \quad (1.3.5)$$

$$\mathbf{J}_k = L_{kq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{j=1}^N L_{kj} \nabla \left(\frac{\mu_j}{T} \right) + L_{ke} \frac{\mathbf{e}}{T} \quad (k = 1, 2, \dots, N) \quad (1.3.6)$$

$$\mathbf{i} = L_{eq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^N L_{ek} \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + L_{ee} \frac{\mathbf{e}}{T} \quad (1.3.7)$$

$$\rho \dot{\xi}_j = \frac{l_{jv}}{T} \nabla \cdot \mathbf{v} + \sum_{l=1}^n l_{jl} \frac{A_l}{T} \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (1.3.8)$$

$$p^v = -\frac{l_{vv}}{T} \nabla \cdot \mathbf{v} + \sum_{l=1}^n l_{vl} \frac{A_l}{T} \quad (1.3.9)$$

$$\mathbf{P}^v = -\frac{L}{T} \mathbf{V} \quad (1.3.10)$$

在这些关系中,所有的唯象系数都是标量。唯象系数 $L_{qq}, L_{kj}, L_{ee}, L_{qv}$ 和 L 同通常的输运系数如热传导系数 λ 、扩散系数 D_{kj} 、电阻率 r_e 、体黏性系数 ζ 和切变黏性系数 η 的关系为

$$L_{qq} = \lambda T^2, \quad D_{kj} = \frac{1}{T} \sum_{r=1}^N L_{kr} \left(\frac{\partial \mu_r}{\partial c_j} \right)_{T, p, c_{j'}}, \quad L_{ee} = \frac{T}{r_e}, \quad l_{vv} = \zeta T, \quad L = 2\eta T \quad (1.3.11)$$

应用式(1.3.11),并在式(1.3.5)、(1.3.9)和(1.3.10)中略去耦合系数,则可得傅里叶定律(Fourier law)和牛顿-斯托克斯定律(Newton-Stokes law)

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T \quad (\text{傅里叶定律}) \quad (1.3.12)$$

$$p^v = -\zeta \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (\text{斯托克斯定律}) \quad (1.3.13)$$

$$\mathbf{P}^v = -2\eta \mathbf{V} \quad (\text{牛顿定律}) \quad (1.3.14)$$

若引入一些约束,则可得到欧姆定律(Ohm law)和斐克定律(Fick law)。例如,若保持温度和压强不变,则可得到斐克定律的经典表达式

$$\mathbf{J}_k = -\sum_{j=1}^N D_{kj} \nabla c_j \quad (1.3.15)$$

若在式(1.3.7)中忽略磁感应强度和所有的耦合效应,则可推出欧姆定律

$$\mathbf{i} = \frac{\mathbf{E}}{r_e} \quad (1.3.16)$$

值得指出的是,式(1.3.8)预言了化学反应进度与亲和力之间的线性关系。但这不是很现实的,因为它只是在非常靠近平衡态的很狭窄的区域内才是正确的。由化学反应动力学知道,对于不可压缩的($\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$)、多组元体系,其中只发生一种化学反应,有

$$\rho \dot{\xi} = l \left[1 - \exp \left(-\frac{A}{RT} \right) \right] \quad (1.3.17)$$

其中,系数 l 是温度和质量分数的函数。仅当 $A \ll RT$ 时上式约化为

$$\rho \dot{\xi} = \frac{l}{RT} A$$

从中可推出线性关系(1.3.8)仅在偏离平衡很近的区域内成立。而对于各向异性体系,不同张量阶的流和力之间的耦合则是可以的。

1.4 加于唯象系数上的约束

在1.3节中,曾提到对于各向同性体系,不同张量阶的流和力之间不存在耦合,这实际上是在唯象系数上加了某种约束。本节从热力学第二定律、空间对称性、时间对称性诸方面探讨加于唯象系数上的约束。

1.4.1 热力学第二定律的约束

考虑一般的情况,假设体系中同时存在多个不可逆过程,则热力学第二定律要求熵产生

$$\sigma_s = \sum_a J_a X_a = \sum_{\alpha, \beta} L_{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta \quad (1.4.1)$$

正定,为了保证力的二次式 $\sum_{\alpha, \beta} L_{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta$ 是正定的, $L_{\alpha\beta}$ 的取值并不是任意的,因而不可逆过程间的耦合也不是任意的。

如果一个二次式的系数 $L_{\alpha\beta}$ 组成的矩阵是实对称的,则称这样的二次式是实对称的。一个实对称的二次式为正定的充要条件是系数矩阵($L_{\alpha\beta}$)是正定的,这就要求系数矩阵的各阶顺序主子式都大于零,即

$$\Delta_1 = L_{11} > 0$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} > 0$$

$$\Delta_k = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1k} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2k} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ L_{k1} & L_{k2} & \cdots & L_{kk} \end{vmatrix} > 0 \quad (1.4.2)$$

正如在 1.3 节中将看到的,在相当普遍的情况下由线性唯象系数定义的力的二次式 $\sum_{\alpha, \beta} L_{\alpha\beta} X_{\alpha} X_{\beta}$ 是实对称的 ($L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}$)。即使不是如此,它也总可以化为一个对称二次式 $\sum_{\alpha, \beta} L'_{\alpha\beta} X_{\alpha} X_{\beta}$, 其中 $L'_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(L_{\alpha\beta} + L_{\beta\alpha})$ 。由此可得出结论:热力学第二定律要求由元素 $L'_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(L_{\alpha\beta} + L_{\beta\alpha})$ 组成的矩阵的各阶顺序主子式都大于零,即关系式 (1.4.2)。这意味着二次式的系数矩阵的所有对角元素 $L_{\alpha\alpha}$ 均为正的,而非对角元素必须满足 $\frac{1}{4}(L_{\alpha\beta} + L_{\beta\alpha})^2 \leq L_{\alpha\alpha} L_{\beta\beta}$ 。

1.4.2 空间对称性约束——居里原理

不同的力、不同的流的空间特性可能是完全不同的,例如化学反应的流即反应速度以及它所对应的力即亲和势都是标量,而热流和扩散流以及它们所对应的力都是矢量。那么,一种张量特性的流和另一种张量特性的力之间是否存在耦合? 这个问题可从居里原理找到答案。

居里原理是关于原因和效果双方在对称和缺失对称这两方面的联系的基本原理。其主要内容为:“如果一定的原因导出一定的结果,则隶属于原因的对称要素应当出现在由原因引起的效果之中;此外,如果任何效果显示出缺失对称,则同一缺失对称应当出现在导致该效果的原因之中”。“两个或多个等同的对称图形可以组成一个简单的组合体,实际上是对称要素的组合。这些对称要素对各图形是公共的”。

按照居里原理,在一个各向同性的介质中,宏观原因总比它产生的效应具有较少的对称元素。普里戈金首先把居里原理延伸应用到包含不可逆过程的体系。从不可逆过程热力学的观点看,热力学力是过程的宏观原因,热力学流是这宏观原因产生的效应。因此,热力学力不能比与之耦合的热力学流有更多的对称元素,即不能有更强的对称特性。一种不可逆过程的流并不一定和所有的不可逆过程的力有关,也就是说并不是所有的不可逆过程都能发生耦合。由此可

得出结论：在各向同性介质中，不同对称特性的流和力之间不存在耦合。

有时将空间对称性对唯象系数的这种限制，称居里-普里戈金原理。但应注意，上述情况仅适用于各向同性介质情况，非各向同性介质不受此限制。

1.4.3 时间对称性约束——昂色格倒易关系

唯象系数除了必须满足热力学第二定律的约束以及空间对称性约束(居里原理)外，还必须满足时间对称性约束，即昂色格关系

$$L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha} \quad (1.4.3)$$

它是微观运动具有时间可逆性的反映。

在局域熵产生率的表达式中应该合理地选取流和相应的力，使之满足线性本构方程和昂色格关系。其原则是：①假定体系由一系列具有广延量性质的热力学量 a_α 描述，则相应的流可定义为这些变量对时间的微商 $J_\alpha = \dot{a}_\alpha$ ；②相应的共轭的力可定义为熵对热力学变量的偏微商 $X_\alpha = \left. \frac{\partial S}{\partial a_\alpha} \right|_{a_\beta}$ 。

昂色格关系的原始推导过程仅限于当时间反演后状态变量是偶函数的情形，后来卡西米尔(Casimir)将其广延到奇对称情形，一般地有

$$L_{\alpha\beta} = \epsilon_\alpha \epsilon_\beta L_{\beta\alpha} \quad (1.4.4)$$

其中 $\epsilon_\alpha, \epsilon_\beta$ 随状态变量在时间反演下的奇偶性等于 -1 或 $+1$ 。式(1.4.4)可更广泛地称为昂色格-卡西米尔关系。

昂色格关系的推导主要依据爱因斯坦(Einstein)的涨落理论和微观可逆性原理($t \rightarrow -t, \mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}, \mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$)。对这两者的详细讨论不是本书的重点，下面仅仅直接利用它们的结论简要地介绍一下昂色格关系的推导。

假定熵是一系列状态变量 $A_1, \dots, A_n$ 的函数， α_β 表示变量 A_β 偏离平衡态值 $\langle A_\beta \rangle$ 的涨落， $\alpha_\beta = A_\beta - \langle A_\beta \rangle$ 。存在涨落 α_β 时的熵是

$$S = S_{\text{eq}} - \frac{1}{2} G_{\beta\gamma} \alpha_\beta \alpha_\gamma \quad (1.4.5)$$

其中

$$G_{\beta\gamma} = - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_\beta \partial \alpha_\gamma} \right)_{\text{eq}} \quad (1.4.6)$$

注意，式(1.4.5)中对重复下标求和。由爱因斯坦关系(涨落几率)

$$W = \exp(\delta^2 S / 2k_B) \quad (1.4.7)$$

可得到涨落的二阶矩

$$\langle \alpha_\beta \alpha_\gamma \rangle = k_B (G^{-1})_{\beta\gamma} \quad (1.4.8)$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数(Boltzmann constant)。

昂色格假定,体系自发涨落的衰减同外界引起的扰动的演化遵循同样的唯象规律。他进一步假定,这样的规律是线性的,故 α_β 的演化由下式控制

$$\frac{d\alpha_\beta}{dt} = -M_{\beta\gamma}\alpha_\gamma \quad (1.4.9)$$

其中, $\mathbf{M}$ 是独立于 α_γ 的矩阵。

昂色格将流看成涨落 α_β 的时间微商,而相应的力是熵对 α_β 的偏微商

$$J_\beta = \frac{d\alpha_\beta}{dt} \quad (1.4.10)$$

$$X_\beta = \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha_\beta} \right) = -G_{\beta\gamma}\alpha_\gamma \quad (1.4.11)$$

则熵对时间的微商具有流和力的乘积的双线性形式

$$\frac{dS}{dt} = -G_{\beta\gamma}\alpha_\gamma \frac{d\alpha_\beta}{dt} = J_\beta X_\beta \quad (1.4.12)$$

而演化方程(1.4.9)能写成流和力之间线性唯象关系的形式,即

$$J_\beta = L_{\beta\gamma}X_\gamma \quad (1.4.13)$$

将式(1.4.10)、式(1.4.11)代入式(1.4.13)便可得到

$$\frac{d\alpha_\beta}{dt} = -L_{\beta\gamma}G_{\gamma\eta}\alpha_\eta \quad (1.4.14)$$

同式(1.4.9)比较得到

$$\mathbf{L} = \mathbf{M}\mathbf{G}^{-1} \quad (1.4.15)$$

在定态,对任一对变量 α_β 和 α_γ ,有

$$\langle \alpha_\beta(0)\alpha_\gamma(t) \rangle = \langle \alpha_\beta(0+\tau)\alpha_\gamma(t+\tau) \rangle \quad (1.4.16)$$

既然对任意的 t 和 τ 等式都成立,令 $\tau = -t$,则有

$$\langle \alpha_\beta(0)\alpha_\gamma(t) \rangle = \langle \alpha_\beta(-t)\alpha_\gamma(0) \rangle \quad (1.4.17)$$

假定变量 A_β 具有确定的时间反演对称性,即,在变换 $t \rightarrow -t$, $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ ($\mathbf{p}$ 为粒子动量)下, $\alpha_\beta(-t) = \epsilon_\beta \alpha_\beta(t)$; 对于诸如质量、能量等偶变量, $\epsilon_\beta = +1$; 对于诸如动量、热流等奇变量, $\epsilon_\beta = -1$ 。因此,式(1.4.17)变为

$$\langle \alpha_\beta(0)\alpha_\gamma(t) \rangle = \epsilon_\beta \epsilon_\gamma \langle \alpha_\beta(t)\alpha_\gamma(0) \rangle \quad (1.4.18)$$

上式表示体系的微观可逆性,对于导出昂色格-卡西米尔关系起重要作用。

直接对演化方程(1.4.9)积分

$$\alpha_\beta(t) = \exp(-Mt)_{\beta\gamma}\alpha_\gamma(0) \quad (1.4.19)$$

对于小的 t 值,可将上式展开只保留 t 的一阶项,则式(1.4.18)取下列形式

$$\langle \alpha_\beta(0)(\delta_{\gamma\eta} - M_{\gamma\eta}t)\alpha_\eta(0) \rangle = \epsilon_\beta \epsilon_\gamma \langle (\delta_{\beta\eta} - M_{\beta\eta}t)\alpha_\eta(0)\alpha_\gamma(0) \rangle \quad (1.4.20)$$

整理得

$$M_{\gamma\eta} \langle \alpha_\beta(0)\alpha_\eta(0) \rangle = \epsilon_\beta \epsilon_\gamma M_{\beta\eta} \langle \alpha_\eta(0)\alpha_\gamma(0) \rangle \quad (1.4.21)$$

将二阶矩用矩阵 $\mathbf{G}$ 表示, 上式可写成

$$M_{\gamma\eta}(G^{-1})_{\beta\eta} = \epsilon_{\beta\epsilon\gamma} M_{\beta\eta}(G^{-1})_{\eta\gamma} \quad (1.4.22)$$

注意到式(1.4.15), 并且 $\mathbf{G}$ 是对称的, 由式(1.4.22)可得到

$$L_{\gamma\beta} = \epsilon_{\beta\epsilon\gamma} L_{\beta\gamma} \quad (1.4.23)$$

此即昂色格-卡西米尔倒易关系。

1.5 最小熵产生原理 定态的稳定性

线性非平衡态热力学的另一个重要结果是最小熵产生原理。按照这个原理, 在接近平衡的条件下, 和外界强加的约束相适应的非平衡定态的熵产生具有极小值。

可以利用变分原理一般性地证明最小熵产生原理。但为了讨论和理解的方便, 我们先介绍只存在热传导这样一个不可逆过程的情况; 然后再介绍同时存在热传导、扩散与化学反应的情况。

1.5.1 最小熵产生原理: 热传导情形

考虑单一组元的各向同性体系。在包围体系的器壁上, 温度保持不随时间改变的非均匀值, 而且体系内部没有黏滞现象发生。局域熵产生

$$\sigma_s = \mathbf{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.5.1)$$

线性本构方程

$$\mathbf{q} = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.5.2)$$

体系的总熵产生

$$P = \int_V \sigma_s dV = \int_V L_{qq} \left[\nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 dV \quad (1.5.3)$$

为了找到在总熵产生取极值时体系中的温度分布, 应使上式的变分为零

$$\delta P = \delta \left\{ \int_V L_{qq} \left[\nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 dV \right\} = 0 \quad (1.5.4)$$

当边界面上的温度恒定时, 按照附录 C 中的结果, 变分问题(1.5.4)的解由如下的欧拉方程给出

$$\nabla \cdot \left[\nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right] = 0 \quad (1.5.5)$$

利用线性本构唯象关系(1.5.2), 得到

$$\nabla \cdot \mathbf{q} = 0 \quad (1.5.6)$$

由连续性方程知上式正是定态条件 $\dot{T}=0$ 。

下面证明这状态对于温度的局部扰动是稳定的。将式(1.5.3)对时间求导,得

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\partial P}{\partial t} = 2 \int_V L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \nabla \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) dV \quad (1.5.7)$$

这里已经考虑了体系是固体且热膨胀可以忽略,则对 t 的全导数和偏导数相等,因此 $\frac{dP}{dt} = \frac{\partial P}{\partial t}$, 而能量方程可写成

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q} \quad (1.5.8)$$

其中也有 $\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{du}{dt}$ 。

或利用式(1.5.2)并通过分部积分,得

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= 2 \int_V \mathbf{q} \cdot \nabla \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) dV \\ &= 2 \int_\Sigma \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) \mathbf{q} \cdot d\mathbf{\Sigma} - 2 \int_V \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) \nabla \cdot \mathbf{q} dV \end{aligned} \quad (1.5.9)$$

由于器壁上的温度是常数,上式中的面积分等于零。利用式(1.5.8),则上式化为

$$\frac{dP}{dt} = -2 \int_V \rho \frac{c_v}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 dV \leq 0 \quad (1.5.10)$$

熵产生将随时间而减小,换句话说,具有最小熵产生的状态将是一种稳定态。

1.5.2 最小熵产生原理: 热传导-扩散-化学反应情形

这里我们考虑有 N 种化学成分 k ($k=1, 2, \dots, N$), 而其间可能有 n 种化学反应 ($l=1, 2, \dots, n$) 发生的各向同性的混合体系, 且假定体系处于力学平衡 ($d\mathbf{v}/dt=0$), 质心速度 $\mathbf{v}$ 近似为零。这意味着在整个时间过程中, 总密度 ρ 的变化很小并可以忽略。

质量方程(1.1.29)、能量方程(1.1.10)可写为

$$\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \rho \sum_{l=1}^n \nu_{kl} \xi_l \quad (k=1, 2, \dots, N) \quad (1.5.11)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q} \quad (1.5.12)$$

熵平衡方程(1.1.53)可写为

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s \quad (1.5.13)$$

式中熵通量即式(1.2.8)

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T} \left(\mathbf{q} - \sum_{k=1}^N \mu_k \mathbf{J}_k \right) \quad (1.5.14)$$

而熵源强度(1.2.9)可写为

$$\sigma_s = \mathbf{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^{N-1} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_N}{T} \right) - \frac{\rho}{T} \sum_{l=1}^n A_l \dot{\xi}_l \quad (1.5.15)$$

这里应用了等式 $\sum_{k=1}^N \mathbf{J}_k = \mathbf{0}$ 。

将本构方程写成式(1.5.15)中出现的独立热力学流和热力学力之间的线性关系

$$\mathbf{q} = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^{N-1} L_{qk} \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_N}{T} \right) \quad (1.5.16)$$

$$\mathbf{J}_i = L_{iq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^{N-1} L_{ik} \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_N}{T} \right), \quad (i = 1, 2, \dots, N-1) \quad (1.5.17)$$

$$\rho \dot{\xi}_j = - \sum_{m=1}^n l_{jm} \frac{A_m}{T} = - \sum_{m=1}^n l_{jm} \sum_{k=1}^{N-1} \nu_{km} \frac{\mu_k - \mu_N}{T}, \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (1.5.18)$$

这里引用了式(1.2.6)和(1.1.30a)。

昂色格倒易关系为

$$L_{qk} = L_{kq} \quad (k = 1, 2, \dots, N-1) \quad (1.5.19)$$

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, N-1) \quad (1.5.20)$$

$$l_{jm} = l_{mj} \quad (j, m = 1, 2, \dots, n) \quad (1.5.21)$$

根据式(1.5.15),并利用式(1.5.16)~式(1.5.18),得到产生总熵 P 为

$$\begin{aligned} P = \int_V \sigma_s dV = \int_V \left\{ L_{qq} \left[\nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 - \sum_{k=1}^{N-1} (L_{qk} + L_{kq}) \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_N}{T} \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right. \\ \left. + \sum_{i,k=1}^{N-1} L_{ik} \nabla \left(\frac{\mu_i - \mu_N}{T} \right) \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_N}{T} \right) + \sum_{j,m=1}^n l_{jm} \frac{A_j}{T} \frac{A_m}{T} \right\} dV \end{aligned} \quad (1.5.22)$$

此式被积函数是 $1/T$ 与 $(\mu_k - \mu_N)/T$ 的函数。最小熵产生的状态从条件

$$\delta P = 0 \quad (1.5.23)$$

得出。该变分问题的欧拉方程

$$2L_{qq} \nabla \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^{N-1} (L_{qk} + L_{kq}) \nabla \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_N}{T} \right) = 0 \quad (1.5.24)$$

$$(L_{qi} + L_{iq}) \nabla \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^{N-1} (L_{ik} + L_{ki}) \nabla \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_N}{T} \right)$$

$$+ \sum_{j,m=1}^n l_{jm} \frac{A_j}{T} \frac{\partial(A_m/T)}{\partial\{(\mu_i - \mu_N)/T\}} + \sum_{j,m=1}^n l_{jm} \frac{A_m}{T} \frac{\partial(A_j/T)}{\partial\{(\mu_i - \mu_N)/T\}} = 0$$

$$(i = 1, 2, \dots, N-1) \quad (1.5.25)$$

借助于昂色格关系(1.5.19)~(1.5.21), 并利用

$$\sum_{j,m=1}^n l_{jm} \frac{A_j}{T} \frac{\partial(A_m/T)}{\partial\{(\mu_i - \mu_N)/T\}} = \sum_{j,m=1}^n l_{jm} \frac{A_m}{T} \frac{\partial(A_j/T)}{\partial\{(\mu_i - \mu_N)/T\}} = \sum_{j,m=1}^n l_{jm} \frac{A_m}{T} \nu_{ij}$$

$$(1.5.26)$$

方程(1.5.24)和(1.5.25)可写成

$$L_{qq} \nabla \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^{N-1} L_{qk} \nabla \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_N}{T} \right) = 0 \quad (1.5.27)$$

$$L_{iq} \nabla \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^{N-1} L_{ik} \nabla \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_N}{T} \right) + \sum_{j,m=1}^n l_{jm} \frac{A_m}{T} \nu_{ij} = 0 \quad (1.5.28)$$

利用本构方程(1.5.16)~(1.5.18), 以上方程化为

$$\nabla \cdot \mathbf{q} = 0 \quad (1.5.29)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_i - \sum_{j=1}^n \nu_{ij} \rho \dot{\xi}_j = 0 \quad (1.5.30)$$

由这些结果, 可从守恒定律(1.5.11)和(1.5.12)得出

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.5.31)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = 0 \quad (1.5.32)$$

我们又一次得出最小熵产生的状态是定态。

完全类似第一小节, 我们也可以证明定态是稳定的, 详细情形可参阅李如生编著《非平衡态热力学和耗散结构》一书。

第2章

非线性热力学

当体系处于远离平衡的非平衡态,流和力不再具有简单的线性关系,而是非线性的。继上一章论述偏离平衡态很近时的线性热力学,本章将在此基础上论述远离平衡态时的非线性热力学。以普里戈金为代表的布鲁塞尔学派在这方面有突出贡献。他们给出了关于非平衡态演化的一般发展判据(general evolution criterion),以及关于非平衡定态稳定性的一般热力学稳定性判据(general thermodynamic stability criterion),以及似乎更加重要的——提出了耗散结构(dissipative structure)的概念。

2.1 一般发展判据 超熵产生

2.1.1 一般发展判据

只要体系处于非平衡态,无论是在线性区还是在非线性区,熵产生 P 总是正定的。在线性区,熵产生对时间的全导数是负定的,它决定了体系在线性区的稳定性和发展方向。而在非线性区,一般来说,它没有一般的普适行为。

在形式上,将熵产生的时间变化分解为两部分,一部分和热力学力的时间变化有关,另一部分和热力学流的时间变化有关,即

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dt} &= \int dV \sum_k J_k \frac{dX_k}{dt} + \int dV \sum_k X_k \frac{dJ_k}{dt} \\ &= \frac{d_x P}{dt} + \frac{d_j P}{dt}\end{aligned}\quad (2.1.1)$$

其中, $d_x P/dt$ 代表由力的时间变化对熵产生变化的贡献, $d_j P/dt$ 代表由流的时

间变化对熵产生变化的贡献。

先考虑在非平衡态的线性区熵产生的时间变化中这两部分贡献的行为。假定昂色格关系成立,则

$$d_X P = \int dV \sum_k J_k dX_k = \int dV \sum_l X_l dJ_l = d_J P \quad (2.1.2)$$

因此

$$d_X P = d_J P = \frac{1}{2} dP \leq 0 \quad (2.1.3)$$

上式最后一步考虑了最小熵产生原理。

在非线性区,虽然 dP/dt 没有任何一般的普适行为,但可以证明:如果边界条件与时间无关,则有

$$\frac{d_X P}{dt} \leq 0 \quad (2.1.4)$$

下面通过对只有化学反应和扩散过程的讨论来证明这一点,这样的证明完全可以推广到更一般的情况。

在只有化学反应和扩散过程的等温非平衡体系中

$$P = \int dV \frac{1}{T} \left[- \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \mu_i + \rho \sum_l A_l \dot{\xi}_l \right] \quad (2.1.5)$$

$$\frac{d_X P}{dt} = \frac{1}{T} \int dV \left[- \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) + \rho \sum_l \dot{\xi}_l \frac{\partial A_l}{\partial t} \right] \quad (2.1.6)$$

利用矢量分析中积分定理之一的格林公式(Green formula)

$$\int_{\Sigma} d\Sigma \cdot (\phi \nabla \psi) = \int_V (\phi \Delta \psi + \nabla \phi \cdot \nabla \psi) dV$$

将式(2.1.6)右边体积积分的第一项作分部积分,得到

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{T} \int dV \left[\sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) \right] \\ &= - \frac{1}{T} \int_{\Sigma} d\Sigma \cdot \left[\sum_i \mathbf{J}_i \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right] + \frac{1}{T} \int dV \left[\sum_i \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{J}_i \right] \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

对于与时间无关的边界条件或零流边界条件,在边界面上各点要么 $\partial \mu_i / \partial t$ 为零,要么 $d\Sigma \cdot \mathbf{J}_i$ 为零,故式(2.1.7)右边第一项面积分的值为零。另外考虑到

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i(\{c_j\}) \\ \frac{\partial \mu_i}{\partial t} &= \sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial t} \\ \frac{\partial A_l}{\partial t} &= - \sum_{i,j} \nu_{il} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial t} \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

将式(2.1.7)和式(2.1.8)代入式(2.1.6)并考虑到连续性方程(1.1.29),即

$$\rho \dot{c}_i = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \rho \sum_{l=1}^n \nu_{il} \dot{\xi}_l \quad (2.1.9)$$

可得到

$$\frac{d_x P}{dt} = -\frac{1}{T} \int dV \rho \left[\sum_{i,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial t} \frac{\partial c_i}{\partial t} \right] \quad (2.1.10)$$

再次利用局域平衡假设和平衡态保持稳定的条件

$$\sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial X_j} \right)_0 \delta X_i \delta X_j > 0$$

可知式(2.1.10)右边为常负的,即

$$\frac{d_x P}{dt} \leq 0 \quad (2.1.11)$$

上式表明,在局域平衡假设成立的前提下,即使在非平衡态的非线性区,只要边界条件与时间无关,在熵产生的时间变化中力的时间变化部分的贡献总是非正的。此结论同时适用于线性区和非线性区,是非平衡态热力学中最一般的结果,因此称为一般发展判据。

2.1.2 超熵产生

令 $\dot{\xi}_{l,s}$ 、 $\mathbf{J}_{i,s}$ 、 $A_{l,s}$ 、 $\mu_{i,s}$ 和 $c_{i,s}$ 分别为体系处于非平衡定态时的反应速度、扩散流、反应亲和势、化学势和组元质量分数,按照定态的定义,有

$$\rho \frac{\partial c_{i,s}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{i,s}(\{c_{i,s}\}) + \rho \sum_l \nu_{il} \dot{\xi}_{l,s} = 0 \quad (2.1.12)$$

设在某时刻 t 体系的状态对定态有一个很小的偏离,用 $\delta \dot{\xi}_l(t)$ 、 $\delta \mathbf{J}_i(t)$ 、 $\delta A_l(t)$ 、 $\delta \mu_i(t)$ 和 $\delta c_i(t)$ 表征这种偏离,即

$$\begin{aligned} \dot{\xi}_l(t) &= \dot{\xi}_{l,s} + \delta \dot{\xi}_l(t) \\ \mathbf{J}_i(t) &= \mathbf{J}_{i,s} + \delta \mathbf{J}_i(t) \\ A_l(t) &= A_{l,s} + \delta A_l(t) \\ \mu_i(t) &= \mu_{i,s} + \delta \mu_i(t) \\ c_i(t) &= c_{i,s} + \delta c_i(t) \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

且有

$$\left| \frac{\delta c_i}{c_{i,s}} \right| \ll 1, \quad \left| \frac{\delta \dot{\xi}_l}{\dot{\xi}_{l,s}} \right| \ll 1, \quad \left| \frac{\delta A_l}{A_{l,s}} \right| \ll 1, \quad \dots$$

则

$$T \frac{d_X P}{dt} = \int dV \left[- \sum_i \mathbf{J}_{i,s} \cdot \nabla \left(\frac{\partial \delta \mu_i}{\partial t} \right) + \rho \sum_l \dot{\xi}_{l,s} \cdot \frac{\partial \delta A_l}{\partial t} \right] \\ + \int dV \left[- \sum_i \delta \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\partial \delta \mu_i}{\partial t} \right) + \rho \sum_l \delta \dot{\xi}_l \cdot \frac{\partial \delta A_l}{\partial t} \right] \quad (2.1.14)$$

将上式第一个积分号内的第一项作分部积分,再与第二项合并,并利用固定边界条件或零流边界条件和定态条件(2.1.12),可证第一个积分为零,因此

$$\frac{d_X P}{dt} = \frac{1}{T} \int dV \left[- \sum_i \delta \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\partial \delta \mu_i}{\partial t} \right) + \rho \sum_l \delta \dot{\xi}_l \cdot \frac{\partial \delta A_l}{\partial t} \right] \quad (2.1.15)$$

写成一般的形式

$$d_X P = \int dV \sum_k \delta J_k d\delta X_k \quad (2.1.16)$$

由于体系状态对定态的偏离很小,可将热力学流围绕定态的值作泰勒展开,并取一级近似

$$\delta J_k = J_k(\{X_{k'}\}) - J_{k,s}(\{X_{k',s}\}) \\ = \sum_{k'} \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_{k'}} \right)_s \delta X_{k'} \\ = \sum_{k'} L_{kk'} \delta X_{k'} \quad (2.1.17)$$

于是

$$d_X P = \int dV \left[\sum_{k,k'} L_{kk'} \delta X_{k'} d\delta X_k \right] \quad (2.1.18)$$

一般来说,在非线性区系数矩阵($L_{kk'}$)并不一定是对称的,但总可以把它分解为对称部分($L_{kk'}^s$)和反对称部分($L_{kk'}^a$)

$$L_{kk'} = \frac{L_{kk'} + L_{k'k}}{2} + \frac{L_{kk'} - L_{k'k}}{2} \\ = L_{kk'}^s + L_{kk'}^a \quad (2.1.19)$$

于是

$$d_X P = \frac{1}{2} d \int dV \left[\sum_{k,k'} L_{kk'}^s \delta X_k \delta X_{k'} \right] + \int dV \left[\sum_{k,k'} L_{kk'}^a \delta X_{k'} d\delta X_k \right] \\ = \frac{1}{2} d \int dV \left[\sum_k \delta J_k \delta X_k \right] + \int dV \left[\sum_{k,k'} L_{kk'}^a \delta X_{k'} d\delta X_k \right] \quad (2.1.20)$$

引入

$$\delta_X P \equiv \int dV \left[\sum_k J_k \delta X_k \right] \\ = \int dV \left[\sum_k J_{k,s} \delta X_k \right] + \int dV \left[\sum_k \delta J_k \delta X_k \right] \quad (2.1.21)$$

类似式(2.1.7)可证上式右边第一个积分为零,故

$$\delta_X P = \int dV \left[\sum_k \delta J_k \delta X_k \right] \quad (2.1.22)$$

因为上式右边求和号内为超流 δJ_k 和超力 δX_k 之积,为了与熵产生为流和力之积的定义相对应,可把 $\delta_X P$ 叫做超熵产生(excess entropy production),它就是式(2.1.20)中第一项里微分号作用的部分。

2.2 李雅普诺夫稳定性理论

第1章已提到稳定性的概念。对于热力学平衡态,体系的稳定性可从熵 S (或自由能)的极值行为以及它们的时间发展行为来确定。在非平衡态的线性区,体系的稳定性可从 $P \geq 0$ 和 $dP/dt \leq 0$ 两式来判断。如果和静力学中用位能(位函数)的行为描述物体的机械稳定性相类比,像平衡态的熵和非平衡态线性区的熵产生这样的热力学函数可以叫做热力学位函数。在非平衡态的非线性区,熵或熵产生不再具有热力学位函数的行为。如果想继续从热力学的角度来探索非线性区的稳定性,则必须另外寻找适当的热力学位函数,从这个函数的行为来判断非线性区的稳定特性。那么从数学上看究竟什么样的函数能满足这种要求?李雅普诺夫(Lyapounov)确立的关于微分方程的解的稳定性理论是解决这个问题的一条有效途径。

首先给出关于微分方程的解的稳定性确切数学定义。对于一个任意的高阶常微分方程,如果把各阶导数当做未知数处理,总可以用一组一阶方程来代替。例如下面的二阶微分方程

$$\frac{d^2 X}{dt^2} = f\left(X, \frac{dX}{dt}\right) \quad (2.2.1)$$

总可以用如下两个一阶方程

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= Y \\ \frac{dY}{dt} &= f(X, Y) \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

来代替。故下面仅仅考虑如下一般的一阶微分方程组

$$\frac{dX_i}{dt} = f_i(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.2.3)$$

设在初始条件 $X_i(t_0) = X_i^0$ 的情况下方程组(2.2.3)有解 $X_i(t)$, 如果当初始条件发生一个小的扰动而成为 $X'_i(t_0) = X_i^0 + \eta_i$ 时,方程组有新解 $X_i(t)$,

$\{\eta_i\}$), 则稳定性的定义为: 如果对于任意给定的 $\epsilon > 0$, 总有 $\delta > 0$ (δ 一般与 ϵ 和 t_0 有关), 使得条件 $|\eta_i| \leq \delta$ 满足时, 对一切 $t \geq t_0$ 总有

$$|X_i(t, \{\eta_i\}) - X_i(t)| < \epsilon \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.2.4)$$

成立, 则称方程组(2.2.3)的解 $X_i(t)$ 为稳定的, 否则为不稳定的。这样定义的稳定性的稳定性称为李雅普诺夫稳定性。

如果 $X_i(t)$ 是稳定的, 并且满足

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |X_i(t, \{\eta_i\}) - X_i(t)| = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.2.5)$$

则称 $X_i(t)$ 是渐近稳定的。

虽然稳定性的概念并不十分复杂, 但要确定由非线性方程组所描述的体系的稳定性却并不是一件容易的事, 因为大多数非线性微分方程组(尤其是偏微分方程组)是不可能或很难精确求出其解的解析表达式, 这使得直接从特定的动力学方程组作稳定性分析十分困难, 因此希望最好能在不具体解出方程组的解的情况下判断体系的稳定性, 正如在确定平衡态和非平衡态线性区的稳定性那样。在这方面, 李雅普诺夫建立了讨论非线性方程的解的稳定性的较普遍的理论。

先介绍几个定义。设 $V(X_1, X_2, \dots, X_n)$ 为在坐标原点 ($X_1 = X_2 = \dots = X_n = 0$) 某个邻域 Ω 内定义的连续的单值函数, $V(0, 0, \dots, 0) = 0$ 。如果 V 在域 Ω 内不变号, 则称 V 在 Ω 内是定号的; 如果在域 Ω 内恒有 $V \geq 0$, 则称 V 在域 Ω 内为常正的; 如果在域 Ω 内除原点以外都有 $V > 0$, 则称函数 V 是正定的; 如果 $-V$ 是正定的(或常正的), 则称 V 是负定的(或常负的)。

假定方程组(2.2.3)(或通过坐标变换后的方程组)有零解 ($X_1 = X_2 = \dots = X_n = 0$), 并设函数 $V(X_1, X_2, \dots, X_n)$ 关于所有 X_i ($i = 1, 2, \dots, n$) 的偏导数存在且连续, 以方程组(2.2.3)的解代入, 然后对 t 求导数

$$\frac{dV}{dt} = \sum_i \frac{\partial V}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt} = \sum_i \frac{\partial V}{\partial X_i} f_i \quad (X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (2.2.6)$$

这样求得的导数 dV/dt 称为函数 V 通过方程组(2.2.3)的全导数。

李雅普诺夫稳定性理论的主要思想是利用函数 V 及其全导数 dV/dt 的性质来确定方程组的稳定性。具有这种特性的函数 $V(X_1, X_2, \dots, X_n)$ 称为李雅普诺夫函数。李雅普诺夫确定了如下一个稳定性定理。

定理 如果对微分方程组(2.2.3)可以找到一正定函数 $V(X_1, X_2, \dots, X_n)$, 其通过式(2.2.3)的全导数 dV/dt 为常负的或恒等于零, 则方程组(2.2.3)的零解 ($X_i = 0, i = 1, 2, \dots, n$) 为稳定的; 如果 dV/dt 为负定的, 则零解是渐近稳定的; 如果在除原点以外的某个邻域内恒有 $V(dV/dt) > 0$, 则零解是不稳定的。

通过坐标变换, 总可以把方程组(2.2.3)的某个定态解选为新坐标系的坐标

原点, 这样方程组(2.2.3)的定态解即为变换后的方程组的零解, 因此上述稳定性理论同样可以用来讨论方程组(2.2.3)的非零定态解(甚至其他特解)的稳定性。

2.3 一般热力学稳定性判据 耗散结构

由式(2.1.20)和式(2.1.22)可得到

$$d_X P = d \frac{1}{2} \delta_X P + \int dV \left[\sum_{k,k'} L_{kk'}^a \delta X_{k'} d \delta X_k \right] \quad (2.3.1)$$

当体系中反对称系数 $L_{kk'}^a$ 为零时, 从式(2.3.1)可知 $d_X P$ 即为超熵产生的微分的一半。在这种情况下, 根据一般发展判据(2.1.4), 有

$$\frac{d}{dt} \delta_X P \leq 0 \quad (2.3.2)$$

如果 $\delta_X P \geq 0$, 则 $\delta_X P$ 具有和线性区的熵类似的性质, 即 $\delta_X P$ 可看作是体系的一个李雅普诺夫函数, 非平衡定态将是渐近稳定的。然而从 $\delta_X P$ 的表达式(2.1.22)可以看出, 并不能保证 $\delta_X P$ 总取正号。另外, 在一般情况下反对称系数 $L_{kk'}^a$ 并不一定等于零, 因此在非平衡态的非线性区定态的稳定性并没有一定的保证。

为了弄清体系在非线性区的行为, 需要具体分析非平衡定态的稳定性条件, 下面作这种分析。和 2.1 节中的讨论一样, 下面继续假定体系处于等温等压的条件下, 其中只有化学反应和扩散两种动力学过程。

体系偏离定态时的熵和熵产生与相应的定态值的差异为

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(\{c_i\}) - S(\{c_{i,s}\}) \\ \Delta P &= \int dV \sum_k J_k X_k - \int dV \sum_k J_{k,s} X_{k,s} \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

如果体系的状态对定态的偏离很小, 可以将 ΔS 和 ΔP 展开

$$\begin{aligned} \Delta S &= \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots \\ \Delta P &= \delta P + \frac{1}{2} \delta^2 P + \dots \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

如果对定态的偏离可以用质量分数差 $\{\delta c_i\}$ 来定义, 则式(2.3.4)中各项可写为

$$\delta S = \int dV \delta(s\rho) = \int dV \rho \sum_i \left(\frac{\partial s}{\partial c_i} \right)_s \delta c_i = - \frac{1}{T} \int dV \rho \sum_i \mu_{i,s} \delta c_i \quad (2.3.5a)$$

$$\delta^2 S = - \frac{1}{T} \int dV \rho \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_s \delta c_i \delta c_j \quad (2.3.5b)$$

$$\delta P = \int dV \sum_k (J_{k,s} \delta X_k + X_{k,s} \delta J_k) = \int dV \sum_k X_{k,s} \delta J_k \quad (2.3.5c)$$

$$\frac{1}{2} \delta^2 P = \int dV \sum_k \delta J_k \delta X_k \equiv \delta_X P \quad (2.3.5d)$$

其中在导出式(2.3.5a)中第二个等式时考虑了质量元 ρdV 不随时间变化, 变分 $\delta \rho dV = \delta(\rho dV) = 0$, 在导出式(2.3.5c)中的第二个等式时已采用了和导出式(2.1.15)时所采用的类似方法。

在局域平衡假设成立的前提下, $\delta^2 S$ 有和在平衡态条件下相同的结构, 因此必须是负定的, 即

$$\delta^2 S = - \frac{1}{T} \int dV \rho \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_s \delta c_i \delta c_j \leq 0 \quad (2.3.6)$$

下面计算超熵 $\delta^2 S$ 的时间导数。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) &= - \frac{1}{T} \int dV \rho \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_s \delta c_j \frac{\partial \delta c_i}{\partial t} \\ &= - \frac{1}{T} \int dV \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_s \delta c_j \left(- \nabla \cdot \delta \mathbf{J}_i + \rho \sum_l \nu_{il} \delta \dot{\xi}_l \right) \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

其中利用了关系式(2.1.9)

$$\rho \frac{\partial \delta c_i}{\partial t} = - \nabla \cdot \delta \mathbf{J}_i + \rho \sum_l \nu_{il} \delta \dot{\xi}_l \quad (2.3.8)$$

将式(2.3.7)右边第一项积分作分部积分, 并应用固定边界条件或恒流边界条件, 可得到

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) &= - \frac{1}{T} \int dV \left[\sum_{i,j} \delta \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_s \delta c_j + \rho \sum_{i,j,l} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_s \delta c_j \nu_{il} \delta \dot{\xi}_l \right] \\ &= \int dV \left[- \sum_i \delta \mathbf{J}_i \delta \left(\nabla \frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_l \delta(\rho \dot{\xi}_l) \delta \left(\frac{A_l}{T} \right) \right] \\ &= \int dV \sum_k \delta J_k \delta X_k \\ &= \delta_X P \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

其中在式(2.3.9)中导出第二个等式时又考虑了 $\delta(\rho dV) = 0$, 故 $\delta(\rho dV \dot{\xi}_l) = \rho dV \delta \dot{\xi}_l$ 。式(2.3.9)表明, $\delta^2 S/2$ 的时间导数正好等于超熵产生 $\delta_X P$ 。根据动力学的具体情况, $\delta_X P$ 的符号可正可负, 也可为零, 因此 $d(\delta^2 S)/dt$ 也可能是正的、负的或为零。另一方面, 在局域平衡假设成立的条件下, $\delta^2 S$ 总是小于零的(除了在定态 $\delta^2 S$ 为零)。于是, 我们可以根据 $d(\delta^2 S)/dt$ 的正负号来判断定态的稳定性, 其理由如下: 假如由于某种扰动体系偏离了某个参考定态, 对扰动态, 总有 $\delta^2 S < 0$, 如果 $d(\delta^2 S)/dt$ 大于零, 则 $\delta^2 S$ 的值将慢慢重新趋于零, 即扰动态将

回到参考定态,于是可以得出结论:参考定态是稳定的。相反,如果 $d(\delta^2 S)/dt$ 小于零, $\delta^2 S$ 将越来越负,也就是说体系的状态将越来越偏离参考定态,也就是参考定态对这样的扰动是不稳定的。对于 $d(\delta^2 S)/dt$ 为零的情况,扰动态既不回到参考定态,也不进一步偏离参考定态,在这种情况下参考定态相当于一种临界状态。

归纳起来,在局域平衡假设的基础上相对于参考态的熵的二级偏离(超熵)总是负的,即

$$\delta^2 S < 0 \quad (2.3.10)$$

当体系接近平衡态时,有

$$\begin{aligned} \delta J_k &= J_k, \quad \delta X_k = X_k \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) &= \delta_X P = \int dV \sum_k J_k X_k = P \geq 0 \end{aligned}$$

因此在接近平衡时 $\delta^2 S$ 可以看作是体系的一个李雅普诺夫函数,保证了参考态是渐近稳定的。

对于远离热力学平衡的情形,虽然式(2.3.10)仍然有效,但 $d(\delta^2 S)/dt$ 没有确定的正负号,它取决于动力学过程的详细情况。如果对于 $t \geq t_0$, 对于参考态总有

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) > 0 \quad (2.3.11a)$$

则参考态是渐近稳定的。如果

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) < 0 \quad (2.3.11b)$$

则参考态是不稳定的。而当

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) = 0 \quad (2.3.11c)$$

则参考态处于临界稳定性。布鲁塞尔学派就把式(2.3.11)称为一般热力学稳定性判据,并认为 $\delta^2 S$ 可以看作一个李雅普诺夫函数。

当体系的状态接近于平衡态时,即在非平衡态的线性区,最小熵产生原理保证非平衡定态的稳定性。自发过程总是使体系回到和外界条件相适应的定态(在孤立体系的条件下为平衡态)。在空间均匀和不随时间变化的边界条件下,这样的非平衡定态通常有和平衡态相似的定性行为,例如保持空间均匀性、时间不变性和对各种扰动的稳定性。因此在这种条件下体系中不可能自发产生任何时空有序结构。而当体系远离热力学平衡时,即在非平衡态的非线性区,当体系偏离平衡态超过某个临界距离,非平衡参考定态有可能失去稳定性。对该参考定态的一个很小的扰动可使体系越来越偏离这个空间均匀的、缺乏任何时空特

性的状态而发展到一个新的状态。这个新的状态可能保持那个不稳定的扰动的(当然是放大的)时空定性行为,于是这个由参考定态失稳而导致的新状态可以对应于某种时空有序结构,这就是耗散结构。

2.4 线性及非线性热力学的局限性

局域平衡假设对于许多现象和情况来说是有局限性的,特别是当体系处于非平衡态的非线性区,局域平衡假设与实际差别太大(具体说来在热力学基本方程中没有考虑各耗散流的贡献或内变量的贡献,见后)。而非线性热力学仍以局域平衡假设为基础,这就从一个方面反映了非线性热力学并不是成熟的理论。至于在远离平衡情况下,怎样合理地定义熵和温度等基本的热力学变量,仍是个很困难的问题。

其次,有人指出最小熵产生原理并不是普适的,尽管当初普里戈金利用变分原理一般性地证明了它。因为最小熵产生原理除要求唯象系数满足昂色格倒易关系外,还假定唯象系数是常数,这对于实际体系是很强的限制。另外,当体系中存在着像贮存能量这样的“惯性”过程(例如在带有电容的电路或具有“记忆”的介质中),即使流和力之间满足线性关系,但熵产生对时间的导数却不一定是负的,即最小熵产生原理并不一定成立。

统计的及动力学的分析表明,局域平衡假设仅和流和力之间的线性、即时本构关系一致。但是,在许多情况下,这种线性的、即时的本构关系则显得过于严格了,特别是在化学反应、高频短波(如稀薄气体中的声波吸收与色散实验)时与实际不符。在证明一般热力学稳定性判据的过程中,仍采用线性近似和局域平衡假设,因此稳定性判据不是完备的。

当把经典的傅里叶定律引入能量守恒定律后,导出关于温度的抛物型偏微分方程。这意味着扰动可以以无穷的速度传播,对于其他变量如浓度、黏性信号,也有类似令人不能接受的物理性质。

广义流体力学指出,斯托克斯-纳维尔-傅里叶(Stokes-Navier-Fourier)本构方程里的输运系数是依赖于频率或波长的(这一点为中子散射实验证实),但这与局域平衡的推论相抵触。按局域平衡假设,输运系数与频率或波长是无关的。

在远离平衡的情况下建立的非线性热力学理论与动力学理论纠缠不清,有着千丝万缕的联系,只是准热力学的,这也从一个方面说明非线性热力学不是成熟的理论。

第3章

理性热力学

与线性及非线性热力学的发展几乎同时,考尔曼(Coleman)、特鲁斯代尔(Truesdell)和诺尔(Noll)等沿着另外一条完全不同的主线发展起所谓的理性热力学(rational thermodynamics, RT),它的主要目的是提供一个导出本构方程的方法,主要处理两种类型的材料:带有线性黏滞性(viscosity)的弹性(elastic)材料和带有“记忆”的弹性材料。

3.1 基本假设和基本公理

理性热力学是在一些假设和公理的基础上来展开论述的,因此先就它们作一些简要介绍。

3.1.1 基本假设

绝对温度和熵是作为原始概念来考虑的,优先引入它们是为了确保理论的连贯性,并没有一个精确的物理解释。

假定材料具有记忆或遗传性,即,在给定的时刻体系的行为不仅由当前特征参量的取值决定,而且由它们以往的历史决定。既然当前时刻参量的值不足以清楚地确定体系当前的行为,局域平衡假设就不再假定成立。

仍保持着质量、动量、能量的平衡方程表述,但同前面比较起来有两个细微差别。一个是,在内能平衡方程中引入一个辐射能 r (每单位质量和时间,吸收为正)

$$\rho \dot{u} = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \rho r \quad (3.1.1)$$

另一个是,体积力 $\mathbf{F}$ 和辐射能 r 并不是事先作为位置和时间的函数给出,而是由动量及内能的有关定律计算得到。

3.1.2 基本公理

3.1.2.1 容许性公理(axiom of admissibility)

一个可被容许的热力学过程是这样的热力学过程:本构关系满足克劳修斯-杜亥姆不等式(Clausius-Duhem inequality,见下面),并且与能量及动量平衡方程相一致。

在理性热力学中,热力学第二定律(the second law of thermodynamics)被看作是一个约束,决定本构方程的形式。其最原始的表述是克劳修斯-普朗克不等式(Clausius-Planck inequality)

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (3.1.2)$$

其中, A 和 B 对应着两个平衡态。可写为等式及整体形式的热力学第二定律为

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho s dV + \int_{\Sigma(t)} \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} d\Sigma - \int_{V(t)} \rho \frac{r}{T} dV = \Sigma_s \quad (3.1.3)$$

其中

$$\Sigma_s = \int_{V(t)} \sigma_s dV \quad (3.1.4)$$

大于或等于零。则由式(3.1.3)得到不等式

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho s dV \geq - \int_{\Sigma(t)} \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} d\Sigma + \int_{V(t)} \rho \frac{r}{T} dV \quad (3.1.5)$$

这可以看作式(3.1.2)的具体表示。辐射能 r 在某种意义上是比较“神秘”的:从式(3.1.1)和式(3.1.3)可看出,与 r 有关的项既不会归到热流项又不会归到体积源项(内能源、熵源)。它是为了理论的自洽性而引入的,正如前面所述,它不决定热力学过程,而热力学过程决定它。式(3.1.5)的局域形式

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot \frac{\mathbf{q}}{T} - \rho \frac{r}{T} \geq 0 \quad (3.1.6)$$

引入亥姆霍兹自由能(Helmholtz free energy) $f(=u - Ts)$,在能量平衡方程(3.1.1)和不等式(3.1.6)之间消去辐射能 r ,则可得到

$$-\rho(\dot{f} + s \dot{T}) - \mathbf{P} : \mathbf{V} - \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot (\nabla T) \geq 0 \quad (3.1.7)$$

此不等式(针对单组元非荷电体系)就是著名的克劳修斯-杜亥姆不等式或称基本不等式(fundamental inequality)。也可表示成

$$\rho T \dot{s} - \rho \dot{u} + \mathbf{P} : \mathbf{V} - \frac{\mathbf{q} \cdot (\nabla T)}{T} \geq 0 \quad (3.1.8)$$

至于如何选择本构独立变量(constitutive independent variable),则要看处理的材料类型,例如,在流体力学中习惯选取密度、速度和温度等场量。而平衡方程和克劳修斯-杜亥姆不等式则引入了一些补充变量,如内能、热流、压强张量,还有熵。后者通过本构方程由前者表示。我们重申,一个可被容许的过程意味着当本构方程和克劳修斯-杜亥姆不等式保持有效时它是平衡方程的解。

3.1.2.2 确定性公理(axiom of determinism)

所有本构依赖变量(constitutive dependent variable)都是运动历史和温度的函数,与将来的运动无关。此公理将连续统力学作了推广,包括了热力学的考虑,特别是热应力效应。

3.1.2.3 等出现公理(axiom of equipresence)

从本质上来说,开始时我们不能区分那些出现在一个个本构方程里面的变量:如果一个变量出现在一个本构方程里面,则它先验出现在所有的本构方程里面,也就是说没有一个先验的原因使它为什么不出现在所有其他的本构方程里面。一个本构独立变量出现或不出现的条件由克劳修斯-杜亥姆不等式决定。由此得到的本构关系同能量平衡方程的相容性总可得到保障,因为有辐射能 r 。

等出现公理破坏了所有的热力学泛函关系和表象,以至于它使得构建那些能挑选出不想要的泛函依赖关系的力学方法成为有必要的。克劳修斯-杜亥姆不等式总是选择自由能作为热力学势函数,而熵作为导出热力学变量。令人并不感到意外的是,既然本构关系仅仅是状态方程的推广,导出的热力学变量总是同热力学势一样拥有相同的变量。在决定那些非热力学变量(如应力、热流)的本构关系时,等出现公理是有价值的。

必须注意的是,它仅适用于独立的热力学过程。在下述情形下失效:①热力学过程存在耦合,如导热的黏弹性固体;②本构独立变量和它们的导数不能独立变化。

3.1.2.4 记忆或遗传性公理(axiom of memory or heredity)

按照此公理,体系现在的效应不仅与现在的原因有关,而且同样与过去的原因有关。独立变量集合不再由现在的变量组成,而是由它们的整个历史组成。如果 Φ 表示任意的一个变量,例如 v , ν 和 T ,直到 t 的整个历史可表示为

$$\Phi^t = \Phi(t - t') \quad (0 < t' < \infty) \quad (3.1.9)$$

当把等出现公理和记忆公理应用到流体力学,则有

$$\left. \begin{matrix} u(\text{或 } f) \\ s \\ q \\ p \end{matrix} \right\} \text{在 } (r, t) \text{ 是 } \left\{ \begin{matrix} v^t \\ v' \text{ 的泛函} \\ T' \end{matrix} \right.$$

当然依赖变量和独立变量的选择并不是唯一的,例如 u 和 T 就可以实现角色互换。但理性热力学中一般是选择 T 为独立变量,下面的论述将遵循这一习惯。

3.1.2.5 局域作用公理(axiom of local action)

材料中某点的行为只由最邻近的点的运动状态影响,换句话说,在给定点本构方程的取值对一定距离外的点的运动情况是不敏感的,因此,在一级近似理论里,二阶或高阶空间导数应忽略掉。

3.1.2.6 标架无差异性或客观性公理(axiom of material frame-indifference or objectivity)

首先介绍一下客观性。考虑两个彼此之间作相对运动的标架,令 r 为在时刻 t 其中一个标架内某材料点的位矢,而 r^* 为在同一时刻另一标架内同一材料点的位矢。对 r 和 r^* 之间的关系可以施加这样的约束:体系中任意两点的距离和两个方向之间的角度保持不变。满足这些要求的最一般的变换是欧几里得变换(Euclidean transformation)

$$r^* = Q(t) \cdot r + c(t) \quad (3.1.10)$$

其中 Q 为一实的、正规正交的含时张量

$$Q \cdot Q^T = Q^T \cdot Q = I, \quad \det |Q| = 1 \quad (3.1.11)$$

而 $c(t)$ 为两个标架的原点之间的距离矢量。当欧几里得群(Euclidean group)即式(3.1.10)作用在某 n 阶($n=0,1,2,\dots$)张量 $A_{a\beta\cdots\gamma}$, 满足

$$A_{ij\cdots k}^* = Q_{ia} Q_{j\beta} \cdots Q_{ky} A_{a\beta\cdots\gamma} \quad (3.1.12)$$

此张量就是客观的。

当分别满足以下关系时,零阶张量(标量)、一阶张量(矢量)、两阶张量是客观的

$$a^* = a \quad (\text{客观标量}) \quad (3.1.13a)$$

$$a^* = Q \cdot a \quad (\text{客观矢量}) \quad (3.1.13b)$$

$$A^* = Q \cdot A \cdot Q^T \quad (\text{客观张量}) \quad (3.1.13c)$$

由式(3.1.13a)可知一个客观标量就是在所有的运动参考标架内保持为同一数值的标量。速度矢量不是客观的,因为它的变换如下

$$v^* = Q \cdot v + \dot{Q} \cdot r + \dot{c} \quad (3.1.14)$$

与式(3.1.13b)相违背。类似地,加速度 $\dot{\boldsymbol{v}}$ 也不是客观的。速度梯度的对称和反对称部分变换如下

$$\boldsymbol{V}^* = \boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{V} \cdot \boldsymbol{Q}^T \quad \boldsymbol{W}^* = \boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{W} \cdot \boldsymbol{Q}^T - \dot{\boldsymbol{Q}} \cdot \boldsymbol{Q}^T \quad (3.1.15)$$

因此 $\boldsymbol{V}$ 是客观的,而 $\boldsymbol{W}$ 不是客观的, $\boldsymbol{W}$ 中非客观部分 $\dot{\boldsymbol{Q}} \cdot \boldsymbol{Q}^T$ 是两标架间旋转角速度 $\boldsymbol{\Omega}$ (反对称张量对应着反偶矢量)。

客观矢量和张量的物质导数不是客观的,因为它们的变换如下

$$\begin{aligned} \dot{\boldsymbol{a}}^* &= \boldsymbol{Q} \cdot \dot{\boldsymbol{a}} + \dot{\boldsymbol{Q}} \cdot \boldsymbol{a} \\ \dot{\boldsymbol{A}}^* &= \boldsymbol{Q} \cdot \dot{\boldsymbol{A}} \cdot \boldsymbol{Q}^T + \dot{\boldsymbol{Q}} \cdot \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{Q}^T + \boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{A} \cdot \dot{\boldsymbol{Q}}^T \end{aligned} \quad (3.1.16)$$

矢量和张量的物质导数不具有客观性的原因来自正交张量 $\boldsymbol{Q}(t)$ 是含时的。这就激发了人们去寻找客观的时间导数,答案并不是唯一的,人们提出了好几种能满足式(3.1.13b)和式(3.1.13c)的客观时间导数,最常用的有以下几种。乔曼导数或共旋导数(Jaumann derivative or co-rotational derivative)

$$\begin{aligned} D_J \boldsymbol{a} &= \dot{\boldsymbol{a}} + \boldsymbol{W} \cdot \boldsymbol{a} \\ D_J \boldsymbol{A} &= \dot{\boldsymbol{A}} + \boldsymbol{W} \cdot \boldsymbol{A} - \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{W} \end{aligned} \quad (3.1.17)$$

协变导数或下对流导数(covariant derivative or lower convected derivative)

$$\begin{aligned} D_\downarrow \boldsymbol{a} &= \dot{\boldsymbol{a}} + (\nabla \boldsymbol{v}) \cdot \boldsymbol{a} \\ D_\downarrow \boldsymbol{A} &= \dot{\boldsymbol{A}} + (\nabla \boldsymbol{v}) \cdot \boldsymbol{A} + \boldsymbol{A} \cdot (\nabla \boldsymbol{v})^T \end{aligned} \quad (3.1.18)$$

逆变导数或上对流导数(contravariant derivative or upper convected derivative)

$$\begin{aligned} D^\uparrow \boldsymbol{a} &= \dot{\boldsymbol{a}} - (\nabla \boldsymbol{v})^T \cdot \boldsymbol{a} \\ D^\uparrow \boldsymbol{A} &= \dot{\boldsymbol{A}} - (\nabla \boldsymbol{v})^T \cdot \boldsymbol{A} - \boldsymbol{A} \cdot (\nabla \boldsymbol{v}) \end{aligned} \quad (3.1.19)$$

乔曼导数是一站在被介质承载并绕介质转动的标架内的观察者观测到的导数;上、下对流导数对应着非正交含时标架,此标架随着介质变形和运动。从纯粹连续统力学的观点来看,没有哪一个客观导数具有优越性,只不过是当选择了某一特定的客观导数时,某些特定本构方程的表述变得简洁、优美。

一般来说,客观性公理要求本构方程独立于观察者,隐含两个要求。①本构方程应当是客观的,即,在标架的任意转动或平移下(如式(3.1.10)所示的欧几里得变换),应保持本构方程形式不变。上述论断也就是说,在任意的刚体运动叠加下,本构关系的形式不受影响。②本构方程特别是出现在其内的角速度应当独立于标架。例如,牛顿运动方程是形式不变的,但同时它通过惯性力依赖于标架,故它满足第一个要求而不满足第二个要求。

不难验证, $u, s, f, \dots$ 是客观标量; $\boldsymbol{q}$ 是客观矢量; $\boldsymbol{P}$ 是二阶客观张量。

3.2 本构方程

3.2.1 斯托克斯流体

斯托克斯流体(Stokesian fluid)没有记忆效应,由下列本构方程来描述

$$\phi = \phi(v, v, T, \nabla v, \nabla T) \quad (3.2.1)$$

其中 ϕ 代表任意的本构依赖变量。材料不存在记忆使得我们可以把 ϕ 表示成函数而不是泛函。本构方程(3.2.1)可以明确地表示成

$$f = f(v, T, \mathbf{V}, \nabla T) \quad (3.2.2a)$$

$$s = s(v, T, \mathbf{V}, \nabla T) \quad (3.2.2b)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}(v, T, \mathbf{V}, \nabla T) \quad (3.2.2c)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}(v, T, \mathbf{V}, \nabla T) \quad (3.2.2d)$$

在写出以上四式的过程中应用了等出现公理:由于 v 是非客观的,故将其剔除,而速度梯度 ∇v 则以其对称部分 $\mathbf{V}$ 代替, $\mathbf{V}$ 是客观的,能保证标架无差异性。

热力学第二定律进一步施加了约束。它是通过将式(3.2.2a~d)代入克劳修斯-杜亥姆不等式(3.1.7)而实现的。应用求导的链式法则计算 $\dot{f}$, 不等式(3.1.7)成为

$$-\rho \left(\frac{\partial f}{\partial T} + s \right) \dot{T} - \rho \frac{\partial f}{\partial \mathbf{V}} : \dot{\mathbf{V}} - \rho \frac{\partial f}{\partial (\nabla T)} \cdot (\nabla \dot{T}) - \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot (\nabla T) - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \mathbf{I} + \mathbf{P} \right) : \mathbf{V} \geq 0 \quad (3.2.3)$$

其中应用了质量守恒定律

$$\rho \dot{v} = \nabla \cdot v = \mathbf{V} : \mathbf{I}$$

值得注意的是不等式(3.2.3)关于 $\dot{T}$, $\dot{\mathbf{V}}$ 和 $(\nabla \dot{T})$ 是线性的。假定总是存在体积力和能量供应,能确保动量及内能平衡方程都能被满足,因此,平衡方程不会对 $\dot{T}$, $\dot{\mathbf{V}}$ 和 $(\nabla \dot{T})$ 施加约束,我们可以对这些时间导数指定任意的独立的值。那么如果这些项的系数不消失的话,不等式(3.2.3)就不再总是成立,因此

$$\frac{\partial f}{\partial T} + s = 0 \quad (3.2.4a)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{V}} = 0 \quad (3.2.4b)$$

$$\frac{\partial f}{\partial (\nabla T)} = 0 \quad (3.2.4c)$$

式(3.2.4a)表达的是经典关系,而(3.2.4b~c)表示 f 独立于 $\mathbf{V}$ 和 ∇T 。结果, f 和 s 的本构方程取比较简单的形式

$$f = f(v, T) \quad (3.2.5a)$$

$$s = s(v, T) \quad (3.2.5b)$$

以上的推导过程存在争论,为保证平衡方程满足而任意地指定体积力 $\mathbf{F}$ 和辐射能 r 的值。尽管事先假定 $\mathbf{F}$ 和 r 的值与通常的思考方式不一样,但我们仍然要问当 $\mathbf{F}$ 和(或) r 为零时将会发生什么。为规避这些困难,可将平衡方程作为克劳修斯-杜亥姆不等式的约束并利用拉格朗日乘子(Lagrange multiplier)来解释它们。此方法的精致之处在于拉格朗日乘子的推导和物理解释,但式(3.2.4)仍保持不变。

定义平衡压力

$$p = -\frac{\partial f}{\partial v} \quad (3.2.6)$$

并注意到式(1.1.18),则式(3.2.3)约化为

$$-\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \nabla T - \mathbf{P}^v : \mathbf{V} \geq 0 \quad (3.2.7)$$

此表达式就是我们在第1章里得到的能量耗散率 $T\sigma_s$ (见式(1.2.9),忽略掉扩散、化学、电效应)。

$\mathbf{q}$ 和 ∇T , $\mathbf{P}^v$ 和 $\mathbf{V}$ 之间的本构关系用张量表示理论得

$$\mathbf{q} = -\lambda(v, T) \nabla T \quad (3.2.8)$$

$$\mathbf{P}^v = -\eta_1(v, T)(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{I} - 2\eta(v, T)\mathbf{V} \quad (3.2.9a)$$

或

$$\mathbf{P}^v = -\zeta(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{I} - 2\eta^0 \mathbf{V} \quad (3.2.9b)$$

由式(3.2.7)、式(3.2.8)、式(3.2.9b)可知系数 $\lambda > 0, \zeta > 0, \eta > 0$ 。

3.2.2 黏弹性材料

假定黏弹性材料由下列本构方程描述

$$u = u(T, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \quad (3.2.10a)$$

$$s = s(T, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \quad (3.2.10b)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}(T, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \quad (3.2.10c)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}(T, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \quad (3.2.10d)$$

其中, $\mathbf{T}$ 表示应力张量(注意不要与温度 T 相混), $\mathbf{F}$ 表示变形梯度张量。当然(3.2.10a~d)并不是最一般的形式,一个更加一般的形式为

$$\phi(T, s, u, q) = 0 \quad (3.2.11)$$

其中, ϕ 表示任意的本构依赖变量。但它对特定的本构依赖变量是不可解的或者给出多个解。因此(3.2.10a~d)是特别简单的关系,不用来描述滞后、黏塑性材料等。

假定

$$\frac{\partial}{\partial T} u(T, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \neq 0 \quad (3.2.12)$$

我们解出 T

$$T = T(u, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \quad (3.2.13a)$$

根据等出现公理,在此“表象”中其他的本构关系

$$s = s(u, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \quad (3.2.13b)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}(u, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \quad (3.2.13c)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}(u, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \quad (3.2.13d)$$

本构关系(3.2.10a~d)对应着经典状态方程,而本构关系(3.2.13a~d)是出现在熵表象(entropy representation)中的本构关系。当正确地选择了热力学本构依赖变量,那么热力学函数将包括热力学势和热力学的导数。例如,在本构关系(3.2.13a~d)中,热力学势是 s ,并且它对内能 u 的导数定义了温度

$$\frac{\partial}{\partial u} s(u, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) = [T(u, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}})]^{-1} \quad (3.2.14)$$

在本构关系(3.2.10a~d)中,热力学本构依赖变量选择不恰当,当把 s 的全导数和 u 的全导数代入克劳修斯-杜亥姆不等式(3.1.8),即

$$\rho T \dot{s} - \rho \dot{u} + \text{Tr}\{\mathbf{T} \cdot \mathbf{L}\} - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla T}{T} \geq 0$$

时就表现得很明显(为了照顾到习惯,已将 $\mathbf{P}:\mathbf{V}$ 用 $\text{Tr}\{\mathbf{T} \cdot \mathbf{L}\}$ 代换,其中 $\mathbf{L}$ 表示速度梯度(velocity gradient)张量)。尽管 s 不能作热力学势,但可用比亥姆霍兹自由能(specific Helmholtz energy)

$$\phi = u - Ts \quad (3.2.15)$$

作热力学势,它是内能对熵的勒让德变换(Legendre transformation)。

将比亥姆霍兹自由能代入克劳修斯-杜亥姆不等式得到

$$\dot{\phi} + s \dot{T} + \frac{1}{\rho T} \mathbf{q} \cdot (\nabla T) - \frac{1}{\rho} \text{Tr}\{\mathbf{T} \cdot \mathbf{L}\} \leq 0 \quad (3.2.16)$$

此后,本构关系

$$\phi = \phi(T, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \quad (3.2.17)$$

代替比内能本构关系(3.2.10a)。 ψ 对 T 的导数是

$$\frac{\partial}{\partial T}\psi(T, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) = -s(T, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \quad (3.2.18)$$

定义了共轭的热力学变量 s 。

假定 ψ 是本构独立变量的光滑函数,则存在全导数

$$\dot{\psi} = \partial_T \psi \dot{T} + \partial_{\nabla T} \psi (\dot{\nabla T}) + \partial_F \psi : \dot{\mathbf{F}} + \partial_{\dot{\mathbf{F}}} \psi : \ddot{\mathbf{F}} \quad (3.2.19)$$

其中, $\partial_T \psi$ 是标量, $\partial_{\nabla T} \psi$ 是矢量, $\partial_F \psi$ 和 $\partial_{\dot{\mathbf{F}}} \psi$ 是张量。将式(3.2.19)代入克劳修斯-杜亥姆不等式(3.2.16)得到

$$(\partial_T \psi + s) \dot{T} + \frac{1}{\rho T} \mathbf{q} \cdot (\nabla T) + (\partial_F \psi - \mathbf{S}) : \dot{\mathbf{F}} + \partial_{\dot{\mathbf{F}}} \psi : \ddot{\mathbf{F}} + \partial_{\nabla T} \psi \cdot (\dot{\nabla T}) \leq 0 \quad (3.2.20)$$

其中帕奥拉-克希霍夫应力(Piola-Kirchhoff stress)定义为

$$\mathbf{S} = \rho^{-1} \mathbf{T} (\mathbf{F}^T)^{-1} \quad (3.2.21)$$

现在就可以要求克劳修斯-杜亥姆不等式(3.2.20)作为一个约束施加在本构关系(3.2.10b~d)和(3.2.17)之上。在式(3.2.20)中有七个变量是可以变动的:本构独立变量 $T, \nabla T, \mathbf{F}$ 和 $\dot{\mathbf{F}}$,再加上它们的时间导数 $\dot{T}, (\dot{\nabla T}), \ddot{\mathbf{F}}$ 。为使理论能起作用,这七个变量必须独立变化。

在本构关系(3.2.10b~d)和(3.2.17)中消除不恰当的泛函依赖关系就变得很普通。按照傅里叶定律,热流不会沿着温度梯度的方向流动,则 $\mathbf{q} \cdot (\nabla T)$ 永远不会为正,我们可将不等式(3.2.20)分割成

$$\partial_{\nabla T} \psi \cdot (\dot{\nabla T}) + C_1(T, \dot{T}, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}, \ddot{\mathbf{F}}) \leq 0 \quad (3.2.22)$$

在标价无差异性的基础上,可以任意地指定 $T, \dot{T}, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}$ 和 $\ddot{\mathbf{F}}$ 的值,使得 $C_1(T, \dot{T}, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}, \ddot{\mathbf{F}})$ 取固定有限值,即 c_1 ,然后要求

$$\partial_{\nabla T} \psi \cdot (\dot{\nabla T}) + c_1 \leq 0 \quad (3.2.23)$$

上式关于 $(\dot{\nabla T})$ 是线性的。对于 c_1 所有的值能够满足此不等式唯一的办法是要求

$$\partial_{\nabla T} \psi = 0 \quad (3.2.24)$$

∇T 的依赖关系就从本构方程(3.2.17)“拿掉”了,还剩下

$$\psi = \psi(T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \quad (3.2.25)$$

因此,不失一般性,可考虑一等温体系, $\nabla T=0$ 。

现在可以很方便地将不等式(3.2.20)的约化形式

$$(\partial_T \psi + s) \dot{T} + (\partial_F \psi - \mathbf{S}) : \dot{\mathbf{F}} + \partial_{\dot{\mathbf{F}}} \psi : \ddot{\mathbf{F}} \leq 0 \quad (3.2.26)$$

分割为

$$\partial_{\dot{\mathbf{F}}} \psi; \ddot{\mathbf{F}} + C_2(T, \dot{\mathbf{T}}, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \leq 0 \quad (3.2.27)$$

采用和前面相同的推理,可任意指定 $T, \dot{\mathbf{T}}, \mathbf{F}$ 和 $\dot{\mathbf{F}}$ 的值,使式(3.2.27)关于 $\ddot{\mathbf{F}}$ 是线性的。能够满足此不等式的唯一方法是要求

$$\partial_{\dot{\mathbf{F}}} \psi = 0 \quad (3.2.28)$$

由式(3.2.24)和式(3.2.28),则本构关系(3.2.17)约化为

$$\psi = \psi(T, \mathbf{F}) \quad (3.2.29)$$

则不等式(3.2.26)还剩下

$$(\partial_T \psi + s) \dot{T} + (\partial_{\mathbf{F}} \psi - \mathbf{S}); \dot{\mathbf{F}} \leq 0 \quad (3.2.30)$$

关于 $\dot{T}$ 和 $\dot{\mathbf{F}}$ 是线性的。既然 $\dot{T}$ 和 $\dot{\mathbf{F}}$ 是任意的,则满足此不等式唯一的方法是让每一项的系数等于零

$$\partial_T \psi(T, \mathbf{F}) = -s(T, \mathbf{F}) \quad (3.2.31)$$

$$\partial_{\mathbf{F}} \psi(T, \mathbf{F}) = \mathbf{S}(T, \mathbf{F}) \quad (3.2.32)$$

上述过程表明,比亥姆霍兹自由能决定比熵和应力张量的率无关部分,还有,由式(3.2.24)、(3.2.28)、(3.2.31)和(3.2.32),克劳修斯-杜亥姆不等式(3.2.20)约化为通常所说的“热传导”不等式

$$\mathbf{q} \cdot (\nabla T) \leq 0 \quad (3.2.33)$$

3.3 “耗散”的解释

3.2节中我们已经展示了亥姆霍兹自由能决定了应力的率无关部分,这可以看作是平衡态热力学的一个推广。或者,我们可以取另外一个方式推广平衡态热力学,即把广义功 $\mathbf{S}:\mathbf{F}$ 附加到吉布斯方程上去。在每一种情况下,应力的泛函依赖性都不允许它依赖率相关变量。由牛顿定律,一均匀各向同性流体的应力和应变率之间的关系为

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + 2\eta\mathbf{D} + \lambda(\text{Tr}\mathbf{D})\mathbf{I} \quad (3.3.1)$$

其中 $\mathbf{D}$ 为应变率张量。那么我们会面临这样一个问题:能否将热力学加以推广来处理线性黏弹性材料?

不妨假定热力学势可定义为状态变量的函数,这些状态变量不包括率相关变量,而且不依赖于变形材料的历史。出现在内能平衡方程(3.1.1)中的应力是最一般的应力(即 $\mathbf{P}$, 下面我们用 $\mathbf{T}$ 来表示)。由式(3.2.32),自由能仅能决定应力的弹性部分。为了方便,我们将应力 $\mathbf{T}$ 分解为弹性部分 $\mathbf{T}_E$ 和耗散部分 $\mathbf{T}_D$

$$\mathbf{T}(T, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) = \mathbf{T}_E(T, \mathbf{F}) + \mathbf{T}_D(T, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \quad (3.3.2)$$

其中

$$\rho \mathbf{F} \cdot \partial_{\mathbf{F}} \psi(T, \mathbf{F}) = \mathbf{T}_E(T, \mathbf{F})$$

则克劳修斯-杜亥姆不等式(3.2.16)可更明确地写为

$$\dot{\psi} + s \dot{T} + \frac{1}{\rho T} \mathbf{q} \cdot (\nabla T) - \frac{1}{\rho} \text{Tr} \{ [\mathbf{T}_E(T, \mathbf{F}) + \mathbf{T}_D(T, \nabla T, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}})] \cdot \mathbf{D} \} \leq 0 \quad (3.3.3)$$

其中,我们应用了柯西应力(Cauchy stress)张量的对称性: $\text{Tr}\{\mathbf{T} \cdot \mathbf{L}\} = \text{Tr}\{\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}\}$ 。引入全导数

$$\dot{\psi} = -s \dot{T} + \frac{1}{\rho} \text{Tr}\{\mathbf{T}_E \cdot \mathbf{D}\} \quad (3.3.4)$$

其效果就是在不等式(3.3.3)中消除非耗散部分,得到

$$\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot (\nabla T) - \text{Tr}\{\mathbf{T}_D \cdot \mathbf{D}\} \leq 0 \quad (3.3.5)$$

一般而言, $\mathbf{T}_D$ 将是 ∇T 的函数,并且不等式(3.3.5)里面的两项通过 ∇T 发生耦合。在极限 $\nabla T = 0$, 可得到所谓的“机械耗散不等式”

$$\text{Tr}\{\mathbf{T}_D(T, 0, \mathbf{F}, \dot{\mathbf{F}}) \cdot \mathbf{D}\} \geq 0 \quad (3.3.6)$$

在极限条件 $\dot{\mathbf{F}} = 0$, 可得到热传导不等式(3.2.33)。热流矢量仍将是 $T, \nabla T$ 和 $\mathbf{F}$ 的函数,故我们得到傅里叶热传导定律的推广,其中热传导系数是 T 和 $\mathbf{F}$ 的函数

$$\mathbf{q} = -\kappa(T, \mathbf{F}) \nabla T \quad (3.3.7)$$

将式(3.3.7)代入热传导不等式(3.2.33)得到平方形式

$$-\kappa(T, \mathbf{F}) (\nabla T)^2 \leq 0 \quad (3.3.8)$$

从而要求 $\kappa(T, \mathbf{F}) > 0$ 。

对于唯象关系(3.3.1), 应力的耗散部分为

$$\mathbf{T}_D = 2\nu \mathbf{D} + \lambda (\text{Tr} \mathbf{D}) \mathbf{I} \quad (3.3.9)$$

机械耗散不等式(3.3.6)要求

$$2\nu \mathbf{D} : \mathbf{D} + \lambda (\text{Tr} \mathbf{D})^2 \geq 0 \quad (3.3.10)$$

其中应用了关系 $\mathbf{I} : \mathbf{D} = \text{Tr} \mathbf{D}$ 。可将 $\mathbf{D} : \mathbf{D}$ 写为

$$\mathbf{D} : \mathbf{D} = \left[\mathbf{D} - \frac{1}{3} (\text{Tr} \mathbf{D}) \mathbf{I} \right] : \left[\mathbf{D} - \frac{1}{3} (\text{Tr} \mathbf{D}) \mathbf{I} \right] + \frac{1}{3} (\text{Tr} \mathbf{D})^2 \quad (3.3.11)$$

将此表示式代入式(3.3.10)得到

$$2\nu \left[\mathbf{D} - \frac{1}{3} (\text{Tr} \mathbf{D}) \mathbf{I} \right] : \left[\mathbf{D} - \frac{1}{3} (\text{Tr} \mathbf{D}) \mathbf{I} \right] + \left(\lambda + \frac{2}{3} \nu \right) (\text{Tr} \mathbf{D})^2 \geq 0 \quad (3.3.12)$$

既然式(3.3.10)已经约化为一些平方项之和,那么能保证不等式正确性的充要条件是切变黏滞性(shear viscosity)系数 ν 和体黏滞性(bulk or volume viscosity)系数 $\left(\lambda + \frac{2}{3}\nu\right)$ 为正值。

以上两个例子(机械耗散、热传导)说明了有趣的一点,那就是,实际上我们将克劳修斯-杜亥姆不等式用作稳定性判据,而不是作为本构方程上的约束。热力学稳定性条件是,热传导系数、体黏滞系数和切变黏滞系数应该为正值。换句话说,我们已接受傅里叶定律(3.3.7)和牛顿定律(3.3.9)的正确性,然后把克劳修斯-杜亥姆不等式用作稳定性判据。

以上的处理表明自由能决定熵,并且它仅能决定体系在静止时应力的弹性部分。那么弹性材料是否具有耗散呢?既然自由能仅依赖体系当前的状态,对于弹性材料,平衡态热力学是可以应用的,因此无耗散。然而在一般情况下,应力是由应变的整个历史影响的,那么在这种情况下,体系是否具有耗散、并且自由能是否决定内部耗散呢?

下面我们考虑具有“光滑”记忆性的材料。按照确定性公理,取代本构关系(3.2.29),假定比自由能不仅依赖材料的现在状态而且依赖于它的过去历史

$$\psi = \hat{\psi}[T(t-\tau), \mathbf{F}(t-\tau)], \quad (0 \leq \tau \leq \infty) \quad (3.3.13)$$

其中这里有必要区分函数与它的值。对于有序对 $(T, \mathbf{F})$,这里我们引入 $\mathbf{\Delta}$ 来对其式进行缩略, $\mathbf{\Delta}(t-\tau)$ 分解为两部分,一部分依赖于体系现在的状态,另一部分依赖于整个历史

$$\mathbf{\Delta}(t-\tau) = \mathbf{\Delta}'(t) + \mathbf{\Delta}''_t(\tau) \quad (3.3.14)$$

假定材料具有“消退的记忆”(fading memory),即,体系比较久远的历史对它现在的状态影响很小。可写出

$$\begin{aligned} \hat{\psi}[\mathbf{\Delta}'(t) + \mathbf{\Delta}''_t(\tau)] &= \hat{\psi}[\mathbf{\Delta}(t)] + \delta\hat{\psi}[\mathbf{\Delta}'(t) | \mathbf{\Delta}''_t(\tau)] + o(\|\mathbf{\Delta}''_t\|), \\ (\|\mathbf{\Delta}''_t\| \rightarrow 0) \end{aligned} \quad (3.3.15)$$

取上式的物质导数,得到

$$\dot{\psi}(t) = \partial_{\mathbf{\Delta}} \hat{\psi}[\mathbf{\Delta}(t)] \cdot \dot{\mathbf{\Delta}}(t) + \delta\hat{\psi}[\mathbf{\Delta}'(t) | \dot{\mathbf{\Delta}}''_t(\tau)] \quad (3.3.16)$$

将式(3.3.16)代入克劳修斯-杜亥姆不等式(3.3.3)(令 $\mathbf{T}_b = 0$,排除掉纳维尔-斯托克斯流体),可得到

$$\gamma - \frac{1}{\rho T^2} \mathbf{q} \cdot (\nabla T) \geq 0 \quad (3.3.17)$$

其中 γ 是“内”耗散(internal dissipation)

$$\gamma = -\frac{1}{T} \delta\hat{\psi}[\mathbf{\Delta}'(t) | \dot{\mathbf{\Delta}}''_t(\tau)] \quad (3.3.18)$$

置 $\nabla T = 0$, 可得到

$$\gamma \equiv -\frac{1}{T} \delta \hat{\psi}[\mathbf{\Delta}'(t) | \mathbf{\Delta}''(\tau)] \geq 0 \quad (3.3.19)$$

称为内耗散不等式。在当前情况下, 自由能决定了内耗散函数 γ 。

另外一种处理。对于有序对 $\mathbf{\Delta}(t-\tau)$, 光滑记忆假定使得我们能够假设函数 $\mathbf{\Delta}(t-\tau)$ 在 $\tau=0$ 时有泰勒展开式

$$\mathbf{\Delta}(t-\tau) = \mathbf{\Delta}(t) - \tau \dot{\mathbf{\Delta}}(t) + \frac{\tau^2}{2} \ddot{\mathbf{\Delta}}(t) + \dots \quad (3.3.20)$$

如果本构泛函 $\hat{T}[\mathbf{\Delta}(t-\tau)]$ 足够光滑允许有下列形式表示

$$\mathbf{T} = \hat{\mathbf{T}}[\mathbf{\Delta}, \dots, \mathbf{\Delta}^{(n)}] \quad (3.3.21)$$

则 t 时刻材料的记忆是光滑的。最高阶时间导数 $\mathbf{\Delta}^{(n)}$ 在某种意义上是记忆程度的直接表述。由形如 (3.3.21) 的本构方程描述的材料称为“率类型材料” (materials of the rate type)。很明显, 纳维尔-斯托克斯流体就包括在这种对记忆的定义中, 虽然它有短的记忆, $n=1$ 。

采用形如 (3.3.21) 的本构关系, 要处理的事情就像上一节所述: 由于自由能和应力分割为弹性和非弹性部分, 率变量就从本构关系里“拿”出来。机械耗散不等式 (3.3.6) 可推广为

$$\frac{1}{T} \text{Tr}\{\hat{\mathbf{T}}_D(\mathbf{\Delta}, \dots, \mathbf{\Delta}^{(n)}) \cdot \mathbf{D}\} \geq 0 \quad (3.3.22)$$

以上不管哪一种处理都依赖这样一种假定: 历史对现在的状态影响很小。

3.4 理性热力学的局限性

温度和熵没得到定义。例如, 我们无法检验由热电偶测得的温度是否等于理性热力学所用的温度。至于熵, 无论是从实验的角度还是从物理模型计算角度都没有办法给出它的实际的泛函依赖关系。在研究带有记忆的热传导而带来的温度分布问题中, 发现熵的值不是唯一的。

在理性热力学中使用的基本不等式 (3.1.6), 严格地说来, 并不是克劳修斯不等式 (3.1.2)。后者对应着两个平衡态。在理性热力学中, 克劳修斯表示被推广到任意的非平衡态。当在理性热力学中处理克劳修斯-杜亥姆不等式时, 必须意识到能满足基本不等式 (3.1.7) 的比熵的存在是预先假设了的。后者还暗示着, 熵流可由热流除以温度得到, 这是仅在接近平衡时才成立的结果 (如气体的动力学理论所示)。

同样地, 对于某些流变材料理性热力学预测了非物理的性质: 给出的某些

物理系数的符号,与实验不符。

尽管标架无差异性公理已经显示它在建立连续统力学本构方程方面是有用的工具,但是此公理的两个要求,即形式不变性和标架独立性,在几种情况如经典力学、气体动力学理论、湍流、流变学和分子流体力学等,是不被满足的。

从实用的角度看,本构方程当它们被写成一般形式,会涉及依赖变量的整个历史的泛函,这是很不容易跟踪的,而且需要太多的信息。

第4章

内变量热力学

“内变量”(internal variable)概念的提出,具有重要的理论意义和应用价值。内变量热力学(thermodynamics with internal variables, TIV)可以看作是经典非平衡态热力学(主要是线性热力学)一个最简单的推广。它最早可以追溯到物理化学演化过程的动力学描述,后来在流变模型(rheological model)以及金属的黏弹-塑性(visco-elasticity-plasticity)方面得到了很大的发展,再后来又用来处理固体中的多物理场耦合问题(例如电磁固体),是有效处理很多问题特别是工程科学问题的非平衡态热力学分支之一。在某种意义上它处在经典非平衡态热力学和理性热力学之间,即,相比于经典非平衡态热力学,它引入了所谓的内变量;但又不同于理性热力学中的(本构方程)的泛函形式,而是将整个“历史”凝缩进有限数目的内变量的当前值。

4.1 预备知识

为了在后面论述内变量热力学的方便,在这里我们先简要回顾一下经典非平衡态热力学及理性热力学的有关知识,然后在此基础上引入内变量热力学的有关思想和概念。

4.1.1 经典非平衡态热力学概要

应该说经典非平衡态热力学是所有非平衡态热力学理论中最简单、最标准的理论和方法,而值得强调的是局域平衡假设扮演了极重要的角色:它允许我们可以将偏离平衡态不远的热力学过程看作静热学(thermostatistics,即平衡态热力学)平衡的一个序列,而熵和温度即为通常的静热学定义。也就是说,在每个

瞬时,存在一系列通常的广延状态变量 χ_α ($\alpha=0,1,2,\dots,n$),且 $\chi_0=s$ 为比熵,并存在一个比内能 $u(\chi_\alpha)$,这样温度 T 和状态规律由下面的式子给出

$$T = \frac{\partial u}{\partial s} > 0 \quad (a)$$

$$\tau_\beta = \frac{\partial u}{\partial \chi_\beta}, \quad (\beta = 1, 2, \dots, n) \quad (b) \quad (4.1.1)$$

可以用特征响应时间 τ_R 和特征持续时间 τ_M 的比率来衡量接近平衡的程度,其中 τ_R 是使静热学系统恢复到一个新的静热学平衡态所需要的反应时间,而 τ_M 是介质的动力学演化所持续的时间。如果经典非平衡态热力学适用的话,应使此比率很小,即

$$\tau_R / \tau_M \ll 1 \quad (4.1.2)$$

但是对于非常快的演化过程(如冲击波),此式是不被满足的。

假定满足上式,则局域形式的热力学第一定律可写成

$$\dot{u} = T\dot{s} + \omega, \quad \omega = \sum_{\beta=1}^n \tau_\beta \dot{\chi}_\beta \quad (4.1.3)$$

仍可将之看作吉布斯方程。使用偏勒让德变换 (partial Legendre transformation),另一种表述可写成

$$\psi = u - sT, \quad s = -\frac{\partial \psi}{\partial T}, \quad \tau_\beta = \frac{\partial \psi}{\partial \chi_\beta} \quad (4.1.4)$$

其中 ψ 是单位质量的亥姆霍兹自由能。同时,局域形式的热力学第二定律可写作

$$\rho \dot{s} \geq \rho(h/T) - \nabla \cdot (\mathbf{q}/T) \quad (4.1.5)$$

其中, ρ 是质量密度, $\mathbf{q}$ 是热流矢量, h 是每单位质量的热源。式(4.1.5)和式(4.1.3)结合起来可以得到每单位体积的耗散函数 Φ ,有

$$\Phi = \rho(\dot{u} - h + \rho^{-1} \nabla \cdot \mathbf{q} - \omega) + T\mathbf{q} \cdot \nabla(T^{-1}) \geq 0 \quad (4.1.6)$$

对于可变形体系,柯西应力张量为 $\boldsymbol{\sigma}$,应变率张量为 $\mathbf{D}$,则能量方程为

$$\rho \dot{u} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho h \quad (4.1.7)$$

式(4.1.6)取下列约化形式

$$\Phi = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \rho \omega + T\mathbf{q} \cdot \nabla(T^{-1}) \geq 0 \quad (4.1.8)$$

如果应变 $\boldsymbol{\epsilon}$ 很小,可取 $\mathbf{D} \approx \dot{\boldsymbol{\epsilon}}$,考虑到状态规律

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_\epsilon, \quad \boldsymbol{\sigma} = \rho \left(\frac{\partial u}{\partial \boldsymbol{\epsilon}} \right)_s \quad (4.1.9)$$

方程(4.1.8)约化为

$$\Phi = \boldsymbol{\sigma}^D : \dot{\boldsymbol{\epsilon}} + T\mathbf{q} \cdot \nabla(T^{-1}) \geq 0, \quad \boldsymbol{\sigma}^D = \boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}^s \quad (4.1.10)$$

方程(4.1.8)和(4.1.10)为双线性形式

$$\Phi = X \cdot Y = \sum_a X_a Y_a \geq 0 \quad (4.1.11)$$

其中 Y_a 为流, X_a 为力。考虑到昂色格倒易关系,则有

$$Y = L(X), \quad L(0) = 0, \quad L = L^T \quad (4.1.12)$$

其中上标“T”表示转置。还可引入一个正的、齐二次耗散势 D , 有

$$D = D(X), \quad Y_a = \partial D(X) / \partial X_a \quad (4.1.13)$$

在此不多叙述线性非平衡态热力学,后面可看到其在内变量理论中的应用。

4.1.2 理性热力学概要

在理性热力学里,从静热学得到的经验都被忽略掉了。有关的假定是,可在平衡态定义的一些物理量对于任意的热力学状态都存在着,温度和熵就是这种情况。这种热力学的基础是先验存在着热力学第二定律的表述,还有第一定律。动力学的描述要求考虑到整个历史,那么本构方程(在时间段上)就是泛函形式的。克劳修斯-杜亥姆不等式

$$-\rho(\dot{\psi} + s\dot{T}) + \sigma : D + Tq \cdot \nabla(T^{-1}) \geq 0 \quad (4.1.14)$$

扮演了“约束”的角色,即泛函本构方程必须满足它,例如对于任意的可容许热力学过程应力

$$\sigma = \sum_{\eta=0}^{\infty} [\epsilon(t-\eta); T(t-\eta)] \quad (4.1.15)$$

是泛函形式的,必须满足克劳修斯-杜亥姆不等式。由于理性热力学里的熵和温度缺乏与实验定义的联系,因此遭受了“经典”热力学家们的严厉批评。

4.1.3 内变量热力学的思想和概念

内变量热力学引入内变量作为状态变量。就像已经提到过的,这种方法采取了介于经典非平衡态热力学和理性热力学中间的一条主线,基本上可以说它提供了一个对连续介质的新表征。为了定义一系统 J 的热力学状态 $E(J, t)$,除了通常可观测的状态变量(χ , 例如温度和弹性应变),这种表征还引入了一定数目的内变量(可整体地记为 α),假定可以用来描述内部结构(对于没经过训练的外部观察者来说是隐藏着的,他(她)只能看到一个黑箱——因此也就有一个可替换的名称“隐变量”(hidden variable);但是这样的命名应该避免,因为这样会产生一些混乱,根源是量子力学中也有如此命名的变量)。依赖变量(例如应力)在时刻 t 的值同时是独立可观测变量和内变量的函数。本构方程即 $\sigma(\chi, \alpha)$, 必

须由描述内变量 α 演化的规律来补充,其中 χ 代表可观测状态变量

$$\sigma = \sigma(\chi, \alpha): \text{状态规律(在此仅为机械的)} \quad (4.1.16)$$

和

$$\dot{\alpha} = f(\chi, \alpha) + g(\chi, \alpha)\dot{\chi}: \text{演化规律} \quad (4.1.17)$$

实际上,可以假定我们已能够选择 α 而使 $g(\chi, \alpha)$ 为零,还有 χ 的瞬时变化不会导致 α 的瞬时变化。(如果 χ 是应变,假定 $g(\chi, \alpha)=0$ 对应着瞬时应变为弹性的或为零这个事实)。

以下三点看起来是必须遵从的。

(i) 内变量的本原及选取

一般来说,必须指定变量 α 的张量本原(标量、矢量、张量),就像必须指定它的物理本原一样,对于后者则要看它到底是代表了一些微观效应的平均还是它衡量了一些局域结构排列?另外必须点出“内”变量依赖于观测水平,可以从宏观观测的角度(连续介质通常的宏观标度,在其中有一个很强的非局域性没有被考虑)考虑一个变量是否为内变量,或者从介观观测的角度看是否为可观测的。内变量是可以测量的但不可控制,也就是,它们不能事先通过表面作用或体积力而被调整到一个指定的数值。

(ii) 内变量和泛函本构方程

通过对式(4.1.17)积分并考虑初始条件可以将 α 从式(4.1.16)和式(4.1.17)中消去,在理论上得到 σ 的时间泛函规律(单独对可观测量而言),具有式(4.1.15)的形式。其实,人们老早就注意到了内变量热力学和具有理性热力学形式的泛函本构方程之间的相互作用。但从一个实用的观点来看,一个泛函本构方程通过内变量而作的“近似”即式(4.1.16)~(4.1.17)有两个主要的优点:(a)只需要有限数目的变量,即状态空间是有限维的;过去的历史已被“凝缩”到有限数目的内变量的当前值。内变量的数目要么随样品尺寸的增长而增长(如果被研究的结构排列是局域的),要么相对较小(如果内变量代表了平均效应)。(b)使我们能够使用所有的经典非平衡态热力学的知识。在这种方式里,可以将前面提到的两种热力学结合起来,并且可以使我们面对带有演化形式的微分数学问题;考虑到与此问题有关的已知理论结果,看起来此问题可优先得到处理。总结起来,引入内变量使我们可以借助一个大的状态空间处理问题,而由像式(4.1.15)的过程历史描绘定义的材料性能使用较小的状态空间。需要说明的是,内变量理论的状态空间尽管比理性热力学的要大,但是应该尽可能的小,不过对于理论分析的最有效性来说,它应该尽可能的大。

(iii) 内变量和经典非平衡态热力学

式(4.1.17)表明我们要在动力学框架内处理问题。对于那些在静热学中得到很好定义的一些概念,如温度和熵,我们应该怎么办呢?很明显,我们必须表述一些局域态类型的公理,还有我们必须注意,最终进入式(4.1.17)的特征时间(并不总是这种情形,弹塑性就没有时间尺度)为了抵制宏观演化应该保持相对较小。如果这是可能的,我们实际上就能利用不可逆过程的经典理论,进行扩大以至于包括内变量,并且在这种情形,内变量理论将保持为一个靠近平衡态的热力学理论。在此过程中,我们期待着正在寻找的 α 的演化方程(被约束着来满足耗散的局域表示)将会跟随此表述而得来,例如通过耗散势的概念。在这种框架内如何结合内变量将是下一节的目标。

4.2 不可逆过程和内变量

4.2.1 非平衡及平衡状态空间

考虑一个分立的体系 J 。在时刻 t 它的热力学状态 $E(J, t)$ 由一系列独立变量和依赖变量表征,例如,正是我们所关心的,当偏离平衡时,考虑一系列内变量 α ,非平衡状态空间可由下式定义

$$I = (u, \chi_\beta, \alpha, T_c; T_s^*, \tau_\beta^*) \quad (4.2.1)$$

其中, u 为内能, χ_β 是可观测状态变量, T_s 为静热学温度(由 u 定义——见式(4.1.1a)), T_c 为所谓的接触温度(contact temperature),在非平衡时它独立于 u 。右上标星号(*)表示这些量是在平衡态 $E^*(J)$ (在 E 的邻近, J, t 固定)定义的。 I 的平衡子空间由下式产生

$$I_{\text{eq}} = (u, \chi_\beta, \alpha(u, \chi_\beta)) \quad (4.2.2)$$

按照上式,内变量 α 的平衡态值可单独由平衡态的能量和可观测变量表示,至于这种决定是否唯一则依赖于所考虑的现象的模型,解 $\alpha_{\text{eq}} = \bar{\alpha}(u, \chi_\beta)$ 可呈现阶数为 m 的多重决定性(如塑性)。如果我们记住状态方程与平衡态时的变量相联系, T_c 和 T_s 在平衡态时是同一温度, T_s 和 τ_β 可从 u 推出,从式(4.2.1)到式(4.2.2)的约化是很容易理解的。

就像前面已经提到过的, α 的引入是为了弥补我们对微观不稳定性缺乏精确描述,这种潜在的微观不稳定性表明它们为宏观尺度上的不可逆性。在非平衡状态空间里沿联接两个状态的过程 L ,非平衡熵 s 的随时间演化具有下列

形式

$$\rho T_c \dot{s} = \rho(\dot{u} - \omega) + A\dot{\alpha} + T_c \sigma_s \quad (4.2.3)$$

其中, A 是与 α 共轭的力(亲和势), σ_s 是热过程的熵产生(每单位体积)。附加的功率项 $A\dot{\alpha}$ 代表内功率, 对于真正的不可逆演化过程, 此内功率在体系内部耗散掉, 而不是发展抵抗外界。作为 α 内变量本原特征显示的一个后果, 此功率不会出现在以下的表述中, 因此比起经典热力学保持不变。那就是, 对于热变形连续体, 热力学第一定律为

$$\rho \dot{u} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} + \dot{q}; \quad \dot{q} = \rho h - \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (4.2.4)$$

结合式(4.2.3)和式(4.2.4)可得到

$$\rho T_c \dot{s} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} + A\dot{\alpha} - \rho\omega + \dot{q} + T_c \sigma_s \quad (4.2.5)$$

平衡时, 式(4.2.3)和式(4.2.5)分别约化为

$$\begin{aligned} \rho T_s \dot{s}_{\text{eq}} &= \rho(\dot{u} - \omega_{\text{eq}}) \quad (\text{a}), \\ A_{\text{eq}} &= 0 \quad (\text{b}), \\ \sigma_{s, \text{eq}} &= 0 \quad (\text{c}) \end{aligned} \quad (4.2.6)$$

和

$$\rho T_s \dot{s}_{\text{eq}} = \dot{q}_{\text{eq}} \quad (4.2.7)$$

式(4.2.6(a))就是式(4.1.3)。

出现在式(4.2.3)中的本构量组成一个集合 $M = (s, \tau_\beta, A, \sigma_s)$, 要么可以在大的状态空间里定义(内变量理论), 要么可以在小的状态空间里定义(泛函理论), 当然这里倾向于前一种选择。一个体系 J 从邻近区域隔离出来是不会影响内变量的, 这种隔离是由 $\dot{u} = 0, \dot{q} = 0$ (绝热)定义的, 以致热力学第二定律由耗散不等式给出

$$\rho T_s \dot{s}_{\text{isol}} = A\dot{\alpha} + T_s \sigma_s \geq 0 \quad (4.2.8)$$

其中下标“isol”表示隔离(isolation)。现在“平衡态”可以用更精确的方式定义, 无约束的平衡态可定义为

$$\begin{aligned} T_c(u) &= T_s \quad (\text{a}), \\ \sigma_s &= 0 \quad (\text{b}), \\ A &= 0 \rightarrow \dot{\alpha} = 0 \quad (\text{c}) \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

也就是, 平衡时接触温度取其平衡态值。式(4.2.9(c))是考虑到 A 的连续性(在 A 消失的邻近区域)而来, 这种假定的连续性是对 $\dot{\alpha}$ 而言的。相反地, 带约束的平衡态施加了 α 的一个随时间消失的演化, 但不必然施加给随时间消失的共轭力, 则式(4.2.9)由下列条件代替

$$\begin{aligned} T_c(u) &= T_s, \quad \sigma_s = 0 \\ \dot{\alpha} &= 0, \quad A \neq 0 \end{aligned} \quad (\text{可能地}) \quad (4.2.10)$$

在这种带约束的平衡下,内变量被冻结(它们不随时间演化)。

4.2.2 伴随过程和状态

这里,我们通过“投影”的手段将非平衡状态空间中的点与平衡状态空间中的点联系起来,最容易被共同接受的是,可将非平衡态热力学里的局域平衡公理直接推广为所谓的局域伴随态(local accompanying state, L. A. S)公理。首先我们以非技术的方式来处理它。按照此公理,对于连续体的“粒子”,我们将时刻 t 的一个静热学体系(单位质量)同它联系在一起,此静热学体系以 (u, χ_β, α) 表征,对于此体系吉布斯方程可写为(注意: T, τ_β 和 A 的标签“ α ”表明特定的 α 集合已被挑选出来)

$$ds_\alpha = T_\alpha^{-1} \left\{ du - \sum_\beta \tau_\beta^\alpha d\chi_\beta + \rho^{-1} A_\alpha d\alpha \right\} \quad (4.2.11)$$

其中 T_α 和 s_α 分别是温度和熵密度,用来对粒子进行热力学描述。在此粒子演化(一般来说是不可逆的)的任一时刻 t 都可实现这种联系。按先前作的评论,吉布斯方程(4.2.11)可提供状态方程,要么

$$T_\alpha^{-1} = \frac{\partial s_\alpha}{\partial u}, \quad \tau_\beta^\alpha = -T_\alpha \frac{\partial s_\alpha}{\partial \chi_\beta}, \quad A_\alpha = \rho T_\alpha \frac{\partial s_\alpha}{\partial \alpha} \quad (4.2.12)$$

要么

$$T_\alpha = \frac{\partial u}{\partial s_\alpha}, \quad \tau_\beta^\alpha = \frac{\partial u}{\partial \chi_\beta}, \quad A_\alpha = -\rho \frac{\partial u}{\partial \alpha} \quad (4.2.13)$$

或者作个型如式(4.1.4)的偏勒让德变换,则有

$$s_\alpha = -\frac{\partial \psi}{\partial T_\alpha}, \quad \tau_\beta^\alpha = \frac{\partial \psi}{\partial \chi_\beta}, \quad A_\alpha = -\rho \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \quad (4.2.14)$$

这样引入的静热学体系称作局域伴随态,它的引入引起了一些与它的物理意义、可应用性以及内变量的选取等有关的问题。为说明这一点,可考虑一个简单情形: χ 是可变形固体小变形理论中的应变 ϵ , 且体系未呈现滞弹性应力(anelastic stress)(这样有 $\tau = \sigma / \rho, \sigma^{\text{anel}} = 0$), 那么,局域伴随态方法实际上假定了问题中的“粒子”或“细胞”在一个更加精细的描述水平上将自己代表为一个连续体。内能 u 的局域值可被看作粒子或细胞内能的总和。应变 ϵ 可被类似地看作细胞的整体几何描述。从热力学的观点来看,保持 u 和 ϵ 为常数,意味着细胞是被隔离的。但是,这些“宏观的”细胞可能是高度各向异性的,并且内部有不同的耗散机制在起作用——可由内变量 α 描述,内变量表现得像一种新型的大尺度热力学态参数。我们显然是想拥有较小数目的内变量,对于怎样决定在描述

中保持或扔掉有物理意义的内变量,是存在某些判据的。这里,特征时间又一次进入物理图像中(比较式(4.1.2))。宏观时间(与作为一个整体的细胞有关)是 $\tau_M = \epsilon / \dot{\epsilon}$ 。进一步令 σ_M 为宏观应力的可能界限,宏观应力是作用在细胞上的。一些内部耗散机制是由弛豫时间 $\tau_a = \alpha / \dot{\alpha}$ 来表征的(例如黏弹性),如果 $\tau_a / \tau_M = 0(1)$,则相应的机制可抛弃;如果 $\tau_a / \tau_M \ll 1$,一旦整个体系被考虑成隔离的(u, ϵ 和其他内变量冻结),则相应的内变量取它们的曾达到过的平衡态值;而对于 $\tau_a / \tau_M \gg 1$,则在应变演化的尺度上相应的内变量表现得冻结了。对于像率无关(rate-independent)、塑性方面的耗散机制,如同定义所说,不涉及特征时间,是屈服极限(yield limit)扮演了决定性的角色。如果屈服极限低于 σ_M ,则相应的 α 必须保持;而当屈服极限远远大于 σ_M ,则相应的 α 可被考虑成冻结的且在局域伴随态中不扮演角色。

由以上的方法而导致的种种行为,使得与粒子联结在一起的关于体系的定义依赖于那些看起来适合描述(空间与时间的)的精练程度。这就决定了如何选择内变量以及被选中的内变量的数目,而这些内变量是保持在描述中的。接下来,熵密度与热力学温度和确定的描述水平联系在一起,这一点相对来说是比较显著的;这就指出了这种方法内在的脆弱性。非平衡态的熵概念缺乏单一性,但一旦内变量的选择能实现,感兴趣的微观耗散机制的本原得到描绘,相关的时间尺度和应力水平很好地建立了,则熵 $s = s_a$ 和温度 $T = T_a$ 的定义对于一个训练有素的学者来说就变得很清楚。不过我们应注意,假定 $s \neq s_a$ 和 $T \neq T_a$ 仍是可能的,这些差异将在最后的耗散不等式里产生附加的项。作为一个事实,局域伴随态的熵 s_a 比原始的非平衡状态的熵要大,因为前者是通过一个绝热的无功过程由后者产生的。但这种复杂性经常可弃掉。

可正式地将上面的陈述总结如下。令 α_f 为内变量的子集,在时间尺度 τ_M 上可被考虑为冻结的, α_e 是经过弛豫很快达到平衡态值的子集, α_m 是最终的满足 $\tau_{am} / \tau_M = 0(1)$ 的子集。那么,对状态空间式(4.2.1)中的每一点,我们联结一个一般的局域伴随态,即

$$I_{eq}^a = (u, \chi_\beta, \alpha_e(u, \chi_\beta), \alpha_m, \alpha_f \text{ 冻结}) \quad (4.2.15)$$

故,式(4.2.3)通过式(4.2.9)保持正确,还有由于隔离我们得到耗散不等式(4.2.8),而在平衡态时 $T_c(u) = T_s$ 。式(4.2.15)被看作在平衡态空间上的投影 PI 。存在几种不同的投影

$$P_0 I(t) = (u, \chi_\beta, \alpha_f) \quad (4.2.16)$$

或

$$P_{relax} I(t) = (u, \chi_\beta, \alpha_e(u, \chi_\beta)) \quad (4.2.17)$$

或

$$PI(t) = (u, \chi_\beta, \alpha_e(u, \chi_\beta), \alpha_f) \quad (4.2.18)$$

出现在式(4.2.16)、式(4.1.17)中的时间参数是固定的。热力学中的过程是状态的时间序列,可逆过程是作为非平衡状态空间中的点在平衡状态空间上的投影而得到的,可被称作伴随可逆过程(accompanying reversible process),以致在理论上,“过程”和“状态”不能混淆一团。然而,定性的“伴随”具有不可避免的动力学含义——容易产生上述的误解。伴随可逆过程进展的速率服从于真实(不可逆)过程的随时间演化,不可逆过程是非平衡状态空间里的点的时间序列;也就是大实话,是一般演化问题在考虑初始条件和边界条件下的时间解。

一般把工作的出发点放在克劳修斯-杜亥姆不等式(即式(4.1.14)),带有理性热力学通常采用的形式,但 s 和 T 由局域伴随态方法定义。这样

$$s = s_a = - \left. \frac{\partial \psi}{\partial T} \right|_{T=T_a}, \quad \psi = \psi(\chi_\beta, T, \alpha) \quad (4.2.19)$$

符合式(4.2.14),则保留下来的耗散不等式(比较式(4.1.10))

$$\Phi = A_a \dot{\alpha} + T_a \mathbf{q} \cdot \nabla(T_a^{-1}) \geq 0 \quad (4.2.20)$$

其中,很明显,一般地假定熵流 S 由热流 q 除以 T_a 得到。此最后的约束最终能得到弛豫。

局域伴随态方法所展示的可变通性以及表述本构方程的简单性是两个突出的优点,其他方法则很难达到与此相当的水平。

4.2.3 应用经典非平衡态热力学

这里我们秉持由式(4.2.19)、式(4.1.20)表达的观点,将克劳修斯-杜亥姆不等式(由式(4.1.14)给出,这里只针对热-机械过程)作为出发点,当式(4.2.19)成立时应明白 $T = T_e = T_s = T_a$ 。只考虑小变形情况,为精确起见,将应变分解为弹性部分(ϵ^e)和滞弹性部分(ϵ^p),而后者总是导致耗散。借助于状态规律

$$s = s_a = - \left. \frac{\partial \bar{W}}{\partial T} \right|_{T=T_a} \quad (a),$$

$$\sigma^e = \sigma_a^e = \frac{\partial \bar{W}}{\partial \epsilon^e} \quad (b),$$

$$A = - \frac{\partial \bar{W}}{\partial \alpha} \quad (c),$$

$$W = \rho \psi = \bar{W}(\epsilon^e, \alpha, T) \quad (d) \quad (4.2.21)$$

可推出如下形式的耗散不等式

$$\Phi = \sigma^v : \dot{\epsilon}^e + \sigma : \dot{\epsilon}^p + A \dot{\alpha} + T_a \mathbf{q} \cdot \nabla(T_a^{-1}) \geq 0 \quad (4.2.22)$$

其中

$$\sigma^v = \sigma - \sigma_\alpha = \sigma_\alpha^v \quad (4.2.23)$$

这里下标 α 强调借助了一组内变量 α 而选定了唯象描述。式(4.2.22)具有足够丰富的含义,通过 $\dot{\epsilon}^p$ 的存在与否以及 σ^v 是否存在,可描述很多材料的行为。 Φ 取正则双线性形式(见式(4.1.11)),提示我们可以应用经典非平衡态热力学于这种最直接的推广中。这里最令人感兴趣的几点:(i)可以为内禀耗散和热耗散假定它们分离来的非负性条件,内禀耗散和热耗散可分别定义为

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{intr}} &= \sigma^v : \dot{\epsilon}^e + \sigma : \dot{\epsilon}^p + A\dot{\alpha} \\ \Phi_{\text{th}} &= T_\alpha q \cdot \nabla(T_\alpha^{-1}) \end{aligned} \quad (4.2.24)$$

(ii) 按照式(4.2.22)或 α 式(4.2.24), σ (总应力)与滞弹性应变保持热力学共轭,而黏滞性应力 σ^v 仅与弹性应变维持热力学共轭。无论何时 $\dot{\epsilon}^p = 0$, σ^v 就是式(4.1.10)引入的耗散应力。(iii) 可以应用经典非平衡态热力学的式(4.2.19)——或“耗散函数”框架——式(4.1.13)直接至式(4.2.22)。但是,一方面,在未精确地知道内变量 α 的时间奇偶性和张量本原的情况下,不能如此盲目地应用;另一方面,命名 $\dot{\epsilon}^e$, $\dot{\epsilon}^p$ 和 σ^v 暗示着从式(4.2.22)头两项的贡献可期等待着不同的行为。作为一个事实, σ^v 指示黏滞应力过程,此过程典型地展示了特征时间并且是弛豫形式的,然而我们期待着第二项贡献能典型地代表率无关(类似塑性)效应,因此不展示特征时间而展示与前面的讨论相一致的屈服应力水平。式(4.2.22)或式(4.2.24)中的第三项贡献是否具有前面的类型还是后面的类型依赖于 α 所代表的现象的类型。这些截然不同的行为在经典非平衡态热力学框架内(式(4.1.12))是不能同时适合的,当然式(4.1.12)不是一开始就提出了解释塑性和率无关滞后。这个问题的答案是由第二种观点的一个特定的推广来提供的,而第二种观点是由式(4.1.13)来表达的,此答案导致引入一非负耗散势——在数学上为一齐次凸函数。这不得不考虑耗散势。可应用到内变量 α 上的同样的方法使很多耗散行为过程同内变量的概念及率无关、类塑性响应、耗散势的存在结合起来。这些耗散过程和行为具有规则的弛豫型式,由下面的演化方程例示

$$\dot{\alpha}(t) = -\frac{1}{\tau_\alpha(\chi_\beta, T_\alpha)} [\alpha(t) - \alpha_e(\chi_\beta(t), T_\alpha(t))] \quad (4.2.25)$$

其中 $\tau_\alpha > 0$ 是弛豫时间, α_e 是 α 的“平衡态”泛函,并且

$$\dot{\alpha}(t) = \gamma(\chi_\beta, T_\alpha) \{1 - \exp[-\mu(t)A_\alpha(\chi_\beta(t), T_\alpha(t))]\} \quad (4.2.26)$$

后者是典型的反应动力学($\gamma > 0, \mu > 0$)并且满足条件 $A_\alpha = 0 \rightarrow \dot{\alpha} = 0$ 。典型地,式(4.2.25)由式(4.2.21(c))和式(4.1.13)通过

$$\begin{aligned}\bar{W} &= \frac{1}{2}\lambda(\chi_\beta, T)[\alpha - \alpha_e(\chi_\beta, T)]^2 + f(\chi_\beta, T) \\ D &= \frac{1}{2}\nu(\chi_\beta, T)A^2 + g\end{aligned}\quad (4.2.27)$$

而来。其中 g 不是 A 的函数。这样

$$\tau_\alpha^{-1}(\chi_\beta, T_\alpha) = \lambda(\chi_\beta, T)\nu(\chi_\beta, T) \big|_{T=T_\alpha} \quad (4.2.28)$$

很明显,式(4.2.26)的情形被更多地涉及到,并且不会出现在这种简单的表述中。这是因为势 D (由此可推出式(4.2.26))对 A 来说不是齐次的,以至于 Φ 的非负性没有保证。(iv)最后一点与耦合有关,它们一方面存在于 σ^v 和 α 之间,也可以存在于 α 的时间演化和状态变量 χ_β 之间——这两方面都是通过能量密度 W 而发生的。在大多数情况下——时间奇偶性和 χ_β, α 的张量本原容许存在耦合时,经典非平衡态热力学或耗散势的应用,在附加的本构方程(例如 σ^v 和 σ^p)和内变量演化方程的右边,强加了相当确定的耦合,特别是当 α 是二阶张量时显得更加正确。

4.2.4 耗散势

在将目光转向塑性行为和滞后现象之前,让我们在弹-黏-塑性材料的纯粹力学背景下检查一下 α 的可能含义。这里我们希望把滞弹性行为这样解释,比如说,是给定样品的本构元素的微观尺度结构重排列的结果。这种类型的行为可能是塑性变形的结果,而塑性变形是由于位错移动或孪晶或晶界滑动或应力引起的相变造成的,等等。那么内变量可由一个 n 维矢量 α 集体地表示,它的每一个分量表征了样品中给定点的局部结构的重排列。很明显,这种类型内变量的数目随着样品尺度的增加而增加,而且这不是我们最喜欢的。也许,对于应用此方法来说,较通常的和较有趣的情形是平均类型的内变量情形,它们代表了结构重排的平均度量,而这种度量发生在数个点上。结果数 n 独立于样品尺寸并且我们期望它在任何情况下都是小的。

让我们假定,通过施加一个适当的应力 σ ,内变量 α 可很好地保持指定值,接着样品将倾向于一热力学平衡态,由应力(响应) σ ,应变 ϵ 和温度 T 表征。让我们进一步假定,如果由不同的状态变量(σ 或 ϵ, T, α)对应的不同的平衡态对于同样的 α 值是可能的,则相邻状态由通常的热弹性规律(在静热学中建立)联系,在小变形下,即

$$\begin{aligned}\sigma &= \partial \bar{W} / \partial \epsilon, \quad s = -\rho^{-1} \partial \bar{W} / \partial T \\ A &= -\partial \bar{W} / \partial \alpha, \quad W = \rho \psi = \bar{W}(\epsilon, T, \alpha)\end{aligned}\quad (4.2.29)$$

其中 $\bar{W}$ 对 T 来说是凹的,对 ϵ 和 α 来说是凸的。我们就可以引入 $\bar{W}$ 的偏勒让

德-芬采尔变换(partial Legendre-Fenchel transformation)

$$W^* = \sup_{\epsilon} (\sigma : \epsilon - W) \quad (4.2.30)$$

故有

$$\begin{aligned} \epsilon &= \partial W^* / \partial \sigma, \quad s = \rho^{-1} \partial W^* / \partial T \\ A &= \partial W^* / \partial \alpha, \quad W^* = \bar{W}^*(\sigma, T, \alpha) \end{aligned} \quad (4.2.31)$$

当应力和温度保持不变时,无限小的滞弹性应变将是来自内变量变分的“贡献”

$$(\delta \epsilon)^p = \frac{\partial \epsilon}{\partial \alpha} \cdot \delta \alpha = \frac{\partial^2 W^*}{\partial \alpha \partial \sigma} \cdot \delta \alpha = \frac{\partial A}{\partial \sigma} \cdot \delta \alpha \quad (4.2.32)$$

上式参照了 W^* 的二阶偏导数之间的麦克斯韦(Maxwell)关系。对于热弹性应变,它是来自 σ 和 T 变分的贡献

$$(\delta \epsilon)^e = \frac{\partial^2 W^*}{\partial \sigma \partial \sigma} \delta \sigma + \frac{\partial^2 W^*}{\partial \sigma \partial T} \delta T \quad (4.2.33)$$

其中在上式右边引入的变分因子分别是弹性顺度和热膨胀。那么我们就可以应用经典非平衡态热力学作为均匀宏观应变过程,可以由一系列约束平衡态即局域伴随态来处理。更进一步,以上的研究表明,可以引入一耗散势,它通过微分的手段可以提供内变量 α 的动力学关系。一个很自然的假定:任何结构重排的速率完全由与此重排相联系的力(A)决定——这是某种通常意义上的因果性提议(并不必然地暗示线性关系),由此我们应该写出

$$\dot{\alpha} = \bar{\alpha}(A, T, \alpha) \quad (4.2.34)$$

其中 A 依赖于 σ , 如式(4.2.31)和式(4.1.32)所示。这种表述特别适合于金属的黏塑性,在这种情况下上述的假定“翻译”出来就是“作用在位错线段上的力控制它的移动”。

从式(4.2.34)我们用完全相同的方式写出(T 和 α 固定时评估积分)

$$\dot{\alpha} = \frac{\partial}{\partial A} \int_0^A \bar{\alpha}(A, T, \alpha) dA \quad (4.2.35)$$

置

$$D^*(\sigma, T, \alpha) = \int_0^{A(\sigma, T, \alpha)} \bar{\alpha}(A, T, \alpha) dA \quad (4.2.36)$$

我们证明

$$\frac{\partial D^*}{\partial \sigma} = \frac{\partial D^*}{\partial A} \cdot \frac{\partial A}{\partial \sigma} = \frac{\partial \epsilon}{\partial \alpha} \cdot \dot{\alpha} = \dot{\epsilon}^p \quad (4.2.37)$$

在上式的推导中使用了式(4.2.32)。这样,我们就有流势(flow potential) D^* 存在的证据,即

$$\dot{\epsilon}^p = \frac{\partial D^*(\sigma, T, \alpha)}{\partial \sigma} \quad (4.2.38)$$

这也就表达了这样的一个事实,在应力空间中增长率 $\dot{\epsilon}^p$ 沿恒定流势的法向。这种情况在金属的弹黏塑性中是满足的,其中时间尺度(黏滞性)起重要作用。在金属黏塑性情形,式(4.2.38)可写为

$$\dot{\gamma}^{(\alpha)} = \dot{\gamma}^{(\alpha)}(\tau^{(\alpha)}, T, \gamma) = \frac{\partial D^*}{\partial \tau^{(\alpha)}} \quad (4.2.39)$$

其中 $\gamma^{(\alpha)}$ 是晶体中 α -简单滑移体系的滑移——它是一具有“结构重排”类型的变量——并且 $\tau^{(\alpha)} = \partial \bar{W}^* / \partial \gamma^{(\alpha)}$ 是与体系 α 有关的已被确定的切变应力。

我们也注意到方程(4.2.34)可写成

$$\dot{\alpha} = \frac{\partial D^*(A, T, \alpha)}{\partial A} \quad (4.2.40)$$

如果 D^* 与一非负耗散(贻)势相联系,这耗散势对 A 来说是齐次的(m 次),则 $A\alpha$ 也是非负的,且是齐次的(m 次)。式(4.2.20)的内禀耗散满足热力学第二定律

$$\Phi_{\text{intr}} = A\dot{\alpha} \geq 0 \quad (4.2.41)$$

如果我们接受流势 D^* 被一个独特的极限代表,则滞弹性行为可被考虑成一极限情形,滞弹性行为是不依赖时间变化率的,但可由一屈服应力水平来表征。我们在固体情形下得到的是率无关的弹塑性。尽管这不是所有的人能接受的,但这种基于热力学的关于塑性的表述实际上来自凸性假设,它既考虑应力(更一般的是力 A)的可认可区域又考虑耗散势(同法向假设一起),故流势和联系在一起耗散势仅是齐一次的(对 σ 或 A 来说),保证了效应的率无关性。在这种关注中,“广义标准材料”的观念是非常基本的,它通过优先利用在内变量热力学框架内的凸性和法向性(D^* 被假定为一非负的凸的闭合函数而 s 和 W 也是非负的、凸的——除了变量 T —— D^* 可能为力空间所张的凸集合的“指标”函数),引入了一般的、滞弹类型的热力学可接受行为。塑性硬化、脆性破坏及可延展的材料,磁滞后和铁电滞后,由于它们是率无关的,也可纳入此一般框架内。

4.3 内变量和微结构

4.3.1 高度不均匀体系

通过均匀化(homogenization)手续,一在微观尺度上(特征长度 λ)呈现高度不均匀性(heterogeneity)材料体系,在渐近意义上可方便地被一均匀体系在较大的(宏观的)尺度(特征长度 L)上代替,而均匀体系被赋予有效的材料性质。那么 $\epsilon = \lambda/L$ 是一小参数。这可由周期性结构、“细胞”(所谓的代表性体积元)构

成的体系、多晶介质等得到例证。在评论局域伴随态时,我们已经提示这样一个事实,一个细胞的整体态变量可被看作均匀化体系(局域)内变量。必须特别注意体系的平衡和非平衡演化。在第一种情形(静热学)可以假定温度场 T_M 和 T_m 在宏观尺度上和在微观尺度上实际上是相等的;但是 ∇T_M 和 ∇T_m 可显著地不同,这是因为由于不均匀性 T_m 可有非常高(陡)的空间变化。然而在宏观描述的水平上,通常的状态定律可能显示为正确的,而热传导的广义傅里叶定律对均匀的材料来说随之而来。接下来,当热力学演化非常靠近平衡态时,起作用的假设为, τ_M 比任何信息传播时间 τ_m 都要大,而传播是在一个细胞中的,即 $\tau_m/\tau_M \ll 1$ 。如果在微观水平上我们认可经典形式的热力学第一定律和第二定律(式(4.1.7)和式(4.1.5)),则可证明,每一时刻在宏观水平上在平均态变量中相似的定律保持正确,以至于如果静热学描述和吉布斯方程在微观尺度上对每一个构成元素都假定成立,则它们在宏观尺度上是真正正确的。更有趣的是真正的非平衡演化情形(即第二种情形)。在这里,前面的分析失效了,在微观尺度上惯性效应不能再忽略(小波长效应),并且只能应用在上一节中描述的人工过程。特别地,为了得到一系列特征微观参数,只能研究朝向平衡态的动力学演化。例如,如果对一系列内变量有 $\tau_\alpha/\tau_M \ll 1$,则 α 为空的,则必须研究朝向平衡态的动力学热弹性演化。当具有结构的材料的一些构成要素是完美弹塑性的(无硬化),则这种手续的最了不起的特征产生了,但这种均匀化后的介质确实呈现硬化(即屈服点随加载历史演化)。这是由这样一个事实,一些能量在微观水平上以残余应力的形式存在而得来的。内变量就是从这里定义的。例如,如果符号 $\langle \dots \rangle$ 表示代表性体积元的体积平均, σ^r 表示局部残余应力, S^r 表示局域弹性顺度张量,则中肯的内变量 α 和宏观硬化模量 h 可这样引入

$$\langle \sigma^r \cdot S^r \cdot \sigma^r \rangle = h\alpha^2, \quad \sigma^r(t) = \sigma^r(0)\alpha(t) \quad (4.3.1)$$

背景应力(多晶结构中的残余应力)可被考虑成能产生运动学硬化的内变量,这样一个事实也是多晶塑性的成熟结果。进一步考虑位错概念,由同样的精神可引入两个内变量,一个是标量的且与应力场联系在一起,而应力场来自位错群、点缺陷团簇或微细沉淀及屈服各向同性硬化;另一个为二阶张量的也与应力场联系在一起,而这个应力场可归因于“细胞”壁或归因于位错堆积(引起运动学硬化)。

4.3.2 内变量还是内部自由度?

前面抛弃了“隐变量”的概念,现在我们关注热力学内(状态)变量和所谓的“内部自由度”(internal degree of freedom)之间的区别或相似。尽管两种变量的区别可以很清楚地“抽出”,但是混乱还是很容易地发生。为一般性和便于讨论起见,我们考虑这样一种情形:熵流 S 与它的通常定义相差一矢量 k (称超熵

流(extra entropy flux))

$$\mathbf{S} = T^{-1} \mathbf{q} + \mathbf{k} \quad (4.3.2)$$

则式(4.1.14)被这里的克劳修斯-杜亥姆不等式代替

$$-\rho(\dot{\psi} + s\dot{T}) + p_{(i)} + \nabla \cdot (T\mathbf{k}) - \mathbf{S} \cdot \nabla T \geq 0 \quad (4.3.3)$$

其中 $p_{(i)}$ 为内力引起的功率(例如,在小变形时经典应力引起功率 $p_{(i)} = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}$),对于它我们一般需要本构方程来处理。就是在这一点上,内变量和附加的自由度之间所有的差异变得最突出。

首先,如果 α 是一附加的可观测量,它可用来描述与连续体的每个点相联系的微结构动力学,则根据理性热力学的一般原理, α 可由正则形式的场方程来控制

$$\frac{\delta L}{\delta \alpha} - f_d^\alpha = 0 \quad (4.3.4)$$

其中 f_d^α 是一作用在 α —微结构上的耗散力,并且 $\delta/\delta\alpha$ 表示欧拉-拉格朗日泛函导数,定义为

$$\frac{\delta}{\delta \alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial}{\partial \dot{\alpha}} \right) - \nabla \cdot \left(\frac{\partial}{\partial (\nabla \alpha)} \right) + \dots \quad (4.3.5)$$

在通常形势下,拉格朗日量(Lagrangian)最多依赖 $\nabla \alpha$,故在定义式(4.3.5)没有第三项以后的项。拉格朗日量有一般表达式

$$L = K(\mathbf{v}, \dot{\alpha}) - \rho \psi(-, \alpha, \nabla \alpha, T) \quad (4.3.6)$$

其中, $\mathbf{v}$ 是连续体的经典速度场,“—”代表相关的可观测量(例如应变、密度)。式(4.3.4)是欧拉-柯西经典运动方程的一个补充。在体系中每一个观测点它都是有效的,并且它必须由边界条件来补充,在体系的边界 ∂V 处的边界条件的自然形式

$$-\mathbf{n} \cdot \frac{\partial L}{\partial (\nabla \alpha)} = T^\alpha \quad (4.3.7)$$

其中, $\mathbf{n}$ 是与 ∂V 正交的指向外边的单位矢量, T^α 是作用在 α —场上的表面“力”(牵引力)。这来自“一阶梯度”理论的一般结构(如果我们记住 L 最多依赖于 α 的第一梯度,这是一个很容易记住的命名)。要么涉及 α 要么涉及 $\dot{\alpha}$, 这样的两重性边界条件也是可能的。如果整个的材料被考虑成小应变固体,则可很容易地显示,由于经典的局域平衡公理,式(4.3.3)将产生如下的耗散不等式

$$\Phi = \boldsymbol{\sigma}^D : \dot{\boldsymbol{\epsilon}} + f_d^\alpha \dot{\alpha} + \nabla \cdot (T_s \mathbf{k}) - \mathbf{S} \cdot \nabla T_s \geq 0 \quad (4.3.8)$$

其中 T 取局域的静热学温度(由于 $\dot{\alpha}$ 不是内变量,并不是由 α 标记)。不失一般性,可令超熵流 $\mathbf{k}$ 为零,故式(4.3.8)可恢复经典形式(比较式(4.1.10)和式(4.2.22))

$$\Phi = \boldsymbol{\sigma}^D : \dot{\boldsymbol{\epsilon}} + f_d^\alpha \dot{\alpha} + T_s \mathbf{q} \cdot \nabla (T_s^{-1}) \geq 0 \quad (4.3.9)$$

第二项可利用经典非平衡态热力学研究或引入一耗散势进行研究。如果是后者,则 D 是齐二次的,将产生弛豫效应,还有一般的表达式 $f_a^s = \partial D / \partial \dot{\alpha}$ 。场方程式(4.3.4)取下列形式

$$\frac{\delta L}{\delta \alpha} - \frac{\partial D}{\partial \dot{\alpha}} = 0 \quad (4.3.10)$$

另外还有边界条件式(4.3.7)。总的来说, α 是一附加的可观测变量,可假定同微结构联系在一起。同连续统的经典描述比较起来它代表的是内部自由度,可通过边界条件控制,并且也可能通过体积力控制。

另一方面,我们已考虑 α 是内(状态)变量,未假定形如式(4.3.4)的方程作为出发点,因此就没有形如式(4.3.7)的伴随边界条件。由内变量理论方法,我们可简单地计算 $\dot{W} (W = \rho \psi)$ 并且选择 $\mathbf{k}$, 即 $\mathbf{k}$ 取怎样的形式可将耗散不等式的有源项消除掉。代替式(4.3.8),我们可得到

$$\Phi = \sigma^D : \dot{\epsilon} + A \dot{\alpha} - (\mathbf{S}_a \cdot \nabla) T_s \geq 0 \quad (4.3.11)$$

其中

$$\sigma^D = \sigma - (\partial \bar{W} / \partial \epsilon)_a, \quad \mathbf{S}_a = T_a^{-1} \mathbf{q} + \mathbf{k} \quad (a)$$

$$A = -\delta \bar{W} / \delta \alpha \equiv -[\partial \bar{W} / \partial \alpha - \nabla \cdot (\partial \bar{W} / \partial (\nabla \alpha))] \quad (b)$$

$$\mathbf{k} = T_a^{-1} [\partial \bar{W} / \partial (\nabla \alpha)] \dot{\alpha}, \quad s_a = -\rho^{-1} \partial \bar{W} / \partial T \big|_{T=T_a} \quad (c)$$

$$W = \rho \psi = \bar{W}(\epsilon, \alpha, \nabla \alpha, T) \quad (d) \quad (4.3.12)$$

忽略掉 $\bar{W}$ 和 $\nabla \alpha$ 之间的依赖关系,则可恢复经典的内变量理论。如果我们假定存在耗散势 D ,以致

$$\sigma^D = \frac{\partial D}{\partial \dot{\epsilon}} \quad (a),$$

$$A = \frac{\partial D}{\partial \dot{\alpha}} \quad (b) \quad (4.3.13)$$

则特别地式(4.3.12(b))同式(4.3.13(b))结合起来有

$$\frac{\delta \bar{W}}{\delta \alpha} + \frac{\partial D}{\partial \dot{\alpha}} = 0 \quad (4.3.14)$$

但,很明显,没有伴随边界条件。然而如果假定在体系的任何规则点上述最后一个方程是有效的,则在不连续表面的交叉处,可由使用局域方法例如所谓的“丸盒”方法(pill-box method),或其他更高级的数学例如分布理论,来导出相关的跃变条件。这指出,如果“不连续表面”的一侧被其他的体系占有,此方法将产生一局域边界条件和式(4.3.7)的形式一样。当 $\bar{W}$ 不依赖 $\nabla \alpha$ 时,这种微妙之处消失。不过,式(4.3.10)和式(4.3.14)反映了基本方程(在一阶梯度理论中控制内部自由度)和内变量(我们解释为空间梯度)之间的不同与相似。都考虑一弱的

非局域性很可能产生过渡层和表面效应。如果将式(4.3.10)写成

$$\frac{\delta \bar{W}}{\delta \alpha} + \mu \frac{\partial D}{\partial \dot{\alpha}} + \epsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial K}{\partial \dot{\alpha}} \right) = 0 \quad (4.3.15)$$

其中 μ 和 ϵ 是序参数, 最终变为无限小, 则式(4.3.10) (对应于小的 μ 但 ϵ 是 $0(1)$), 是一个典型的带有弱耗散的场方程。在另一端 (对于 $\mu=0(1)$ 而 ϵ 很小) 式(4.3.15)取式(4.3.14)的形式。内变量理论由忽略惰性效应而得到表征, 并且它的经典形式由忽略弱非局域性, 或者说, 由 α 一场的短程相互作用或小的相干长度或关联长度而得到表征。

以上所描写的“两分”很可能又反映了这样一个事实: 一些变量是否被考虑为内变量或内部自由度, 是时空观测尺度的问题。若能了解变量变动的时间和空间尺度, 那么将这些变量看成内部自由度是可能的, 通过要求附加的场方程和老的场方程同等出现, 内部自由度可丰富介质的动力学描述。

可以引入内变量的空间梯度以描述与力学耦合的一些物理性质。现在主要的问题是, α 可通过外力如“牵引力” T^α 而得到控制。只有当长度尺度 $\lambda=0(\alpha/|\nabla\alpha|)$ 同微观尺度 (即对外界刺激来说必要的物理维度) 比较起来很小或当远离边界或过渡层, 内变量的真正特征才得以恢复。如果外界激发 (动力学过程的波长, 影响 α 一场的场) 和 λ 具有同样的级别时, 内部自由度解释和方程应该得到加强。

4.4 内变量和相变

如果在式(4.3.13(b))中 A 统一地消失, 则式(4.3.14)取形式

$$\frac{\delta \bar{W}}{\delta \alpha} = 0 \quad (4.4.1)$$

上式可让人想起朗道 (Landau) 相变理论中将静态结构定义为序参量的基本解的那个方程。在许多情形下, 如果 α 能被当成序参量并且它的张量本原得到说明, 内变量 (包括梯度) 的理论看起来和这种相变连续统理论是同样的。我们知道, 序参量是相变理论中最具代表性的参量, 在高温无序相中消失, 而在有序相中不为零。铁电体中的自发极化、铁磁体中的自发磁化、超导库柏对 (Cooper's pairs) 的波函数 ψ 等都是序参量的例子。朗道相变理论反映在 $\delta \bar{W}/\delta \alpha$ 对 α 的非线性上, 还有均匀空间场时方程式 (4.4.1) 的多值解上。将朗道和栗弗席兹 (Lifshitz) 的在铁磁体方面的原始工作 (关于相变空间梯度) 和金兹堡 (Ginzburg) 的一般思想相结合, 能够研究带有陡峭梯度 (并不意味着 α 的不连续性, 而 α 为一个场) 的平滑相变区域。

如果朝向平衡态解的弛豫存在, 则式(4.3.14)适用, 并且 D 是 $\dot{\alpha}$ 的二次函

数,可得到金兹堡-朗道相变理论的弛豫方程

$$\dot{\alpha} = -\frac{1}{\tau_a} \frac{\delta \bar{W}}{\delta \alpha} \quad (4.4.2)$$

($\bar{W}$ 取用合适的单位)。上面的方程,作为内变量表述的直接结果,具有典型的相变动力学及反应-扩散(reaction-diffusion)过程的特征。一个例子,势 $\bar{W}(\alpha, \alpha, T)$ 作为实值标量参量 α 的四次函数,相应的方程为

$$\tau_a \dot{\alpha} = -(a\alpha + b\alpha^3) + c \nabla^2 \alpha \quad (4.4.3)$$

其中 a 在临界温度(critical temperature) $T_a = T_{cr}$ 消失。如果 α 是复数值标量(例如波函数),则式(4.4.2)的典型形式为

$$\tau_a \dot{\alpha} = -(a\alpha + b|\alpha|^2\alpha) + c \nabla^2 \alpha \quad (4.4.4)$$

式(4.4.3)和式(4.4.4)右边附加的随机力将它们转换成所谓的朗之万方程(Langevin equation)。如式(4.4.4)所示的方程,同应变和温度耦合,可得到弹性超导体的内变量理论,其中 τ_a 是超导电子的有限弛豫时间。形如式(4.4.2)的方程也存在于许多材料的非平衡相变的动力学中。当 $\nabla\alpha=0$ 时 $\bar{W}$ 有数个极值,式(4.4.2)通过分解因式可写为

$$\tau_a \dot{\alpha} = -k_a \prod_j (\alpha - \alpha_j) \quad (4.4.5)$$

其中 α_j 是带有下列下标的局域极值。事先并不清楚的是,到底是对于哪个 α_j 也就是对于哪个相应于 $\bar{W}$ 极小值的亚稳态,体系会以特征时间 τ_a 弛豫;而作为一个规则来说,弛豫时间或增长率扮演了重要的角色。在由温度驱动的相变中,应拿这个和温度变化率 $\tau_T = (T - T_0)/\dot{T}$ 相比较,其中 T_0 是某参考温度。

4.5 内变量热力学还是广延热力学?

广延热力学(extended thermodynamics, ET。详见第5、6章)是在经典描述之外的一种不可逆过程热力学,设想将通常的耗散流(例如黏性应力、热流、传导电流)考虑成独立变量。作为结果,熵成为这些流的函数。对于在式(4.3.2)引入的超熵流来说一般也保持正确。除了对经典场方程(欧拉-柯西运动方程、能量方程、电荷守恒方程)有贡献外,流还满足演化-扩散方程,而这些方程(后者)是由高阶动力学理论的发展而受到支持的。事实上,动力学理论常常使我们不能适应变形固体的情形,还是把一些原因放在一边即此方法的基础上(比如,因果性和双曲性),让我们简单地举一些例子,有助于澄清同内变量理论的比较。广延热力学可能的结果是:(i)热传导的麦克斯韦-凯特尼奥定律(Maxwell-Cattaneo law。参见第5章),我们有意写成下述形式

$$\begin{aligned}\dot{q} &= -\frac{1}{\tau_q}(q - q_F) \quad (a), \\ q_F &= -\kappa \nabla T \quad (b)\end{aligned}\quad (4.5.1)$$

和(ii)欧姆定律的演化-扩散推广,可写成

$$\begin{aligned}\dot{J} &= -\frac{1}{\tau_J}(J - J_0) - (l^2/\tau_J) \nabla^2 J \quad (a), \\ J_0 &= \Sigma E \quad (b)\end{aligned}\quad (4.5.2)$$

其中, τ_q 和 τ_J 是弛豫时间, l 为特征长度, Σ 是电导。我们可辨认出式(4.5.1(b))和式(4.5.2(b))是在各向同性物体中热传导和电传导的经典傅里叶定律和欧姆定律。让 σ^D 为应力张量的耗散部分,它也是由演化-扩散方程控制着。则,自由能密度 ψ 、熵密度 s 和熵流 S 由一般的表达式给出

$$\begin{aligned}\psi &= \psi(T, -; \sigma^D, q, J) \\ s &= s_s + N(\sigma^D, q, J) \\ S &= T^{-1} q + k(\sigma^D, q, J)\end{aligned}\quad (4.5.3)$$

其中,我们期待当耗散流消失时 s_s 和 T 与静热学值一致。由于涉及的张量阶,在方程式(4.5.3)中对静热学定义的偏离通常最少是耗散流的二次函数。

第一个例子式(4.5.1)有意地抛弃了扩散现象,来增加与纯弛豫现象的内变量理论的相似之处(比较式(4.5.1(a))和式(4.2.25))。但有基本的差异,即在如式(4.5.1)或式(4.5.2)形式的方程中,对空间几乎均匀的流,朝向一个量(例如傅里叶和欧姆的经典流表示式)发生弛豫,但这个量并不是热力学平衡态值。事实上热力学平衡态对应着式(4.5.1(a))所有的三项贡献都同时为零。在式(4.5.2(a))情形,所有的四项在平衡时都同时为零。甚至,不论在附加方程里是否有扩散项,耗散流仍旧直接在边界条件(或跃变条件)里有贡献,它(即条件)同经典的能量方程或电荷守恒(对于以上两例)联系在一起。这样一来,它们总是可控制的量。最后,由广延热力学表征的现象被限制在相当小的种类,对于选择额外变量来说这种限制是固有的。这些变量不能处理许多其他的涉及微结构内在复杂性的耗散过程。非常令人惊讶的是,两种热力学之间的这种清楚描绘竟也能产生它们之间的常常遇到的误解和“同化”。可以说,内变量热力学就是带有附加状态变量和适当的局域伴随态公理的不可逆过程热力学。

4.6 演化问题和正则结构

由上可知,内变量理论的推演热力学体系展示了其作为一个数学物理理论的灵活可变性、内在连贯性及便于推广等特点。它不仅有助于构建概念和澄清

逻辑关系,而且有助于以系统的方式表述耦合,找出不同材料系数间的限制和关系。另外,它还强调了演化问题——在今天无论从纯理论考虑还是数值处理都得到高度关注。不仅如此,这样的一个当代数学物理的最令人感兴趣的数学结构也被放在了非常明显的位置。的确,不仅内变量理论强调了演化和演化-扩散方程的角色,而且其他的场方程也能写成演化形式,以至于整个问题成为,可观测量和内变量都出现在演化体系的框架内。这些体系都以热力学第二定律约束着,不管具体的复杂性如何,它们都可写成一般的正则形式

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \{\alpha, G_c\}_{\text{eq}} + \{\alpha, G_D\}_D \quad (4.6.1)$$

其中, α 既指示内变量又指示可观测态变量, $\{\dots\}_{\text{eq}}$ 是泊松括号(Poisson bracket)与状态空间结构联系在一起, G_c 是相应地泛函产生子(比如,总自由能), $\{\dots\}_D$ 是李-泊松括号(Lie-Poisson bracket), G_D 是与之相联系的泛函产生子(比如,整体耗散势)。若不存在耗散过程(即没有 D -贡献),式(4.6.1)展示一哈密顿结构(Hamiltonian structure),此结构将热力学可逆贡献的形式(即状态规律)施加在本构方程上。若存在耗散,注意到第一个括号 $\{\dots\}_{\text{eq}}$ 是反对称的,而第二个括号经过线性化后是对称的,则对于任意的泛函有

$$\{F, F\}_D \leq 0 \quad (4.6.2)$$

特别地,对于耗散过程,上式蕴含着

$$\frac{\partial G}{\partial t} \leq 0 \quad (4.6.3)$$

这就是热力学第二定律的表述。可以说,场和演化方程的“分析”结构甚至在偏离平衡时也保持着,热力学第二定律被加强了。这可在不同描述水平上实现,即内变量可在精细尺度描述上发布。剩下的技术上的困难就是如何明确构建式(4.6.1)的括号,因为其表达式依赖于所考虑的理论——即使都有同样基本的性质。

第5章

广延热力学(I): 基本理论框架

广延热力学又称广延不可逆热力学(extended irreversible thermodynamics, EIT),是20世纪七八十年代由周(Jou)、卡萨斯-威兹奎兹(Casas-Vázquez)、莱本(Lebon)、缪勒(Müller)和茹格瑞(Ruggeri)等人发展起来的一种非平衡态热力学理论体系。它是在经典不可逆热力学(classical irreversible thermodynamics, CIT)的基础上,通过引入非平衡变量(例如出现在质量、动量、能量平衡方程中的耗散流)扩大基本独立变量空间而得以实现的。它的基本理论框架主要包括耗散流的演化方程和非平衡状态方程。一般来说,经典变量(例如质量、动量、能量)的演化方程是由通常的平衡方程给出;耗散流的演化方程除了满足热力学第二定律的约束以外,没有其他的一般性判据。与平衡状态方程不同的是,非平衡状态方程中出现耗散流,在描述非平衡稳定状态时是令人感兴趣的。

5.1 热传导

刚性各向同性体系(rigid isotropic body)中的热传导可以说是不可逆过程的一个最简单例子。我们先介绍一下引入耗散流作为独立变量的动机,然后再介绍理论的主旨。

5.1.1 动机

关于不变形固体中热传导最有名的模型是傅里叶定律,它将温度梯度 ∇T 和热流 $\mathbf{q}$ 线性地联系起来

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T \quad (5.1.1)$$

其中 λ 是热传导系数,一般来说依赖于温度。将上式代入能量方程(没有源项并

且体系静止)

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q} \quad (5.1.2)$$

其中,比内能 u 与温度的关系为 $du = c_v dT$, c_v 是定容比热容(每单位质量),则可以得到关于温度 T 的抛物型微分方程

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (5.1.3)$$

此方程在大多数实际问题中与实验符合得很好,但在短时或高频情形有一些致命缺陷。这是由于傅里叶定律缺少惰性效应:如果在固体内的某一点上突然施加一个温度扰动,它能即时地且无论在何处都能被感受到。

为消除这些反常情况,凯特尼奥(Cattaneo)引入一热流弛豫项,得到傅里叶定律的阻尼“版本”

$$\tau \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = -(\mathbf{q} + \lambda \nabla T) \quad (5.1.4)$$

当热流弛豫时间 τ 可忽略或热流变化很慢,以上方程约化为傅里叶定律。

将式(5.1.4)代入式(5.1.2)可产生双曲型的电报方程

$$\tau \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} - \chi \nabla^2 T = 0 \quad (5.1.5)$$

在建立上式的过程中假定 τ 和 λ 是正的常数,而 $\chi = \lambda / \rho c_v$ 为与热传导有关的系数。上式的动力学性质已被透彻地分析过了,然而其热力学结果知道得还比较少,因此值得作一番检验。

从经典熵产生的表达式 $\sigma_s = \mathbf{q} \cdot \nabla T^{-1}$ 可得到

$$\sigma_s = \frac{\lambda}{T^2} (\nabla T)^2 + \frac{\tau}{T^2} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \cdot \nabla T \quad (5.1.6)$$

不再是正定的,原因在于第二项的存在。为说明局域平衡熵引起的问题,让我们利用式(5.1.5)检验一孤立刚性体中熵的时间演化(初始时刻为正弦温度分布);得到的是如图 5-1 中虚线所示的非单调行为。可以看出,代替了单调增长,经典熵的演化行为采取了振荡的方式。严格说来,此结果同热力学第二定律的克劳修斯表述是不相容的,后者表明最终平衡态的熵一定比初始平衡态的熵要高。还有,熵的非单调行为同热力学第二定律的局域平衡表达是相抵触的,后者要求在演化的任何时刻及任何位置熵产生都是正的。

可发现,式(5.1.4)在描述热波动的许多实验上是非常有用的,但同局域平衡是相抵触的,因此应该得到重新考虑。这就是下一小节的目标。

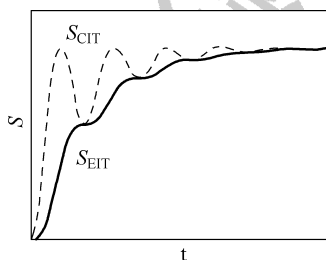


图 5-1 由麦克斯韦-凯特尼奥方程(5.1.4)描述的一孤立体系趋向平衡过程中经典熵 S_{CIT} 的演化由虚线给出；从式(5.1.30)得到的广延熵 S_{EIT} 的演化由实线表示，同 S_{CIT} 形成鲜明对比的是，它是单调增长的。

5.1.2 广义吉布斯方程

如同在 CIT, 在 ET 中熵和吉布斯方程占有中心地位。这里假定, 熵不仅依赖于经典变量(即比内能 u), 还依赖于热流 q

$$s = s(u, q) \quad (5.1.7)$$

广义熵 $s(u, q)$ 应具有下列性质: (i) 它是可加量; (ii) 它是整个变量集合的凸函数, 意即它是这样的函数: 每一点都在正切线族的下面; (iii) 它的产生率是局域正定的。

广义熵的微分形式如下

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right) du + \left(\frac{\partial s}{\partial q} \right) \cdot dq \quad (5.1.8)$$

与经典理论相似, 可定义非平衡温度 θ

$$\theta^{-1}(u, q) = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_q \quad (5.1.9)$$

量 θ^{-1} 可围绕局域平衡温度 T 的倒数即 T^{-1} 展开

$$\theta^{-1}(u, q) = T^{-1}(u) + a(u)q^2 \quad (5.1.10)$$

凡是次数高于 q^2 的项都忽略掉了; 系数 $a(u)$ 一般依赖于 u , q^2 代表 $q \cdot q$ 。在式(5.1.8)中剩下的偏导数可被记为

$$\left(\frac{\partial s}{\partial q} \right) = -T^{-1}v\alpha_1(u, q) \quad (5.1.11)$$

其中“ $-$ ”和因子 $T^{-1}v$ 是为了方便而引入的。仍旧忽略掉次数高于 q^2 的项, α_1 取下列形式

$$\alpha_1 = \alpha_{10}(u)q \quad (5.1.12)$$

将式(5.1.9-12)代入式(5.1.8)可得到广义吉布斯方程的最终表示(忽略掉 q 的

三次项)

$$ds = \theta^{-1} du - T^{-1} \alpha_{10} \mathbf{q} \cdot d\mathbf{q} \quad (5.1.13)$$

从此表达式和内能平衡方程(5.1.2), 可得到熵的时间导数 $\dot{s}$:

$$\rho \dot{s} = -\theta^{-1} \nabla \cdot \mathbf{q} - T^{-1} \alpha_{10} \mathbf{q} \cdot \dot{\mathbf{q}} \quad (5.1.14a)$$

或

$$\rho \dot{s} = -\nabla \cdot (\theta^{-1} \mathbf{q}) + \mathbf{q} \cdot (\nabla \theta^{-1} - T^{-1} \alpha_{10} \dot{\mathbf{q}}) \quad (5.1.14b)$$

此方程可被写成平衡方程的一般形式

$$\rho \dot{s} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s \quad (5.1.15)$$

以得到熵流 $\mathbf{J}_s$ 和熵产生率 σ_s 的表达式。通过对比式(5.1.14b)和式(5.1.15), 可得出

$$\mathbf{J}_s = \theta^{-1} \mathbf{q} \quad (5.1.16)$$

和

$$\sigma_s = \mathbf{q} \cdot (\nabla \theta^{-1} - T^{-1} \alpha_{10} \dot{\mathbf{q}}) \quad (5.1.17)$$

式(5.1.17)具有 $\mathbf{q}$ 和 $\mathbf{X}$ 的双线性结构

$$\sigma_s = \mathbf{q} \cdot \mathbf{X} \quad (5.1.18)$$

力 $\mathbf{X}$ 的表达式可由式(5.1.17)中括号内的量而得到。为得到与 σ_s 的正定性相适应的 $\mathbf{q}$ 的演化方程, 让我们假定 $\mathbf{X}$ 是 $\mathbf{q}$ 的线性函数

$$\mathbf{X} = \mu_1(u) \mathbf{q} \quad (5.1.19)$$

其中 μ_1 依赖于 u 但不依赖于 $\mathbf{q}$ 。在上式中, 将 $\mathbf{X}$ 代以从式(5.1.17)得到的值, 则上式可被重新写为

$$\nabla \theta^{-1} - T^{-1} \alpha_{10} \dot{\mathbf{q}} = \mu_1 \mathbf{q} \quad (5.1.20)$$

如同前面, 忽略掉了 $\mathbf{q}$ 的三次项的贡献。将式(5.1.19)代入式(5.1.18)结果为

$$\sigma_s = \mu_1 \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} \geq 0 \quad (5.1.21)$$

σ_s 为正, 此要求导致约束 $\mu_1 > 0$ 。

在式(5.1.20)中出现两个未定义的系数 α_{10} 和 μ_1 , 应该在物理背景上得到确定。首先假定一存在稳定流的情况, 则式(5.1.20)简化为

$$\mathbf{q} = -\frac{1}{\mu_1 \theta^2} \nabla \theta \quad (5.1.22a)$$

或者, 作一最简单的近似, 将 θ 换作 T

$$\mathbf{q} = -\frac{1}{\mu_1 T^2} \nabla T \quad (5.1.22b)$$

同傅里叶定律 $\mathbf{q} = -\lambda \nabla T$ 比较, 得到

$$\mu_1 = \frac{1}{\lambda T^2} \quad (5.1.23)$$

下一步,将式(5.1.20)同式(5.1.4)比较。将式(5.1.20)写成下列形式

$$\lambda T \alpha_{10} \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q} = -\lambda \nabla \theta \quad (5.1.24)$$

可直接得出

$$\alpha_{10} = \frac{\tau}{\lambda T} \quad (5.1.25)$$

由于此结果,广义吉布斯方程(5.1.13)可写为

$$ds = \theta^{-1} du - \frac{\tau}{\rho \lambda T^2} \mathbf{q} \cdot d\mathbf{q} \quad (5.1.26)$$

其中 $d\mathbf{q}$ 的系数已经用一些物理量彻底地确定完毕。当在 θ^{-1} 表达式里面的 $\mathbf{q}$ 的二次项的贡献可以忽略时, θ^{-1} 约化为 T^{-1} , 并且吉布斯方程(5.1.26)可由下式给出

$$ds = T^{-1} du - \frac{\tau}{\rho \lambda T^2} \mathbf{q} \cdot d\mathbf{q} \quad (5.1.27)$$

在这种情形下,可积性条件即 s 的二阶混合偏导数 $\partial^2 s / \partial u \partial \mathbf{q}$ 和 $\partial^2 s / \partial \mathbf{q} \partial u$ 相等,表明 $\tau / \rho \lambda T^2$ 是一个常数。在局域平衡近似下,式(5.1.26)可简单地表示为 $ds = T^{-1} du$, 并且在这种近似水平上, θ 就等同于 T 。式(5.1.26)的可积性条件

$$\frac{\partial \theta^{-1}}{\partial \mathbf{q}} = -\frac{\partial}{\partial u} \left[\left(\frac{\tau}{\rho \lambda T^2} \right) \mathbf{q} \right] \quad (5.1.28)$$

积分之后

$$\theta^{-1}(u, \mathbf{q}) = T^{-1}(u) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial u} \left[\left(\frac{\tau}{\rho \lambda T^2} \right) \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} \right] \quad (5.1.29)$$

将此结果代入式(5.1.26),然后积分,可得到偏离平衡时熵表达式(准确到 $\mathbf{q}$ 的二次项)

$$\rho s(u, \mathbf{q}) = \rho s_{\text{eq}}(u) - \frac{1}{2} \frac{\tau}{\lambda T^2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} \quad (5.1.30)$$

由于式(5.1.23),相应的熵产生即式(5.1.21)可写为

$$\sigma_s = \frac{1}{\lambda T^2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} \quad (5.1.31)$$

σ_s 的正定性暗示着 $\lambda > 0$ 。可将 σ_s 的这种表达式同由 CIT 中得到的 σ_s 比较,后者已用凯特尼奥定律(Cattaneo's law,即式(5.1.4))代替了傅里叶定律,即

$$\sigma_s^{\text{CIT}} = \frac{1}{\lambda T^2} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{q} - \tau \mathbf{q} \cdot \dot{\mathbf{q}}) \quad (5.1.32)$$

很明显,由于上式右边第二项的存在,熵产生的正定性不再得到保证。

我们再回头看一下图 5-1,看到广延熵(5.1.30)单调增长,而经典的局域平衡熵 s_{eq} 却是振荡的。因此可推出,凯特尼奥定律同热力学第二定律的局域平衡“版本”是不相符合的,但同 ET 却是一致的。

5.2 单组元黏性流体

现在我们处理更加一般的情况: 可压缩单组元黏性流体。按照 ET 的精神, 热力学状态变量空间是由经典状态变量空间(内能 u , 比体积 v) 和流变量空间($\mathbf{q}$, p^v 和 $\mathbf{P}^v$) 联合而成。

广义吉布斯方程取以下形式

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v, \mathbf{q}, p^v, \mathbf{P}^v} du + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{u, \mathbf{q}, p^v, \mathbf{P}^v} dv + \left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{q}} \right)_{u, v, p^v, \mathbf{P}^v} \cdot d\mathbf{q} + \left(\frac{\partial s}{\partial p^v} \right)_{u, v, \mathbf{q}, \mathbf{P}^v} dp^v + \left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{P}^v} \right)_{u, v, \mathbf{q}, p^v} : d\mathbf{P}^v \quad (5.2.1)$$

类似于 CIT, 我们定义一非平衡热力学温度 θ 和一非平衡热力学压强 π , 分别为

$$\theta^{-1}(u, v, \mathbf{q}, p^v, \mathbf{P}^v) = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v, \mathbf{q}, p^v, \mathbf{P}^v}$$

$$\theta^{-1}\pi(u, v, \mathbf{q}, p^v, \mathbf{P}^v) = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{u, \mathbf{q}, p^v, \mathbf{P}^v} \quad (5.2.2)$$

式(5.2.1)中剩余的偏导数可假定与流是线性关系, 记为

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{q}} \right)_{u, v, p^v, \mathbf{P}^v} = -T^{-1}v\alpha_{10}(u, v)\mathbf{q}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p^v} \right)_{u, v, \mathbf{q}, \mathbf{P}^v} = -T^{-1}v\alpha_{00}(u, v)p^v$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{P}^v} \right)_{u, v, \mathbf{q}, p^v} = -T^{-1}v\alpha_{21}(u, v)\mathbf{P}^v \quad (5.2.3)$$

其中系数 $\alpha_{10}, \alpha_{00}, \alpha_{21}$ 是关于 u 和 v 的未知标量函数。将式(5.2.2)和式(5.2.3)代入式(5.2.1)得到广义吉布斯方程

$$ds = \theta^{-1}du + \theta^{-1}\pi dv - T^{-1}v\alpha_{00}p^v dp^v - T^{-1}v\alpha_{10}\mathbf{q} \cdot d\mathbf{q} - T^{-1}v\alpha_{21}\mathbf{P}^v : d\mathbf{P}^v \quad (5.2.4)$$

熵的演化是由熵平衡方程(5.1.15)控制的, 我们的目的就是确定熵流 $\mathbf{J}_s$ 和熵产生 σ_s 的相应的表达式。最后将能量和质量平衡方程(1.1.10)、(1.1.11)推导出来的 $\dot{u}$ 和 $\dot{v}$ 的表达式代入式(5.2.4), 经过计算可发现

$$\rho \dot{s} = -\theta^{-1} \nabla \cdot \mathbf{q} - T^{-1}p^v \nabla \cdot \mathbf{v} - T^{-1}\mathbf{P}^v : \dot{\mathbf{v}} - T^{-1}\alpha_{00}p^v \dot{p}^v - T^{-1}\alpha_{10}\mathbf{q} \cdot \dot{\mathbf{q}} - T^{-1}\alpha_{21}\mathbf{P}^v : (\dot{\mathbf{P}}^v) \quad (5.2.5)$$

为推得上式, 曾假定总压强张量 $\mathbf{P}$ 可分解为

$$\mathbf{P} = \pi \mathbf{I} + p^v \mathbf{I} + \overset{0}{\mathbf{P}}^v \quad (5.2.6)$$

同第1章式(1.1.18)、(1.1.19)比较,上式中用 π 代替了 p 。平衡时 π 约化为 p ,当流的二次贡献可忽略时, π 仍等同于 p 。将 p 换为 π 的动机下面仍将讨论,在此我们可以把这同将 θ 换为 T 相类似地看待。

5.3 广义熵流和熵产生

在确定熵产生的表达式之前,定义

$$\sigma_s = \rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s \geq 0 \quad (5.3.1)$$

我们需要熵流 $\mathbf{J}_s$ 的关系式。对于各向同性体系,此矢量对变量 $u, v, \mathbf{q}, \overset{0}{\mathbf{P}}^v$ 和 p^v 的最一般的依赖是(直至流的二次项)

$$\mathbf{J}_s = \beta \mathbf{q} + \beta' p^v \mathbf{q} + \beta'' \overset{0}{\mathbf{P}}^v \cdot \mathbf{q} \quad (5.3.2)$$

其中系数 β 和 β'' 一般说来是 u 和 v 的函数;回忆一下热传导问题的结果,系数一定为 θ^{-1} 。因此相应地

$$\mathbf{J}_s = \theta^{-1} \mathbf{q} + \beta' p^v \mathbf{q} + \beta'' \overset{0}{\mathbf{P}}^v \cdot \mathbf{q} \quad (5.3.3)$$

通过利用 $\rho \dot{s}$ 的表达式(5.2.5)和 $\mathbf{J}_s$ 的表达式(5.3.3)来代替式(5.3.1)里面的 $\rho \dot{s}$ 和 $\mathbf{J}_s$,可简单地导出熵产生率

$$\begin{aligned} \sigma_s = & \mathbf{q} \cdot (\nabla \theta^{-1} + \beta'' \nabla \cdot \overset{0}{\mathbf{P}}^v + \beta' \nabla p^v - T^{-1} \alpha_{10} \dot{\mathbf{q}}) \\ & + p^v [-T^{-1} \nabla \cdot \mathbf{v} - T^{-1} \alpha_{00} \dot{p}^v + \nabla \cdot (\beta' \mathbf{q})] \\ & + \overset{0}{\mathbf{P}}^v : \{ -T^{-1} \dot{\mathbf{V}} - T^{-1} \alpha_{21} (\overset{0}{\mathbf{P}}^v) \cdot + [\nabla (\beta'' \mathbf{q})] \} \end{aligned} \quad (5.3.4)$$

经观察可知,上式具有双线性结构

$$\sigma_s = \mathbf{q} \cdot \mathbf{X}_1 + p^v X_0 + \overset{0}{\mathbf{P}}^v : \overset{0}{\mathbf{X}}_2 \quad (5.3.5)$$

为流 $\mathbf{q}, p^v, \overset{0}{\mathbf{P}}^v$ 和它们广义力 $\mathbf{X}_1, X_0, \overset{0}{\mathbf{X}}_2$ 乘积的和。除了 T 被 θ 代替以及它们包括那些依赖于流的时间和空间导数的附加项,它们和CIT中的表达式是相似的。

为了得到与 σ_s 的正定性相一致的流演化方程,我们将力 $\mathbf{X}_1, X_0, \overset{0}{\mathbf{X}}_2$ 表达成流的函数,同上精确到流的二次项,有

$$\mathbf{X}_1 = \mu_1 \mathbf{q} + \mu_{10} p^v \mathbf{q} + \mu_{12} \overset{0}{\mathbf{P}}^v \cdot \mathbf{q} \quad (5.3.6a)$$

$$X_0 = \mu_{00} p^v + \mu_{00} (p^v)^2 + \mu_{01} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} + \mu_{02} \overset{0}{\mathbf{P}}^v : \overset{0}{\mathbf{P}}^v \quad (5.3.6b)$$

$$\mathbf{X}_2 = \mu_2 \overset{0}{\mathbf{P}}^v + \mu_{20} p^v \overset{0}{\mathbf{P}}^v + \mu_{22} \overset{0}{\mathbf{P}}^v \cdot \overset{0}{\mathbf{P}}^v + \mu_{21} q q \quad (5.3.6c)$$

其中系数 μ 依赖于 u 和 v 。

以后,我们将检验涉及非线性项的特殊情形。但现在,我们的分析限制在线性流-力关系,以避免繁杂冗长的数学处理。在这种近似下,可简单地有 $\mathbf{X}_1 = \mu_1 q, X_0 = \mu_0 p^v$ 和 $\mathbf{X}_2 = \mu_2 \overset{0}{\mathbf{P}}^v$ 。这是能保证 σ_s 的正定性的最简单的流-力关系。确实,当把这些表达式代进式(5.3.5),有

$$\sigma_s = \mu_1 q \cdot q + \mu_{10} p^v p^v + \mu_2 \overset{0}{\mathbf{P}}^v : \overset{0}{\mathbf{P}}^v \quad (5.3.7)$$

σ_s 的正定性导致约束

$$\mu_1 \geq 0, \quad \mu_0 \geq 0, \quad \mu_2 \geq 0 \quad (5.3.8)$$

5.4 线性化的流演化方程

将式(5.3.4)中与各流相共轭的力的表达式代入式(5.3.6),可得到线性近似下各流的演化方程(忽略掉 $q \cdot \nabla u, q \cdot \nabla v, (\nabla u) \cdot \overset{0}{\mathbf{P}}^v, (\nabla v) \cdot \overset{0}{\mathbf{P}}^v$ 等项,并且 θ 以 T 来代替)

$$\nabla T^{-1} - T^{-1} \alpha_{10} \dot{q} = \mu_1 q - \beta' \nabla \cdot \overset{0}{\mathbf{P}}^v - \beta' \nabla p^v \quad (5.4.1)$$

$$- T^{-1} \nabla \cdot v - T^{-1} \alpha_{00} \dot{p}^v = \mu_0 p^v - \beta' \nabla \cdot q \quad (5.4.2)$$

$$- T^{-1} \overset{0}{\mathbf{V}} - T^{-1} \alpha_{21} (\overset{0}{\mathbf{P}}^v)^{\otimes} = \mu_2 \overset{0}{\mathbf{P}}^v - \beta'' (\nabla q)^s \quad (5.4.3)$$

从以上的热力学公式可得到一些主要特征:(i)系数 μ_1, μ_0 和 μ_2 是正定的;(ii)联系 q 和 $\nabla \cdot \overset{0}{\mathbf{P}}^v$ 的系数与联系 $\overset{0}{\mathbf{P}}^v$ 和 $(\nabla q)^s$ 系数相等,联系 q 和 ∇p^v 的系数与联系 p^v 和 $\nabla \cdot q$ 的系数相等。这些系数之间的相等,属于高阶昂色格关系,然而与通常的昂色格关系不同的是,它们是由纯粹的热力学得来的;(iii)出现在熵流里面二次项的系数 β' 和 β'' 与出现在演化方程(5.4.1)~(5.4.3)里交叉项的系数是相同的。

如同热传导问题,在式(5.4.1)~(5.4.3)中引入了几个系数,必须得到物理上的确定。首先考虑一稳定和均匀情形,即流对时间和空间的导数为零。式(5.4.1)~(5.4.3)约化为

$$\nabla T^{-1} = \mu_1 q, \quad - T^{-1} \nabla \cdot v = \mu_0 p^v, \quad - T^{-1} \overset{0}{\mathbf{V}} = \mu_2 \overset{0}{\mathbf{P}}^v \quad (5.4.4)$$

同傅里叶定律和牛顿-斯托克斯定律

$$q = -\lambda \nabla T, \quad p^v = -\zeta \nabla \cdot v, \quad \overset{0}{\mathbf{P}}^v = -2\eta \overset{0}{\mathbf{V}} \quad (5.4.5)$$

比较,可得到如下确定

$$\mu_1 = (\lambda T^2)^{-1}, \quad \mu_0 = (\zeta T)^{-1}, \quad \mu_2 = (2\eta T)^{-1} \quad (5.4.6)$$

而 λ, ζ 和 η 分别为热传导系数,体黏滞系数和切变黏滞系数。

考虑一非稳定但均匀流,式(5.4.1)~(5.4.3)约化为

$$\nabla T^{-1} - T^{-1} \alpha_{10} \dot{\mathbf{q}} = (\lambda T^2)^{-1} \mathbf{q} \quad (5.4.7)$$

$$-T^{-1} \nabla \cdot \mathbf{v} - T^{-1} \alpha_{00} \dot{p}^v = (\zeta T)^{-1} p^v \quad (5.4.8)$$

$$-T^{-1} \overset{0}{\mathbf{V}} - T^{-1} \alpha_{21} (\overset{0}{\mathbf{P}}^v)^\cdot = (2\eta T)^{-1} \overset{0}{\mathbf{P}}^v \quad (5.4.9)$$

将这些方程等同于所谓的麦克斯韦-凯特尼奥定律

$$\tau_1 \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q} = -\lambda \nabla T \quad (5.4.10)$$

$$\tau_0 \dot{p}^v + p^v = -\zeta \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (5.4.11)$$

$$\tau_2 (\overset{0}{\mathbf{P}}^v)^\cdot + \overset{0}{\mathbf{P}}^v = -2\eta \overset{0}{\mathbf{V}} \quad (5.4.12)$$

其中 τ_1, τ_0 和 τ_2 是各流的弛豫时间。则可得到如下确定

$$\alpha_{10} = \tau_1 (\lambda T)^{-1}, \quad \alpha_{00} = \tau_0 \zeta^{-1}, \quad \alpha_{21} = \tau_2 (2\eta)^{-1} \quad (5.4.13)$$

根据 λ, ζ, η 和弛豫时间 τ_1, τ_0, τ_2 , 线性化的演化方程(5.4.1)~(5.4.3)取下列形式

$$\tau_1 \dot{\mathbf{q}} = -(\mathbf{q} + \lambda \nabla T) + \beta' \lambda T^2 \nabla \cdot \overset{0}{\mathbf{P}}^v + \beta' \lambda T^2 \nabla p^v \quad (5.4.14)$$

$$\tau_0 \dot{p}^v = -(p^v + \zeta \nabla \cdot \mathbf{v}) + \beta' \zeta T \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (5.4.15)$$

$$\tau_2 (\overset{0}{\mathbf{P}}^v)^\cdot = -(\overset{0}{\mathbf{P}}^v + 2\eta \overset{0}{\mathbf{V}}) + 2\beta' \eta T (\nabla \mathbf{q})^s \quad (5.4.16)$$

当弛豫时间倾向于无穷,而它们同各自的输运系数(λ, ζ, η)的比率保持有限(或在高频情形 $\tau\omega \gg 1$),则麦克斯韦-凯特尼奥方程变为可逆的(时间反转不变),这是因为涉及流的时间导数的项比流本身重要得多。在这种特定的环境中,没有与流相联系的耗散。

5.5 非平衡状态方程: 温度

前面在物理上确定了参数 α_{10}, α_{00} 和 α_{21} , 现在我们就来估算一下各个流对状态方程的贡献。取到流的二次项,吉布斯方程(5.2.4)可写为

$$ds = \theta^{-1} du + \theta^{-1} \pi dv - \frac{\nu \tau_1}{\lambda T^2} \mathbf{q} \cdot d\mathbf{q} - \frac{\nu \tau_0}{\zeta T} p^v dp^v - \frac{\nu \tau_2}{2\eta T} \overset{0}{\mathbf{P}}^v : d\overset{0}{\mathbf{P}}^v \quad (5.5.1)$$

由上式的可积性条件即二阶混合偏导数相等,例如 $\partial^2 s / \partial u \partial \mathbf{q} = \partial^2 s / \partial \mathbf{q} \partial u$, 可有

$$\begin{aligned}\frac{\partial \theta^{-1}}{\partial \mathbf{q}} &= - \left(\frac{\partial (\nu \tau_1 / \lambda T^2)}{\partial u} \right) \mathbf{q}, & \frac{\partial \theta^{-1}}{\partial \mathbf{P}^v} &= - \left(\frac{\partial (\nu \tau_2 / 2 \eta T)}{\partial u} \right) \mathbf{P}^v \\ \frac{\partial \theta^{-1}}{\partial p^v} &= - \left(\frac{\partial (\nu \tau_0 / \zeta T)}{\partial u} \right) p^v\end{aligned}\quad (5.5.2a)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial (\theta^{-1} \pi)}{\partial \mathbf{q}} &= - \left(\frac{\partial (\nu \tau_1 / \lambda T^2)}{\partial v} \right) \mathbf{q}, & \frac{\partial (\theta^{-1} \pi)}{\partial \mathbf{P}^v} &= - \left(\frac{\partial (\nu \tau_2 / 2 \eta T)}{\partial v} \right) \mathbf{P}^v \\ \frac{\partial (\theta^{-1} \pi)}{\partial p^v} &= - \left(\frac{\partial (\nu \tau_0 / \zeta T)}{\partial v} \right) p^v\end{aligned}\quad (5.5.2b)$$

作为式(5.5.2a、b)的结果,并注意到流消失时肯定能恢复局域平衡值 T 和 p ,则可得

$$\theta^{-1} = T^{-1} - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial (\nu \tau_1 / \lambda T^2)}{\partial u} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} + \frac{\partial (\nu \tau_0 / \zeta T)}{\partial u} (p^v)^2 + \frac{\partial (\nu \tau_2 / 2 \eta T)}{\partial u} \mathbf{P}^v : \mathbf{P}^v \right] \quad (5.5.3a)$$

$$\theta^{-1} \pi = T^{-1} p - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial (\nu \tau_1 / \lambda T^2)}{\partial v} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} + \frac{\partial (\nu \tau_0 / \zeta T)}{\partial v} (p^v)^2 + \frac{\partial (\nu \tau_2 / 2 \eta T)}{\partial v} \mathbf{P}^v : \mathbf{P}^v \right] \quad (5.5.3b)$$

这些表达式可被看成温度和压强的非平衡状态方程。在本节里,我们将集中分析温度,这能允许我们对本书中碰到的概念问题作相当广泛的讨论。下一节处理非平衡压强。

5.5.1 热力学第零定律及第二定律和温度

众所周知,绝对温度的概念与热力学中的两个原理联系在一起。第零定律表达了热平衡的可传递性:如果体系 C 同两个体系 A 和 B 处于热平衡,则 A 和 B 也会处于热平衡——纵使它们不接触。此原理允许定义无数个经验温度,而这些温度在相互热平衡的条件下表征了状态空间中的不同的等价类。为定义一个独立于测热工作物质的绝对温度尺度,则第二定律是需要的(例如,卡诺定理(Carnot's theorem)的形式,表明卡诺可逆热机的效率独立于工作物质)。此结果被 W. 汤姆孙(W. Thomson)用来第一次引进绝对温度。这里我们将在热力学这两个原理的基础上澄清非平衡温度的概念。

首先,按照式(5.5.1)知温度 θ 的定义

$$\theta^{-1} = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v, \mathbf{q}, p^v, \mathbf{P}^v} \quad (5.5.4)$$

如果就那些变量来说熵是已知的,上式直接给出 θ 的状态方程。相反地,当所有的状态方程是已知的,则它们可通过积分而得到熵的表达式。从几何的观点来

看, θ 和 T 之间的不同从图 5-2 可很容易地理解。

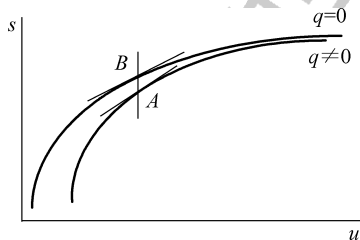


图 5-2 局域平衡熵 $S_{eq}(u)$ (上面的曲线) 和广义的非平衡熵 $s(u, q)$ 。正文中提到的两温度 θ 和 T 由曲线在点 A 和 B 斜率的倒数给出。

实际的非平衡态是 A, 由绝热投影得到的平衡态是 B。在状态 A 的非平衡熵的斜率 (对应着 $1/\theta$) 不同于在状态 B 的平衡熵的斜率 (对应着 $1/T$)。这样, 当所指的是局域平衡温度 T , 则是把伴随的局域平衡态 B 而不是实际的非平衡状态 A 作为参考状态。注意 $\theta^{-1} > T^{-1}$, 由于 $s(u, q) \leq s_{eq}(u)$, 这是相当一般的特征。值得注意的是, q 不变而 $u \rightarrow \infty$ 时, $s(u, q) \rightarrow s_{eq}(u)$ (此结果来自这样一个事实, q 不变时, $\tau v q^2 / \lambda T^2$ 随 u 的增加而减小)。因此, 曲线 $s(u, q)$ 将比 $s_{eq}(u)$ 陡, 一般有 $\theta \leq T$ 。既然一非平衡稳定态比相应的平衡态由较小的熵来表征, 则它比平衡态更有序 (顺便提醒一下, 熵与分子的混乱度联系在一起)。我们可以将单位体积的内能 ρu 分成“有序”的 ρu_{ord} 和“无序”的 ρu_{dis} 两部分, 其中 u_{ord} 和 u_{dis} 分别是单位质量内能的“有序”和“无序”部分。这些能量可被表达为 $\rho u_{dis} = \frac{3}{2} n k_B \theta$ 和 $\rho u_{ord} = \frac{3}{2} n k_B (T - \theta)$, n 是分子数密度, k_B 是玻耳兹曼常数, 故可发现每单位体积的单原子气体总内能的经典表达式是 $\rho u = \frac{3}{2} n k_B T$ 。平衡时有 $T = \theta, u_{ord} = 0, u_{dis} = u$ 。

为讨论温度与第零定律的联系, 考虑图 5-3 所示的实验装置。一参考体系 Σ_r 和被考虑的体系 Σ_s 通过一长为 L 的导热性良好的杆进行热连结。我们记 q_s 和 q_{rs} 分别为流过 Σ_s 和杆的热流。则我们可作如下陈述: 当 $q_{rs} = 0$ 时, Σ_r 和 Σ_s 处于相互热平衡, 但这并不意味着 $q_s = 0$ 。

虽然 $q_{rs} = 0$, 但两个体系中的每一个都可以偏离平衡态, 当然 $q_s = q_{rs} = 0$ 意味着处于完全的平衡。注意热量是唯一的在两体系间沿着杆可被交换的物理量, 要不然, 几种热力学力的耦合 (例如, 温度和浓度梯度) 可能使处于不同温度的两体系间的纯热流消失。

当然, 这些考虑无助于决定 θ 或 T 谁是真正的 (非平衡) 温度。要回答这个

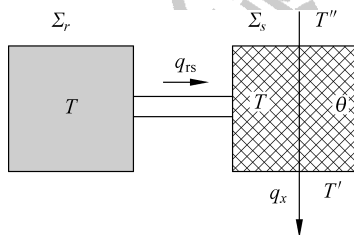


图 5-3 为说明局域平衡温度和非平衡温度之间差异的实验装置图

问题,需要知道热流和温度梯度之间的关系到底是 $\mathbf{q} = -\lambda \nabla \theta$ 还是 $\mathbf{q} = -\lambda \nabla T$ 。答案是由第二定律提供的;的确,就如 5.1 节所示的,从以上两者中挑出来的应该是唯一的遵从熵产生为正定的特征的那一个。这意味着 Σ_r 和 Σ_s 之间的热交换直接由非平衡温度 θ 控制。如果 Σ_r 和 Σ_s 都处于平衡态,则 θ 与局域平衡温度 T 一致。然而,如果 Σ_r 和 Σ_s 偏离平衡,且 $q_{rs}=0$,则我们将观察到 $\theta_r = \theta_s$ 而不是 $T_r = T_s$ 。

为明确起见,假定体系 Σ_r 在温度 T 时处于平衡态,而体系 Σ_s 处于非平衡定态,热流 q_s 由温度差异产生。假定杆的两端都处于同一局域平衡绝对温度 T ,按照经典理论,将不会观测到热流从一个体系流向另一个体系。相反,ET 将会预测有一与非平衡温度 θ 的梯度 $(\theta_r - \theta_s)/L$ 呈正比的热流 q_{rs} 。既然体系 Σ_r 处于平衡态,有 $\theta_r = T_r$,但按照气体动力学理论, $\theta_s = T_s(1 - \gamma q_s^2)$,且对理想单原子气体 $\gamma = \frac{2}{5}(m/n^2 k_B^3 T^3)$,所以 $\theta_s < T_s$ 。因此将有热流 q_{rs} 自左向右流动。这个例子证实下面的陈述:温度计将会测量广义温度 θ 而不是局域平衡温度 T ,两体系间的热传输将会发生直至它们达到同样的广义温度,而不是同样的局域平衡温度。

5.5.2 特定情况下的 θ 估算

为明确起见,我们将注意力集中到只有热流 $\mathbf{q}$ 这一种非平衡流的情形,并且给出 θ 和 T 之间差别的数字估算。式(5.5.3a)约化为

$$\theta^{-1}(u, \mathbf{q}) = T^{-1}(u) - \frac{1}{2} \frac{\partial(\tau_1 v / \lambda T^2)}{\partial u} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} \quad (5.5.5)$$

其中 $T(u)$ 只依赖于内能,而不依赖于热流。

对于服从玻耳兹曼方程(Boltzmann equation)的单原子理想气体,关于动力学理论的一个众所周知的结果是 $\tau_1 / \lambda T^2 = \frac{2}{5}(m/k_B^2 T^3 n)$ (在此我们不证),其中

m 是分子质量, k_B 是玻耳兹曼常数, n 是数密度, 故温度的倒数由下式给出

$$\theta^{-1}(u, q) = T^{-1}(u) + \frac{2}{5} \frac{\rho}{p^3 T} q \cdot q \quad (5.5.6)$$

此表达式提供了一个明确估算 T 和 θ 之间差异的依据。

对于金属刚性导体, 式(5.5.5)化为(在此我们不证)

$$\theta^{-1}(u, q) = T^{-1}(u) + \frac{9}{\pi^4} \frac{m^2 \epsilon_F}{n k_B^4 T^5} q \cdot q \quad (5.5.7)$$

其中 m 是电子质量, n 为电子数密度, ϵ_F 是金属的费米能。既然 $q \cdot q$ 项的系数非常小, 故在许多实际情形修正项可以忽略。确实, 对于 CO_2 , 温度取 300K, 压强取 0.1atm, 热流的量级为 10^9 W/m^2 , 则差异 $T-\theta$ 是 $9.6 \times 10^{-2} \text{ K}$ 。然而在某些情况下差异并不是很小, 在核子碰撞中, $T-\theta$ 约为 T 的 7%; 在恒星表面辐射中, 差异接近 3%。

5.5.3 可选择广义温度定义

定义和测量一非平衡温度的问题已引起了一些疑问, 第一个疑问就与一些变量的本原联系在一起, 而这些变量在式(5.5.4)中把熵进行微分时保持为常数。让 v 和 q 保持固定, 则得到式(5.5.2a)。如代替以另一种情况, 即保持 v 和 $(\tau_1/\rho\lambda T^2)^{\frac{1}{2}} q$ 为常数, 广义熵的导数和局域平衡熵的导数一致。的确, 既然

$$s(u, v, q) = s_{\text{eq}}(u, v) - \tau v (2\lambda T^2)^{-1} q \cdot q \quad (5.5.8)$$

那么当然有

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v, \sqrt{\tau/(2\lambda T^2)} q} = \left(\frac{\partial s_{\text{eq}}}{\partial u} \right)_v \quad (5.5.9)$$

仍然有另外一种可能性保持温度梯度固定, 既然式(5.5.8)对于稳定状态意味着

$$s = s_{\text{eq}} - \frac{\tau v \lambda}{2 T^2} \nabla T \cdot \nabla T \quad (5.5.10)$$

则可导致

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v, \nabla T} = T^{-1} + (1 + 2b) (\tau \lambda / 2 \rho c_v T^3) \nabla T \cdot \nabla T \quad (5.5.11)$$

其中 b 是表征 τ 对 T 的依赖性的指数, $\tau \approx T^{-b}$ ($b=0$ 对应着麦克斯韦分子, $b=1/2$ 对应着硬球分子)。值得辩论的是并不是所有的这些定义都是有效的: 对于平衡态热力学 $(\partial s / \partial u)_v = T^{-1}$, 但在微分中保持压强不变以代替保持体积不变, $(\partial s / \partial u)_p$ 不等于 T^{-1} ; 显然 $(\partial s / \partial u)_p = T^{-1} [1 - (p v \alpha / c_p)]^{-1}$, α 为热膨胀系数, c_p 为定压比热。当前对于上述限制, 到底是哪一个适合于定义非平衡温度仍然是缺乏根据的。广义温度的存在对于 ET 来说并不是专有的, 曾有很多学

者根据实际需要定义了种种非平衡温度。

5.6 非平衡状态方程：热力学压强

在式(5.2.6)中,我们将压强张量写成 $\mathbf{P} = \pi \mathbf{I} + p^v \mathbf{I} + \mathbf{P}^v$, 其中 π 代替了平衡压强 p , 而 p 出现在 CIT 中 $\mathbf{P}$ 的表达式里(例如式(1.1.18))。在 5.2 节中, 我们已暂时性地接受式(5.2.6)作为与由 θ 代替 T 相一致的类似。下面我们将深入地分析此假定。

定义非平衡压强比定义非平衡温度需要更精细的考虑。我们能从平衡态热力学中回想起如果熵由广延量表达则熵是个特征函数(即, 关于体系的所有可想象的热力学信息都可由它确定)。因此, 应使用 vq, vp^v 和 $v\mathbf{P}^v$ 作为独立变量, 而不是用流本身。的确这些变量在下述意义上具有广延性质: 如果有两个体系, 体积分别为 V_1 和 V_2 , 两体系中都有同样的热流 q 流过, 尽管 q 本身不是可加的, 变量 Vq 却是可加的, 即, $V_{tot}q = V_1q + V_2q$ 。这样选择的结果将在定义非平衡压强时反映出来, 非平衡压强将是保持 vq (而不是 q) 为常量时熵对体积的导数。既然温度与 v 保持不变时熵的微分联系在一起, vq 或 q 保持不变事实上不会影响结果, 因为 v 是常量。

鉴于上面的考虑, 非平衡压强最合适的定义是

$$\pi\theta^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_{u, vq} \quad (5.6.1)$$

然而, 因为在理想气体中平衡压强由压强张量的迹的三分之一定义, 则一个概念性的问题出现了: 既然对于理想气体, $p = 2\rho u/3$ 独立于流, 看起来我们面临着一个矛盾。但可以很容易证明没有问题。例如考虑一里面存在热流的理想气体, 此热流对 $\mathbf{P}^v$ 的贡献有下列形式: $\mathbf{P}^v = \alpha q q$, 其中 α 是一唯象系数, 是 u 和 v 的函数。表达式(5.2.6)取下列形式

$$\mathbf{P} = \pi \mathbf{I} + \alpha q q \quad (5.6.2)$$

既然压强张量满足 $\text{Tr} \mathbf{P} = 3p$, 系数 α 由条件 $\text{Tr} \mathbf{P} = 3\pi + \alpha q \cdot q = 3p$ 给出。此结果表明, 尽管熵对体积的导数依赖于 q , 但与之并不矛盾的是, 张量的迹并不依赖于流。

不失一般性, 设热流沿 y 方向,

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \pi & 0 & 0 \\ 0 & \pi & 0 \\ 0 & 0 & \pi \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha q_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.6.3)$$

此表达式暗示着,压缩或膨胀所做的功依赖于压缩轴和热流之间的相对方向。对于其中有热流的一理想气体体系,定义(5.6.1)可给出 $\pi/\theta = p/T$ 。的确

$$\frac{\pi}{\theta} = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{u, vq} = \left(\frac{\partial s_{\text{eq}}}{\partial v} \right)_u - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\tau_1}{v\lambda T^2} \right) vq \cdot vq \quad (5.6.4)$$

按照动力学理论,有 $\lambda = \frac{5}{2} (nk_B T^2/m) \tau_1$, 因此 $\tau_1/v\lambda$ 独立于 v , $vn = 1/m$ 。因此在式(5.6.4)右边第二项消失,则可得出

$$\frac{\pi}{\theta} = \left(\frac{\partial s_{\text{eq}}}{\partial v} \right)_u = \frac{p}{T} = nk_B \quad (5.6.5)$$

注意,如果在式(5.6.1)中是在保持 q 为常量时求导数,则得到不同的结果

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{u, q} = \left(\frac{\partial s_{\text{eq}}}{\partial v} \right)_u - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\tau_1 v}{\lambda T^2} \right) q \cdot q = \frac{p}{T} - \frac{\tau_1}{\lambda T^2} q \cdot q \quad (5.6.6)$$

从式(5.6.3)可很容易地看出 $P_{xx} = P_{zz} = \pi < p$, 而 $P_{yy} = 3p - 2\pi > p$, 既然对理想气体来说,压强张量的分量与速度的二阶矩有关,则有

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} m v_x v_x \right\rangle &= \left\langle \frac{1}{2} m v_z v_z \right\rangle = \frac{1}{2} k_B \theta < \frac{1}{2} k_B T \\ \left\langle \frac{1}{2} m v_y v_y \right\rangle &= \left\langle \frac{1}{2} k_B (3T - 2\theta) \right\rangle > \frac{1}{2} k_B T \end{aligned} \quad (5.6.7)$$

有三点值得注意:(i)平均分子动能 $\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle$ 由 $\frac{3}{2} k_B T$ 给出,与动力学理论中 T 的定义一致;(ii)偏离平衡时,能量均分定理(energy equipartition theorem), (暗示着沿不同轴的平均动能相等),不再成立:与热流垂直的方向上的平均能量较低;(iii) $\frac{3}{2} k_B T$ 的能量被均匀地分布在沿三个轴的三个自由度上,不过还有 $\frac{3}{2} k_B (T - \theta)$ 的有序能量分布在沿热流方向的轴上。

以上的考虑提醒我们温度测量并不是无足轻重的事情。既然沿 x 方向平均分子动能与沿 y 方向平均分子动能不再相等,那么温度计将根据与 q 的方向有关的相对位置而指示不同的温度。这并不值得惊奇,因为在非平衡时不再有能量均分,因此对不同的自由度而感到敏感的温度计将指示不同的温度值。

另一种值得注意的情况是具有均匀温度的流体中沿 x 方向有一稳定的切变流。既然对压强的非平衡贡献关于切变率 $\dot{\gamma}$ 是二次的,我们必须在黏性压强张量的表达式中取到同样的次数,即 $\mathbf{P}^v = -2\eta \mathbf{V} + \mu_{22} \mathbf{V} \cdot \mathbf{V}$ 。根据式(5.2.6),总压强张量可写成

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \pi & 0 & 0 \\ 0 & \pi & 0 \\ 0 & 0 & \pi \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mu_{22} \eta^2 \dot{\gamma}^2 & -\eta \dot{\gamma} & 0 \\ -\eta \dot{\gamma} & \mu_{22} \eta^2 \dot{\gamma}^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.6.8)$$

对于牛顿流体, $\mu_{22}=0$, 对于非牛顿流体, 与 μ_{22} 有关的项与正压力效应联系在一起。在低应变率时理想气体是牛顿流体, 而在高应变率下则会表现出正压力效应。由于 $\pi = p - a \dot{\gamma}^2$, 条件 $\text{Tr} \mathbf{P} = 3p$ 强加了

$$-3a\dot{\gamma}^2 + 2\mu_{22}\eta^2\dot{\gamma}^2 = 0 \quad (5.6.9)$$

上式提供了 η 和 μ_{22} 之间的关系。根据式

$$S = S_{\text{eq}} - V \int_0^\infty \sigma_s dt \quad (5.6.10)$$

$$\sigma_s = (2\eta T)^{-1} \overset{0}{\mathbf{P}}^v : \overset{0}{\mathbf{P}}^v \quad (5.6.11)$$

$$\overset{0}{\mathbf{P}}^v(t) = \overset{0}{\mathbf{P}}^v(0) \exp(-t/\tau_2) \quad (5.6.12)$$

得

$$S = S_{\text{eq}} - (\tau_2 V / 4\eta T) \overset{0}{\mathbf{P}}^v : \overset{0}{\mathbf{P}}^v \quad (5.6.13)$$

其中 S_{eq} 是演化过程最终的平衡态, S 是过程中的任一状态。在这里

$$s(u, v, \mathbf{P}^v) = s_{\text{eq}}(u, v) - \frac{\tau_2 v}{2\eta T} (P_{12}^v)^2 \quad (5.6.14)$$

按照动力学理论, $\eta = p\tau_2$, $p v = \text{常数}$ (内能不变时), 则有

$$\frac{\pi}{\theta} = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{u, v, \mathbf{P}^v} = \frac{p}{T} = nk_B \quad (5.6.15)$$

与式(5.6.5)类似。从 $\theta < T$, 有 $\pi < p$, 因此在式(5.6.9) $a > 0$ 从而 $\mu_{22} > 0$ 。故张量 $\mathbf{P}$ 对角线上最小的项是 π 。

以上对温度和热力学压强作了推广, 对化学势也可作类似的考虑。

5.7 评论和展望

在 ET 里, 状态变量是由经典流体力学场变量和出现在经典流体控制方程里的流组成, 即, 由额外的应力(压强)张量(总应力张量减去它的流体静力学部分)和额外的能流(总能流减去与能量平流(advection)和机械功有关的能流)组成。ET 可被看作经典热流体力学(thermohydrodynamics)的延伸, 其中考虑了惰性效应。我们可回忆起在经典力学里, 惰性是由考虑演化方程 $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}$ ($\mathbf{r}$ 是粒子的位置矢量而 $\mathbf{v}$ 是它的速度)的右边为一独立状态变量而引入的, 它的行为是由一附加的方程(牛顿运动方程)控制的。

可能有疑问的是,为什么倾向于选择耗散流而不是内变量作为附加变量。不错,内变量热力学已被成功地应用到许多问题上,然而从概念上来说,两种方法间有一些差异。(i),内变量是可测量的但不可控制的,而流是既可控制又可测量的。(ii),内变量和体系的微结构联系在一起。(iii),内变量通常和局域弛豫联系在一起,而流和非局域效应更紧密地联系在一起。实际上,这两个角度并不像第一眼看到时那样相反。的确,比如说在聚合物溶液里,黏性压强张量直接与由内变量热力学引入的宏观分子构造张量(conformation tensor)联系在一起。对于所要研究的特定问题,两理论其中的某一个可更受欢迎。例如,对于处于稳定态的体系,黏性压力或热流的可控制特征呈现出优点,因为它允许体系可维持在所要求的状态;当利用构造张量进行处理时这不再正确。(iv)将黏性压强张量用作独立变量允许我们可在统一表述的水平上呈现如此不同体系(例如理想气体、真实气体、聚合物溶液)的黏滞性质。这在内变量热力学的框架内将是不可能的,因为单原子理想气体没有内部自由度,不由特定的内变量表征。

对于选择流而不是经典变量的梯度作为独立变量,也有几个原因。(i)流与得到很好定义的微观算子联系在一起,并且这允许同非平衡态统计力学进行直接的对比。(ii)在快过程中,使用流远比使用梯度方便,而对于慢或稳定态现象,两个集合的变量使用是等价的,因为在这种条件下,前者直接同后者联系在一起。(iii)将熵用流表达,涨落的经典理论可很简单地推广以评价熵的非经典部分的系数。将梯度作为变量的话这将是是不可能的。(iv)最后,就像从动力学理论中知道的一样,在展开本构方程时选择梯度作为变量导致发散问题。

每一个耗散流都由一个单独的演化方程来表征。很容易令人信服的是,流可被分解成几个独立的贡献,每一个都有自己的演化方程。

额外变量空间并不仅仅限制为耗散流,如热流、黏性压强、物质流等,为应对一些快非平衡现象中的复杂性,再引入一些变量是必要的,例如流的流(flux of flux),都被考虑为补充变量。

一个重要的问题是耗散流的可测量性。热流可简单地通过测量每单位面积、时间通过体系的边界而输运的能量而得到估算。黏性压强可从作用在每单位面积上的正切力而得到测量。在实际当中,估算在某一时刻和空间中某一点的这些量可能不是很容易的。然而在感兴趣的几个问题中,例如波的传播,尽管相应的色散关系包括整个集合所有的参数,而这些参数出现在流的演化方程中,但流在最后的方程被消除,这样在没有直接测量流的情况下,ET 对这些参数的预测可得到验证。

ET 提供了热力学和动力学之间的一个联系。在 ET 中,流不再被考虑成纯粹的控制参数,而是独立变量。而且,ET 不仅为许多动力学模型提供了一个自

然的框架,它还产生出原创性的结果。大部分动力学模型在 ET 被提出之前没有很好的热力学基础;一个原因是,非平衡态热力学被忽略了而相关研究只是限于动力学范围。

ET 扩大了非平衡态热力学的应用范围,可处理许多涉及到记忆、非局域和非线性的现象。它们在技术上得到越来越多的应用;反过来,在许多非平衡情形,它扩大了观测非经典效应的实验可能性。

第6章

广延热力学(II): 哈密顿程式 相对论程式

哈密顿程式(Hamiltonian formulation)已经在从微观到宏观的多种水平上得到了确定。ET 也可以采取哈密顿程式进行描述。主要的原因有:(i)哈密顿描述很简洁并有丰富的物理内容。(ii)从一般的哈密顿系统已发展起许多强有力的求解方法并已得到了许多优美的结果,可直接拿来分析求解 ET 的基本方程。(iii)哈密顿描述其技巧有很广的适用性,即不仅限制在线性范围,而且还可以提供除热力学第二定律以外的附加限制。发展 ET 的相对论“版本”的原因在于以往的相对论性的热力学理论有两个缺陷:(i)理论预言了热信号或黏滞信号具有无穷大的传播速度。(ii)输运方程导致了一些不希望有的不稳定性:在平衡态时的小扰动在非常短的时间尺度上呈指数发散。这些缺陷在相对论性的 ET 中都可以克服。

6.1 GENERIC 程式

非平衡态热力学早期的哈密顿“版本”是以单一产生函数(generator)为基础,基本变量的时间演化是由非耗散泊松括号加耗散括号表达的;尽管很成功,但以后还是被所谓的 GENERIC (General Equation for the Non-Equilibrium Reversible-Irreversible Coupling)程式代替。下面,我们展示这种方法并讨论它同 ET 的相容性。

在 GENERIC 里,假定时间演化方程可由下式

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{L} \cdot \frac{\delta E}{\delta \mathbf{x}} + \mathbf{M} \cdot \frac{\delta S}{\delta \mathbf{x}} \quad (6.1.1)$$

给出,其中, $\mathbf{x}$ 代表一组对非平衡体系进行完全描述的独立变量, E 和 S 分别为

用 $\mathbf{x}$ 表示的总能量和熵, $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{M}$ 是线性泛函算子(operator), 分别表达可逆和不可逆的运动学。点“.”表示矢量与矩阵相乘, $\delta/\delta\mathbf{x}$ 代表沃太拉导数(Volterra derivative), 在不考虑非局域效应时约化为通常的偏导数。式(6.1.1)右边第一项是纯粹哈密顿的并代表对 $\mathbf{x}$ 的时间演化方程的可逆贡献, 而第二项对应着不可逆贡献。

方程(6.1.1)由下列退化要求进行补充

$$\mathbf{L} \cdot \frac{\delta S}{\delta \mathbf{x}} = 0 \quad (\text{a}), \quad \mathbf{M} \cdot \frac{\delta E}{\delta \mathbf{x}} = 0 \quad (\text{b}) \quad (6.1.2)$$

第一个条件表示 $\delta S/\delta\mathbf{x}$ 在 $\mathbf{L}$ 的无效空间并且熵的泛函形式对动力学的可逆部分没有贡献, 第二个条件表示总能量不受动力学的不可逆贡献影响。

更进一步, 将矩阵 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{M}$ 同下列括号联系在一起

$$\{A, B\} = \left\langle \frac{\delta A}{\delta \mathbf{x}}, \mathbf{L} \cdot \frac{\delta B}{\delta \mathbf{x}} \right\rangle, \quad [A, B] = \left\langle \frac{\delta A}{\delta \mathbf{x}}, \mathbf{M} \cdot \frac{\delta B}{\delta \mathbf{x}} \right\rangle \quad (6.1.3)$$

其中, 尖括号 $\langle, \rangle$ 是标量积的记号。大括号 $\{, \}$ 代表经典力学的泊松括号, 而方括号 $[,]$ 用来描述耗散行为。

由这些括号和链规则, 对于任意函数 $A(\mathbf{x})$ 的演化方程, 式(6.1.1)产生以下形式

$$\frac{dA}{dt} = \{A, E\} + [A, S] \quad (6.1.4)$$

关于 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{M}$ 的更多的条件可从括号的下列性质得到

$$\{A, B\} = -\{B, A\} \quad (\text{反对称}) \quad (6.1.5a)$$

$$\{A, \{B, C\}\} + \{B, \{C, A\}\} + \{C, \{A, B\}\} = 0 \quad (\text{雅各比恒等式}) \quad (6.1.5b)$$

在经典力学中它们是泊松括号的众所周知的性质。值得注意, 雅各比恒等式(Jacobi identity)保证了括号 $\{A, B\}$ 在可逆演化中是保持着的, 确实, 在式(6.1.4)中以 $\{A, B\}$ 代替 A 有

$$\frac{d\{A, B\}}{dt} = \{\{A, B\}, E\} \quad (6.1.6)$$

但我们当然也有

$$\frac{d\{A, B\}}{dt} = \left\{ \frac{dA}{dt}, B \right\} + \left\{ A, \frac{dB}{dt} \right\} = \{\{A, E\}, B\} + \{A, \{B, E\}\} \quad (6.1.7)$$

式(6.1.6)和式(6.1.7)右边相等即为雅各比恒等式。

由式(6.1.5a)可知 $\mathbf{L}$ 是反对称的:

$$\mathbf{L}(\mathbf{x}) = -\mathbf{L}^T(\mathbf{x}) \quad (6.1.8)$$

$\mathbf{M}$ 的性质可由对称性条件

$$[A, B] = [B, A] \quad (6.1.9)$$

和非负性条件

$$[A, A] \geq 0 \quad (6.1.10)$$

导出。这暗示着 $\mathbf{M}$ 是对称的(假定所有的变量 $\mathbf{x}$ 具有同样的时间反转不变性)并且是正定的:

$$\mathbf{M}(\mathbf{x}) = \mathbf{M}^T(\mathbf{x}) \quad (6.1.11a)$$

$$\mathbf{y} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{y} \geq 0 \quad \text{对所有的 } \mathbf{y} \quad (6.1.11b)$$

这种非负性同退化要求(6.1.2a),保证了 $dS/dt \geq 0$, 而对称性质(6.1.11a)直接与昂色格倒易关系联系在一起。只有对那些具有同样的不变性的变量, $\mathbf{M}$ 的对称性才是有效的, 要不然, $\mathbf{M}$ 应包括非对称部分才与昂色格-卡西米尔理论一致。

GENERIC 可看作是金兹堡-朗道方程(Ginzburg-Landau equation)的一个延伸, 而后者描述趋向平衡的演化并由下式给出

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = -\mathbf{M} \cdot \frac{\delta\phi}{\delta\mathbf{x}} \quad (6.1.12)$$

其中, $\mathbf{M}$ 是正定、线性算子, ϕ 是给定的势。对 GENERIC 的兴趣在于它的紧凑、抽象和一般的框架, 演化方程(6.1.1)的细节当然依赖于对两产生函数 E 和 S 以及两矩阵 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{M}$ 的特定的选择, 式(6.1.5a)、(6.1.8)和(6.1.11a, b)对 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{M}$ 施加约束。

GENERIC 相对于早期的括号程式最主要的革新是, 使用两不同的产生函数 E 和 S 来代替单一产生函数, 这使理论适应性更强并且强调了由热力学势 E 和 S 扮演的中心角色。矩阵 $\mathbf{L}$ 由在空间变换下变量 $\mathbf{x}$ 的行为决定, 而动力学的实在信息(material information)在摩擦矩阵 $\mathbf{M}$ 里面, 这些信息与输运系数联系在一起。

从性质 $\{A, A\} = 0$ 和 $[A, A] \geq 0$ 以及退化条件(6.1.2), 可看出

$$\frac{dE}{dt} = 0, \quad \frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (6.1.13)$$

现在给定变量 E 和 N (粒子总数), 让我们来决定它们的平衡态值是如何由 $\mathbf{x}$ 表达的。既然 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{M}$ 是退化的, 则除了约束(6.1.2), 我们有 $\mathbf{L} \cdot \partial N / \partial \mathbf{x} = \mathbf{M} \cdot \partial N / \partial \mathbf{x} = 0$ 。性质(6.1.13)暗示着平衡态解 $\mathbf{x}_{eq}$ (是当 t 趋于无穷时方程(6.1.1)的与时间无关的解)是在约束 $E = \text{常数}$ 和 $N = \text{常数}$ 下使 S 取最大值的解。为显示之, 我们引入势

$$\Phi(\mathbf{x}, T, \mu) = -S(\mathbf{x}) + \frac{1}{T}E(\mathbf{x}) - \frac{\mu}{T}N(\mathbf{x}) \quad (6.1.14)$$

其中, T^{-1} 和 $-\mu T^{-1}$ 扮演拉格朗日乘子的角色, T 和 μ 分别为温度和化学势。在

以上约束之下使 S 最大的态 $\mathbf{x}_{\text{eq}}$ 是

$$\frac{\delta \Phi}{\delta \mathbf{x}} = 0 \quad (6.1.15)$$

的一个解。的确,退化条件允许将式(6.1.1)表达成以下形式

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = T\mathbf{L} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{x}} - \mathbf{M} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{x}} \quad (6.1.16)$$

可很清楚地看出,(6.1.15)的解 $\mathbf{x}_{\text{eq}}$ 是式(6.1.16)的与时间无关的解,因此也就是 GENERIC 方程(6.1.1)的解。应用欧拉关系(Euler's relation),则在平衡时估算的势(6.1.14)由下式给出

$$\Phi(\mathbf{x}_{\text{eq}}(T, \mu), T, \mu) = -\frac{pV}{T} \quad (6.1.17)$$

其中, V 是总体积, p 是压强。

6.2 可逆和不可逆运动学

在本节中,我们将把注意力集中到关于 GENERIC 结构的一个特定的实现上,也就是明确 $\mathbf{x}$, $E(\mathbf{x})$, $S(\mathbf{x})$, $\mathbf{L}(\mathbf{x})$ 和 $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ 的表示,对它们来说,如果式(6.1.1)适当地线性化将与 ET 的控制方程(governing equation)等价。在本节中,我们还将更细致地讨论算子 $\mathbf{L}(\mathbf{x})$ 和 $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ 的物理含义及一些数学概念。

6.2.1 状态变量 $\mathbf{x}$ 和可逆运动学 $\mathbf{L}(\mathbf{x})$

既然我们想比较 GENERIC 和 ET,我们就选择与 ET 中的变量相同的变量。为明白起见,让我们首先考虑经典流体力学并且明确态变量 $\mathbf{x}$ 是如何选择的以及 $\mathbf{L}(\mathbf{x})$ 是如何决定的。在这种情形,流体的可逆运动可看作连续群的变换 $\mathfrak{R}^3 \rightarrow \mathfrak{R}^3$ 。质量密度和熵场借助于这种运动可被允许简单地以平流输送。既然构造满足退化要求 $\mathbf{L}(\mathbf{x}) \cdot \partial S / \partial \mathbf{x} = 0$ 的 $\mathbf{L}(\mathbf{x})$ 更容易,那么选择熵场而不是能量场更有用。

为了找到 $\mathbf{L}$ 的表示,让我们引入如下的泊松括号

$$\{A, B\} = \int dV u_\gamma (\partial_\alpha (A_{u_\gamma}) b_{u_\alpha} - \partial_\alpha (b_{u_\gamma}) A_{u_\alpha}) \quad (6.2.1)$$

在上式中, A 和 $B \left(= \int b dV \right)$ 表示动量 $\mathbf{u}(\mathbf{r}) [= \rho \mathbf{v}(\mathbf{r})]$ 的泛函, $\mathbf{r}$ 是位矢, $\partial_\alpha := \partial / \partial \alpha$ 及 $A_{u_\gamma} := \delta A / \delta u_\gamma(\mathbf{r})$, 其中 $\delta / \delta u_\gamma(\mathbf{r})$ 是沃太拉泛函导数,并且这里采用了对重复下标求和的惯例。可验证满足条件(6.1.5)和(6.1.6),故上式是一泊松括号。按照式(6.1.3),通过将 $\{A, B\}$ 重新写为

$$\{A, B\} = \int dV A_{u_\alpha} L_{u_\beta}(\mathbf{u}) b_{u_\beta} \quad (6.2.2)$$

则泊松算子 $\mathbf{L}$ 可由式(6.1.1)得到。

6.2.1.1 欧拉流体动力学

如果除了动量场 $\mathbf{u}$, 我们再引入质量密度场 $\rho(\vec{r})$ 和熵场 $s(\vec{r})$ 作为变量, 则可将泊松括号(6.2.1)推广为

$$\begin{aligned} \{A, B\} = \int dV [& u_\gamma (\partial_\alpha (A_{u_\gamma}) b_{u_\alpha} - \partial_\alpha (b_{u_\gamma}) A_{u_\alpha}) \\ & + \rho (\partial_\alpha (A_\rho) b_{u_\alpha} - \partial_\alpha (b_\rho) A_{u_\alpha}) \\ & + s (\partial_\alpha (A_s) b_{u_\alpha} - \partial_\alpha (b_s) A_{u_\alpha})] \end{aligned} \quad (6.2.3)$$

可逆(欧拉)流体动力学方程(hydrodynamic equation)可很容易地从上式得到(也就是从式(6.1.1)得到, 忽略掉右边最后一项)。的确, 让我们从式(6.1.4)开始, 它约化为

$$\frac{dA}{dt} = \{A, E\} \quad (6.2.4)$$

并且要求对所有的泛函都成立。注意式(6.2.4)的左边可写成如下形式

$$\frac{dA}{dt} = \int dV \left(A_\rho \frac{\partial \rho}{\partial t} + A_{u_\alpha} \frac{\partial u_\alpha}{\partial t} + A_s \frac{\partial s}{\partial t} \right) \quad (6.2.5)$$

通过将式(6.2.3)中的 B 换为 E , 式(6.2.4)的右边可重新写为(进行分部积分并且假定计算中出现的沿边界的积分等于零)

$$\begin{aligned} \{A, E\} = \int dV \{ & A_\rho [-\partial_\alpha (\rho e_{u_\alpha})] + A_{u_\alpha} [-\partial_\gamma (u_\alpha e_{u_\gamma}) - \rho \partial_\alpha e_\rho \\ & - s \partial_\alpha e_s - u_\gamma \partial_\alpha e_{u_\gamma}] + A_s [-\partial_\alpha (s e_{u_\alpha})] \} \end{aligned} \quad (6.2.6)$$

满足以上要求的边界条件可以这样实现: 要么在无穷区域当 $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ 时场充分地趋于零, 要么在有界区域具有周期性边界条件。在两种情况下, 都是将分析限制在无外力体系(因为边界条件代表外界影响)。

如果要求式(6.2.4)对所有的 A 都成立, 则我们必须有

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\partial_\gamma (\rho e_{u_\gamma}) \\ \frac{\partial u_\alpha}{\partial t} &= -\partial_\gamma (u_\alpha e_{u_\gamma}) - \rho \partial_\alpha e_\rho - s \partial_\alpha e_s - u_\gamma \partial_\alpha e_{u_\gamma} \\ \frac{\partial s}{\partial t} &= -\partial_\gamma (s e_{u_\gamma}) \end{aligned} \quad (6.2.7)$$

可以很容易看出, 由于 $S = \int d\mathbf{r} s(\mathbf{r})$ 和 $\mathbf{L} \cdot \delta N / \delta \mathbf{x} = 0$, 则 $\mathbf{L} \cdot \delta S / \delta \mathbf{x} = 0$ 。

函数 E 在物理上代表总能量, 选择

$$E = \int dV e(\rho, s, \mathbf{u}; \mathbf{r}) = \int dV (u^2/2\rho + \epsilon(\rho, s; \mathbf{r})) \quad (6.2.8)$$

其中 ϵ 是每单位体积的内能, 则

$$e_{u_\gamma} = \rho^{-1} u_\gamma \quad (6.2.9)$$

是速度并且

$$-\rho \partial_a e_\rho - s \partial_a e_s - u_\gamma \partial_a e_{u_\gamma} = -\partial_a p$$

其中

$$p(\mathbf{r}) = -e(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) e_{\rho(\mathbf{r})} + s(\mathbf{r}) e_{s(\mathbf{r})} + u_\gamma(\mathbf{r}) e_{u_\gamma(\mathbf{r})} \quad (6.2.10)$$

是局域压强。现在我们可以看到式(6.2.7)取熟悉的欧拉方程(Euler equation)的形式

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\partial_\gamma (u_\gamma) \\ \frac{\partial u_a}{\partial t} &= -\partial_\gamma \left(\frac{u_a u_\gamma}{\rho} \right) - \partial_a p \\ \frac{\partial s}{\partial t} &= -\partial_\gamma \left(\frac{s u_\gamma}{\rho} \right) \end{aligned} \quad (6.2.11)$$

可以验证, 关于 $\rho, \mathbf{u}$ 和 ϵ 的演化方程的泊松算子可由下式给出

$$\mathbf{L}(\mathbf{r}) = - \begin{pmatrix} 0 & \nabla \rho & 0 \\ \rho \nabla & (\nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \nabla)^\top & \epsilon \nabla + \nabla p \\ 0 & \nabla \epsilon + p \nabla & 0 \end{pmatrix} \quad (6.2.12)$$

而

$$\frac{\delta e}{\delta x} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \rho} \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}} \\ \frac{\partial}{\partial \epsilon} \end{pmatrix} e(\rho, \mathbf{u}, \epsilon) = \begin{pmatrix} -(1/2)v^2 \\ \mathbf{v} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.2.13)$$

值得注意, 通常的局域平衡关系(6.2.10)已作为一个结果出现。我们可期待, 在广延状态空间中, 采用同样的方式可得到通常的局域平衡关系的延伸。

6.2.1.2 广延热力学

现在通过遵从 GENERIC 方法我们可以提出一 ET 类型的延伸。首先我们建议引进一对称张量场 $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ 作为一新的状态变量(它同压强张量的关系以后将清楚)。为考虑这新的贡献, 泊松括号(6.2.3)必须由附加的项补充, 即由

$$\begin{aligned} & \int dV \{ p_{\gamma\beta} [\partial_a (A_{p_{\gamma\beta}}) b_{u_a} - \partial_a (b_{p_{\gamma\beta}}) A_{u_a}] \\ & - p_{a\beta} [A_{p_{\gamma\beta}} \partial_a (b_{u_\gamma}) - b_{p_{\gamma\beta}} \partial_a (A_{u_\gamma})] \} \end{aligned}$$

$$-p_{a\beta}[A_{p_{\gamma\alpha}}\partial_{\beta}(b_{u_{\gamma}})-b_{p_{\gamma\alpha}}\partial_{\beta}(A_{u_{\gamma}})]\} \quad (6.2.14)$$

由泊松括号式(6.2.3)和式(6.2.14),并且使用从式(6.2.3)到式(6.2.7)的同类型计算,欧拉流体动力学方程将由下面的式子代替

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\partial_{\gamma}(\rho e_{u_{\gamma}}) \quad (6.2.15a)$$

$$\frac{\partial u_a}{\partial t} = -\partial_{\gamma}(u_a e_{u_{\gamma}}) - \partial_a p - \partial_{\gamma} P_{a\gamma} \quad (6.2.15b)$$

$$\frac{\partial p_{a\beta}}{\partial t} = -\partial_{\gamma}(p_{a\beta} e_{u_{\gamma}}) - p_{\gamma\beta} \partial_{\gamma}(e_{u_a}) - p_{a\gamma} \partial_{\gamma}(e_{u_{\beta}}) \quad (6.2.15c)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\partial_{\gamma}(s e_{u_{\gamma}}) \quad (6.2.15d)$$

其中

$$p = -e + \rho e_{\rho} + s e_s + u_{\gamma} e_{u_{\gamma}} + p_{a\beta} e_{p_{a\beta}} \quad (6.2.16)$$

通常的压强张量 $P_{a\gamma}$ 与 $p_{a\beta}$ 的关系

$$P_{a\beta} = 2p_{a\gamma} e_{p_{\gamma\beta}} \quad (6.2.17)$$

表达式(6.2.16)是局域平衡关系(6.2.10)的一个延伸,而式(6.2.17)代表了压强张量 $\mathbf{P}$ 与作为附加状态变量引入的张量 $\mathbf{p}$ 之间的关系。我们将显示式(6.2.15a~d)同适当的不可逆贡献一起经过线性化确实约化为 ET 的相应方程。

最后一步将是引入能流作为附加状态变量。我们可以遵从先前用来处理 $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ 的同样步骤,即,引入一矢量场并允许它可由流简单地输送,但这样做将会涉及动力学“力学”部分的更多细节。这将对压强张量和静水压产生修改了的表达式;然而很重要的,主管熵场时间演化的式(6.2.15d)将保持不变。但是,从物理的角度来看,正是动力学的“热或熵”的部分才是我们想通过将能流作为独立状态变量而将其重视起来。

首先我们考虑无材料流时的热传输。在经典热力学中,热流是唯一的不可逆性的根源(即,给出正的熵产生)。但在这里我们将采纳一个不同的观点。不妨回想起微观情形,将原子的快速振动抽象为声子气。我们同样将这种运动看作材料运动;但质量密度 $\rho(\mathbf{r})$ 现在由熵密度 $s(\mathbf{r})$ 代替,动量场 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ 由另一动量场 $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ 代替。表达 $s(\mathbf{r})$ 和 $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ 运动学的泊松括号因此为(参见式(6.2.1)和式(6.2.3))

$$\begin{aligned} \{A, B\} = & \int dV \{w_{\gamma} [\partial_a (A_{w_{\gamma}}) b_{w_a} - \partial_a (b_{w_{\gamma}}) A_{w_a}] \\ & + s [\partial_a (A_s) b_{w_a} - \partial_a (b_s) A_{w_a}] \} \end{aligned} \quad (6.2.18)$$

如果我们现在既考虑质量流又考虑热流,我们就要求质量由动量流 $\mathbf{u}$ 输送,

并且动量是质量动量 $\mathbf{u}$ 和动量 $\mathbf{w}$ 之和。我们作变换 $(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \rightarrow (\mathbf{u}', \mathbf{w}')$, 其中 $\mathbf{u}' = \mathbf{u} + \mathbf{w}$ 。在这种变换下, 泊松括号(6.2.3)、(6.2.14)(没有式(6.2.3)右边最后一项)和式(6.2.18)变换成另一个泊松括号

$$\begin{aligned} \{A, B\} = & \int dV \{ u_\gamma [\partial_\alpha (A_{u_\gamma}) b_{u_\alpha} - \partial_\alpha (b_{u_\gamma}) A_{u_\alpha}] \\ & + \rho [\partial_\alpha (A_\rho) b_{u_\alpha} - \partial_\alpha (b_\rho) A_{u_\alpha}] + p_{\gamma\beta} [\partial_\alpha (A_{p_{\gamma\beta}}) b_{u_\alpha} - \partial_\alpha (b_{p_{\gamma\beta}}) A_{u_\alpha}] \\ & - p_{\alpha\beta} [A_{p_{\gamma\beta}} \partial_\alpha (b_{u_\gamma}) - b_{p_{\gamma\beta}} \partial_\alpha (A_{u_\gamma})] - p_{\alpha\beta} [A_{p_{\gamma\alpha}} \partial_\beta (b_{u_\gamma}) - b_{p_{\gamma\alpha}} \partial_\beta (A_{u_\gamma})] \\ & + s [\partial_\alpha (A_s) b_{u_\alpha} - \partial_\alpha (b_s) A_{u_\alpha}] + s [\partial_\alpha (A_s) b_{w_\alpha} - \partial_\alpha (b_s) A_{w_\alpha}] \\ & + w_\gamma [\partial_\alpha (A_{w_\gamma}) b_{w_\alpha} - \partial_\alpha (b_{w_\gamma}) A_{w_\alpha}] + w_\gamma [\partial_\alpha (A_{w_\gamma}) b_{u_\alpha} - \partial_\alpha (b_{w_\gamma}) A_{u_\alpha}] \\ & + w_\gamma [\partial_\alpha (A_{w_\gamma}) b_{w_\alpha} - \partial_\alpha (b_{w_\gamma}) A_{w_\alpha}] \} \end{aligned} \quad (6.2.19)$$

通过重复引导式(6.2.3)到式(6.2.7)的同类型计算, 相应的可逆的时间演化方程如下

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\partial_\gamma (\rho e_{u_\gamma}) \quad (6.2.20a)$$

$$\frac{\partial u_\alpha}{\partial t} = -\partial_\gamma (u_\alpha e_{u_\gamma}) - \partial_\alpha p - \partial_\gamma P_{\alpha\gamma} \quad (6.2.20b)$$

$$\frac{\partial p_{\alpha\beta}}{\partial t} = -\partial_\gamma (p_{\alpha\beta} e_{u_\gamma}) - p_{\gamma\beta} \partial_\gamma (e_{u_\alpha}) - p_{\gamma\alpha} \partial_\gamma (e_{u_\beta}) \quad (6.2.20c)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\partial_\gamma (s e_{u_\gamma}) - \partial_\gamma (s e_{w_\gamma}) \quad (6.2.20d)$$

$$\frac{\partial w_\alpha}{\partial t} = -\partial_\gamma (w_\alpha e_{u_\gamma}) - \partial_\gamma (w_\alpha e_{w_\gamma}) - s \partial_\alpha (e_s) - w_\gamma \partial_\alpha (e_{u_\gamma}) - w_\gamma \partial_\alpha (e_{w_\gamma}) \quad (6.2.20e)$$

其中

$$e = \epsilon + \frac{u_\gamma^2}{\rho} + \frac{w_\gamma^2}{\rho} \quad (6.2.21)$$

$$p = -e + \rho e_\rho + s e_s + u_\gamma e_{u_\gamma} + w_\gamma e_{w_\gamma} + p_{\alpha\beta} e_{p_{\alpha\beta}} \quad (6.2.22)$$

$$P_{\alpha\beta} = 2 p_{\beta\gamma} e_{p_{\gamma\alpha}} + w_\alpha e_{w_\beta} \quad (6.2.23)$$

如果我们将总能量的时间导数表达如下

$$\frac{\partial e}{\partial t} = e_\rho \frac{\partial \rho}{\partial t} + e_{u_\alpha} \frac{\partial u_\alpha}{\partial t} + e_s \frac{\partial s}{\partial t} + e_{w_\gamma} \frac{\partial w_\gamma}{\partial t} + e_{p_{\alpha\beta}} \frac{\partial p_{\alpha\beta}}{\partial t}$$

我们从式(6.2.20)~(6.2.22)得到能量平衡定律

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\partial_\gamma (e e_{u_\gamma} + p e_{u_\gamma} + P_{\beta\gamma} e_{u_\beta} + q_\gamma) \quad (6.2.24)$$

其中 q_γ 定义为

$$q_\gamma = (se_s + w_a e_{w_\gamma}) e_{w_\gamma} \quad (6.2.25)$$

表达式(6.2.23)和式(6.2.25)给出了状态变量 $\mathbf{p}, \mathbf{w}$ 以及 ET 场 $(\mathbf{P}, \mathbf{q})$ 之间的关系 ($\mathbf{P}$ 是可逆的压强张量, $\mathbf{q}$ 是额外的可逆能流), 并且我们还可从式(6.2.20d)看出能流是 se_w 。应该强调, 这些额外的流是作为本节中描述的哈密顿程式的一个直接结果而出现的。写出 GENERIC 形式的演化方程的代价是 ET 中通常的变量被它们的一些结合代替, 分别见关于 $P_{a\beta}$ 和 q_γ 的关系式(6.2.23)和式(6.2.25)。此外, 新的 GENERIC 变量 $p_{a\beta}$ 和 w_γ 物理意义并不是不言自明的。

另外在 GENERIC 里, 在可逆和不可逆过程间的分布并不总是清晰的, 并且不同于 ET。一般是承认可逆和不可逆的贡献就是由算子 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{M}$ 所分别产生的那些。

6.2.2 不可逆运动学 $\mathbf{M}(\mathbf{x})$

在前面我们已确定了式(6.1.1)右边第一项; 剩下来就是要确定涉及算子 $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ 的第二项。得到 $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ 的步骤如下所述。

首先回想一下, 我们不得不满足退化要求, 它们表达了总能量守恒和总粒子数守恒, 即 $\mathbf{M} \cdot \delta E / \delta x = 0$ 和 $\mathbf{M} \cdot \delta N / \delta x = 0$ 。从 GENERIC 的角度, 我们期望只有额外的场 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{w}$ 将会耗散, 这意味着不可逆贡献将仅仅出现在它们的演化方程里。其余的状态变量将仅仅间接地通过它们对 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{w}$ 的时间演化依赖而耗散。接下来, 我们假定 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{w}$ 偏离各自的平衡值不太远, 即意味着 $\delta s / \delta \mathbf{p}$ 和 $\delta s / \delta \mathbf{w}$ 是小量。解释不可逆时间演化最简单的方式是将 $\Delta_{a\beta} \delta s / \delta w_\beta$ 加到 $\mathbf{w}$ 的时间演化方程的右边并将 $\lambda_{a\beta\gamma\delta} \delta s / \delta p_{\gamma\delta} + \tilde{\lambda} (\delta s / \delta p_{\gamma\gamma}) \delta_{a\beta}$ 加到 $\mathbf{p}$ 的演化方程的右边。我们要求 $\tilde{\lambda}, \lambda$ 和 Δ 是正定的, 这是为了保证 $\mathbf{M}$ 是非负的。所导致的 $(\rho, \mathbf{u}, s, \mathbf{p}, \mathbf{w})$ 的时间演化方程分别为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\partial_\gamma (\rho e_{u_\gamma}) \quad (6.2.26a)$$

$$\frac{\partial u_a}{\partial t} = -\partial_\gamma (u_a e_{u_\gamma}) - \partial_a p - \partial_\gamma P_{a\gamma} \quad (6.2.26b)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\partial_\gamma (se_{u_\gamma}) - \partial_\gamma (se_{w_\gamma}) + \sigma^s \quad (6.2.26c)$$

$$\frac{\partial p_{a\beta}}{\partial t} = -\partial_\gamma (p_{a\beta} e_{u_\gamma}) - p_{\gamma\beta} \partial_\gamma (e_{u_a}) - p_{\gamma a} \partial_\gamma (e_{u_\beta}) \quad (6.2.26d)$$

$$\begin{aligned} & -e_s \lambda_{a\beta\gamma\delta} e_{p_{\gamma\delta}} - e_s \lambda_{a\beta\gamma\delta} e_{p_{\gamma\delta}} - e_s \tilde{\lambda} e_{p_{\gamma\gamma}} \delta_{a\beta} \\ \frac{\partial w_a}{\partial t} = & -\partial_\gamma (w_a e_{u_\gamma}) - \partial_\gamma (w_a e_{w_\gamma}) - s \partial_a (e_s) \\ & - w_\gamma \partial_a (e_{u_\gamma}) - w_\gamma \partial_a (e_{w_\gamma}) - e_s \Delta_{a\beta} e_{w_\beta} \end{aligned} \quad (6.2.26e)$$

注意在式(6.2.26c)中为使熵产生率的通常记号 σ_s 与这里的导数不致混淆起见,已将下标移为上标。 p 和 $P_{a\beta}$ 由式(6.2.22)和式(6.2.23)分别给出,而熵产生 σ^s 由下式给出

$$\sigma^s = e_{p_{a\beta}} \lambda_{a\beta\gamma\delta} e_{p_{\gamma\delta}} + e_{w_a} \Lambda_{a\beta} e_{w_{\beta}} + e_{p_{\gamma\gamma}} \tilde{\lambda} e_{p_{\gamma\gamma}} \quad (6.2.27)$$

应有 $\sigma^s \geq 0$, 能量的时间演化方程保持不变仍由式(6.2.24)控制。

对 $\delta e / \delta p$ 和 $\delta e / \delta w$ 中的线性项的限制可以通过引进耗散势 Ψ 的概念而得到消除。如果 Ψ 是 $\delta e / \delta p$ 和 $\delta e / \delta w$ 的函数且满足以下性质: $\Psi(0,0)=0$, 在 $(0,0)$ 处 Ψ 达到最小值, 在 $(0,0)$ 附近 Ψ 是凹函数, 则我们说 Ψ 是耗散势。将附加项 $-e_s(\delta\Psi/\delta p_{a\beta})$ 和 $-e_s(\delta\Psi/\delta w_a)$ 分别加到式(6.2.26d)和式(6.2.26e)的右边(代替如下项 $-e_s \lambda_{a\beta\gamma\delta} e_{p_{\gamma\delta}}$, $-e_s \tilde{\lambda} e_{p_{\gamma\gamma}}$ 和 $-e_s \Lambda_{a\beta} e_{w_{\beta}}$), 我们仍旧得到具有 GENERIC 结构的方程。注意在式(6.2.26)中作的选择对应着如下耗散势

$$\Psi = \frac{1}{2} \int dV e_{p_{a\beta}} \lambda_{a\beta\gamma\delta} e_{p_{\gamma\delta}} + \frac{1}{2} \int dV e_{w_a} \Lambda_{a\beta} e_{w_{\beta}} + \frac{1}{2} \int dV e_{p_{\gamma\gamma}} \tilde{\lambda} e_{p_{\gamma\gamma}}$$

最后, 我们简要说明在新状态变量 (p, w) 和压强张量 P , 热流 q 和额外熵流 $J^{(s)}$ 之间的关系(见式(6.2.23), 式(6.2.25)和式(6.2.26c))

$$P_{a\beta} = 2p_{\beta\gamma} e_{p_{\gamma a}} + w_a e_{w_{\beta}} \quad (6.2.28a)$$

$$q_a = (se_s + w_{\gamma} e_{w_{\gamma}}) e_{w_a} \quad (6.2.28b)$$

$$J_a^{(s)} = se_{w_a} \quad (6.2.28c)$$

注意对于给定的能量 e , 我们总是能从 (p, w) 转向 $(P, q, J^{(s)})$ 。这也当然意味着三个量 P, q 和 $J^{(s)}$ 中只有两个是独立的。反过来则没有保证。可以说, 以 $(P, q, J^{(s)})$ 为基础的程序比以 (p, w) 为基础的程序更“宏观”一些, 因为后者的宏观意义还不是很清楚。看起来, p 和 w 与微观量更直接地联系在一起。的确, 在某些情形 p 已经被确定为聚合物溶液的一般构造张量, 是比 P 更接近微观解释的量。在线性近似中, 使用 p 还是 P 没有实质性的不同, 但在非线性处理中, 不同的微观构形(暗示着不同的 p) 能产生同样的宏观 P 。在实际当中, 我们期待式(6.2.28)反常地一对一。

6.3 ET 的控制方程

现在我们回到 ET。在选择了状态变量后, 下一步将是主管它们时间演化的方程的表述。回想一下在 ET 中选择的变量是 $(\rho(r), u(r), s(r), P(r), q(r))$, 其中 ρ, u 和 s 是标准的流体动力学场, P 是黏性压强张量, q 是热流。在 GENERIC 里运作, 控制方程必须遵照与守恒定律 $dE/dt=0$ 和 $dN/dt=0$ 及耗

散定律 $dS/dt > 0$ 相洽的要求。对能量 e 、熵 s 和熵产生 σ^s 的一个可能的选择是

$$e(\rho, \mathbf{u}, s, \mathbf{P}, \mathbf{q}) = e_0(\rho, \mathbf{u}, s) + e_1(\mathbf{P}, \mathbf{q}) \quad (6.3.1)$$

$$s(\rho, \mathbf{u}, s, \mathbf{P}, \mathbf{q}) = s_0(\rho, \mathbf{u}, s) + s_1(\mathbf{P}, \mathbf{q}) \quad (6.3.2)$$

$$\sigma^s(\rho, \mathbf{u}, s, \mathbf{P}, \mathbf{q}) = \sigma_1^s(\mathbf{P}, \mathbf{q}) \quad (6.3.3)$$

其中 e_1, s_1 和 σ_1^s 是 $\mathbf{P}, \mathbf{q}$ 的二次函数, 同时 $\sigma^s \geq 0$ 。

在前面, 我们已经表述了带有 GENERIC 结构的时间演化方程, 但我们没有对选择 e, s 和 σ^s 加以限制。我们现在展示, 通过选择表达式 (6.3.1)~(6.3.3), 可重新得到 ET 的控制方程。

让自由能 Φ 式 (6.1.14) 以如下方式被选择: 平衡态 (也就是式 (6.1.15) 的解) 是 $(\rho^{(eq)}, \mathbf{u}^{(eq)}, \mathbf{p}^{(eq)}, \mathbf{w}^{(eq)})$, 其中

$$p_{a\beta}^{(eq)} = p^{(0)} \delta_{a\beta}, \quad w_a^{(eq)} = 0 \quad (6.3.4)$$

$p^{(0)}$ 是一常数。引入

$$p_{a\beta} = p_{a\beta}^{(eq)} + \pi_{a\beta} \quad (6.3.5)$$

$$w_a = w_a^{(eq)} + v_a \quad (6.3.6)$$

假定 Φ 是 $\pi_{a\beta}$ 和 v_a 的二次函数, 有

$$\Phi_{p_{a\beta}} = a\pi_{a\beta}, \quad \Phi_{w_a} = bv_a \quad (6.3.7)$$

其中 a 和 b 是常数。如果我们将式 (6.3.5)、(6.3.6) 代入式 (6.2.28), 限制在与 $\boldsymbol{\pi}$ 和 $\mathbf{v}$ 成线性的项, 并且在 (6.2.28) 中以 $T\Phi_{p_{a\beta}}$ 和 $T\Phi_{w_a}$ 代替 $e_{p_{a\beta}}$ 和 e_{w_a} (T 是平衡温度), 使用式 (6.3.6) 和式 (6.3.7) 后得到

$$P_{a\beta} = 2Tp^{(0)}a\pi_{a\beta} \quad (6.3.8)$$

$$q_a = Tbs\theta v_a \quad (6.3.9)$$

$$J_a^{(s)} = Tbsv_a \quad (6.3.10)$$

其中 $e_s = \theta$ 是非平衡温度。注意式 (6.3.8)、(6.3.9) 代表了 $(\mathbf{P}, \mathbf{q})$ 和 $(\boldsymbol{\pi}, \mathbf{v})$ 之间的一对一关系。而且, 比较式 (6.3.9) 和式 (6.3.10), 可认识到熵流和能流之间熟悉的关系 $J_a^{(s)} = q_a \theta^{-1}$ 。

现在我们将注意力投向演化方程 (6.2.26)。如果限制在 $\mathbf{P}$ 和 $\mathbf{q}$ 的线性项, 头三个方程是标准的流体动力学方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\partial_\gamma(\rho e_{u_\gamma}) \quad (6.3.11a)$$

$$\frac{\partial u_a}{\partial t} = -\partial_\gamma(u_a e_{u_\gamma}) - \partial_a p - \partial_\gamma P_{a\gamma} \quad (6.3.11b)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\partial_\gamma(s e_{u_\gamma}) - \partial_\gamma(q_\gamma \theta^{-1}) + \sigma^s \quad (6.3.11c)$$

带有一修正了的局域平衡关系。代替局域平衡关系式 (6.2.10) 我们有

$$p = -e + \rho e_\rho + s e_s + u_\gamma e_{u_\gamma} + \frac{1}{2} P_{\gamma\gamma} \quad (6.3.12)$$

经典的压强定义的修正联系着非平衡压强 π (第3章引入的)。有趣的是,注意到哈密顿程式为修正的压强给出了明确的表达式。这个特征概述了后者表述同连在一起的广延热力学(远离局域平衡的方法)的有用性。

主管 $\mathbf{P}$ 和 $\mathbf{q}$ 时间演化的方程可很容易地从式(6.2.26d,e)和式(6.3.4)、式(6.3.7)得到; 经线性处理可发现

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial t} = & -2T(p^{(0)})^2 a(\delta_{\alpha\beta} \partial_\gamma (e_{u_\gamma}) + \partial_\beta (e_{u_\alpha}) + \partial_\alpha (e_{u_\beta})) \\ & - a\theta \lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} P_{\gamma\delta} - a\theta \tilde{\lambda} P_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (6.3.13)$$

$$\frac{\partial q_\alpha}{\partial t} = -\theta T b s^2 \partial_\alpha \theta - \theta b \Lambda_{\alpha\beta} q_\beta \quad (6.3.14)$$

在适当地定义热传导、黏性和弛豫时间的条件下,表达式(6.3.13)、式(6.3.14)与在ET的框架里定义的基本方程(5.4.12)和(5.4.14)是相似的。因此可以说ET分享了一些性质,对于拥有哈密顿结构是必要的。另外观察到在式(6.3.13)、式(6.3.14)里缺席 $\nabla \cdot \mathbf{P}$ 和 $\nabla \mathbf{q}$, 为在哈密顿处理中得到它们,则承认势 Φ (或 s) 不仅是基本变量集合 $\rho, \mathbf{u}, s, \mathbf{p}, \mathbf{w}$ 的函数而且还是它们对空间坐标的导数的函数是必要的。

6.4 相对论程式理论

在这一节,我们主要总结ET的相对论程式的主要特征。与经典的、相对论性的不可逆热力学不同的是,我们这里假定耗散流是独立变量。一般的表述平行于经典的、非相对论性的理论。在相对论中,基本变量是四维流矢量 J^μ 和二阶的、对称的能量-动量张量 $T^{\mu\nu}$ 。对于一个相对于粒子平均运动静止的局部观察者, J^μ 和 $T^{\mu\nu}$ 与四维速度矢量 u^μ 、热流矢量 q^μ 、比内能 ϵ 和压强张量 $P^{\mu\nu}$ 通过下式联系

$$J^\mu = \rho u^\mu \quad (6.4.1a)$$

$$T^{\mu\nu} = \rho \epsilon u^\mu u^\nu + 2c^{-1} q^{(\mu} u^{\nu)} + P^{\mu\nu} \quad (6.4.1b)$$

希腊字母上标或下标从1至4, c 是真空中光速, ρ 是质量密度, u^μ 是无量纲的流体动力学速度满足 $u^\mu u_\mu = -1$; 在与观察者一同运动的坐标系里, u^μ 约化为通常的速度。包围一些指标的括号表示对称化。 q^μ 和 $P^{\mu\nu}$ 都是空间类型的

$$q^\mu = \Delta^\mu_\nu q^\nu, \quad P^{\mu\nu} = \Delta^\mu_\rho \Delta^\nu_\sigma P^{\rho\sigma}$$

即它们服从 $q^\mu u_\mu = u_\mu P^{\mu\nu} = P^{\mu\nu} u_\nu = 0$, 其中 $\Delta^{\mu\nu}$ 是对称空间投影算子 $\Delta^{\mu\nu} = g^{\mu\nu} +$

$u^\mu u^\nu, g^{\mu\nu}$ 是时空度量(或称“度规”)张量。压强张量可分解成

$$P^{\mu\nu} = p\Delta^{\mu\nu} + \Pi\Delta^{\mu\nu} + \Pi^{\mu\nu}$$

p 和 Π 分别是平衡压强和体黏性压强, $\Pi^{\mu\nu}$ 是无迹的黏性压强张量。这里代替前面通用的 p^ν 和 $\mathbf{P}^\nu$, 是考虑到文献的习惯。

式(6.4.1b)所示的分解不是唯一的。另一种不同的分解可由沿热流方向漫漫飘移的观察者进行设计, 在漂移的同时以这样方式调节速度: 粒子的相对于观察者标架的质-能反向流恰好能消除热流。结果, 在观察者的标架里热流消失。这里我们选择与式(6.4.1)一致的方案。尽管对这两种描述来说逆变场 J^μ 和 $T^{\mu\nu}$ 是不同的, 但两种描述差不多等价。

守恒方程为

$$J^\mu_{;\mu} = 0 \quad (6.4.2)$$

(或等价地 $\rho \dot{v} = u^\mu_{;\mu}$) 和

$$T^{\mu\nu}_{;\nu} = 0 \quad (6.4.3)$$

其中分号代表协变导数。式(6.4.3)的时间和空间部分分别代表着能量守恒和动量守恒。它们可明确地写为

$$\rho(\dot{\epsilon} + p \dot{v}) = -\frac{1}{c}[q^\mu_{;\mu} + q^\mu \dot{u}_\mu] - [\Pi\Delta^{\mu\nu} + \Pi^{\mu\nu}]u_{(\mu;\nu)} \quad (6.4.4)$$

和

$$\rho\epsilon \dot{u}^\lambda + \frac{1}{c}[\dot{q}^\lambda - u^\lambda q_\mu \dot{u}^\mu + q^\lambda u^\nu_{;\nu} + u^\lambda_{;\nu} q^\nu] + \Delta^\lambda_\mu \mathbf{P}^{\mu\nu}_{;\nu} = 0 \quad (6.4.5)$$

其中字母上面的点代表沿四维速度的微分, 即 $\dot{A}^\nu = u^\mu A^\nu_{;\mu}$ 。

为决定流的演化方程, 按照 ET 的精神我们假定, 非平衡熵流矢量 S^μ 依赖于整个集合的变量。取到流的二次项, 有

$$\begin{aligned} S^\mu = & (s_{\text{eq}} - v\alpha_1 T^{-1} q^\nu q_\nu - v\alpha_0 T^{-1} \Pi^2 - v\alpha_2 T^{-1} \Pi^{\lambda\nu} \Pi_{\lambda\nu}) u^\mu \\ & + \frac{1}{cT} q^\mu + \beta_0 \Pi q^\mu + \beta_2 \Pi^{\lambda\mu} q_\lambda \end{aligned} \quad (6.4.6)$$

标准形式的熵平衡方程为

$$S^\mu_{;\mu} = \sigma_s \geq 0 \quad (6.4.7)$$

考虑到

$$\dot{s}_{\text{eq}} = T^{-1} \dot{\epsilon} + T^{-1} p \dot{v} \quad (6.4.8)$$

并使用式(6.4.4), S^μ 的四维散度可从式(6.4.6)计算。忽略掉对状态方程的二次项贡献, 可写出双线性形式的熵产生

$$\sigma_s = T^{-1}(q^\mu X^\mu_{;1} + \Pi X^0 + \Pi^{\mu\nu} X^2_{\mu\nu}) \quad (6.4.9)$$

其中

$$X_{\mu}^1 = \Delta_{\mu}^{\nu} [-(cT)^{-1}(T_{;\nu} + T\dot{u}_{;\nu}) - 2\alpha_1 \dot{q}_{\nu} + T\beta_0 \Pi_{;\nu} + T\beta_2 \Pi_{\nu;\lambda}]$$

$$X^0 = -u_{;\mu}^{\mu} - 2\alpha_0 \dot{H} + T\beta_0 q_{;\mu}^{\mu}$$

和

$$X_{\mu\nu}^2 = \Delta_{(\mu}^{\lambda} \Delta_{\nu)}^{\rho} [u_{(\lambda;\rho)} - 2\alpha_2 \dot{H}_{\lambda\rho} + T\beta_2 q_{(\lambda;\rho)}]$$

这里,分号意味着求偏导数, β_0 和 β_2 假定为常数;这与非相对论性描述中忽略掉非线性项的近似是相洽的。

类似第5章的处理,我们可使 X_{μ}^1 , X^0 和 $X_{\mu\nu}^2$ 分别与 q_{μ} , Π 和 $\Pi_{\mu\nu}$ 成正比,比例系数为正值以确保熵产生的正定性。作为一个结果,流的演化方程为

$$\tau_1 \dot{q}_{\mu} = -q_{\mu} - \lambda T \Delta_{\mu}^{\nu} [(cT)^{-1} T_{;\nu} + T\dot{u}_{\nu} + T\beta_0 \Pi_{;\nu} + T\beta_2 \Pi_{\nu;\lambda}] \quad (6.4.10)$$

$$\tau_0 \dot{H} = -\Pi - \zeta u_{;\mu}^{\mu} - T\beta_0 \zeta q_{;\mu}^{\mu} \quad (6.4.11)$$

$$\tau_2 \dot{H}_{\mu\nu} = \langle -\Pi_{\mu\nu} - 2\eta(u_{\lambda;\rho} + T\beta_2 q_{\lambda;\rho}) \rangle \quad (6.4.12)$$

其中尖括号意味着相应张量的对称、无迹空间部分。还有,式(6.4.10)和式(6.4.12)必须理解为相应物理量的投影部分。这些方程推广了非相对论性的式(5.4.14)、(5.4.16)。但要注意,在经典极限,热流方程并不恰好约化为经典傅里叶定律,而是多出一个依赖于加速度 $\dot{u}^{\mu}$ 的附加项,这与热惯性有关,加速运动的物体内部就算没有温度梯度也会有热流存在。

6.5 特征速度

这里介绍一个相关计算,即计算与式(6.4.10)、(6.4.12)联结在一起的特征速度,以确定它们的值是否保持有限。为此,我们使用线性方程(6.4.10)、(6.4.12)。这九个方程再加上五个守恒定律(6.4.2)、(6.2.3),为14个未知量提供了14个方程。

全部一阶的、准线性的方程可由下面简化的形式来表达

$$a^{AB\mu}(\alpha, \beta, u_{\nu}) \partial_{\mu} y_B = D^A(y) \quad (A, B = 1, \dots, 14) \quad (6.5.1)$$

右边包含所有的碰撞项,系数 $a^{AB\mu}$ 是纯热力学函数。波前的速度由条件

$$\det[a^{AB\mu}(\partial_{\mu} \phi)] = 0 \quad (6.5.2)$$

决定,其中 $\phi(x_{\mu}) = \text{常数}$ 是式(6.5.1)的特征表面,也就是说穿过一个三维的空间,变量 y_A 是连续的,但它们的一阶导数可允许展示与表面正交的不连续性 $[\partial_{\mu} y_A]$, 即 $[\partial_{\mu} y_A] = Y_A(\partial_{\mu} \phi)$ 。特征速度独立于碰撞的细节。

为求解特征方程(6.5.2),考虑一坐标系 (x^1, x^2, x^3, x^4) , 它是这样选择的: 在流体中任一点参考系是正交的和与流体一起运动的,那么则有

$$g^{\mu\nu}\partial_\mu\partial_\nu = -(\partial_1)^2 + (\partial_2)^2 + (\partial_3)^2 + (\partial_4)^2, \quad u^\mu\partial_\mu = \partial_1 \quad (6.5.3)$$

并且假定 ϕ 仅是 (x^1, x^2) 的函数。在此坐标系中, 特征方程约化为

$$\det[v'a^{AB1} - a^{AB2}] = 0 \quad (6.5.4)$$

其中 v' 是特征速度, 定义为 $v' = -(\partial_1\phi)/(\partial_2\phi)$ 。如果使用下列 14 个微扰变量: $y_B = (T\delta\theta, T^{-1}\delta T, \delta\Pi, \delta u^2, \delta q^2, \delta\Pi^{22}, \delta u^3, \delta q^3, \delta\Pi^{32}, \delta u^4, \delta q^4, \delta\Pi^{42}, \delta\Pi^{33}, -\delta\Pi^{44}, \delta\Pi^{34})$ 其中 $\theta = (\rho T)^{-1}(\epsilon + p) - s$ (我们不作证明), 则特征矩阵的形式还可进一步简化。如此选择变量且经过冗长的计算, 则特征矩阵可写为

$$v'a^1 - a^2 = \begin{pmatrix} \mathbf{Q} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{R} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{R} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{S} \end{pmatrix} \quad (6.5.5)$$

其中矩阵块 $\mathbf{Q}, \mathbf{R}$ 和 $\mathbf{S}$ 分别为

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \frac{v'}{T}\left(\frac{\partial\rho}{\partial\theta}\right)_T & \frac{v'}{T}\left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_\theta & 0 & -\rho & 0 & 0 \\ \frac{v'}{T}\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\theta}\right)_T & \frac{v'}{T}\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)_\theta & 0 & -(\epsilon+p) & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha_0 v' & -1 & -\beta_0 & 0 \\ -\rho & -(\epsilon+p) & -1 & -(\epsilon+p)v' & -v' & -1 \\ 0 & -1 & -\beta_0 & -v' & -\alpha_1 v' & -\beta_2 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -\beta_2 & \frac{3}{2}\alpha_2 v' \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} v'(\epsilon+p) & v' & -1 \\ v' & \alpha_1 v' & \beta_2 \\ -1 & \beta_2 & 2\alpha_2 v' \end{pmatrix} \quad (6.5.6)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 2\alpha_2 v' & 0 \\ 0 & \alpha_2 v' \end{pmatrix}$$

总的行列式可约化为

$$\det[v'a^1 - a^2] = (\det\mathbf{Q})(\det\mathbf{R})^2(\det\mathbf{S}) \quad (6.5.7)$$

特征方程(6.5.2)的根是令每个矩阵块的行列式为零而得到的根然后取综合而得到。主要的结果总结如下: (i) $\mathbf{R}$ 的行列式由下式给出

$$\det\mathbf{R} = v'\{2\alpha_2[(\epsilon+p)\alpha_1 - 1]v'^2 - [(\epsilon+p)\beta_2^2 + 2\beta_2 + \alpha_1]\} \quad (6.5.8)$$

产生出一个零特征速度和两个非零特征速度

$$v_i^2 = \frac{(\epsilon+p)\beta_2^2 + 2\beta_2 + \alpha_1}{2\alpha_2[(\epsilon+p) - 1]} \quad (6.5.9)$$

这些速度是横向速度(transverse velocity), 因为它们和 $(\delta q^3, \delta \Pi^{32}, \delta u^3)$ 与 $(\delta q^4, \delta \Pi^{42}, \delta u^4)$ 有关, 而后者作为微扰变量的分量与特征表面是相切的, 因此相对于传播方向来说是横向的。

(ii) 与变量 $(T\delta\theta, T^{-1}\delta T, \delta \Pi, \delta u^2, \delta q^2, \delta \Pi^2)$ 有关的矩阵 $\mathbf{Q}$ 其行列式为

$$\det \mathbf{Q} = \frac{3}{2} v'^2 (A v'^4 + B v'^2 + C) \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right)_T \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\theta - \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_\theta \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} \right)_T \right] \quad (6.5.10)$$

并且

$$A = \alpha_0 \alpha_2 [\alpha_1 (\epsilon + p) - 1], \quad B = -(\epsilon + p)D - \alpha_1 E - 2F,$$

$$C = (DE - F^2)(\alpha_0 \alpha_2)^{-1}, \quad D = \alpha_0 \alpha_2 \left[\frac{\beta_0^2}{\alpha_0} + \frac{2\beta_2^2}{3\alpha_2} + \frac{1}{\rho T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_n \right],$$

$$E = \alpha_0 \alpha_2 \left[\frac{1}{\alpha_0} + \frac{2}{3\alpha_2} + (\epsilon + p) \left(\frac{\partial p}{\partial \epsilon} \right)_s \right], \quad F = \alpha_0 \alpha_2 \left[\frac{\beta_0}{\alpha_0} + \frac{2\beta_2}{3\alpha_2} - \frac{\rho}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial \rho} \right)_s \right]$$

经检验可知, $\mathbf{Q}$ 有两零特征速度和四个非零特征速度, 后者是

$$A v_l'^4 + B v_l'^2 + C = 0 \quad (6.5.11)$$

的根并对应着纵向速度(longitudinal velocity), 第一对根对应着声传播, 第二对根对应着温度波或二次声波。(iii) 对应于变量 $(\delta \Pi^{33}, -\delta \Pi^{44}, \delta \Pi^{34})$ 的矩阵 $\mathbf{S}$ 其行列式为

$$\det \mathbf{S} = 2(\alpha_2 v')^2 \quad (6.5.12)$$

两特征速度为零。

第7章

理性广延热力学及其他

ET 不仅可作为 CIT 的延伸,也可沿 RT 的主线进行表述——在这种情况下可称之为理性广延热力学(rational extended thermodynamics, RET)。从 CIT 和 RT 两种不同的角度考虑 ET 是很有趣的,因为除了它们原始表述不同以外,这提供了进行比较的共同背景。尽管我们在这里借用 RT 的概念和方法,但在其他方面与 RT 是不一样的。基本上来说,独立变量的选取就不一样:在 RT 中所选取的变量是经典状态变量 $u, v, \dots$ 的历史,而在 RET 中独立变量空间扩大到不再需要历史;因此,体系的反应是由附加独立变量的演化微分方程描述,而不是由 RT 中的本构泛函来描述。可以说,在这里 RT 是作为一种工作方法而不是一个理论在发挥着作用。除此之外,在本章中我们还将极为简要地介绍其他的一些重要的非平衡态热力学分支。

7.1 理性广延热力学

7.1.1 热传导

为举例说明 RET 的方法,让我们再回到静止各向同性刚性体系中的热传导问题。相关的变量是内能 u 和热流 q , u 的时间演化由能量平衡方程(5.1.2)控制,而 q 的演化方程可写成一般形式

$$\rho \dot{q} = -\nabla \cdot Q + \sigma_q \quad (7.1.1)$$

上式右边第一项表示同外部环境的交换, Q 表示热流之流,而 σ_q 为源项。 Q 是二阶张量, σ_q 是矢量。当前这些量是未知的必须由本构方程来表述

$$Q = Q(u, q) \quad (7.1.2)$$

$$\sigma_q = \sigma_q(u, q) \quad (7.1.3)$$

将式(7.1.2)和式(7.1.3)代入式(7.1.1)后,我们得到关于未知变量 u 和 q 的四个标量方程。

演化方程(5.1.2)及(7.1.1)和本构方程(7.1.2)和(7.1.3)不能取任意的形式,它们必须服从热力学定律,特别是第二定律。为满足后一个条件,假定对于所有的变量存在一规则的连续函数,称作非平衡熵 s ,满足平衡方程

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma_s \geq 0 \quad (7.1.4)$$

其中 $\mathbf{J}_s$ 是熵流,而 σ_s 是熵产生(取正值),能够由上式左边的“操作”而计算出来。同 RT 一样, σ_s 的正值性被用来对场方程施加约束。

让我们强调一下 RET 和 RT 之间的一些主要的不同。(i)在后一个理论中热流 q 是由本构关系给出的,然而在 RET 中它是在独立变量中计算出来的。(ii)能量平衡定律不被看成能量提供的唯一定律;在 RET 中这个量是预先给出的。(iii)热力学第二定律不被写成克劳修斯-杜亥姆不等式的形式,这是由于没有采用下述约定:熵流优先由热流除以温度得到。实际上可包含额外的项。(iv)假定熵依赖于热流。

为考虑由热力学第二定律加在本构方程上的约束,我们采用拉格朗日乘子法。可观察到,不等式(7.1.4)并不是对所有的 u 和 q 都成立,仅是对能量平衡(5.1.2)和 q 的演化方程(7.1.1)的解成立。这意味着我们可以把演化方程看成加在所成立的熵不等式上的约束。考虑这些约束是非常困难的任务并导致相当复杂的计算。但采用拉格朗日乘子法可避免这些困难。当不等式(7.1.4)由平衡方程的线性组合进行补充时则熵不等式变成完全任意的。乘以平衡方程的因子称为拉格朗日乘子,尽管当前情形不是极值问题,但这还是可同约束极值问题相类比的。

更明确地,熵不等式以如下方式进行表述:由平衡方程(5.1.2)和(7.1.1)强加的约束通过拉格朗日乘子 $\Lambda_0(u, q)$ (一标量)和 $\Lambda_1(u, q)$ (一矢量)而明确地引进,故不等式(7.1.4)采取下列形式

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - \Lambda_0(\rho \dot{u} + \nabla \cdot \mathbf{q}) - \Lambda_1 \cdot (\rho \dot{q} + \nabla \cdot \mathbf{Q} - \sigma_q) \geq 0 \quad (7.1.5)$$

由把 s 和 $\mathbf{J}_s$ 对于 u 和 q 微分,并整理有关的项可得

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial s}{\partial u} - \Lambda_0 \right) \rho \dot{u} + \left(\frac{\partial s}{\partial q} - \Lambda_1 \right) \cdot \rho \dot{q} + \frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial u} \cdot \nabla u + \frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial q} \cdot \nabla q \\ & - \Lambda_0 \nabla \cdot \mathbf{q} - \Lambda_1 \cdot (\nabla \cdot \mathbf{Q}) + \Lambda_1 \cdot \sigma_q \geq 0 \end{aligned} \quad (7.1.6)$$

由于我们希望以同 5.1 节里一样的近似次数进行处理,不妨假定 $\mathbf{Q}$ 和 σ_q 具有下列形式

$$\mathbf{Q} = [a_1(u) + a_2(u)q^2] \mathbf{I} \quad (7.1.7)$$

$$\sigma_q = -b_1(u)q - 2b_2(u)q \cdot \nabla q \quad (7.1.8)$$

其中 $a_1(u)$, $a_2(u)$, $b_1(u)$ 和 $b_2(u)$ 是 u 的未知函数。在 Q 的表达式中, 我们没有计入并矢积 qq 是由于这样的项将会在熵流的表达式及凯特尼奥定律(5.1.4)中引起附加的贡献。在 σ_q 中, 我们忽略了 $q^2 q$ 这样的项是因为它们将会比在 5.1 节里引入的近似有高一级的贡献。

既然不等式(7.1.6)对 $\dot{u}$ 和 $\dot{q}$ 是线性的, 还有既然 $\dot{u}$ 和 $\dot{q}$ 是任意的、独立的, 不等式的正定性要求左边的头两个括号消失, 即

$$\frac{\partial s}{\partial u} = \Lambda_0 (\equiv \theta^{-1}) \quad (7.1.9)$$

$$\frac{\partial s}{\partial q} = \Lambda_1 \quad (7.1.10)$$

其中我们已将 Λ_0 确定为 θ^{-1} , 这是因为它具有温度倒数的量纲, 在平衡态时, $\partial s / \partial u$ 是平衡温度的倒数。

将式(7.1.7-8)代入式(7.1.6)的剩余部分得到

$$\left(\frac{\partial J_s}{\partial u} - (a'_1 + a'_2 q^2) \Lambda_1 \right) \cdot \nabla u + \left(\frac{\partial J_s}{\partial q} - \theta^{-1} \mathbf{I} - 2(a_2 + b_2) \Lambda_1 q \right) : \nabla q - b_1 \Lambda_1 \cdot q \geq 0 \quad (7.1.11)$$

其中字母上面的一撇表示对 u 求偏导。既然式(7.1.11)对任意梯度 ∇u 和 ∇q 是线性的, 则括号中的量必定消失, 即

$$\frac{\partial J_s}{\partial u} = (a'_1 + a'_2 q^2) \Lambda_1 \quad (7.1.12)$$

$$\frac{\partial J_s}{\partial q} = \theta^{-1} \mathbf{I} + 2(a_2 + b_2) \Lambda_1 q \quad (7.1.13)$$

注意不等式(7.1.11)左边最后一项是剩余的, 则我们可写出

$$\sigma_s = -b_1 \Lambda_1 \cdot q \geq 0 \quad (7.1.14)$$

这是在没有对 J_s 和 Λ_1 作进一步假设的情况下所能最大限度地推导。为明确起见, 写出这两个量的本构方程, 见下

$$J_s = [\phi_1(u) + \phi_2(u)q^2]q \quad (7.1.15)$$

$$\Lambda_1 = [f_1(u) + f_2(u)q^2]q \quad (7.1.16)$$

其中就像上面一样, 系数 ϕ_1 , ϕ_2 , f_1 和 f_2 一样是 u 的未知函数。将式(7.1.15)和式(7.1.16)代入式(7.1.13), 结果为

$$(\theta^{-1} - \phi_1 - \phi_2 q^2) \mathbf{I} + [2(a_2 + b_2)(f_1 + f_2 q^2) - 2\phi_2]qq = 0 \quad (7.1.17)$$

从中可得出

$$\theta^{-1} = \phi_1 + \phi_2 q^2 \quad (7.1.18)$$

$$\phi_2 = (a_2 + b_2)(f_1 + f_2 q^2) \quad (7.1.19)$$

满足要求“ ϕ_2 独立于 $\mathbf{q}$ 但为非零值”的一个简单的方法就是令

$$f_2 = 0 \quad (7.1.20)$$

故式(7.1.19)约化为

$$\phi_2 = (a_2 + b_2)f_1 \quad (7.1.21)$$

作为式(7.1.18)的结果,熵流的表达式(7.1.15)可写为

$$\mathbf{J}_s = \theta^{-1} \mathbf{q} \quad (7.1.22)$$

同式(5.1.16)是一致的。

剩下来就是把关系(7.1.16)代入式(7.1.12),并且同从式(7.1.15)得到的导数比较,可发现

$$(\phi'_1 - f_1 a'_1) + (\phi'_2 - f_1 a'_2) q^2 = 0$$

给出

$$\phi'_1 = f_1 a'_1, \phi'_2 = f_1 a'_2 \quad (7.1.23)$$

现在,让我们来表述吉布斯方程,一般可写作

$$ds = \frac{\partial s}{\partial u} du + \frac{\partial s}{\partial \mathbf{q}} \cdot d\mathbf{q} \quad (7.1.24)$$

由式(7.1.9), (7.1.10), (7.1.16)和式(7.1.20),可发现

$$ds = \theta^{-1} du + f_1 \mathbf{q} \cdot d\mathbf{q} \quad (7.1.25)$$

由二阶混合偏导数相等得到

$$\frac{\partial \theta^{-1}}{\partial \mathbf{q}} = f'_1 \mathbf{q} \quad (7.1.26)$$

积分后则

$$\theta^{-1} = \frac{1}{2} f'_1 q^2 + T^{-1}(u) \quad (7.1.27)$$

其中 $T(u)$ 被定义为局域平衡温度对应于 $\mathbf{q}=0$ 。比较式(7.1.18)和式(7.1.27)得到

$$\phi_1 = T^{-1}, \quad \phi_2 = \frac{1}{2} f'_1 \quad (7.1.28)$$

很有意思的是,当 f_1 是个常数时, $\mathbf{J}_s$ 约化为经典表达式 $T^{-1} \mathbf{q}$ 。

最后让我们返回 $\mathbf{q}$ 的演化方程(7.1.1)。借助于本构方程(7.1.7)和(7.1.8),可有

$$\rho \dot{\mathbf{q}} = -(a'_1 + a'_2 q^2) \nabla u - 2(a_2 + b_2) \mathbf{q} \cdot \nabla \mathbf{q} - b_1 \mathbf{q} \quad (7.1.29)$$

另一方面,借助于式(7.1.18),则可给出 θ^{-1} 的梯度

$$\nabla \theta^{-1} = (\phi'_1 + \phi'_2 q^2) \nabla u + 2\phi_2 \mathbf{q} \cdot \nabla \mathbf{q} \quad (7.1.30)$$

将 ϕ_2, ϕ'_1 和 ϕ'_2 分别代以它们的表达式(7.1.21)和式(7.1.23), 可将 $\nabla\theta^{-1}$ 写成下式

$$\nabla\theta^{-1} = (a'_1 + a'_2 q^2) f_1 \nabla u + 2(a_2 + b_2) f_1 \mathbf{q} \cdot \nabla \mathbf{q} \quad (7.1.31)$$

故式(7.1.29)采取更熟悉的形式

$$\frac{\rho}{b_1} \dot{\mathbf{q}} = -\frac{1}{f_1 b_1} \nabla\theta^{-1} - \mathbf{q} \quad (7.1.32)$$

在作下述确定

$$\frac{\rho}{b_1} = \tau, \quad -\frac{1}{f_1 b_1 \theta^2} = \lambda \quad (7.1.33)$$

的条件下, 表达式(7.1.32)与广义的凯特尼奥方程是一样的, 其中 τ 是弛豫时间, λ 是热传导系数。结果表达式(7.1.33)是很重要的, 因为它们允许拉格朗日乘子 Δ_1 可通过在式(7.1.16)和式(7.1.33)之间消去 f_1 而得到确定, 即

$$\Delta_1 = -\frac{\tau}{\rho \lambda T^2} \mathbf{q} \quad (7.1.34)$$

最后, 将由式(7.1.33)表示的 $f_1 b_1$ 代入不等式(7.1.14), 可发现熵产生取下列形式

$$\sigma_s = \frac{1}{\lambda T^2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} \geq 0 \quad (7.1.35)$$

则 $\lambda \geq 0$ 。

7.1.2 黏性流体

以上的步骤可很容易推广到其他体系, 例如运动中的黏性热传导流体。变量空间, 记为 V , 是由经典变量空间 C (密度 $\rho = v^{-1}$, 比内能 u 和速度 $\mathbf{v}$) 和流空间 F (热流 $\mathbf{q}$, 黏性压强 $\mathbf{P}^v$) 联合组成。总起来说, 空间 V 包括 14 个独立变量 (ρ, u, p^v , 加上 $\mathbf{v}$ 的三个分量和 $\mathbf{q}$ 的三个分量和对称无迹张量 $\mathbf{P}^v$ 的五个分量)。经典变量的演化是由质量、动量和能量的平衡方程来控制, 而流变量的演化服从以下形式的方程

$$\begin{aligned} \rho \dot{\mathbf{q}} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_q + \sigma_q \\ \rho \dot{p}^v &= -\nabla \cdot \mathbf{j}^v + \sigma^v \\ \rho (\mathbf{P}^v)^{\circ} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}^v + \sigma^v \end{aligned} \quad (7.1.36)$$

二阶张量 $\mathbf{J}_q$ 代表热流之流, 矢量 σ_q 对应于热流的提供; 矢量 $\mathbf{j}^v$ 表示标量黏性压强的流, σ^v 是相应的标量的源项; 三阶张量 $\mathbf{J}^v$ 指定为无迹黏性压强张量的流, 二阶张量 σ^v 是它的源项。当然, 在此分析阶段这些量还没有确定, 必须由本构方程加以明确, 鉴于等出现公理本构方程可写作

$$\begin{aligned} J_q &= J_q(V), \quad j^v = j^v(V), \quad J^0 = J^0(V) \\ \sigma_q &= \sigma_q(V), \quad \sigma^v = \sigma^v(V), \quad \sigma^0 = \sigma^0(V) \end{aligned} \quad (7.1.37)$$

演化方程(7.1.36)和本构方程(7.1.37)不是任意的,它们必须服从下列三个约束:(i)欧几里得不变性(客观性判据);(ii)熵产生率的正定性;(iii)熵的凸(函数)性。

作为客观性的结果,物质时间率(material time rates)必须由客观性的时间率代替。因此,在方程组(7.1.36)的第一和第三个方程里,物质时间导数应该分别由 Dq 和 $D\mathbf{P}^v$ 代替,其中 D 表示客观时间导数,即乔曼导数。

同上,我们将引入拉格朗日乘子以致熵不等式可取下列形式

$$\begin{aligned} &\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s + \mathbf{\Lambda}_0 (\rho \dot{v} + \nabla \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{\Lambda}_1 (\rho \dot{u} + \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{P}^T : \nabla \mathbf{v}) \\ &+ \mathbf{\Lambda}_2 \cdot (\rho \dot{\mathbf{v}} + \nabla \cdot \mathbf{P} + \rho \mathbf{F}) + \mathbf{\Lambda}_3 \cdot (\rho \dot{\mathbf{q}} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q + \sigma_q) \\ &+ \mathbf{\Lambda}_4 (\rho \dot{p}^v + \nabla \cdot \mathbf{j}^v + \sigma^v) + \mathbf{\Lambda}_5 : [\rho (\mathbf{P}^v)^{\cdot} + \nabla \cdot \mathbf{J}^v + \sigma^v] \geq 0 \end{aligned} \quad (7.1.38)$$

其中拉格朗日乘子 $\mathbf{\Lambda}_i (i=0,1,\dots,5)$ 是变量集合 V 的未知函数。这里的步骤同 7.1.1 节,但我们不作过多追究,因为在线性近似之外计算非常冗长。

总结一下在 ET 的标准表象和理性表象中的主要差异是很有趣的。(i)在 RET 中,加于平衡方程之上的约束是利用拉格朗日乘子进行热力学第二定律的表述,从而被考虑的。(ii)吉布斯方程不再被优先假定,而是从热力学第二定律的约束推导而来。然而在线性近似下,两种方法的结果是同一的,即同一的流演化方程和吉布斯方程。在非线性范围,完全的等价还没有被确立。

7.2 其他的非平衡态热力学分支

7.2.1 内可逆热力学(endoreversible thermodynamics)

如果可逆分立系统之间通过热量交换进行不可逆地相互作用,则称这样的体系为内可逆体系。内可逆描述对应着局域平衡假设。因为循环时间附加到可逆分立体系,故这种理论又称为有限时间热力学(finite time thermodynamics)。

这里我们简短地讨论一下带有热漏(heat leak)诺维可夫机(Novikov machine),见图 7-1。此机器的功率 P 为功 $-W$ 除以循环时间 τ

$$P := \frac{-W}{\tau} = \frac{Q_H}{\tau} \left(1 + \frac{Q_L}{Q_H} \right) \geq 0 \quad (7.2.1)$$

此两热库(温度 T_H, T_L)机器的熵产生为

$$\Sigma = Q_H \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_H} \right) + \Delta Q \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_i} \right) - \frac{Q_H - \Delta Q}{T_i} - \frac{Q_L + \Delta Q}{T_L} \quad (7.2.2)$$

注意与 ΔQ 成正比的项为零, 则 Q_H, Q_L, T_H 和 T_L 给定的话, 熵产生不依赖于 ΔQ 和 T_i 。

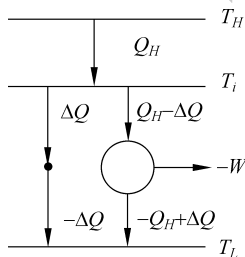


图 7-1 带热漏的两热库诺韦可夫热机的热力学图解

首先, 温度 T_i ($T_L < T_i < T_H$) 是任意的。按照内可逆热力学的哲学, 现在我们要求诺维可夫机是可逆的。因此, 克劳修斯等式, 即诺维可夫机的可逆条件变成

$$-\frac{Q_H - \Delta Q}{T_i} - \frac{Q_L + \Delta Q}{T_L} = 0 \quad (7.2.3)$$

如果热漏 ΔQ 是已知的, 则 T_i 可由上式确定。热漏是由温度差异、循环时间、热漏的热传导率 κ 确定

$$\Delta Q = \kappa \tau \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (7.2.4)$$

就如同从图中看到的, 对于热交换 Q_H 存在类似的关系

$$Q_H = \lambda \tau \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_H} \right) \quad (7.2.5)$$

将式(7.2.5)(7.2.3)和(7.2.4)代入式(7.2.1), 我们得到功率

$$P = T_L \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_i} \right) \left[\lambda \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_H} \right) - \kappa \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_i} \right) \right] \quad (7.2.6)$$

任意温度 T_i 现在就可以由在常数热传导率下要求“ $P \rightarrow$ 极值”而确定。结果为

$$(\lambda + 2\kappa) \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_i} \right) - \lambda \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_H} \right) = 0 \quad (7.2.7)$$

$$P_{\text{extr}} = T_L \frac{\lambda^2}{4(\lambda + \kappa)} \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right) \quad (7.2.8)$$

7.2.2 介观理论(mesoscopic theory)

7.2.2.1 介观空间

为了描述复杂的材料,在通常的场变量之外还需要附加的场 m 。原则上,对于引进附加场有两种可能:可以将它们及它们的平衡方程一起加到基本场上,或者将它们作为完成时空(completing space-time)的变量加起来。在作为传统概念的第一种情形,我们不得不搞出附加场 $m(x, t)$ 的平衡,这是非常难的事情。在被称作介观理论的第二种情形,我们已经知道,就像将要看到的,在介观空间

$$(\cdot) \equiv (m, x, t) \in M \times R^3 \times R^1 \quad (7.2.9)$$

里定义所有的平衡方程,这种时空是由被介观变量 m 所延伸的时空跨越的。

7.2.2.2 介观平衡(mesoscopic balance)

介观平衡可在介观空间中定义,它们具有结构

$$\begin{aligned} & \partial_t [\rho(\cdot) a(\cdot)] + \nabla_x \cdot [v(\cdot) \rho(\cdot) a(\cdot) + \Psi(\cdot)] \\ & + \nabla_m \cdot [u(\cdot) \rho(\cdot) a(\cdot) + \Xi(\cdot)] = \varphi(\cdot) + \sigma(\cdot) \end{aligned} \quad (7.2.10)$$

这里, $\rho(\cdot)$ 是介观质量密度,即在 (x, t) 的一个体积元中所有粒子的质量密度,体积元的介观变量有值 $m, a(\cdot)$ 为基本场, $v(\cdot)$ 是介观速度, $u(\cdot)$ 介观改变速度(mesoscopic change velocity), $\Psi(\cdot)$ 是传导流, $\Xi(\cdot)$ 是改变传导流, $\varphi(\cdot)$ 是提供项, $\sigma(\cdot)$ 是产生项。按照式(7.2.10),介观质量平衡为

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\cdot) + \nabla_x \cdot [\rho(\cdot) v(\cdot)] + \nabla_m \cdot [\rho(\cdot) u(\cdot)] = 0 \quad (7.2.11)$$

$v(\cdot)$ 和 $u(\cdot)$ 如下定义

$$(m, x, t) \rightarrow (m + u(\cdot) \Delta t, x + v(\cdot) \Delta t, t + \Delta t) \quad (7.2.12)$$

动量的介观平衡变为

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [\rho(\cdot) v(\cdot)] + \nabla_x \cdot [v(\cdot) \rho(\cdot) v(\cdot) - T^T(\cdot)] \\ & + \nabla_m \cdot [u(\cdot) \rho(\cdot) v(\cdot) - T'(\cdot)] = \rho(\cdot) k(\cdot) \end{aligned} \quad (7.2.13)$$

其中 $\vec{T}(\cdot)$ 和 $\vec{T}'(\cdot)$ 是动量的传导项, $k(\cdot)$ 是比外力密度(specific external force density)。因为 (x, t) 处体积元里的分子具有不同的 m 值,我们定义介观分布函数 $f(m, x, t)$, 像通常的那样可以归一化

$$\int f(m, x, t) dM = 1 \quad (7.2.14)$$

介观分布函数和介观质量密度联系在一起

$$\rho(\bullet) = f(\bullet)\rho(\mathbf{x}, t) \quad (7.2.15)$$

与式(7.2.14)是一致的。从式(7.1.11)和式(7.2.15)有介观分布函数的平衡方程

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\bullet) + \nabla \cdot [\mathbf{v}(\bullet) f(\bullet)] + \nabla_m [\mathbf{u}(\bullet) f(\bullet)] + f(\bullet) \left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}(\bullet) \cdot \nabla_x \right] \ln \rho(\mathbf{x}, t) = 0 \quad (7.2.16)$$

是福克-普朗克(Fokker-Plank)类型的方程。

使用介观分布函数,我们得到宏观的、不同阶的阶参数场,将通常的八场-理论作了延伸

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) := \int f(\bullet) \mathbf{m} dM, \quad \mathbf{a}(\mathbf{x}, t) := \int f(\bullet) [\mathbf{m} \mathbf{m}] dM \quad (7.2.17)$$

$$\mathbf{a}_N(\mathbf{x}, t) := \int f(\bullet) [\mathbf{m} \cdots N \text{ 次} \cdots \mathbf{m}] dM \quad (7.2.18)$$

其中 $[\mathbf{a} \mathbf{b}]$ 是 $\mathbf{a} \mathbf{b}$ 的对称无迹部分。

介观本构理论直到现在没有得到很好地发展,但在应用介观理论于微裂纹等问题取得了一些进展。

此外,还有所谓的量子热力学(quantum thermodynamics),由于涉及较多的量子力学的知识,在此我们不再介绍。

流场的描述及有关的导数

流体力学中有两种描述无穷多连续分布微团运动的方法。第一种方法是最常用的场描述法,也称欧拉描述法:在选定的时空坐标系 $\{x, t\}$ 中考察流动过程中力学和其他物理参量的分布。时空坐标 $\{x, t\}$ 是自变量,并称作欧拉变量;当地的物理参量,如流动速度 v 、温度 T 、压强 p 等表示为欧拉变量的函数,即

$$v = v(x, t), \quad T = T(x, t), \quad p = p(x, t) \quad (\text{A.1})$$

上式为流体中的速度分布、温度分布和压强分布,或简称为速度场、温度场和压强场。另一种描述法是拉格朗日描述法,即跟踪质点来描述它们的力学和其他物理状态。要实现这种方法,关键是建立识别每个质点的“标记”方法。最方便的标记方法是用每个质点在初始时刻的坐标,然后跟踪每个质点,在它们的运动轨迹上考察它们的物理状态。连续介质可分割成无限多连绵一片的质点,因此连续介质质点的初始时刻坐标 $A(a_1, a_2, a_3)$ 在考察的区域内连续分布。质点的初始时刻坐标 A 和时间变量 t 是拉格朗日法的自变量,并称为拉格朗日变量。流体质点的位移 x 、温度 T 和压强 p 等是拉格朗日变量的函数,即

$$x = x(A, t), \quad T = T(A, t), \quad p = p(A, t) \quad (\text{A.2})$$

定义 质点携带的物理量随时间的变化率称为随体导数(或称质点导数或物质导数或拉格朗日导数),用 $\frac{d}{dt}$ 表示。

任意物理量的欧拉表达式为: $Q = Q(x, t)$, Q 可以是标量、矢量或张量,它的随体导数等于

$$\frac{dQ}{dt} = \lim_{\delta x \rightarrow 0, \delta t \rightarrow 0} \left[\frac{Q(x + \delta x, t + \delta t) - Q(x, t)}{\delta t} \right] \quad (\text{A.3})$$

利用泰勒展开:

$$Q(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}, t + \delta t) = Q(\mathbf{x}, t) + \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right) \delta t + \delta\mathbf{x} \cdot \nabla Q + O(\delta t^2, |\delta\mathbf{x}|^2, \delta t |\delta\mathbf{x}|) \quad (\text{A.4})$$

代入质点导数公式(A.3), 得到

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\partial Q}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla Q \quad (\text{A.5})$$

上式对任意物理量都成立, 因此我们可以将随体导数的运算用以下算符表示

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \quad (\text{A.6})$$

可用文字描述: 物理量的随体导数=局域导数(或称欧拉导数)+对流导数。

张量分析介绍

在这里主要介绍张量代数和张量微积分的一些知识。在直角坐标系中进行(称笛卡儿张量)。

I 张量代数

1. 数乘

设有矢量 $\mathbf{a} = a_i \mathbf{e}_i$ 和 $\mathbf{b} = b_i \mathbf{e}_i$, 若 $\mathbf{b} = \alpha \mathbf{a}$, 则 $b_i = \alpha a_i$, 其中 α 为一标量, 反之亦然。即

$$\mathbf{b} = \alpha \mathbf{a} \Leftrightarrow b_i = \alpha a_i \quad (\text{B.1})$$

同理, 若有二阶张量 $\mathbf{T} = T_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j$ 和 $\mathbf{S} = S_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j$, 则

$$\mathbf{T} = \alpha \mathbf{S} \Leftrightarrow T_{ij} = \alpha S_{ij} \quad (\text{B.2})$$

2. 加法

若有 $\mathbf{T} = T_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j$ 和 $\mathbf{S} = S_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j$, 则

$$\mathbf{B} = \mathbf{T} + \mathbf{S} \Leftrightarrow B_{ij} = T_{ij} + S_{ij} \quad (\text{B.3})$$

3. 点积

矢量的点积

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = (a_i \mathbf{e}_i) \cdot (b_j \mathbf{e}_j) = a_i b_j \delta_{ij} = a_i b_i \quad (\text{B.4})$$

可见点积相当于指标缩并。二阶张量与矢量的点积

$$\mathbf{b} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{a} = (T_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j) \cdot (a_k \mathbf{e}_k) = T_{ij} a_k \delta_{jk} \mathbf{e}_i = T_{ij} a_j \mathbf{e}_i$$

所以

$$\mathbf{b} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{a} \Leftrightarrow b_i = T_{ij} a_j \quad (\text{B. 5})$$

同理

$$\mathbf{c} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{T} \Leftrightarrow c_j = a_i T_{ij}$$

二阶张量的迹

$$\text{Tr} \mathbf{T} = T_{ij} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = T_{ij} \delta_{ij} = T_{ii} \quad (\text{B. 6})$$

所以“迹”就是二阶张量在其并矢的两个矢量之间取点积, 等于对两个指标取和 (又称缩并), 它等于张量主对角线分量之和。

二阶张量之间的点积和双点积

$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= T_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j, \quad \mathbf{S} = S_{kl} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_l \\ \mathbf{U} &= \mathbf{T} \cdot \mathbf{S} = (T_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j) \cdot (S_{kl} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_l) \\ &= T_{ij} S_{kl} (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k) \mathbf{e}_i \mathbf{e}_l = T_{ij} S_{kl} \delta_{jk} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_l = T_{ij} S_{jl} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_l \end{aligned}$$

所以

$$\mathbf{U} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{S} \Leftrightarrow U_{il} = T_{ij} S_{jl} \quad (\text{B. 7})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T} : \mathbf{S} &= (T_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j) : (S_{kl} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_l) = T_{ij} S_{kl} (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_k) (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_l) \\ &= T_{ij} S_{kl} \delta_{ik} \delta_{jl} = T_{ij} S_{ij} \end{aligned} \quad (\text{B. 8})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T} \cdot \cdot \mathbf{S} &= (T_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j) \cdot \cdot (S_{kl} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_l) = T_{ij} S_{kl} (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_l) (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_k) \\ &= T_{ij} S_{kl} \delta_{il} \delta_{jk} = T_{ij} S_{ji} \end{aligned} \quad (\text{B. 9})$$

4. 并乘

设 $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ 为两矢量。定义二阶张量 $\mathbf{T}$ 为

$$\mathbf{T} = \mathbf{ab} = (a_i \mathbf{e}_i)(b_j \mathbf{e}_j) = a_i b_j \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j$$

所以

$$\mathbf{T} = \mathbf{ab} \Leftrightarrow T_{ij} = a_i b_j \quad (\text{B. 10})$$

设 $\mathbf{a}$ 为矢量, $\mathbf{T}$ 为二阶张量。定义三阶张量 $\mathbf{W}$ 为

$$\begin{aligned} \mathbf{W} &= \mathbf{aT} = (a_i \mathbf{e}_i)(T_{jk} \mathbf{e}_j \mathbf{e}_k) = a_i T_{jk} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \mathbf{e}_k \\ \mathbf{W} &= \mathbf{aT} \Leftrightarrow W_{ijk} = a_i T_{jk} \end{aligned} \quad (\text{B. 11})$$

5. 叉乘

引入置换符号

$$e_{ijk} = \begin{cases} 0 & \text{当两个或两个以上指标取相同值时} \\ 1 & \text{当 } i, j, k \text{ 按正序(即 } 1, 2, 3; 2, 3, 1; 3, 1, 2) \text{ 取值} \\ -1 & \text{当 } i, j, k \text{ 按逆序(即 } 1, 3, 2; 2, 1, 3; 3, 2, 1) \text{ 取值} \end{cases}$$

不难验证

$$\mathbf{e}_j \times \mathbf{e}_k = e_{ijk} \mathbf{e}_i$$

$$\mathbf{e}_i = e_{ijk} \mathbf{e}_j \times \mathbf{e}_k \quad (\text{B. 12})$$

利用置换符号,叉乘可表示为

$$\begin{aligned} \mathbf{c} &= \mathbf{a} \times \mathbf{b} = (a_j \mathbf{e}_j) \times (b_k \mathbf{e}_k) = e_{ijk} a_j b_k \mathbf{e}_i \\ c_i &= e_{ijk} a_j b_k \end{aligned} \quad (\text{B. 13})$$

II 张量微积分

1. 梯度

设有标量函数 $\varphi(x_1, x_2, x_3)$, 例如物体的温度和密度。当坐标转换时同一点的新老坐标值不同了, 函数 φ 的形式也随之改变, 但同一点的 φ 值保持不变 (即不随坐标变换而改变)。 $\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}$ 有三个分量, 它们的几何集合是否构成一个矢量? 由复合函数求导法则, 有

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x'_i} = \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial x'_i} = \beta_{ij} \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}$$

上式表明 $\frac{\partial \varphi}{\partial x'_i}$ 是矢量的分量。利用算符 ∇ (读作 nabra) 把它记作

$$\begin{aligned} \varphi \nabla &= \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \mathbf{e}_i = \frac{\partial \varphi}{\partial x'_i} \mathbf{e}'_i \\ \nabla \varphi &= \mathbf{e}_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = \mathbf{e}'_i \frac{\partial \varphi}{\partial x'_i} \end{aligned} \quad (\text{B. 14a})$$

显然 $\varphi \nabla = \nabla \varphi$, 我们称其为标量场 $\varphi(x_i)$ 的梯度。梯度为一矢量场, 其方向垂直于 φ 的等值面并指向 φ 增加的方向。

$$\begin{aligned} (\varphi \nabla)_i &= \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = \varphi_{,i} \\ (\nabla \varphi)_i &= \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = \partial_i \varphi \end{aligned} \quad (\text{B. 14b})$$

梯度可以推广到矢量场和张量场。

设 $\mathbf{v}(x_1, x_2, x_3)$ 为一矢量场, 则

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= v_i \mathbf{e}_i \\ \mathbf{v} \nabla &= \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x_j} \mathbf{e}_j = \frac{\partial}{\partial x_j} (v_i \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_j = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j = v_{i,j} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \end{aligned} \quad (\text{B. 15a})$$

$$(\mathbf{v} \nabla)_{ij} = v_{i,j} \quad (\text{B. 15b})$$

$$\nabla \mathbf{v} = \mathbf{e}_i \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x_i} = \mathbf{e}_i \frac{\partial}{\partial x_i} (v_j \mathbf{e}_j) = \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j = \partial_i v_j \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \quad (\text{B. 16a})$$

$$(\nabla \mathbf{v})_{ij} = \partial_i v_j \quad (\text{B. 16b})$$

显然 $\mathbf{v} \nabla$ 为二阶张量场, $\mathbf{v} \nabla = (\nabla \mathbf{v})^T$, (上标 T 表示转置)。

2. 散度和旋度

$\text{Tr}(\mathbf{v} \nabla)$ 称为矢量场 $\mathbf{v}$ 的散度

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\mathbf{v} \nabla) &= \mathbf{v} \cdot \nabla = \frac{\partial v}{\partial x_j} \cdot \mathbf{e}_j = v_{i,j} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = v_{i,j} \delta_{ij} = v_{i,i} \\ \text{Tr}(\nabla \mathbf{v}) &= \nabla \cdot \mathbf{v} = \mathbf{e}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x_i} = \partial_i v_j \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \partial_i v_i \end{aligned} \quad (\text{B. 17})$$

散度 $\mathbf{v} \cdot \nabla = \nabla \cdot \mathbf{v}$ 为一标量场。

$\nabla \times \mathbf{v}$ 称为旋度, 它是一个矢量场, 定义为

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{v} &= \mathbf{e}_i \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x_i} = \partial_i v_j \mathbf{e}_i \times \mathbf{e}_j = \partial_i v_j \epsilon_{ijk} \mathbf{e}_k \\ \mathbf{v} \times \nabla &= \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x_j} \times \mathbf{e}_j = v_{i,j} \mathbf{e}_i \times \mathbf{e}_j = v_{i,j} \epsilon_{ijk} \mathbf{e}_k \end{aligned} \quad (\text{B. 18})$$

由置换符号的性质可知 $\mathbf{v} \times \nabla = -\nabla \times \mathbf{v}$ 。

对于其他任意阶张量 $\mathbf{T}$, 一般说来

$$\begin{aligned} \mathbf{T} \nabla &\neq \nabla \mathbf{T} \\ \mathbf{T} \cdot \nabla &\neq \nabla \cdot \mathbf{T} \\ \mathbf{T} \times \nabla &\neq \nabla \times \mathbf{T} \end{aligned} \quad (\text{B. 19})$$

3. 格林公式和斯托克斯公式

V 为三维空间的域, a 为其封闭表面。面元 da 处的单位外法线记作 $\mathbf{n}$ 。可将面元表示为一个矢量 $d\mathbf{a}$

$$d\mathbf{a} = \mathbf{n} da$$

可以证明

$$\int_V dV \nabla \cdot \mathbf{v} = \oint_a d\mathbf{a} \cdot \mathbf{v} \quad (\text{B. 20})$$

其中 $\mathbf{v}$ 为矢量场。这就是所谓的格林公式。设开口曲面 a 的封闭边界为 l , l 的指向与面元 da 的外法线方向 $\mathbf{n}$ 成右手关系, 则

$$\int_a d\mathbf{a} \cdot (\nabla \times \mathbf{v}) = \oint_l d\mathbf{s} \cdot \mathbf{v} \quad (\text{B. 21})$$

这就是斯托克斯公式。

变分概念和欧拉方程

利用微分运算求某给定函数的极值是微分运算的基本问题之一。函数 $y(x)$ 在 $x=a$ 处取极值的必要条件是 $y'(a)=0$ 。变分运算处理的是与此类似但更加复杂的问题,它同样是寻找极值条件,但它并不是寻找给定函数 $y(x)$ 的极值条件,而是寻找某个函数 $y(x)$,使得该函数的某种函数(通常是某种定积分)取极值。例如求定积分 $\int_{x_1}^{x_2} F(x, y, y') dx$ 取极值的条件,其中 F 是独立变量 x 和因变量 y 及 y' 的函数, x_1 和 x_2 是积分的上下限,对应于 x_1 和 x_2 , y 有确定的值 y_1 和 y_2 。对于连接 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2) 两点之间的不同路径, $\int_{x_1}^{x_2} F(x, y, y') dx$ 将取不同的值。设 $y(x)$ 是使积分取极值的路径, $Y(x)$ 是它邻近的某条路径。定义

$$\delta y(x) \equiv Y(x) - y(x) \quad (C.1)$$

$$\delta F \equiv F(x, Y, Y') - F(x, y, y') \quad (C.2)$$

符号 δ 称为变分符号,它代表在 x 取值相同的情况下从积分取极值的路径变换到某条邻近的路径时被 δ 符号作用的量的增量。很明显有

$$\delta x = 0 \quad (C.3)$$

$$\delta y' \equiv \delta \left(\frac{dy}{dx} \right) = \frac{dY}{dx} - \frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx} (Y - y) = \frac{d}{dx} \delta y \quad (C.4)$$

上式表明 δ 和 $\frac{d}{dx}$ 的运算次序可以互换。另外利用泰勒级数展开 $F(x, y + \delta y, y' + \delta y')$, 并取其主要项, 可得到

$$\begin{aligned} \delta F &= F(x, y + \delta y, y' + \delta y') - F(x, y, y') \\ &= \frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' \end{aligned} \quad (C.5)$$

这表明变分具有和微分相似的性质和运算法则。于是 $\int_{x_1}^{x_2} F dx$ 取极值的必要条件可写作

$$\delta \int_{x_1}^{x_2} F(x, y, y') dx = \int_{x_1}^{x_2} \delta F(x, y, y') dx = 0 \quad (\text{C. 6})$$

即

$$\int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \frac{d}{dx} (\delta y) \right] dx = 0 \quad (\text{C. 7})$$

将上式左边的第二项积分作分部积分可得

$$- \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial y'} \right) \delta y dx + \left[\frac{\partial F}{\partial y'} \delta y \right]_{x_1}^{x_2}$$

考虑到 y_1 和 y_2 有确定值, 即 $\delta y_1 = \delta y_2 = 0$, 可得到 $\int_{x_1}^{x_2} F dx$ 取极值的条件为

$$\int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial y'} \right) \delta y dx = 0 \quad (\text{C. 8})$$

由于 δy 是任意的, 为使 (C. 8) 恒成立, 要求

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial y'} = 0 \quad (\text{C. 9})$$

方程 (C. 9) 称为欧拉方程。上面仅考虑了只有一个独立变量 x 的情况, 推广到有多个独立变量的情形是很容易的。例如要寻找一个函数 $u(x, y, z)$, 使得

$$\int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{z_1}^{z_2} F(x, y, z, u, u_x, u_y, u_z) dx dy dz$$

取极值, 利用和上面类似的办法, 可得到相应的欧拉方程

$$\frac{\partial F}{\partial u} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial u_x} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial F}{\partial u_y} - \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial F}{\partial u_z} = 0 \quad (\text{C. 10})$$

其中 x, y, z 为独立变量, u 是它们的函数, u_x, u_y 和 u_z 分别代表偏导数。利用公式 (C. 10) 可直接得到 $\iiint (\nabla u)^2 dx dy dz$ 取极值的条件为

$$\nabla^2 u = 0 \quad (\text{C. 11})$$

索引

A

爱因斯坦 Einstein

昂色格 Onsager

昂色格倒易关系 Onsager reciprocal relations

B

伴随可逆过程 accompanying reversible process

本构独立变量 constitutive independent variable

本构方程 constitutive equation

本构依赖变量 constitutive dependent variable

比亥姆霍兹自由能 specific Helmholtz energy

比熵 specific entropy

比外力密度 specific external force density

框架无差异性或客观性公理 axiom of material frame-indifference or objectivity

玻耳兹曼常数 Boltzmann constant

玻耳兹曼方程 Boltzmann equation

不均匀性 heterogeneity

不可逆过程 irreversible process

不可逆过程热力学 thermodynamics of irreversible processes

C

产生函数 generator

超熵产生 excess entropy production

超熵流 extra entropy flux

弛豫 relaxation

传导 conduction

D

等出现公理 axiom of equipresence

笛卡儿坐标系 Cartesian coordinate

对流 convection

F

反应-扩散 reaction-diffusion

非平衡态 non-equilibrium state

非平衡态热力学 non-equilibrium thermodynamics

非线性热力学 non-linear thermodynamics

斐克定律 Fick law

福克-普朗克方程 Fokker-Plank equation

傅里叶定律 Fourier law

G

GENERIC general equation for the non-equilibrium reversible-irreversible coupling

刚性各向同性体系 rigid isotropic body

高斯定理 Gauss theorem

格林公式 Green formula

隔离 isolation

共轭的 conjugated

构造张量 conformation tensor

广延不可逆热力学 extended irreversible thermodynamics

广延热力学 extended thermodynamics

H

哈密顿程式 Hamiltonian formulation

哈密顿结构 Hamiltonian structure

亥姆霍兹自由能 Helmholtz free energy

耗散 dissipation

耗散结构 dissipative structure

横向速度 transverse velocity

J

基本不等式 fundamental inequality

记忆或遗传性公理 axiom of memory or heredity

伽利略变换 Galileo transformation

接触温度 contact temperature

介观改变速度 mesoscopic change velocity

介观理论 mesoscopic theory

介观平衡 mesoscopic balance

金兹堡 Ginzburg

金兹堡-朗道方程 Ginzburg-Landau equation

经典不可逆热力学 classical irreversible thermodynamics

静热学 thermostatics

居里原理 Curie principle

局域伴随态 local accompanying state

局域导数 local derivative
局域平衡 local equilibrium
局域熵平衡方程 local entropy balance equation
局域作用公理 axiom of local action
均匀化 homogenization

K

卡诺定理 Carnot theorem
卡萨斯-威兹奎兹 Casas-Vázquez
卡西米尔 Casimir
凯特尼奥 Cattaneo
考尔曼 Coleman
柯西关系 Cauchy's relation
柯西应力 Cauchy stress
克劳修斯-杜亥姆不等式 Clausius-Duhem inequality
克劳修斯-普朗克不等式 Clausius-Planck inequality
控制方程 governing equation
库柏对 Cooper's pair
扩散 diffusion

L

拉格朗日乘子 Lagrange multiplier
拉格朗日导数 Lagrangian time derivative
拉格朗日量 Lagrangian
拉普拉斯力 Laplace force
莱本 Lebon
朗道 Landau
朗之万方程 Langevin equation
勒让德变换 Legendre transformation
雷诺输运定理 Reynolds transformation
李-泊松括号 Lie-Poisson bracket
李雅普诺夫 Lyapounov
理性广延热力学 rational extended thermodynamics
理性热力学 rational thermodynamics
栗弗席兹 Lifshitz
连续统 continuum
量子热力学 quantum thermodynamics
临界温度 critical temperature
流变模型 rheological model

流的流 flux of flux
流势 flow potential
流体动力学方程 hydrodynamic equation
率类型材料 material of the rate type
率无关 rate-independent
洛伦兹力 Lorentz force

M

麦克斯韦关系 Maxwell relation
(麦克斯韦-)凯特尼奥定律 (Maxwell-) Cattaneo law
谬勒 Müller

N

纳维 Navier
内变量 internal variable
内变量热力学 thermodynamics with internal variables
内部自由度 internal degree of freedom
内耗散 internal dissipation
内可逆热力学 endoreversible thermodynamics
能量均分定理 energy equipartition theorem
逆变导数或上对流导数 contravariant derivative or upper convected derivative
黏弹-塑性 visco-elasticity-plasticity
黏性的 viscous
黏滞性 viscosity
牛顿-斯托克斯定律 Newton-Stokes law
诺尔 Noll
诺维可夫机 Novikov machine

O

欧几里得变换 Euclidean transformation
欧几里得群 Euclidean group
欧拉导数 Eulerian time derivative
欧拉方程 Euler equation
欧拉关系 Euler's relation
欧姆定律 Ohm law

P

帕奥拉-基尔霍夫应力 Piola-Kirchhoff stress
偏勒让德变换 partial Legendre transformation

偏勒让德-芬采尔变换 partial Legendre-Fenchel transformation

平衡方程 balance equation

平衡态热力学 equilibrium thermodynamics

平流 advection

泊松括号 Poisson bracket

普里戈金 Prigogine

Q

乔曼导数或共旋导数 Jaumann derivative or co-rotational derivative

切变黏滞性 shear viscosity

亲和势 affinity

屈服极限 yield limit

确定性公理 axiom of determinism

R

热力学 thermodynamics

热力学第二定律 second law of thermodynamics

热力学力 thermodynamic force

热力学流 thermodynamic flux

热流矢量 heat flux vector

热流体力学 thermohydrodynamics

热漏 heat leak

容许性公理 axiom of admissibility

茹格瑞 Ruggeri

S

熵表象 entropy representation

熵产生率 rate of entropy production

熵流密度 entropy flux density

实在信息 material information

斯托克斯流体 Stokesian fluid

速度梯度 velocity gradient

算子 operator

随体导数 material time derivative

T

弹性 elasticity

汤姆孙 Thomson

特鲁斯代尔 Truesdell

体黏滞性 bulk or volume viscosity
统计物理学 statistical physics

W

丸盒法 pill-box method
完成时空 completing space-time
唯象的 phenomenological
沃太拉导数 Volterra derivative
物质时间率 material time rate

X

线性热力学 linear thermodynamics
相变 phase transition
消退的记忆 fading memory
协变导数或下对流导数 covariant derivative or lower convected derivative

Y

雅可比恒等式 Jacobi identity
一般发展判据 general evolution criterion
一般热力学稳定性判据 general thermodynamic stability criterion
隐变量 hidden variable
有限时间热力学 finite time thermodynamics

Z

涨落 fluctuation
滞弹性应力 anelastic stress
周 Jou
状态方程 equation of state
准静态过程 quasi-static process
纵向速度 longitudinal velocity
最小熵产生原理 principle of minimum entropy production

参考文献

(一) 参考书籍

- [1] S. R. De Groot and P. Mazur. Non-equilibrium thermodynamics [M]. Amsterdam: North-Holland, 1962. 中译本: 非平衡态热力学[M]. 陆全康译, 上海: 上海科技出版社, 1981.
- [2] B. H. Lavenda. Thermodynamics of irreversible processes [M]. London Basingstoke: Macmillan, 1978.
- [3] C. Truesdell, Rational thermodynamics (2nd edition) [M]. New York: Springer, 1984.
- [4] 李如生. 非平衡态热力学和耗散结构 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1986.
- [5] 黄克智, 黄永刚. 固体本构关系 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.
- [6] 张兆顺, 崔桂香. 流体力学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.
- [7] D. Jou, J. Casas-Vazquez and G. Lebon, Extended irreversible thermodynamics (3rd edition) [M]. Berlin Heidelberg New York, Springer, 2001.

(二) 参考期刊

- [1] Journal of non-equilibrium thermodynamics, Walter de Gruyter.
- [2] Continuum mechanics and thermodynamics, Springer.
- [3] Journal of thermal stresses, Taylor and Francis.
- [4] Journal of non-newtonian fluid mechanics, Elsevier.
- [5] International journal of engineering science, Elsevier.
- [6] Physical review E, American physical society.
- [7] Journal of chemical physics, American institute of physics.
- [8] Archive for rational mechanics and analysis, Springer.
- [9] Physica A, Elsevier.
- [10] Physics letters A, Elsevier.
- [11] Journal of physics A, Institute of Physics.

后 记

也许有人会问：“为什么有这么多的热力学学派？”对这个问题，可简短地回答如下：这是由于从平衡态热力学(或称“静热学”)到非平衡态热力学没有自然的延伸，而要进行延伸看起来很容易，一个人只需以真实的过程来代替平衡态热力学里的可逆过程，以适当的热学量例如热流密度、内能、熵等对连续统力学的平衡(balance)关系进行延伸就可以。

当然实际上并非如此容易，因为，平衡态热力学是为分立体系而建立的，而非平衡态热力学可呈现两种形式，既可以是分立体系的非平衡态理论(见 7.2 节)，也可以作为对连续统力学的平衡关系进行延伸而得到的场描述。两种形式的描述在实际当中都得到了成功的应用。

对于已有的整个非平衡态热力学理论体系，我们不妨提出这样一些问题，对它们的回答可以帮助读者更好地理解这些学派的分类：

- (1) 对所考虑的体系是进行分立的描述还是进行场描述？
- (2) 温度和熵是作为原始概念出现呢还是作为导出量出现？
- (3) 所选择的状态空间是小还是大？
- (4) 在所选择的状态空间里是不是所有的本构方程都得到了恰当的定义？
- (5) 耗散不等式在时间上是整体的还是局域的？
- (6) 热流密度和熵流密度之间的关系是普适的还是依赖于具体材料呢？
- (7) 应用耗散不等式的步骤是怎样的？
- (8) 对于复杂材料，是采用介观理论描述呢还是靠引入附加场及它们的平衡关系进行描述？
- (9) 非平衡态过程是局限于内可逆热力学描述还是不考虑可逆部分进行描述？
- (10) 非平衡体系的唯象描述有正确的量子力学背景吗？

在非平衡态热力学发展的历史中，以布鲁塞尔学派在 20 世纪六七十年代取得的成就为标志达到了第一个高峰，七八十年代兴起的广延热力学和内变量热力学可以说又达到了一个高峰。之后，进入了一个平稳发展时期。

最后，谈一谈非平衡态情形下热力学与统计物理的关系。大家都知道，热力学作为一种唯象的理论，一般是领先于统计物理的发展——无论在平衡态情形下还是在非平衡态情形下都如此。两种情形所不同的是，平衡态情形下，热力学与统计物理结合得比较紧密，热力学已较完善，而统计物理也得到长足地发展。但在非平衡态情形下，热力学发展得还并不完善，至于成熟还需时日；但尽管如

此,非平衡态统计物理仍大大落后于热力学的发展,好像只是在气体及布朗粒子等体系上得到了发展,至于在复杂的凝聚态物质上还鲜见开创性的工作。

道路还长,摆在面前的问题还很多,都需要大家的努力。尽管看来在当前非平衡态热力学好像是一个比较“冷”的学科,但我们完全可以预料,它的每一个大的进展都会对整个物理学科产生深远的影响。