科学通报 2012 年 第 57 卷 第 14 期: 1263 ~ 1269
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

微观状态数与可用㶲的关系

程雪涛, 梁新刚*

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

2012-01-14 收稿, 2012-02-24 接受
清华大学自主科研计划和国家自然科学基金(51136001)资助

摘要 基于㶲与微观状态数的关系式, 针对热量用于加热或冷却物体以及用于做功两种物理过程, 讨论了传递可用㶲、传递不可用㶲、转换可用㶲、转换不可用㶲与微观状态数的关系. 研究发现, 热量用于加热或冷却物体时, 如果系统内微观状态数的增大源于其内能的增大, 则传递可用㶲将增大; 如果系统微观状态数的增大由系统内自发传热过程引起, 则传递可用㶲将减小.对于热量用于做功的情况, 如果系统内微观状态数的增大是由内能增大引起的, 则转换可用㶲与转换不可用㶲都将增大; 如系统微观状态数的增大由系统内自发传热过程引起, 则转换可用㶲将减小, 转换不可用㶲增大.

关键词
微观状态数
㶲
可用㶲
不可用㶲

热量传递是自然界中最普遍的现象之一. 人们对热量传递的应用主要体现在两方面, 其一为做功, 如各类热机; 其二为加热或者冷却物体, 如各类换热器等. 对于这两个应用领域, 做功过程涉及到热功转换, 而加热或冷却物体则只是单纯的热量传递过程, 不涉及热功转换. 基于这种不同, 研究人员在这两类应用中分别提出了相关的物理量, 并建立了相关的原理.

对于热量用于做功的热力学过程, 1854 年, 克劳修斯(Clausius)在讨论卡诺循环时引入了一个非常重要的状态函数——熵, 其表达式为[1,2]

$$\mathrm{d}S=\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\mathrm{rev}}, \tag{1}$$

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. 研究表明, 熵可表征系统能量的品位; 系统在某物理过程中熵产越大, 则其能量品位降低越多,因而系统做功能力损失也越大[1,2]. 基于此, 我们可用熵产对热功转换进行优化分析, 以求减小系统做功能力的损失, 提高能源的利用效率[3].

对于热量传递用于加热或者冷却物体的过程, Guo 等[4]基于热电比拟提出了新物理量——㶲.对于处于平衡态的系统, 其㶲的宏观定义为[4]

$$G=\frac{1}{2}UT, \tag{2}$$

其中 U 为系统内能、T 为系统温度. 一个物体具有的㶲代表了该物体对外释热的能力, 该能力不仅与物体的温度有关, 还与物体的热容量有关, 其本质为热量的“势能”(就像水箱中水的势能). 当热量从高温传到低温时, 虽然热量本身没有变化, 但是其对外传递的能力却降低了, 即产生了㶲的耗散. 基于㶲耗散的概念, Guo 等人[4]发展了㶲耗散极值原理, 定义了传热的热阻, 提出了最小热阻原理等. 研究表明, 㶲理论的相关原理可用于优化设计热传导[5~13]、热对流[14~17]、热辐射[18~20]等传热过程, 以及换热器设计[21~27]和相变传热过程[28]等方面.

对于上述熵和㶲两个概念, 式(1)和(2)给出了其宏观定义. 从微观角度, 研究人员也将它们同系统的微观状态数 Ω 联系了起来. 系统微观状态数 Ω 是系统无序度的量度[1,2,29,30]. 一个系统的微观态数就越多, 系统无序度就越大. 对于熵, 1877 年, 玻尔兹曼(Boltzmann)用下面的关系式将近独立粒子系统的宏

英文版见: Cheng X T, Liang X G. Relationship between microstate number and available entransy. Chin Sci Bull, 2012, 57, doi: 10.1007/s11434-012-5152-9

观熵值 S 和微观状态数 Ω 联系起来,

$$S \propto \ln \Omega . \tag{3}$$

1900 年, 普朗克(Planck)引进了比例系数, 将上式写为[1,2,29]

$$S = k \ln \Omega , \tag{4}$$

其中 k 为波尔兹曼常数. 这就是著名的玻尔兹曼熵关系式. 该关系式搭建起了熵与微观的粒子理论之间的桥梁, 使得我们可以更深入地认识熵这一物理概念.

对于㶲, 程雪涛等[30]建立了单原子理想气体系统中㶲与微观状态数之间的关系,

$$G = \kappa \Omega^{4/(3N)} , \tag{5}$$

其中, 比例系数 κ 的表达式为

$$\kappa = \beta \left(N^{7/3} / m^2 V^{4/3} \right), \tag{6}$$

其中 β = 9.463×10^{-114} J^3 s^4 K 为常数; N 为系统中的分子数; m 为分子质量; V 为系统体积. 可见, 在给定分子数、分子质量和体积这 3 个物理量的系统中, κ 为常数. 当 1 mol 氦气体体积为 1×10^{-3} m^3 时, κ 的值为 0.0656 J K.

式(4)和(5)给出了一个系统的熵与㶲的微观表达式, 建立起了宏观参数与微观状态数之间的联系. 但对于一个实际的热功转换过程或热量传递过程, 系统能量中可用于做功或可用于传热的能力与微观状态数的关系尚有待进一步的研究. 吴晶[31]基于㶲的概念研究了热量传递过程和热功转换过程, 将热量可用于加热或冷却物体的能力定义为传递㶲; 对应的, 热量可用于做功的能力则定义为转换㶲. 本文基于吴晶[31]关于㶲的分类, 进一步建立系统能量中可用于做功或可用于传热的能力与微观状态数之间的关系, 分析讨论微观状态数的变化会给系统的传热能力及做功能力带来的影响.

1 微观状态数与传递可用㶲的关系

首先, 我们讨论热量用于加热或冷却物体时的情况. 考虑如图 1 所示的系统, 其内能为 U. 当系统与其他物体发生热传递时, 热量传递过程将使其㶲减少, 这部分减少的㶲称为传递可用㶲, 其微分表达式为[32]

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{a-tran}} = T\mathrm{d}U , \tag{7}$$

其中 dU 为内能变化量, T 为系统传热温度.

如果图 1 所示的系统内部处于平衡态, 则系统内没有任何自发进行的传热过程. 假定系统初始温度

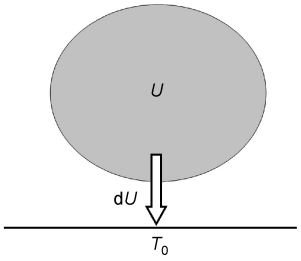

图 1 传热示意图

为 T_1 系统与温度始终为 T_0 的恒温冷源之间发生热传递, 则根据热力学第二定律可知, 系统最低可能到达的温度即为 T_0. 因此, 系统在这个传递过程中的传递可用㶲为

$$G_{\mathrm{a-tran}} = \int_0^{T_1} \mathrm{d}G_{\mathrm{a-tran}} = G_1 - G_0 , \tag{8}$$

其中, G_1 为系统在温度为 T_1 时的㶲, G_0 为系统温度为 T_0 时的㶲. 对应传递可用㶲, 系统中剩下的部分㶲则称为传递不可用㶲, 为

$$G_{\mathrm{ua-tran}} = G_1 - G_{\mathrm{a-tran}} = G_0 . \tag{9}$$

结合式(5), 考虑图 1 中系统的体积、分子数和分子质量都是确定的, 则系统传递可用㶲与微观状态数的关系为

$$G_{\mathrm{a-tran}} = \kappa \left[\Omega_1^{4/(3N)} - \Omega_0^{4/(3N)} \right], \tag{10}$$

其中 Ω_1 为系统温度为 T_1 时的微观状态数, Ω_0 为系统温度为 T_0 时的微观状态数. 传递不可用㶲与微观状态数的关系为

$$G_{\mathrm{ua-tran}} = \kappa \Omega_0^{4/(3N)} . \tag{11}$$

根据式(10), (11)可见, 系统的传递可用㶲由系统处于初始温度 T_1 和处于冷源温度 T_0 时的微观状态数共同确定; 而系统的传递不可用㶲则只取决于其处于温度 T_0 时的微观状态数. 考虑到温度与微观状态数的关系[30]

$$T = \alpha \Omega^{2/(3N)} . \tag{12}$$

对于给定体积、分子数和分子质量的系统, α 为常数. 因此在 Ω_1 不变时, Ω_0 越大, 则意味着冷源温度 T_0 越高, 系统向此冷源传热时的传递不可用㶲就越大, 传递可用㶲则越小. 另一方面, 如果我们增大图 1 中的封闭系统的内能, 则必然使得系统的初始温度 T_1 升高, 因而其初始的微观状态数 Ω_1 增大, 在 Ω_0 不变的情况下, 其传递可用㶲也将增加.

下面我们进一步考虑一个孤立系统, 其初始时刻处于非平衡状态. 我们考虑一种简单的情况, 即系统由两个初始温度不同的子系统组成, 如图 2 所示.

两个子系统的分子数 N_s、分子质量 m、体积 V_s 均相等(微观熵比例系数 κ_s 相等), 只是初始温度不同. 在两个子系统之间有一个理想隔板, 理想隔板隔绝了两个子系统之间任何形式的能量传递.

如果理想隔板不抽开, 则该系统与温度为 T_0 的冷源发生热传递时, 相当于两个子系统分别与冷源进行热传递, 根据式(10)则可得两个子系统的传递可用熵分别为

$$G_{\mathrm{a-tran-s1}} = \kappa_s\left[\Omega_{\mathrm{s1}}^{4/(3N)} - \Omega_{\mathrm{s1-0}}^{3/(3N_s)}\right], \tag{13}$$

$$G_{\mathrm{a-tran1-s2}} = \kappa_s\left[\Omega_{\mathrm{s2}}^{4/(3N_s)} - \Omega_{\mathrm{s2-0}}^{4/(3N_s)}\right], \tag{14}$$

其中 Ω_{s1}, Ω_{s2} 分别为两个子系统在初始时刻的微观状态数, $\Omega_{\mathrm{s1\text{-}0}}$, $\Omega_{\mathrm{s2\text{-}0}}$ 分别为两个子系统在温度为 T_0 时的微观状态数. 考虑到两个子系统 N_s, m, V_s 均相等, 根据式(12)可知, $\Omega_{\mathrm{s1\text{-}0}}$ 与 $\Omega_{\mathrm{s2\text{-}0}}$ 相等, 我们可统一用 Ω_{s0} 进行表示. 因此系统总的传递可用熵为

$$\begin{aligned} G_{\mathrm{a-tran}} &= G_{\mathrm{a-tran-s1}} + G_{\mathrm{a-tran1-s2}} \\ &= \kappa_s\left[\Omega_{\mathrm{s1}}^{4/(3N_s)} + \Omega_{\mathrm{s2}}^{4/(3N_s)}\right] - 2\kappa_s\Omega_{\mathrm{s0}}^{4/3(N_s)}. \end{aligned} \tag{15}$$

对应地, 传递不可用熵则为

$$G_{\mathrm{ua-tran}} = 2\kappa_s\Omega_{\mathrm{s0}}^{4/(3N_s)}. \tag{16}$$

从式(15)可见, 如果任意一个子系统接受外界注入的能量从而增大其初始时刻的微观状态数, 都可以使得整个系统的传递可用熵增加.

另一方面, 如果我们在图 2 所示的系统与温度为 T_0 的冷源发生热传递前抽开理想隔热板, 让两个子系统之间发生自发进行的传热过程, 使其达到平衡状态, 根据式(10)可计算整个系统此时的传递可用熵为

$$G_{\mathrm{a-tran-eq}} = \kappa\left[\Omega_{\mathrm{eq}}^{4/(3N)} - \Omega_0^{4/(3N)}\right], \tag{17}$$

其中 Ω_{eq} 为热平衡后系统总的微观状态数, Ω_0 为系统处于冷源温度 T_0 时总的微观状态数. 对应地, 传递不可用熵为

$$G_{\mathrm{ua-tran-eq}} = \kappa\Omega_0^{4/(3N)}. \tag{18}$$

对于图 2 所示的系统, 其总的微观状态数必然为

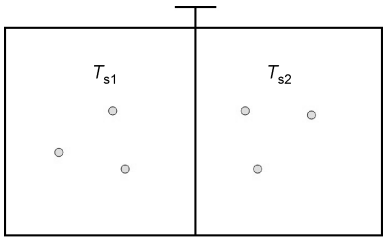

图 2　两个子系统组成的非平衡孤立系统

两个子系统微观状态数之积. 因此, 在初始时刻有

$$\Omega_1 = \Omega_{\mathrm{s1}}\Omega_{\mathrm{s2}}. \tag{19}$$

系统处于冷源温度时, 有

$$\Omega_0 = \Omega_{\mathrm{s1-0}}\Omega_{\mathrm{s2-0}} = \Omega_{\mathrm{s0}}^2. \tag{20}$$

考虑式(6)有

$$\kappa = 2\kappa_s. \tag{21}$$

结合式(16), (18), (20), (21)并考虑到 $N = 2N_s$ 可以得到

$$G_{\mathrm{ua-tran-eq}} = G_{\mathrm{ua-tran}}. \tag{22}$$

从式(22)可见, 无论图 2 所示的系统与冷源之间的传热过程发生时系统是否处于热平衡态, 系统的传递不可用熵保持不变. 但在热平衡前后, 系统的熵是减小的[30], 即有

$$\kappa_s\left[\Omega_{\mathrm{s1}}^{4/(3N_s)} + \Omega_{\mathrm{s2}}^{4/3(N_s)}\right] > \kappa\Omega_{\mathrm{eq}}^{4/(3N)}. \tag{23}$$

因此结合式(15), (17), (22), (23)必然有

$$G_{\mathrm{a-tran}} > G_{\mathrm{a-tran-eq}}. \tag{24}$$

根据文献[30]的论证, 在热平衡前后, 必然有

$$\Omega_1 < \Omega_{\mathrm{eq}}. \tag{25}$$

可以发现, 对于图 2 所示的孤立系统, 微观状态数的增加, 减小了系统的传递可用熵.

根据上面的讨论可以发现, 当一个系统与低温冷源之间发生热传递之时, 系统的传递不可用熵仅取决于系统处于低温冷源温度时的微观状态数 Ω_0, Ω_0 越大则传递不可用熵越大, 相应的传递可用熵就越小. 系统的传递可用熵则与 Ω_0 和初始时刻的微观状态数 Ω_1 相关. 如果系统内没有自发进行的传热过程, Ω_1 的增大是由于外界给系统注入能量造成的, 那么 Ω_1 的增加会使得系统的传递可用熵增大; 如果 Ω_1 的增大是由于系统内部自发进行的传热过程造成的, 那么 Ω_1 的增大会减小系统的传递可用熵.

2　微观状态数与转换可用熵的关系

在热量用于做功时, 一部分熵在热功转换中损失掉了, 这部分熵称之为转换可用熵. 我们首先考虑系统内没有自发传热过程时的情况. 如图 3 所示, 卡诺热机在一个内能为 U 的系统与温度为 T_0 的冷源之间工作, 并对外输出功. 对于系统而言, 由于它不直接对外做功, 也没有其他系统对其做功, 因此根据热力学第一定律可知

$$\delta Q = \mathrm{d}U, \tag{26}$$

其中 δQ 为系统对热机传递的热能, $\mathrm{d}U$ 为系统的内能变化量.

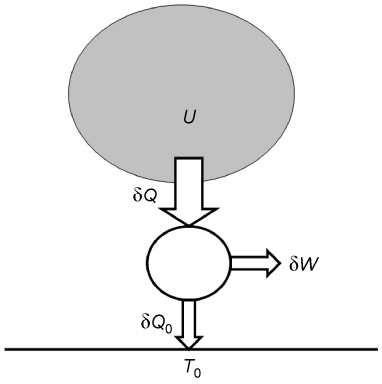

图 3 系统与冷源之间的卡诺循环示意图

卡诺热机从系统中吸收的㶲为

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{in}} = T\delta Q = T\mathrm{d}U\ , \tag{27}$$

其中 T 为系统温度. 热机对冷源释放的㶲为

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{out-0}} = T_0\delta Q_0 = T_0\mathrm{d}U_0\ , \tag{28}$$

其中 δQ_0 为热机对冷源释放的热量, $\mathrm{d}U_0$ 为冷源的内能变化量. 可见, 式(27)与(28)之间的差值, 即从系统中取出的㶲$\mathrm{d}G_{\mathrm{in}}$ 中用于卡诺热机转换做功部分的㶲. 因此, 系统转换可用㶲的微分表达形式可定义为

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{a-conv}} = T\mathrm{d}U - T_0\mathrm{d}U_0\ . \tag{29}$$

根据卡诺循环有

$$\frac{\mathrm{d}U}{T} = \frac{\mathrm{d}U_0}{T_0}\ . \tag{30}$$

代入式(29)得

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{a-conv}} = \left(T - \frac{T_0^2}{T}\right)\mathrm{d}U\ . \tag{31}$$

显然, 卡诺热机能在系统与冷源之间工作并从系统中取热做功, 前提必然是系统温度高于冷源温度. 因此, 系统的转换可用㶲为

$$G_{\mathrm{a-conv}} = \int_{T_0}^{T_1}\mathrm{d}G_{\mathrm{a-conv}} = \int_{T_0}^{T_1}\left(T - \frac{T_0^2}{T}\right)\mathrm{d}U\ . \tag{32}$$

其中 T_1 为系统的初始温度. 考虑式(2)及内能与温度之间的关系有

$$G_{\mathrm{a-conv}} = G_1 - G_0 - 2G_0\ln\frac{T_1}{T_0}\ . \tag{33}$$

考虑式(5)和(12)有

$$G_{\mathrm{a-conv}} = \kappa\Omega_1^{4/(3N)} - \kappa\Omega_0^{4/(3N)} - \frac{4\kappa}{3N}\Omega_0^{4/(3N)}\ln\frac{\Omega_1}{\Omega_0}\ . \tag{34}$$

对应地, 系统的转换不可用㶲为

$$G_{\mathrm{ua-conv}} = \kappa\Omega_0^{4/(3N)} + \frac{4\kappa}{3N}\Omega_0^{4/(3N)}\ln\frac{\Omega_1}{\Omega_0}\ . \tag{35}$$

为了讨论系统初始态微观状态数 Ω_1 与其转换可用㶲之间的关系, 我们先假设系统处于冷源温度时的微观状态数 Ω_0 不变, 对式(34)求导有

$$\frac{\partial G_{\mathrm{a-conv}}}{\partial\Omega_1} = \frac{4\kappa}{3N}\Omega_1^{-1}\left[\Omega_1^{4/(3N)} - \Omega_0^{4(3N)}\right]\ . \tag{36}$$

考虑到系统温度必然高于冷源温度, 因而根据式(12)可知, Ω_1 必然大于 Ω_0. 因此必有

$$\frac{\partial G_{\mathrm{a-conv}}}{\partial\Omega_1} > 0\ . \tag{37}$$

即对于图 3 所示的系统, 如果外界对系统输入能量使得 Ω_1 增加时, 系统的转换可用㶲必然增加.

对于系统的转换不可用㶲, 我们同样对式(35)求导并整理可得

$$\frac{\partial G_{\mathrm{ua-conv}}}{\partial\Omega_1} = \frac{4\kappa}{3N}\Omega_0^{4/(3N)}\Omega_1^{-1} > 0\ . \tag{38}$$

可见, 当外界对系统输入能量使得 Ω_1 增加时, 系统的转换不可用㶲也会增加.

下面讨论 Ω_0 对系统转换可用㶲和转换不可用㶲的影响. 我们假定 Ω_1 不变, 则式(36)对 Ω_0 求导并整理有

$$\frac{\partial G_{\mathrm{a-conv}}}{\partial\Omega_0} = -\frac{16\kappa}{9N^2}\Omega_0^{4/(3N)-1}\ln\frac{\Omega_1}{\Omega_0} < 0\ . \tag{39}$$

显然, 如果提高冷源温度, 使得Ω_0增加, 系统的转换可用㶲的将减小. 对于转换不可用㶲, 则正好相反, 可以证明

$$\frac{\partial G_{\mathrm{ua-conv}}}{\partial\Omega_0} = \frac{16\kappa}{9N^2}\Omega_0^{4/(3N)-1}\ln\frac{\Omega_1}{\Omega_0} > 0\ . \tag{40}$$

即系统的转换不可用㶲随着 Ω_0 的增加而增加.

如果图 2 中两个子系统处于不平衡状态, 其内部将发生自发传热. 显然, 理想隔热板抽开以前, 两个子系统的转换可用㶲分别为

$$G_{\mathrm{a-conv-s1}} = \kappa_{\mathrm{s}}\Omega_{\mathrm{s1}}^{4/(3N_{\mathrm{s}})} - \kappa_{\mathrm{s}}\Omega_{\mathrm{s0}}^{4/(3N_{\mathrm{s}})} - \frac{4\kappa_{\mathrm{s}}}{3N_{\mathrm{s}}}\Omega_{\mathrm{s0}}^{4/(3N_{\mathrm{s}})}\ln\frac{\Omega_{\mathrm{s1}}}{\Omega_{\mathrm{s0}}}\ , \tag{41}$$

$$G_{\mathrm{a-conv-s2}} = \kappa_{\mathrm{s}}\Omega_{\mathrm{s2}}^{4/(3N_{\mathrm{s}})} - \kappa_{\mathrm{s}}\Omega_{\mathrm{s0}}^{4/(3N_{\mathrm{s}})} - \frac{4\kappa_{\mathrm{s}}}{3N_{\mathrm{s}}}\Omega_{\mathrm{s0}}^{4/(3N_{\mathrm{s}})}\ln\frac{\Omega_{\mathrm{s2}}}{\Omega_{\mathrm{s0}}}\ . \tag{42}$$

式(41)和(42)相加可得系统总的转换可用㶲为

$$G_{\mathrm{a-conv}} = \kappa_{\mathrm{s}}\left[\Omega_{\mathrm{s1}}^{4/(3N_{\mathrm{s}})} + \Omega_{\mathrm{s2}}^{4/(3N_{\mathrm{s}})}\right] - 2\kappa_{\mathrm{s}}\Omega_{\mathrm{s0}}^{4/(3N_{\mathrm{s}})}$$

$$-\frac{4\kappa_{\mathrm{s}}}{3N_{\mathrm{s}}}\Omega_{\mathrm{s0}}^{4/(3N_{\mathrm{s}})}\ln\frac{\Omega_{\mathrm{s1}}\Omega_{\mathrm{s2}}}{\Omega_{\mathrm{s0}}^{2}}. \tag{43}$$

对应的转换不可用熵为

$$G_{\mathrm{ua-conv}}=2\kappa_{\mathrm{s}}\Omega_{\mathrm{s0}}^{4/(3N_{\mathrm{s}})}+\frac{4\kappa_{\mathrm{s}}}{3N_{\mathrm{s}}}\Omega_{\mathrm{s0}}^{4/(3N_{\mathrm{s}})}\ln\frac{\Omega_{\mathrm{s1}}\Omega_{\mathrm{s2}}}{\Omega_{\mathrm{s0}}^{2}}. \tag{44}$$

如果我们抽开隔热板，自发的传热过程最终将使子系统达到热平衡状态. 在热平衡状态下，系统的转换可用熵为

$$G_{\mathrm{a-conv-eq}}=\kappa\Omega_{\mathrm{eq}}^{4/(3N)}-\kappa\Omega_{0}^{4/(3N)}-\frac{4\kappa}{3N}\Omega_{0}^{4/(3N)}\ln\frac{\Omega_{\mathrm{eq}}}{\Omega_{0}}. \tag{45}$$

转换不可用熵为

$$G_{\mathrm{ua-conv-eq}}=\kappa\Omega_{0}^{4/(3N)}+\frac{4\kappa}{3N}\Omega_{0}^{4/(3N)}\ln\frac{\Omega_{\mathrm{eq}}}{\Omega_{0}}. \tag{46}$$

考虑式(19)~(21), (25)并考虑到 $N = 2N_{\mathrm{s}}$, 对比式(46)和(44)可以发现

$$G_{\mathrm{ua-conv}}<G_{\mathrm{ua-conv-eq}}. \tag{47}$$

即系统内自发的传热过程，使得系统的微观状态数增加的同时，也增加了系统的转换不可用熵.

结合式(20), (21), (24), (47)，对比式(43)和(45)可以发现，两式右端第二项相等，式(43)右端第一项大于式(45)右端第一项，而式(43)右端最后一项小于式(45)右端最后一项. 因此必然有

$$G_{\mathrm{a-conv}}>G_{\mathrm{a-conv-eq}}, \tag{48}$$

即系统内自发的传热过程，使得系统的微观状态数增加的同时，也减少了系统的转换可用熵.

综上可见，当系统处于平衡态时，增大系统的初始微观状态数，将使得系统的转换可用熵与转换不可用熵同时增加；如果提高冷源温度，即增加系统处于冷源温度时的微观状态数，则会使得系统的转换可用熵减小，而转换不可用熵则增加. 系统内自发传热过程将增大系统的微观状态数，进而使系统的转换可用熵减小，转换不可用熵增加.

3 讨论

上文讨论了传递可用熵、传递不可用熵、转换可用熵、转换不可用熵与微观状态数的关系. 作为对照，我们可以分析上述过程中系统熵和可用能的变化情况.

对于熵，考虑式(3)可知，当系统处于平衡态时，增大系统的初始微观状态数将增加系统的熵. 另一方面，如系统不处于热平衡态，则其中将发生自发的传热过程，将导致微观状态数的增加，并增加系统的熵. 然而，上述两种使得系统的熵增大的机理是不同的，这就使得在这两种情况下系统传递可用熵和转换可用熵的变化不一致. 在前一种情况下，微观状态数的增加本质原因是系统从外界获得了新的能量，其温度提高了，因而系统的传递可用熵和转换可用熵都将增加. 后一种情况下，系统内部的传热过程产生了熵产，并使系统微观状态数增加，消耗了部分热量传递和转换能力，因此传递可用熵和转换可用熵都减小了.

在热平衡态时，当热机从系统中取出能量 δQ 时，其可用能为

$$\delta E_{\mathrm{a-conv}}=\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\delta Q=\mathrm{d}U-\frac{T_0}{T}\mathrm{d}U. \tag{49}$$

积分可得系统的可用能为

$$E_{\mathrm{a-conv}}=\int_{T_0}^{T}\left(\mathrm{d}U-\frac{T_0}{T}\mathrm{d}U\right)=U-U_0-U_0\ln\frac{T}{T_0}. \tag{50}$$

式(50)对系统温度 T 的导数恒正，而对冷源温度 T_0 的导数恒负. 这就表明当系统温度提高时，系统的可用能将增大；而冷源温度提高时，系统的可用能将减小. 结合系统温度与微观状态数的关系可知，当给系统输入能量以提高其微观状态数时，其可用能将增加；而提高系统处于冷源温度时的微观状态数时，其可用能将减小.

进一步，当系统不处于平衡态时，我们仍可以以图 2 所示的系统为例来进行讨论. 理想隔热板抽开以前，系统可用能为

$$\begin{aligned}E_{\mathrm{a-conv}}&=E_{\mathrm{a-conv-s1}}+E_{\mathrm{a-conv-s2}}\\&=\left(U_1+U_2\right)-\left(U_{10}+U_{20}\right)-U_{10}\ln\frac{T_{\mathrm{s1}}}{T_0}-U_{20}\ln\frac{T_{\mathrm{s2}}}{T_0}\\&=U-U_0-U_{10}\ln\frac{T_{\mathrm{s1}}}{T_0}-U_{20}\ln\frac{T_{\mathrm{s2}}}{T_0}\\&=U-U_0-U_0\left(\ln\sqrt{T_{\mathrm{s1}}T_{\mathrm{s2}}}-\ln T_0\right),\end{aligned} \tag{51}$$

其中 U_1 和 U_2 为子系统 1 和 2 初始时刻的内能，U_{10} 和 U_{20} 则为两个子系统温度降至冷源温度时的内能(两者相等). 热平衡后则有

$$\begin{aligned}E_{\mathrm{a-conv-eq}}&=U-U_0-U_0\ln\frac{T_{\mathrm{eq}}}{T_0}\\&=U-U_0-U_0\left(\ln T_{\mathrm{eq}}-\ln T_0\right).\end{aligned} \tag{52}$$

结合式(51), (52)有

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{a-conv}} - E_{\mathrm{a-conv-eq}} &= -U_0\left(\ln\sqrt{T_{\mathrm{s1}}T_{\mathrm{s2}}} - \ln T_{\mathrm{eq}}\right) \\ &= -U_0\left(\ln\sqrt{T_{\mathrm{s1}}T_{\mathrm{s2}}} - \ln\frac{T_{\mathrm{s1}}+T_{\mathrm{s2}}}{2}\right) \\ &> 0. \end{aligned} \tag{53}$$

显然, 系统内自发的热传递过程减少了系统的可用能. 考虑热平衡过程中系统的微观状态数增大, 可见, 此时系统内微观状态数的增加, 减小了系统的可用能.

通过上述分析可见, 系统可用能随微观状态数的变化, 不与系统熵的变化规律一致, 而与系统可用转换㶲的变化规律是一致的. 这就表明, 在本文讨论的问题中, 可用转换㶲的概念可以描述可用能的变化方向.

4 结论

本文研究了系统的传递可用㶲、传递不可用㶲、转换可用㶲、转换不可用㶲与其微观状态数之间的关系, 主要有以下结论.

(1) 在系统与低温冷源间的热传递过程中, 系统的传递不可用㶲仅取决于系统处于低温冷源温度之时的微观状态数 Ω_0, Ω_0 越大则传递不可用㶲越大, 相应的传递可用㶲就越小. 系统的传递可用㶲除了与 Ω_0 相关外, 还取决于系统在初始时刻的微观状态数 Ω_1. 如果系统处于热平衡态、Ω_1 的增大是由于外界给系统注入能量造成的, 那么 Ω_1 的增加会使得系统的传递可用㶲增大; 如果系统不处于平衡态, 系统 Ω_1 的增大是由于系统内部自发进行的传热过程造成的, 那么 Ω_1 的增大会减小系统的传递可用㶲.

(2) 当系统处于热平衡态时, 向系统注入能量增大系统的初始微观状态数 Ω_1 时, 将使得系统的转换可用㶲与转换不可用㶲同时增加; 如果提高冷源温度, 即增加系统处于冷源温度时的微观状态数 Ω_0, 则会使得系统的转换可用㶲减小, 而转换不可用㶲则增加. 当系统不处于平衡态时, 自发的传热过程将增大系统的微观状态数, 进而使得系统的转换可用㶲减小, 转换不可用㶲增加.

(3) 系统可用能随微观状态数的变化与系统可用转换㶲的变化规律是一致的. 在本文讨论的问题中, 可用转换㶲的概念可以描述可用能的变化情况.

参考文献

1 赵凯华, 罗蔚茵. 热学. 北京: 高等教育出版社, 2002
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 戈延林, 陈林根, 孙丰瑞. 熵产生最小时不可逆 Otto 循环热机活塞运动最优路径. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2010, 40: 1115–1129
4 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
5 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
6 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
7 谢志辉, 陈林根, 孙丰瑞. 以㶲耗散最小为目标的空腔几何构形优化. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2009, 39: 1949–1957
8 谢志辉, 陈林根, 孙丰瑞. T 形腔㶲耗散最小构形优化. 科学通报, 2009, 54: 2605–2612
9 魏曙寰, 陈林根, 孙丰瑞. 基于㶲耗散率最小的离散和连续变截面导热通道构形优化. 中国科学: 技术科学, 2010, 40: 1189–1200
10 Wei S H, Chen L G, Sun F R. Constructal entransy dissipation minimization for “volume-point” heat conduction without the premise of optimized last-order construct. Int J Exergy, 2010, 7: 627–639
11 肖庆华, 陈林根, 孙丰瑞. 基于㶲耗散率最小的“盘点”导热构形优化. 科学通报, 2010, 55: 2427–2437
12 肖庆华, 陈林根, 孙丰瑞. 基于单元体外形变化的㶲耗散最小导热构形优化. 科学通报, 2011, 56: 1401–1410
13 Chen L, Wei S, Sun F. Constructal entransy dissipation rate minimization of a disc. Int J Heat Mass Transfer, 2011, 54: 210–216
14 Chen Q, Ren J, Guo Z. Field synergy analysis and optimization of decontamination ventilation designs. Int J Heat Mass Transfer, 2008, 51: 873–881
15 陈群, 任建勋. 对流换热过程的广义热阻及其与㶲耗散的关系. 科学通报, 2008, 53: 1730–1736
16 Chen Q, Wang M R, Pan N, et al. Optimization principles for convective heat transfer. Energy, 2009, 34: 1199–1206
17 Liu W, Liu Z, Jia H, et al. Entransy expression of the second law of thermodynamics and its application to optimization in heat transfer process. Int J Heat Mass Transfer, 2011, 54: 3049–3059

18 吴晶, 梁新刚. 㶲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
19 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
20 程雪涛, 徐向华, 梁新刚. 非等温、非灰体不透明漫射固体表面组成的封闭空腔中的辐射㶲流及其应用. 中国科学: 技术科学, 2011, 41: 1359–1368
21 柳雄斌, 孟继安, 过增元. 基于㶲耗散的换热器热阻分析. 自然科学进展, 2008, 18: 1186–1190
22 柳雄斌, 孟继安, 过增元. 换热器参数优化中的熵产极值和㶲耗散极值. 科学通报, 2008, 53: 3026–3029
23 柳雄斌, 过增元. 换热器性能分析新方法. 物理学报, 2009, 58: 4766–4771
24 Wei S, Chen L, Sun F. Constructal entransy dissipation rate minimization of round tube heat exchanger cross-section. Int J Therm Sci, 2011, 50: 1285–1292
25 夏少军, 陈林根, 孙丰瑞. 换热器㶲耗散最小优化. 科学通报, 2009, 54: 2240–2246
26 郭江峰, 许明田, 程林. 换热器设计中的㶲耗散均匀性原则. 科学通报, 2010, 40: 671–676
27 Guo Z Y, Liu X B, Tao W Q, et al. Effectiveness-thermal resistance method for heat exchanger design and analysis. Int J Heat Mass Transfer, 2010, 53: 2877–2884
28 夏少军, 陈林根, 孙丰瑞. 液-固相变过程㶲耗散最小化. 中国科学: 技术科学, 2010, 40: 1521–1529
29 朱文浩, 顾毓沁. 统计物理学基础. 北京: 清华大学出版社, 1983. 153–194
30 程雪涛, 梁新刚, 徐向华. 㶲的微观表述. 物理学报, 2011, 60: 060512
31 吴晶. 热学中的势能(㶲)及其应用. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2009
32 胡帼杰, 过增元. 系统的㶲与可用㶲. 科学通报, 2011, 56: 1575–1577