

孤立系统内传热过程的熵减原理

程雪涛, 梁新刚*, 过增元

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

* 联系人, E-mail: liangxg@tsinghua.edu.cn

2010-07-28 收稿, 2010-09-29 接受

清华大学自主科研计划资助项目

摘要 从热力学第一、第二定律出发, 基于熵的概念, 可以得出孤立系统的熵增原理和孤立系统、定温定容系统等的热平衡判据. 本文基于熵的概念, 得出了孤立系统内传热过程的熵减原理, 发现在孤立系统内的热量传递过程中, 熵总是减小的, 该原理可以视为热力学第二定律在传热过程中的一种表述. 本文还得到了孤立系统和封闭系统的热平衡判据, 即最小熵原理和最小自由熵原理, 发现孤立系统在达到热平衡时系统的熵最小, 而封闭系统在热平衡状态下自由熵最小. 这就表明, 在传热过程中, 熵和熵一样, 都可以作为时间之矢, 指出其发展方向; 而且, 熵也可以用于描述系统的平衡态.

关键词

熵增原理
热平衡判据
熵减原理
最小熵原理
最小自由熵原理

不可逆性是自然界中发生的各种过程的共同特征之一, 如摩擦、扩散等过程. 在摩擦过程中, 机械功可以全部转化为热, 但热不可能全部自动地转化为机械功; 在扩散过程中, 两种流体混合以后就不能自行分离. 可逆的过程, 只有理想的无耗散准静态过程, 但这种过程在自然界中是不存在的^[1]. 因而, 自然发生的过程, 都是有明确的方向性的. 这种方向性可以用热力学第二定律来进行描述. 1850年, 克劳修斯(Clausius)提出该定律的一种表述, 即“不可能把热从低温物体传至高温物体而不引起其他变化”; 1851年, 开尔文(Kelvin)提出了另一种表述, 即“不可能从单一热源取热, 使之完全变成有用功而不产生其他变化”^[1].

对自然发生过程不可逆性的研究而言, 仅有方向性的描述是不够的; 我们还需要能定量地计算这种不可逆性的大小. 1854年, 克劳修斯在讨论卡诺循环时在热力学过程中引入了一个非常重要的态函数——熵, 其表达式为^[1,2]

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}, \quad (1)$$

其中 dS 是状态函数熵的微分, δQ 代表系统与环境(除系统以外的部分)交换的热量, 下标 rev 表示过程是可逆的, T 表示热源(或环境)的温度, 由于是可逆过程, 它也等于系统温度. 克劳修斯还证明了克劳修斯不等式, 使得热力学第二定律有了具体的数学表述, 从而可以定量地计算不可逆性的. 此后, 基于熵的概念, 研究人员还逐步建立了孤立系统、定温定体系统、定温定压系统等的热平衡判据^[1]. 有了这些最基本也最重要的结论, 熵的概念得到了广泛的应用, 在热力学之外, 还被引入了控制论、概率论、数论、天体物理、生命科学和社会科学等多个领域, 对科学的发展起到了不可估量的推动作用.

在传热学中, 熵也得到了较多的研究和探讨. 从热力学的角度看, 热量传递是不可逆、非平衡的过程. 对于非平衡热力学过程, Onsager^[3,4]建立了其基本方程并利用变分理论推导了最小能量耗散原理. Prigogine^[5]在研究开口系统非线性非平衡态行为的基础上提出了耗散结构理论, 并发展了最小熵产原理. 根据以上理论, 我们可以应用熵产的局域形式来证明定态与最小熵产状态是相对应的; 基于最小

熵产原理则还可以导出热传导、扩散和黏性流动等输运微分方程式^[5]。后来, Bejan^[6-9]导出了流动和传热过程中的熵产表达式, 将上述定律引入到了传热过程的优化设计; Poulikakos 和 Bejan^[10], Ereke 和 Dincer^[11], Shah 和 Skiepko^[12]等人也在相关方面开展了大量的研究工作。这些研究工作表明, 对于热量传递这一不可逆过程, 熵是对其进行描述的有力工具。

在科学发展的历程上, 我们常常发现殊途同归的现象。就热力学第二定律而言, 克劳修斯的表述与开尔文表述就有所不同, 但都对该定律进行了很好的阐述; 在量子力学中, 薛定谔方程和矩阵力学也有所不同, 但都深刻地揭示了量子图像, 而且二者被证明是完全等价的。因此, 我们提出这样一个问题: 熵是否是描述热量传递过程不可逆性的唯一工具? 为了回答这个问题, 我们先介绍一下近年来过增元等人^[13]基于热学与电学的对比提出的用以表征物体传热能力的新物理量——焔。对应于电学中电势能这一物理量, 他们给出了焔的定义(在早期的研究中, 该物理量被称为热量传递势容^[14,15]), 对内能为 U 、温度为 T 的系统, 其所含的焔为

$$G = \frac{1}{2}UT. \quad (2)$$

他们进而针对热量的传递提出了焔流的概念。过增元等人认为, 一个物体具有的焔代表了该物体对外传热的能力, 该能力不仅与物体的温度有关, 还与物体的热容量有关。当热量从高温物体传到低温物体时, 虽然热量本身没有变化, 但是其对外传递的能力却降低了。因此, 在热量传递过程中存在焔的损失, 即焔耗散。基于焔耗散, 他们发展了焔耗散极值原理, 定义了传热的热阻, 提出了最小热阻原理等。研究表明, 基于焔的概念得到的一系列原理可用于指导热传导^[13,16-21]、热对流^[13,22,23]、热辐射^[24,25]等过程的强化和优化, 以及换热器参数的优化设计^[26-29]等方面。

由(2)式可见, 对于不涉及做功过程的热量传递过程, 焔是物体内能与温度乘积之半。无论温度还是内能, 都是物体的状态量, 其乘积也必然是状态量; 因此焔和熵一样, 都是物体的状态量。那么, 与熵相比, 新的状态量——焔, 是否同样可以用以描述、并在数学上度量热量传递过程的不可逆性? 与基于熵增原理建立的热平衡判据相对应, 基于焔的概念是

否同样可以建立热量传递过程的热平衡判据? 本文针对这些问题开展研究工作。

1 熵增原理及其热平衡判据^[1]

基于熵的定义式(1), 我们讨论一个系统 Σ 进行的普遍循环过程。如图 1 所示, 假设该系统相继与 n 个热源接触(第 i 个的温度为 T_i), 最后回到温度为 T_1 的热源, 完成一个循环。令循环过程中第 i 个热源传递给系统的热量分别为 Q_i , 且系统总共对外做功为 W , 则根据热力学第一定律有

$$\sum_{i=1}^n Q_i = W. \quad (3)$$

考虑一个辅助热源, 其温度为 T_0 , 并有 n 个可逆卡诺热机分别工作于上述 n 个热源之间。令第 i 个热机从辅助热源中获得的热量为 Q_{i0} , 且该热机向热源 T_i 输送的热量 Q'_i 恰好等于热源输送给系统的热量 Q_i 。根据热力学第一定律, 所有这些卡诺热机对外做功为

$$W_0 = \sum_{i=1}^n Q_{i0} - \sum_{i=1}^n Q'_i = Q_0 - W, \quad (4)$$

其中 Q_0 为所有卡诺热机从辅助热源之中吸取的总热量, 即有

$$W_0 + W = Q_0. \quad (5)$$

这样, 我们可以发现, 如果将系统 Σ 和所有卡诺热机视为一个大系统, 在其各个组成部分完成循环之时, 其本身也完成了一个大循环。此时, Q_0 为系统从外界吸收的总热量, 它取自单一热源; 对外完成

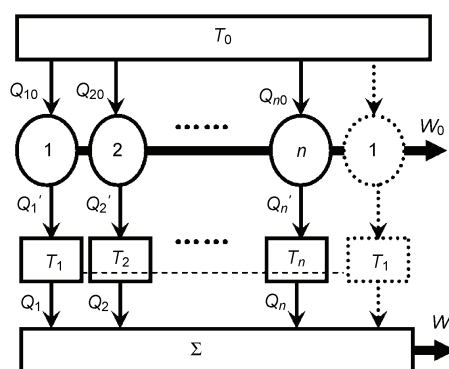


图1 系统热力学循环示意图

的总功量为(5)式. 因此, 根据热力学第二定律的开尔文表述, 必然有

$$W_0 + W = Q_0 \leq 0. \quad (6)$$

考虑到在卡诺循环中, 有

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q'_i}{T_i}. \quad (7)$$

由于 Q'_i 等于它输送给系统的热量 Q_i , 因此有

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{i0} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}. \quad (8)$$

结合(6)式, 且 T_0 为正, 有

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (9)$$

由于卡诺循环是可逆的, 因此可将(9)式中的热量取为其相反数, 该式仍然成立, 即

$$\sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (10)$$

综合(9)和(10)式, 在图1中各个热机都是可逆热机的情况下, 有

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (11)$$

如果将中间热源的数量取为无限大, 中间各个相邻热源之间的温差取无限小, 则(9)式的求和可以转化为积分, 即

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (12)$$

这就是克劳修斯不等式. 该式中的等号对可逆过程成立, 小于号对不可逆过程成立. 根据(12)式, 并结合(1)式对熵的定义可以发现, 对孤立系统内的实际过程, 有

$$dS \geq 0. \quad (13)$$

这就是熵增原理. 这样, 熵即成为实际演变过程的指示器——时间之矢(arrow of time): 对一切孤立系统, 未来就是熵增加的方向^[2].

根据这个原理, 考虑一个其体积和内能都不变的孤立系统, 可以建立起热平衡的判据. 显然, 在系统内发生的各种过程中, 系统的熵都在增加, 直到

熵增加到最大状态, 系统达到热平衡, 即

$$dS = 0. \quad (14)$$

这就是基于熵增原理得到的孤立系统的热平衡判据: 对于给定内能和体积的系统, 对其一切可能的变动而言, 平衡态的熵最大.

对于给定温度和体积的系统 Σ , 它处于一个巨大的系统 Σ' 中. 由于系统 Σ' 远大于系统 Σ , 因此两者之间的热交换不影响系统 Σ' 的温度 T . 这样, 将系统 Σ' 和系统 Σ 组成的系统视为一个孤立系统, 对其热平衡状态使用(14)式的判据, 有

$$dS_0 = d(S + S') = dS + dS' = 0. \quad (15)$$

假设系统 Σ 的内能在相互作用过程中改变了 dU , 则该能量只可能来自于系统 Σ' . 据此可以计算系统 Σ' 的熵变, 有

$$dS' = -\frac{dU}{T}. \quad (16)$$

代入(15)式, 并考虑 T 已知, 可以得到系统热平衡的判据为

$$dF = 0, \quad (17)$$

其中 F 为亥姆霍兹自由能(Helmholz free energy), 其表达式为

$$F = U - TS. \quad (18)$$

(17)和(18)式表明, 对于给定温度 T 和体积 V 的系统, 对于一切可能的变动来说, 热平衡态的亥姆霍兹自由能最小.

以上, 我们简要复述了从热力学第一、第二定律出发, 基于熵的概念得出的熵增原理及热平衡判据的过程. 基于上述结果, 我们即可定量地衡量物理过程的不可逆性, 并对孤立系统、定温定压系统等是否处于平衡状态进行判断. 下面, 与这些基于熵的概念得出的原理和结论相对应, 我们讨论基于熵理论是否可以得到类似的原理和结论.

2 孤立传热系统的熵减原理

为了研究熵理论是否能像熵一样指出热量传递过程的发展方向, 我们讨论一个一般的热量传递过程. 如图2所示, 我们考虑含有两个子系统的孤立系统, 且两个子系统的体积保持不变; 假定整个孤立系统的体积 V 和内能 U 也是不变的, 即整个系统

是孤立的；同时，我们假定这两个子系统在微观角度看是无限大的，这样才能定义其热容、温度等参数。假定子系统 1 的热容、质量和温度分别为 c_1, m_1, T_1 ，子系统 2 分别为 c_2, m_2, T_2 。假定在两个子系统之间存在一层无限薄的理想隔热板。在让两个子系统相互作用前，理想隔热板固定在两系统的分界线上，使两个子系统之间不发生任何形式的能量传递。从某一时刻开始，隔热板抽开，两个子系统之间发生热量传递。对于这样的系统，韩光泽和过增元^[30]证明了在热平衡前后系统的熵是减小的。下面，对于两个子系统间发生微小的热量传递时的情况，我们基于熵的概念讨论两个子系统在热量传递前后熵的变化。

考虑系统内能与温度、比热的关系($U=cmT$)，根据(2)式，在热量传递前，两个子系统的熵分别为

$$G_1 = \frac{1}{2} c_1 m_1 T_1^2, \quad (19)$$

$$G_2 = \frac{1}{2} c_2 m_2 T_2^2. \quad (20)$$

从某时刻起，理想隔热板抽开，在某一段时间内，子系统 1 对子系统 2 传递了大小为 δQ 的热量。根据热力学第一定律，有

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (21)$$

由于我们假定两个子系统的体积不发生变化，因此系统不涉及做功过程，即 δW 为 0。因此，两个系统之间的热量传递，将只影响其内能。考虑到系统内能与系统温度的关系，可得到两个子系统的温度在热量传递后将变化为

$$T_1' = (c_1 m_1 T_1 - \delta Q) / c_1 m_1, \quad (22)$$

$$T_2' = (c_2 m_2 T_2 + \delta Q) / c_2 m_2. \quad (23)$$

发生热量传递后，两个子系统的熵分别为

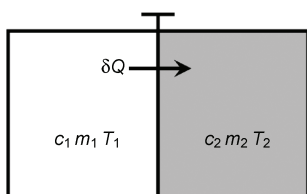


图 2 孤立系统热量传递过程示意图

$$G_1' = \frac{1}{2} c_1 m_1 T_1'^2 = \frac{1}{2} c_1 m_1 (T_1 - \delta Q / c_1 m_1)^2, \quad (24)$$

$$G_2' = \frac{1}{2} c_2 m_2 T_2'^2 = \frac{1}{2} c_2 m_2 (T_2 + \delta Q / c_2 m_2)^2. \quad (25)$$

在热量传递过程发生前后，整个系统的熵变化量为

$$dG = (G_1' + G_2') - (G_1 + G_2). \quad (26)$$

将(19), (20), (24), (25)式代入(26)式，并整理有

$$dG = \frac{1}{2} \delta Q [\kappa \delta Q + 2(T_2 - T_1)], \quad (27)$$

其中 $\kappa = 1/c_1 m_1 + 1/c_2 m_2$ 。

在上述热量传递过程中，如果 $\delta Q > 0$ ，根据热力学第二定律的克劳修斯表述，要保证大小为 δQ 的热量能从子系统 1 传递到子系统 2，则必然有

$$T_1' \geq T_2'. \quad (28)$$

否则，该传热过程将直接违背热力学第二定律的克劳修斯表述。将(22), (23)式代入(28)式并整理有

$$\kappa \delta Q + T_2 - T_1 \leq 0, \quad (29)$$

$$T_2 - T_1 \leq -\kappa \delta Q < 0. \quad (30)$$

将(29), (30)式代入(27)式，考虑 $\delta Q > 0$ ，有

$$dG < 0. \quad (31)$$

我们考虑一种理想的无耗散热量传递过程，即子系统 1 和子系统 2 之间温差无限小，即有两个子系统之间传递微小的热量对各自的温度没有影响。这样，即有 $\kappa = 0, T_1 = T_2$ ，因而可以得到

$$\kappa \delta Q + 2(T_2 - T_1) = 0. \quad (32)$$

代入(26)式有

$$dG = 0. \quad (33)$$

将(31)和(33)式综合起来，可以得到

$$dG \leq 0. \quad (34)$$

(34)式表明，在热量传递过程中，孤立系统的熵永远不会增加；等号仅适用于理想情况下的无限小温差传热；小于号适用于自然发生的传热过程。这就是基于热力学第一定律和热力学第二定律得到的热量传递过程的熵减原理。

可见, 焓作为衡量热量传递能力的物理量, 在热量传递过程中其值总是减小的. 热量传递过程的不可逆性, 正是由于热量在传递过程中损失了其传递能力, 因而一旦从传递能力较高的状态到达传递能力较低的状态, 就再也不可能自发的回到原状态. 传热过程的焓减原理与熵增原理一样, 为自然界发生的所有传热过程指出了明确的方向, 同样可以视为热量传递过程的时间之矢: 对于一切孤立系统内进行的传热过程, 未来就是焓减小的方向. 因此, 从不可逆性的角度说, 该原理可视为热力学第二定律的在传热过程中的一种表述.

3 基于焓减原理的热平衡判据

3.1 孤立系统的热平衡判据: 最小焓原理

类似于基于熵的概念给出的孤立系统热平衡判据, 我们同样可以基于焓的概念建立给定内能 U 和体积 V 的孤立系统达到热平衡的判据.

对于任意孤立系统, 在给定内能 U 和体积 V 的前提下, 无论在初始状态其内部温度分布如何, 经历一段足够长的时间, 让系统各部分充分地相互作用后, 系统的宏观性质将不再发生变化. 此时, 我们称系统达到了热平衡状态^[1]. 由于系统的宏观性质不再发生变化, 因而各组成部分必然具有相等的温度. 下面, 我们对该温度分布下系统的焓进行分析.

如图 3 所示, 考虑一个由 n 部分组成的孤立系统, 在初始状态下, 各部分热容、温度、质量分别为 c_i , T_i , m_i . 此时, 根据(2)式, 并考虑内能与温度的关系, 对系统各部分的焓求和可得到系统的焓

$$G_0 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i c_i T_i^2. \quad (35)$$

在该孤立系统中, 由于各个部分之间温度不相等, 存在温差, 因此在各部分相互作用过程中将产

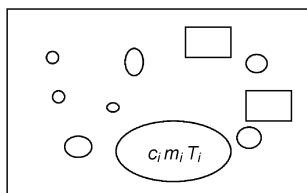


图3 孤立系统示意图

生热量传递. 假定经过时间 t 后, 传热过程进行到某阶段, 第 i 个部分与其初始状态相比内能变化量为 ΔU_i , 则有

$$T_{i-t} = T_i + \Delta U_i / m_i c_i. \quad (36)$$

考虑热力学第一定律, 且系统不对外做功, 有

$$\sum_{i=1}^n \Delta U_i = 0. \quad (37)$$

此时, 系统的焓为

$$G = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i c_i T_{i-t}^2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i c_i (T_i + \Delta U_i / m_i c_i)^2. \quad (38)$$

因而, 可以得到系统与初始状态相比的焓减小量为

$$G_{\text{dec}} = G_0 - G = - \sum_{i=1}^n \left[T_i \Delta U_i + (\Delta U_i)^2 / 2 m_i c_i \right]. \quad (39)$$

考虑(37)式约束下, 对(39)式求极值, 可以建立泛函如下:

$$\Pi = - \sum_{i=1}^n \left[T_i \Delta U_i + (\Delta U_i)^2 / 2 m_i c_i \right] + \lambda \sum_{i=1}^n \Delta U_i, \quad (40)$$

其中 λ 为 Lagrange 乘子.

对(40)式求导并令其为 0, 有

$$\frac{\partial \Pi}{\partial (\Delta U_i)} = -(T_i + \Delta U_i / m_i c_i) + \lambda = 0. \quad (41)$$

因此得到

$$\Delta U_i = m_i c_i (\lambda - T_i). \quad (42)$$

将(42)式代入(37)式, 可以有

$$\lambda = \sum_{i=1}^n m_i c_i T_i / \sum_{i=1}^n m_i c_i. \quad (43)$$

因此根据(36)和(42)式可得

$$T_{i-t} = \lambda = \sum_{i=1}^n m_i c_i T_i / \sum_{i=1}^n m_i c_i. \quad (44)$$

此时系统内各部分温度相等, 系统到达热平衡状态.

根据(40)式, 有

$$\frac{\partial^2 \Pi}{\partial (\Delta U_i)^2} = - \frac{1}{m_i c_i} < 0. \quad (45)$$

综合可见, (44)式成立时, 有

$$dG_{\text{dec}} = 0, \quad (46)$$

且 G_{dec} 达到最大, 因而有

$$dG = d(G_0 - G_{\text{dec}}) = -dG_{\text{dec}} = 0, \quad (47)$$

且此时系统熵到达最小的状态.

根据熵减原理, 我们知道, 在孤立系统中, 热量传递过程必然使得系统熵减小, 即使得系统内热量的传递能力减小. 系统热平衡状态时, 系统热量的传递能力(熵)已经减小到最小值, 因此热量传递过程终止. 这就是孤立系统传热过程的热平衡判据——最小熵原理: 在系统内能和体积不变的前提下, 对于一切可能的变动, 平衡态的熵最小.

3.2 封闭系统的热平衡判据: 最小自由熵原理

下面, 我们讨论封闭系统的热平衡判据. 如图 4 所示, 考虑一个给定体积的封闭系统 Σ , 它与一个巨大的系统 Σ' 发生相互作用, 两个系统合起来构成一个孤立系统 $\Sigma_0 (\Sigma_0 = \Sigma + \Sigma')$. 假设系统 Σ' 本身处于平衡态, 其温度为 T' , 质量为 m' (m' 为无穷大), 比热为 c' , 且这个系统的体积也保持不变. 考虑系统 Σ' 与系统 Σ 相比非常大, 两个系统的相互作用对大系统 Σ' 的温度不造成影响. 所以, 当系统 Σ' 与系统 Σ 作用达到平衡后, 系统 Σ' 的温度仍然维持在恒定的温度 T' 上. 将孤立系统的热平衡判据用在系统 Σ_0 上, 则在两个子系统达到平衡之时, 有

$$dG_0 = d(G + G') = dG + dG' = 0. \quad (48)$$

由于系统 Σ' 与系统 Σ 都给定了体积, 因此它们不对外做功, 也不相互做功; 它们之间的作用只有热量的传递. 我们假设在作用过程中系统 Σ 的内能变化为 dU ; 该能量只能来自系统 Σ' , 根据(2)式, 考虑该系统的内能减少了 dU , 计算其熵变化, 有

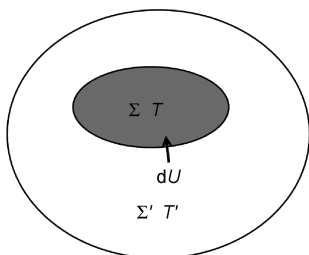


图 4 封闭系统示意图

$$\begin{aligned} dG' &= \frac{1}{2} c' m' (T' - dU/c'm')^2 - \frac{1}{2} c' m' T'^2 \\ &= -T' dU + (dU)^2 / 2c'm'. \end{aligned} \quad (49)$$

考虑 m' 为无穷大, 因此有

$$dG' = -T' dU. \quad (50)$$

将(50)式代入(48)式, 有

$$dG_0 = dG - T' dU = 0. \quad (51)$$

考虑 T' 不发生变化, 有

$$d(G - UT') = 0, \quad (52)$$

式中 G 为系统 Σ 的熵, U 为系统 Σ 的内能; 根据(49)和(50)式可以发现, UT' 实际上就是当系统 Σ 将其内能 U 全部传递到系统 Σ' 中时, 使系统 Σ' 增加的熵. 换言之, G 和 UT' 分别表示大小为 U 的内能在系统 Σ 中和系统 Σ' 中的熵. 对应(18)式对自由能的定义, 我们可以定义(52)式左端括号内部分为自由熵, 有

$$G_F = G - UT'. \quad (53)$$

当封闭系统达到平衡状态时, 必然满足

$$dG_F = 0. \quad (54)$$

考虑到(2)式以及内能与温度之间的关系, 容易发现, (53)式实际上是系统 Σ 的温度的二次函数, (54)式成立时(53)式取最小值. 这样, 与熵增原理一样, 我们根据熵的概念, 同样给出了封闭系统的热平衡判据——最小自由熵原理: 在封闭系统中, 对一切可能的变动而言, 热平衡态的自由熵最小.

在文献[1]中, 基于熵增原理还给出了定温定压系统的热平衡判据. 但该类系统的体积是变化的, 因此涉及到了对系统外做功的过程. 由于本文所讨论的系统不涉及对外的做功过程, 因此对这类系统的热平衡判据暂不讨论.

4 熵减原理及其热平衡判据的计算验证

首先, 考虑图 5 所示的孤立传热系统, 假设该系统为两固体之间的导热. 高温固体的热容、质量和温度分别用 c_H , m_H , T_H 表示; 低温固体则分别用 c_L , m_L , T_L 表示. 假定内部温度可用集总参数法进行处理; 两固体接触面积为 A , 接触面热阻为 R .

这样, 可以对两固体建立其传热方程, 有

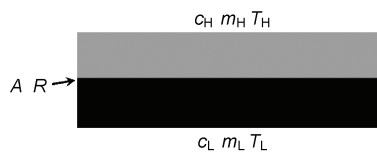


图5 孤立系统内的简单热传递过程

$$c_H m_H \frac{\partial T_H}{\partial \tau} = A \frac{T_L - T_H}{R}, \quad c_L m_L \frac{\partial T_L}{\partial \tau} = A \frac{T_H - T_L}{R}, \quad (55)$$

其中 τ 是时间。整理有

$$\frac{\partial T_H}{\partial \tau} = -k_H (T_H - T_L), \quad \frac{\partial T_L}{\partial \tau} = -k_L (T_L - T_H), \quad (56)$$

其中 $k_H = A/c_H m_H R$, $k_L = A/c_L m_L R$ 。计算中, 我们取两固体均为铜, 故 $c_H = c_L = 386 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $m_H = m_L = 1 \text{ kg}$; 取初始时刻高温部分和低温部分温度 $T_{H0}=300 \text{ K}$, $T_{L0}=280 \text{ K}$; 因此, 我们可以假定 $k_H = k_L = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。求解(56)式, 并计算系统两部分的温度随时间变化, 可得图6所示的结果; 计算系统在每一个时刻熵变化情况和熵增总量的变化情况, 可以得到图7所示的结果, 其中熵可用(2)式进行计算得到, 熵增量则根据(1)式进行积分计算得到。

从图6和7可见, 随着时间向前推移, 系统两部分的温度逐步向其平衡温度(290 K)靠近, 而与此对应, 系统的熵增量也逐渐增加, 并存在一个渐近值。这说明, 随着时间向前推进, 作为时间之矢, 熵明确地指出了该系统向前发展的方向, 并度量了系统发展过程不可逆性的大小。同时, 熵增量趋近于一个定值; 这也很好地说明, 基于熵增原理给出的系统平衡态判据, 有效地刻画了系统达到平衡态时的状态; 在理论上, 这个渐近值即系统达到平衡状态时的系统熵增量。

同样的, 在图6和7中还可以发现, 随着时间向前推进, 系统的熵逐渐减小, 该减小过程与系统的温度变化过程以及熵增过程很好地对应起来, 系统的熵也存在一个渐近值。这表明, 熵同样可以作为传热过程的时间之矢, 指出该系统向前发展的方向, 也同样可以度量系统不可逆性的大小。而且, 系统的熵趋向一个定值也说明了我们基于熵减原理建立的系统热平衡态判据, 也可以刻画系统达到热平衡时的状态。

下面, 如图8所示, 我们讨论一个给定外环境温

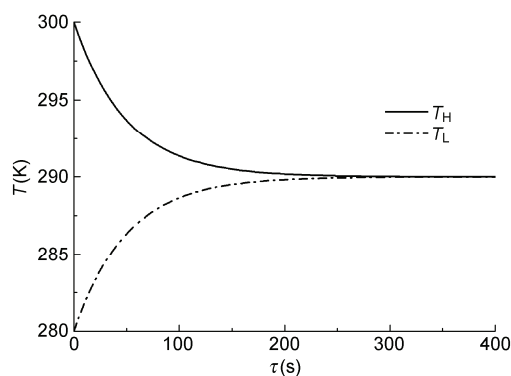


图6 两部分固体的温度随时间的变化

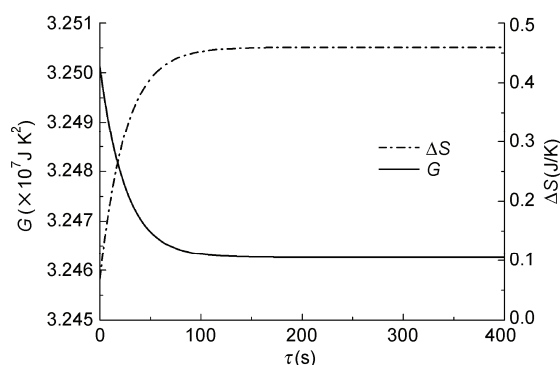


图7 孤立系统的熵与熵增量随时间的变化

度 T_e 和体积 V 的封闭系统。假定其中发生一个传热过程, 我们所要讨论的系统质量、比热容、初始温度分别为 m , c 和 T_0 , 封闭系统和外环境(无限大系统)之间传热系数为 k , 传热面积为 A 。写出该传热过程的控制方程为

$$cm \frac{\partial T}{\partial \tau} = kA(T_e - T), \quad (57)$$

其中 τ 为时间, T 为封闭系统温度。

取物性参数为铜的参数, $c=386 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $m=1 \text{ kg}$; 取 $T_e=300 \text{ K}$, $kA=5 \text{ W K}^{-1}$, $T_0=280 \text{ K}$ 。求解(57)式可以得到系统温度随时间的变化, 并根据温度的变化计算得到包括外环境在内的整个孤立系统的熵增量和自由熵, 可得到图9所示的结果, 其中自由熵可用(53)式计算得到, 熵增量则根据(1)式进行积分计算得到。

从图9可以看出, 对于图8所示的封闭系统, 随

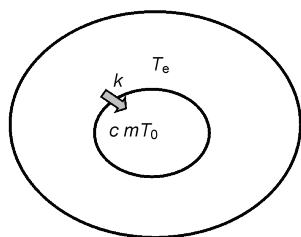


图8 封闭系统内的简单热传递过程

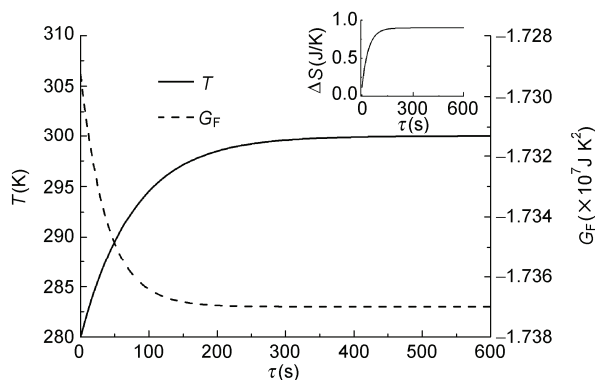


图9 封闭系统温度、自由熵以及传热过程熵增量随时间的变化

随着时间的变化,系统逐渐从环境吸热,从而自身温度逐渐趋近于环境温度(300 K),从而达到平衡状态.与此相对应,包括环境在内的整个孤立系统的熵增量也逐渐增加,且趋近于一个定值;系统的自由熵也逐渐减小,且趋近于定值.可见,在封闭系统中,和

熵一样,熵也准确地指出了系统的发展方向;基于熵减原理的最小自由熵原理,也很好描述了系统的热平衡状态.

综合可见,在传热过程中,与熵一样,熵也同样可以作为传热过程的时间之矢,并对其不可逆性进行有效的数学度量;同时,基于熵减原理给出的系统热平衡判据,也与熵增原理给出的热平衡判据一样,可以有效地刻画系统到达热平衡之时的状态.

5 结论

本文从热力学第一定律和热力学第二定律出发,基于熵的概念给出了热量传递过程中的熵减原理,即在孤立系统内进行的不涉及做功的传热过程总是朝熵减小的方向进行;与熵一样,在传热过程中,熵也可以作为传热过程向前发展的时间之矢,并能对传热过程不可逆性大小进行有效的数学度量.该原理可视为热力学第二定律在热量传递过程中的一种表述.

同时,对应于基于熵增原理的热平衡态判据,本文基于熵减原理给出了孤立系统和封闭系统热平衡态的熵判据,即最小熵原理和最小自由熵原理.最小熵原理的表述为,在系统内能和体积不变的前提下,对于一切可能的变动,平衡态的熵最小;最小自由熵原理的表述为,在封闭系统中,对于一切可能的变动,平衡态的自由熵最小.这就表明,与熵增原理一样,熵减原理同样可以刻画系统达到热平衡的状态.

参考文献

- 1 赵凯华, 罗蔚茵. 热学. 北京: 高等教育出版社, 2002. 1-222
- 2 冯端, 冯少彤. 溯源探微熵的世界. 北京: 科学出版社, 2008. 104-160
- 3 Onsager L. Reciprocal relations in irreversible process II. Phys Rev, 1931, 38: 2265-2279
- 4 Onsager L, Machlup S. Fluctuations and irreversible processes. Phys Rev, 1953, 91: 1505-1512
- 5 Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. 3rd ed. New York: Interscience Publishers, 1967. 76-77
- 6 Bejan A. Entropy Generation Through Heat and Fluid Flow. New York: John Wiley & Sons Inc, 1982. 119-134
- 7 Bejan A. Entropy Generation Minimization. Florida: CRC Press, 1996. 47-112
- 8 Bejan A. A study of entropy generation in fundamental convective heat transfer. ASME J Heat Transfer, 1979, 101: 718-725
- 9 Bejan A. Second-law analysis in heat transfer and thermal design. Adv Heat Transfer, 1982, 15: 1-58
- 10 Poulikakos D, Bejan A. Fin geometry for minimum entropy generation in forced convection. ASME J Heat Transfer, 1982, 104: 616-623
- 11 Erek A, Dincer I. An approach to entropy analysis of a latent heat storage module. Int J Thermal Sci, 2008, 47: 1077-1085
- 12 Shah R K, Skiepko T. Entropy generation extrema and their relationship with heat exchanger effectiveness—Number of transfer unit behavior for complex flow arrangements. J Heat Transfer, 2004, 126: 994-1002
- 13 Guo Z Y, Zhu H Y, Liang X G. Entransy—A physical quantity describing heat transfer ability. Int J Heat Mass Transfer, 2007, 50: 2545-2556

- 14 过增元, 程新广, 夏再忠. 最小热量传递势容耗散原理及其在导热优化中的应用. 科学通报, 2003, 48: 21–25
- 15 程新广, 李志信, 过增元. 基于最小热量传递势容耗散原理的导热优化. 工程热物理学报, 2003, 24: 94–96
- 16 程新广. 焓及其在传热优化中的应用. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2004
- 17 朱宏晔. 基于焓耗散的最小热阻原理. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2007
- 18 朱宏晔, 陈泽敬, 过增元. 焓耗散极值原理的电热模拟实验研究. 自然科学进展, 2007, 17: 1692–1698
- 19 Chen L G, Wei S H, Sun F R. Constructal entransy dissipation minimization for ‘volume-point’ heat conduction. J Phys D: Appl Phys, 2008, 41: 195506
- 20 魏曙寰, 陈林根, 孙丰瑞. 基于矩形单元体的以耗散最小为目标的体点导热构形优化. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2009, 39: 278–285
- 21 程雪涛, 徐向华, 梁新刚. 温度场与温度梯度场的均匀化. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2009, 39: 1730–1735
- 22 陈群, 任建勋. 对流换热过程的广义热阻及其与焓耗散的关系. 科学通报, 2008, 53: 1730–1736
- 23 吴晶, 程新广, 孟继安, 等. 层流对流换热中的势容耗散极值与最小熵产. 工程热物理学报, 2006, 27: 100–102
- 24 吴晶, 梁新刚. 焓耗散极值原理在辐射换热优化中的应用. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2009, 39: 272–277
- 25 Cheng X T, Liang X G. Entransy flux of thermal radiation and its application to enclosures with opaque surfaces. Int J Heat Mass Transfer, 2011, 54: 269–278
- 26 夏少军, 陈林根, 孙丰瑞. 换热器焓散最小优化. 科学通报, 2009, 54: 2240–2246
- 27 柳雄斌, 孟继安, 过增元. 基于焓耗散的换热器热阻分析. 自然科学进展, 2008, 18: 1186–1190
- 28 柳雄斌, 孟继安, 过增元. 换热器参数优化中的熵产极值和焓耗散极值. 科学通报, 2008, 53: 3026–3029
- 29 柳雄斌, 过增元. 换热器性能分析的新方法. 物理学报, 2009, 58: 4766–4771
- 30 韩光泽, 过增元. 导热能力损耗的机理及其数学表述. 中国电机工程学报, 2007, 27: 98–102