

敞开物系熵平衡方程的商榷

Discussion on Equation of Entropy Balance for Open System

何云龙/HE Yun-long, 薛滨泰/XUE Bin-tai

哈尔滨理工大学化学与环境工程学院, 哈尔滨 150040

School of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China

[摘要] 鉴于一些具有代表性专著在敞开物系熵平衡方程演绎和推理过程中存在模糊和不准确之处,在 Smith 论述的基础上,提出了一定新意的敞开物系熵平衡方程。

[关键词] 方程式,熵平衡,敞开物系

[中图分类号] O414.14

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2005)10-0070-02

Abstract: There exists something fuzzy and imprecise in the process of the deduction and inference in some representative monographs. Based on Smith's elaboration, this article proposed the equation of entropy balance for open system, which has the certain fresh idea.

Key Words: equation, entropy balance, open system

CLC Number: O414.14

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2005)10-0070-02

对于敞开物系或者说流动体系熵平衡方程的建立和意义,国内外的学者已进行了论述^[1-5],最终所得出的方程,文献[1]、[2]、[3]、[4]基本上相同。鉴于国内具有代表性专著^[1-4]在该方程有关阐述和引出过程中存在概念上的模糊和不准确之处,笔者认为有必要进行商榷,以期引起讨论。

1 存在的问题

文献[1]提出的敞开体系非稳定流动的熵平衡方程为:

$$\text{熵}_{\text{积累}} = \text{熵}_{\text{进入}} - \text{熵}_{\text{离开}} + \text{熵}_{\text{产生}}$$

并认为:熵_{积累}就是体系熵变 $\Delta S_{\text{体系}}$,是由于不稳定流动所积累的。熵_{进入}和熵_{离开}包括两部分:一部分是一定质量流体进入、离开体系带入和带出的熵流动;另一部分是随热流动产生的熵流动 $\int \delta Q/T$,称为热熵流,流入体系为正,离开体系为负。于是,方程又写为:

$$\Delta S_{\text{体系}} = \sum_{\text{入}} m_i s_i - \sum_{\text{出}} m_e s_e + \int \delta Q/T + \Delta S_{\text{产生}}$$

对稳定流动过程有:

$$0 = \sum_{\text{入}} m_i s_i - \sum_{\text{出}} m_e s_e + \int \delta Q/T + \Delta S_{\text{产生}}$$

对于封闭体系,因 $\sum_{\text{入}} m_i s_i = \sum_{\text{出}} m_e s_e = 0$,故有 $\Delta S_{\text{体系}} = \int \delta Q/T + \Delta S_{\text{产生}}$

问题是:既然是封闭体系,就不应该存在由于不稳定流动所积累的熵积累,即应有 $0 = \int \delta Q/T + \Delta S_{\text{产生}}$,或写成 $\Delta S_{\text{产生}} = - \int \delta Q/T$;而 $\Delta S_{\text{产生}}$ 是由于发生过程的不可逆性引起的总熵增,

因此, $\Delta S_{\text{产生}} = - \int \delta Q/T$ 是不能成立的。实际上,当不可逆过程的损失功为 W_L ,环境为温度为 T_0 的恒温大热源时, $\Delta S_{\text{产生}} = W_L/T_0$ 。

文献[2]提出的敞开体系的稳定流动熵平衡方程式为:

$$S_1 + \int_1^2 \delta Q/T + \Delta S_i = S_2$$

S_1 、 S_2 分别为物质流入、流出体系而带入及带出体系的熵; ΔS_i 表示由于体系内发生过程的不可逆性引起的熵增,即 $\Delta S_{\text{产生}}$;

收稿日期:2005-08-08

作者简介:何云龙,男,哈尔滨市南岗区学府路52号哈尔滨理工大学化学与环境工程学院,副教授,研究方向为化工热力学、反应工程;
E-mail: heyunlong-a@163.com

综上所述,我们除重点研究国内的天灾外,还要研究如何预测印度洋和太平洋海边巨形大震和海啸。

参考文献(References)

- [1] 郭增建,秦保燕,李革平.未来灾害学[M].北京:地震出版社,1992
- [2] 郭增建.海洋中和海洋边缘的巨震是调节气候的恒温器之一[J].西北地震报,2002,24(3):287
- [3] 金森博雄.巨大地震的能量释放[J].闫志德译.国外地震,1979,(1):1~9
- [4] 郭增建,马宗晋.中国特大地震[M].北京:地震出版社,1988

- [5] 郭增建,秦保燕.震级标准与地震预报[J].地震地磁观测与研究,1981,2(3):6~11
- [6] 郭增建,秦保燕,徐文耀,等.震源孕育模式的初步讨论[J].地球物理学报,1973,16:43~48
- [7] 阿部胜征.由海啸资料推算1837~1974年巨大地震的大小[J].周慧兰译.国外地震,1980,(3):41~50
- [8] 叶笃正,陈洋勤主编.中国的全球变化预研究[M].北京:地震出版社,1992
- [9] 中科院大气物理研究所.灾害性天气的预测与预防[M].北京:科学出版社,1984

(责任编辑 肖庆山)

$\int_1^2 \delta Q/T$ 表示从温度为 T 的热源加给体系的熵。该熵平衡方程式

与文献[1]的相同,所不同的是,文献[2]指出, $\int_1^2 \delta Q/T$ 中 T 为环境温度。

问题是:既然 $\int_1^2 \delta Q/T$ 是环境加给体系的熵, T 就应是体系的温度,而不应是环境的温度, δQ 应是体系吸收的可逆热;而由于过程是不可逆的,即 $\Delta S_{\text{总}} \neq 0$,那么, $\int_1^2 \delta Q/T$ 又为何被称之为给与体系的熵?

文献[1]和[2]在描述敞开体系非稳定流动的熵平衡方程时都存在模糊和不准确之处。文献[3]尽管论述较详尽,但有关 $\Delta S_{\text{产生}}$ 的描述却与文献[1]和[2]存在共性的问题,仅考虑了体系而未考虑环境。

文献[4]作为面向 21 世纪的教材较其它教材的严密性和科学性都有增强,但讨论熵产生时仍仅限于体系,且将熵定义为可逆过程热温熵^[4],即 $dS=\delta Q_{\text{rev}}/T$,这也是不妥的。该式只是熵变的计算式,熵的定义式应是 $S=k \ln \omega$ 。

2 敞开体系的熵平衡方程

Smith 在其专著中指出^[5]:根据热力学第二定律,对于任何不可逆过程,孤立体系的总熵变一定大于零,可逆过程总熵变为零。因此,对于敞开体系的熵平衡方程,一定要将体系和环境放在一起构成一个孤立体系;于是,对于不可逆过程的总熵变即熵产生应由 3 项加和而成。为便于理解,笔者将其写为:

$$\left(\sum_{\text{出}} m_i s_i - \sum_{\text{入}} m_i s_i \right) + \Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} = \Delta S_{\text{产生}} \geq 0,$$

$\Delta S_{\text{产生}} > 0$ 对应自发的不可逆过程, $\Delta S_{\text{产生}} = 0$ 是可逆过程。式

中,第一项 $\left(\sum_{\text{出}} m_i s_i - \sum_{\text{入}} m_i s_i \right)$ 表示流出和流入的流体带出与带入熵之差值;第二项 $\Delta S_{\text{体系}}$ 是控制体积内即体系内流体的熵变;第三项 $\Delta S_{\text{环境}}$ 是由于体系与环境热传递而引起的环境的熵变,且 $\Delta S_{\text{环境}} = -\sum \delta Q_j / T_{\sigma,j}$, $T_{\sigma,j}$ 为环境的温度, δQ_j 为体系与环境界面温度为 $T_{\sigma,j}$ 处的传热速率。负号表示体系吸热量为 δQ_j 时环境放出热量 $-\delta Q_j$ 。通常环境为一个热源,故可认为环境的热温商为可逆过程热温商且等于环境的熵变; $\Delta S_{\text{产生}}$ 表示不可逆过程的熵产生。不可逆性来源于两个方面:一是体系内部的不可逆性,另一个是体系与环境在一定温差下传热的不可逆性;只有完全可逆时,即内部及传热过程均为可逆条件下进行时, $\Delta S_{\text{产生}} = 0$ 。

对于稳定流动过程,体系内的熵及质量不随时间变化,则

$\Delta S_{\text{体系}} = 0$, 故有

$$\left(\sum_{\text{出}} m_i s_i - \sum_{\text{入}} m_i s_i \right) + \Delta S_{\text{环境}} = \Delta S_{\text{产生}} \geq 0$$

如果进、出流体是单股流,且质量均为 m ,两边除以 m ,有:
 $S_{\text{出}} - S_{\text{入}} + \Delta S_{\text{环境}} = \Delta S_{\text{产生}} \geq 0$ 。

上式就是单位质量流体流经体系的稳定流动的熵平衡方程。可逆过程时, $\Delta S_{\text{产生}} = 0$,且有 $S_{\text{出}} - S_{\text{入}} = \sum \delta Q_j / T_{\sigma,j}$,也就是稳定流动过程且可逆进行时,离开体系与进入体系的物质的熵差等于环境的熵变,但符号相反。这一结论显然是正确的。

笔者需要补充的是, $\Delta S_{\text{体系}}$ 应是熵积累和体系与环境间热传递引起的热熵流的总和;对于封闭体系,因 $S_1 = S_2 = 0$,所以 $\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} = \Delta S_{\text{产生}} \geq 0$,其中 $\Delta S_{\text{体系}}$ 已不包含累积熵,仅是因体系与环境之间热传递而引起的体系的熵变;当过程是可逆时,产生熵 $\Delta S_{\text{产生}} = 0$,或说整个孤立体系的熵变为零,则有 $\Delta S_{\text{体系}} = -\Delta S_{\text{环境}}$ 。该结论显然是正确的。

3 结论

热力学第二定律的熵增或熵产生原理是对孤立体系发生不可逆过程而言的,也就是说孤立体系发生不可逆过程一定有熵产生,因此,熵不是守恒量,且抛开构成孤立体系一部分的环境而讨论体系的熵产生或熵增是不准确的,即熵产生不能仅就体系或环境而言,否则会得出错误的结论。如:水在大气压强和 0°C 以下的结冰是一个自发的不可逆过程,体系的熵变 $\Delta S_{\text{体系}} < 0$,但决不能说 $\Delta S_{\text{产生}} < 0$,若将环境的熵变考虑进来,则仍有 $\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} = \Delta S_{\text{产生}} > 0$ 。因此,写流动体系熵平衡方程式时一定要将体系和环境合在一起构成一个孤立体系,其总熵变即 $\Delta S_{\text{产生}}$ 对于发生的不可逆过程大于零,对于可逆过程为极限值零,文献[1]、[2]、[3]、[4]存在的问题正在于此。

综上所述,笔者认为,Smith 的关于熵平衡方程的演绎过程是较严密的,科学的,而目前我国国内的有关专著和文献中尚未见到关于该方程的准确无误的论述。以上商榷意见希望引起讨论,以便科学、准确地阐明熵平衡方程。

参考文献(References)

- [1] 陈钟秀,顾飞燕,胡望明.化工热力学[M].北京:化学工业出版社,2002. 113
- [2] 董学山,高光华,刘裕昌.化工热力学[M].北京:清华大学出版社,2001. 217
- [3] 褚毓桐.化工基础热力学[M].北京:中国石化出版社,1997. 159
- [4] 陈新志,蔡振云,胡望明编著.化工热力学(面向 21 世纪课程教材)[M].北京:化学工业出版社,2002. 182~183
- [5] Smith J M, Van Ness H C. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics(6th ed.) [M].北京:化学工业出版社,2002. 172~173

(责任编辑 苏青)

·科学家之声·

我国必须强调以企业为技术创新的主体

编者按:张光斗院士是我国著名的水利水电工程专家,现任清华大学校务委员会名誉副主任、水利水电工程系教授。张老十分关注、支持《科技导报》,对我刊可谓厚爱有加。近两个月来,他专门两次致函我社编辑部,就《科技导报》“卷首寄语”栏目刊载的有关文章发表自己独到的见解,展示了老一辈科学家高度的社会责任感和敏锐的科研洞察力。在此,我社全体人员谨向张光斗院士表示由衷的敬意,并祝愿张老健康、长寿、笔健。

《科技导报》编辑部:

贵刊 2005 年第 8 期“卷首寄语”栏目发表了师昌绪院士文章“是到了该重视基础研究的时候了”。基础研究是重要的,基础研究发现自然规律,其成果是科学,为技术开发提供理论基础。基础研究的水平表示国家的科学水平,同时基础研究是全球性的,没有保密性。技术开发是以企业为技术创新的主体,把科技成果进行中间试验和生产试验,转化为生产力。这需要花大量资金,且有风险,是保密的。我国企业没有成为技术创新的主体,主要依靠引进技术和生产线,自主技术和生产力创新较少。此

非长久之计,长期下去必受制于人,成为发达国家的附庸。所以,我国必须强调以企业为技术创新的主体,开发创新技术和生产力,参与国际竞争。目前,我国应利用国际科学理论,进行开发、自主科技和生产力创新。当然,基础研究发展科学,也是要做的。

以上意见是否妥当,请指正。此致
敬礼!

张光斗 2005 年 8 月 22 日
(责任编辑 苏青)