不可逆过程简介

前面，我们学习了可逆过程平衡态热力学

对于不可逆过程，如果我们从平衡态热力学出发，仅能获得非常有限的信息：

如：根据热力学函数的不等式，可以判断不可逆过程的方向；如果不可逆过程的初态和末态都是平衡态，则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，自然界存在大量的不可逆过程

热传导过程，扩散过程，化学反应过程，生命过程，…

把平衡态热力学方法，推广到非平衡的情形，对不可逆过程本身的研究无疑是非常有意义的。

鉴于不可逆过程描写的复杂性，本章，我们来学习不可逆过程热力学的最基本方法，详细内容将放在统计物理的学习之后

I.　局域平衡，熵流密度与局域熵产生率

根据热力学第二定律　$dS \geq \frac{đQ}{dT}$

$$dS = d_e S + d_i S$$

由于系统与外界交换物质和能量所引起的系统熵变（$d_e S$）

由于系统内部发生的过程引起的熵产生（$d_i S$）

对于孤立系统　$dS_e = 0$

对于闭合系统　$dS_e = \frac{đQ}{dT}$

对于可逆过程　$dS_i = 0$

对于不可逆过程　$dS_i > 0$

对于不可逆过程热力学问题的研究，归结为计算各种过程的熵变

局域平衡假定： 整个系统处于非平衡态

把系统分成若干子系统:这些小系统宏观小微观大,相对于总系统为快系统（驰豫时间短）

在感兴趣的时间尺度下，近似处于平衡态

热力学基本方程

$$\boxed{TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dN_i}$$

忽略pdV项，并除以局域体积

$$Tds = du - \sum_i \mu_i dn_i$$

是个假定,但实验证明是成立的

$$U = \int u d\tau, \quad S = \int s d\tau, \quad N_i = \int n_i d\tau$$

现在来看在局域平衡假定下，局域熵密度的计算

$$\boxed{\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \Theta}$$

熵流密度:单位时间内流过单位界面的熵(交换特征)

局域熵产生率:单位时间内单位体积中产生的熵

对总系统

$$\boxed{\frac{dS}{dt} = \frac{d}{dt}\int s d\tau = \int \frac{\partial s}{\partial t} d\tau = \int [-\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \Theta] d\tau}$$

利用高斯定理

$$\frac{dS}{dt} = -\oint \mathbf{J}_s \cdot d\sigma + \int \Theta d\tau$$

$$\boxed{\frac{dS}{dt} = -\oint \mathbf{J}_s \cdot d\sigma + \int \Theta d\tau}$$

单位时间内通过系统表面从外界流入的熵

单位时间内系统各体积元中产生的熵之和

$$\boxed{dS = d_e S + d_i S}$$

$$\frac{d_e S}{dt} = -\oint \mathbf{J}_s \cdot d\sigma, \quad \frac{d_i S}{dt} = \int \Theta d\tau$$

$$\Theta \geq 0$$

在任何宏观过程中，不可逆过程的熵产生都是恒正的

两个基本关系式

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{\partial s}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \Theta \\ \frac{dS}{dt} &= -\oint \mathbf{J}_s \cdot d\sigma + \int \Theta d\tau\end{aligned}}$$

熵流密度和局域熵产生率随具体的不可逆过程而定

以热传导过程为例（输运过程）

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q$$

热流密度

能量是守恒的

内能增加与热量流入之间的关系

$$T ds = du \longrightarrow \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial t}$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T}\nabla \cdot \mathbf{J}_q$$

$$\frac{1}{T}\nabla \cdot \mathbf{J}_q = \nabla \cdot \frac{\mathbf{J}_q}{T} - \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \frac{\mathbf{J}_q}{T} + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \frac{\mathbf{J}_q}{T} + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

热交换项

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q}{T}$$

温度梯度项

（热不均匀）

$$\Theta = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

温度不均匀是引起热传导的原因

热流动力 $\mathbf{X}_q = \nabla \frac{1}{T}$

$$\Theta = \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q$$

傅里叶定律 $\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T$

$$\Theta = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} = -\mathbf{J}_q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} = \kappa \frac{(\nabla T)^2}{T^2} \geq 0$$

热传导过程中，局域熵产生率是正定的

现在进一步引入化学势的不均匀（物质的输运）

$$\frac{\partial n}{\partial t}+\nabla\cdot\mathbf{J}_n=0$$

物质守恒

$$\frac{\partial u}{\partial t}+\nabla\cdot\mathbf{J}_u=0$$

能量守恒

$$\mathbf{J}_u=\mathbf{J}_q+\mu\mathbf{J}_n$$

内能流密度是热流密度与粒子流所携带的能流密度之和

$$\frac{\partial u}{\partial t}=-\nabla\cdot\mathbf{J}_q-\nabla\cdot(\mu\mathbf{J}_n)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu}{T}\frac{\partial n}{\partial t}$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T}\nabla\cdot\mathbf{J}_q - \frac{1}{T}\nabla\cdot(\mu\mathbf{J}_n) + \frac{\mu}{T}\nabla\cdot\mathbf{J}_n$$

$$= \underbrace{-\nabla\cdot\left(\frac{\mathbf{J}_q}{T}\right)}_{\text{热交换项}} + \underbrace{\mathbf{J}_q\cdot\nabla\frac{1}{T}}_{\text{温度梯度项（热不均匀）}} - \underbrace{\frac{\mathbf{J}_n}{T}\nabla\mu}_{\text{化学势梯度项（物质不均匀）}}$$

$$\mathbf{X}_q = \nabla\frac{1}{T} \qquad \mathbf{X}_n = -\frac{1}{T}\nabla\mu$$

局域熵产生率 $\Theta = \mathbf{J}_q\cdot\mathbf{X}_q + \mathbf{J}_n\cdot\mathbf{X}_n$

一般地，当有多个不均匀过程存在时，

$$\Theta = \sum_k J_k \cdot X_k \geq 0$$

所以，不可逆过程的发生，与系统内部某种参量得的不均匀性（梯度）有关

II. 线性与非线性过程，Onsager关系

不均匀性 - - - - → 输运过程 - - - - - - - - - - → 理论

不均匀性	输运过程	理论	
温度	热传导过程	Fourier定律	$J_q = -\kappa \nabla T$
物质	扩散过程	Fick定律	$J_n = -D \nabla n$
速度	粘滞现象	Newton粘滞定律	$P_{xy} = \eta \dfrac{dv}{dx}$
电荷	导电现象	Ohm定律	$J_e = -\sigma \varepsilon = -\sigma \nabla \nu$

线性不可逆过程

流与动力呈现性关系 ← 由某种不均匀性（梯度）引起的输运过程

$$J = LX$$

是一种偏离平衡态不远的情况，
且，各种过程相互独立

$$\mathbf{J} = L\mathbf{X} \qquad J_k = \sum_l L_{kl} X_l$$

L:动理系数

当几种流或力同时存在,且相互之间有耦合时,非对角元不为零

当适当选择流量和动力

$$\Theta = \sum_k J_k X_k, \qquad L_{kl} = L_{lk}$$

Onsager关系

微观可逆性与宏观不可逆性的关系

$$\Theta = \sum_{kl} L_{kl} X_k X_l,$$

是一种偏离平衡态不远的情况

$$\boxed{\Theta=\sum_k \mathbf{J}_k\cdot\mathbf{X}_k\geq 0}$$ 正定二次型

以两个耦合的不可逆过程为例

$$\Theta=L_{11}X_1^2+(L_{12}+L_{21})X_1X_2+L_{22}X_2^2$$

正定二次型的充分必要条件为 $$L_{11}>0,\quad L_{11}L_{22}>\frac{1}{4}(L_{12}+L_{21})^2$$

利用Onsager关系 $$L_{11}>0,\quad L_{11}L_{22}>L_{12}^2$$

以上讨论的是一种偏离平衡态不远的情况，此时，流与力为线性关系，但是，当系统偏离平衡态比较远时…

非线性不可逆过程

$$J_k(\{X_l\}) \equiv J_k(X_1, X_2, \cdots, X_l, \cdots)$$

$$J_k(\{X_l\}) = J_k(0) + \sum_l \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l}\right)_0 X_l + \frac{1}{2}\sum_{l,n}\left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_l \partial X_n}\right)_0 X_l X_n + \cdots$$

考虑更高级项

$$L_{kl} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l}\right)_0 \qquad L_{kln} = \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_l \partial X_n}\right)_0$$

$$J_k(\{X_l\}) = \sum_l L_{kl} X_l + \frac{1}{2}\sum_{l,n} L_{kln} X_l X_n + \cdots$$

不可逆过程非常丰富，在研究不可逆过程时，关键的问题时，根据具体的问题，研究动理系数与经验常数之间的关系，从而将唯象定律用经验常数表示

本章后面的内容涉及到一些具体不可逆过程，请同学们自己学习。详细内容在统计物理的相关部分还会讨论。