第13卷 第3期
1989年9月

大 气 科 学
SCIENTIA ATMOSPHERICA SINICA

Vol. 13, No. 3
Sept., 1989

大气系统中的熵

仪垂祥

（辽宁师范大学物理系）

提 要

本文以质量和能量守恒定律及局域平衡假设为依据，定义了相变亲合势，导出了大气系统的熵演化方程.

一、引 言

熵可以作为大气系统的态函数，大气系统状态的演化可用熵的演化方程来描述.

大气的状态完全由温度场、气压场、湿度场和风场等决定的，它们的梯度确定了能量、动量和物质的输运方向，而这些输运过程都伴随着耗散发生、是不可逆的，当各种场的梯度很小时，忽略了不可逆性，仅应用热力学第一定律，也能得到说明稳定天气现象的定性结论. 但是，对于象台风、飑线、雷暴、龙卷一类激烈天气现象、能量平衡法和大气动力学给出的结果不太令人满意. 实践表明，当这些激烈天气现象发生时、各种场的梯度明显增大[1]， 耗散流与热力学力（场的梯度）呈非线性关系，这时远离平衡现象[2]，不可逆性不容忽略.

布鲁塞尔学派发展的"广义热力学"[2] 可能为解决大气问题提供新的途径，文章[3] 作了这方面的探讨，取得了一些结果，但在推导中利用了汽液固各相化学势相等的条件. 根据经典热力学理论[4]，在相平衡条件下各相之间宏观上没有物质转移，只有在化学势不等时，才有从化学势大的一相向化学势小的一相的物质转移. 在近平衡情形把化学势相等作为零级近似是可以的，但在远离平衡情形时不能一概而论. 文章[3] 中的(3.3)式量纲有误，总熵流中漏掉了对流项.

本文认为两相化学势差是相变过程中的重要物理量，化学势差的大小影响着相变速率的大小，故把化学势差定义为相变亲合势.

大气系统中的物质循环和能量循环都遵循质量守恒和能量守恒定律，本文以此为根据、以局域平衡假设为条件，得到了描述大气系统状态演化的熵方程.

二、大气系统中的基本局域方程

从整个大气中选取一部分作为研究对象，称为大气系统，大地及大气的其余部分作为它的环境. 大气可看作由干空气、水汽、液体水和固体水四种组份构成[3]，由质量守恒定律得质量局域方程：

1986年8月11日收到，1987年3月11日收到修改稿.

$$\rho \frac{dC_{干}}{dt} = -\nabla \cdot \vec{J}_{干} \tag{1}$$

$$\rho \frac{dC_{汽}}{dt} = -\nabla \cdot \vec{J}_{汽} + \lambda_1 + \lambda_2 \tag{2}$$

$$\rho \frac{dC_{液}}{dt} = -\nabla \cdot \vec{J}_{液} - \lambda_1 + \lambda_3 \tag{3}$$

$$\rho \frac{dC_{固}}{dt} = -\nabla \cdot \vec{J}_{固} - \lambda_2 - \lambda_3 \tag{4}$$

式中 ρ 为总密度，ρ_k 为组份 k 的密度，$C_k = \frac{\rho_k}{\rho}$ 为组份k 的浓度，$\lambda_i (i=1,2,3)$为水从一相到另一相的相变速率，$\lambda_1 > 0$ 代表蒸发速率，$\lambda_1 < 0$ 代表凝结速率，$\lambda_2 > 0$ 代表升华速率，$\lambda_2 < 0$ 代表凝华速率，$\lambda_3 > 0$ 代表融化速率，$\lambda_3 < 0$ 代表凝固速率，$\vec{J}_k$ 为组份 k 的扩散流.

$$\vec{J}_k = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}) \quad (k=1,2,3,4) \tag{5}$$

$\vec{v}_k$ 为组份k 的速度，$\vec{v}$ 为质心速度. 扩散流满足

$$\sum_{k=1}^{4} \vec{J}_k = 0 \tag{6}$$

大气的运动方程

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\nabla \cdot \overset{\Rightarrow}{P} + \sum_{k=1}^{4} \rho_k \vec{F}_k \tag{7}$$

其中

$$\overset{\Rightarrow}{P} = P\overset{\Rightarrow}{I} + \overset{\Rightarrow}{\tau} \tag{8}$$

$$\vec{F}_k = \vec{g} + \omega^2 \vec{r} + 2\vec{v}_k \times \vec{\omega} \tag{9}$$

$\overset{\Rightarrow}{P}$ 是总压强张量，$\overset{\Rightarrow}{I}$ 是单位张量，P 是大气压，$\overset{\Rightarrow}{\tau}$ 是粘滞压强张量(或内摩擦力)，$\vec{F}_k$ 是作用在组份 k 单位质量上的外力，$\vec{g}$ 是重力，$\omega^2 \vec{r}$ 是离心力，$2\vec{v}_k \times \vec{\omega}$ 是地转偏向力，其中 $\vec{\omega}$ 为地球自转角速度，$\vec{r}$ 是位置矢量，由(7)式可得动量局域方程:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \vec{v} = -\nabla \cdot (\overset{\Rightarrow}{P} + \rho \vec{v}\vec{v}) + \sum_{k=1}^{4} \rho_k \vec{F}_k \tag{10}$$

和动能局域方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2}\rho \vec{v}^2\right) &= -\nabla \cdot \left(\frac{1}{2}\rho \vec{v}^2 \vec{v} + \overset{\Rightarrow}{P} \cdot \vec{v}\right) + \overset{\Rightarrow}{P} : \nabla \vec{v} + \sum_{k=1}^{4} \rho_k \vec{F}_k \cdot \vec{v} \\ &= -\nabla \cdot \left(\frac{1}{2}\rho \vec{v}^2 \vec{v} + \overset{\Rightarrow}{P} \cdot \vec{v}\right) + P\nabla \cdot \vec{v} + \overset{\Rightarrow}{\tau} : \nabla \vec{v} + \sum_{k=1}^{4} \rho_k \vec{F}_k \cdot \vec{v} \end{aligned} \tag{11}$$

$P\nabla \cdot \vec{v}$ 代表体积相对膨胀或压缩时压力所做的功，$\overset{\Rightarrow}{\tau}:\nabla \vec{v}$ 代表大气的粘性所产生的摩擦功，$\sum_{k=1}^{4} \rho_k \vec{F}_k \cdot \vec{v}$ 代表外力功，$\frac{1}{2}\rho \vec{v}^2 \vec{v}$ 代表动能对流项，$\overset{\Rightarrow}{P} \cdot \vec{v}$ 代表由内力功引起的能流.

设Φ_k 代表组分k 单位质量的势能，Φ 为单位质量的势能，即 $\rho\Phi = \sum_{k=1}^{4} \rho_k$. (9)式可以写成:

$$\vec{F}_k = -\nabla \Phi_k + 2\vec{v}_k \times \vec{\omega} \tag{12}$$

且

$$\frac{\partial \Phi_k}{\partial t} = 0$$

得势能局域方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\phi=-\nabla\cdot\left(\rho\phi\vec{v}+\sum_{k=1}^{4}\phi_k\vec{J}_k\right)-\sum_{k=1}^{4}\rho_k\vec{F}_k\cdot\vec{v}\tag{13}$$

利用(11)和(13)式得机械能局域方程：

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2}\rho\vec{v}^2+\rho\phi\right)&=-\nabla\cdot\left(\frac{1}{2}\rho\vec{v}^2\vec{v}+\rho\phi\vec{v}+\vec{\vec{P}}\cdot\vec{v}+\sum_{k=1}^{4}\phi_k\vec{J}_k\right)+\vec{\vec{P}}:\nabla\vec{v}\\&=-\nabla\cdot\left(\frac{1}{2}\rho\vec{v}^2\vec{v}+\rho\phi\vec{v}+\vec{\vec{P}}\cdot\vec{v}+\sum_{k=1}^{4}\phi_k\vec{J}_k\right)+P\nabla\cdot\vec{v}+\vec{\vec{\tau}}:\nabla\vec{v}\end{aligned}\tag{14}$$

根据能量守恒定律，大气系统总能量的变化只能由通过其边界面 $\vec{\Sigma}$ 的能量流入(或流出)而引起，

$$\frac{d}{dt}\int_v\rho e dv=\int_v\frac{\partial}{\partial t}\rho e dv=-\int_{\vec{\Sigma}}\vec{J}_e\cdot d\vec{\Sigma}$$

利用高斯定理，得其局域形式

$$\frac{\partial\rho e}{\partial t}=-\nabla\cdot\vec{J}_e\tag{15}$$

$$e=\frac{1}{2}\vec{v}^2+\phi+u$$

$$\vec{J}_e=\rho e\vec{v}+\vec{\vec{P}}\cdot\vec{v}+\sum_{k=1}^{4}\phi_k\vec{J}_k+\vec{J}_q$$

e 代表单位质量的总能，u 代表单位质量的内能，$\vec{J}_e$ 为总能流，$\sum\limits_{k=1}^{4}\phi_k\vec{J}_k$ 代表因扩散引起的势能流，$\vec{J}_q$ 为热流.

由(15)减(14)式得内能局域方程：

$$\rho\frac{du}{dt}=-\nabla\cdot\vec{J}_q-P\nabla\cdot\vec{v}-\vec{\vec{\tau}}:\nabla\vec{v}\tag{16}$$

三、大气系统的熵演化方程

一般来说，大气系统整体总是处在非平衡态，但它总可以看作由各种场量均匀的局部组成，对这样的局部仍可用平衡态的基本热力学关系[5]

$$Tds=du+pdv-\sum_{k=1}^{4}\mu_k dC_k\tag{17}$$

S 为单位质量的熵，v 为单位质量的体积，μ_k 为组份 k 的化学势，这为局域平衡假设.上式可以写作

$$T\frac{ds}{dt}=\frac{du}{dt}+P\frac{dv}{dt}-\sum_{k=1}^{4}\mu_k\frac{dC_k}{dt}\tag{18}$$

把(1)—(4)式及(16)式代入(18)式，得熵局域方程：

$$\begin{aligned}\rho\frac{ds}{dt}&=-\nabla\cdot\left(\frac{\vec{J}_q-\sum\limits_{k=1}^{4}\mu_k\vec{J}_k}{T}\right)+\vec{J}_q\cdot\nabla\frac{1}{T}\\&-\sum_{k=1}^{4}\vec{J}_k\cdot\nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right)-\frac{1}{T}\vec{\vec{\tau}}:\nabla\vec{v}+\frac{1}{T}\sum_{r=1}^{3}\lambda_r A_r=-\nabla\cdot\vec{J}_s+\sigma\end{aligned}\tag{19}$$

$\vec{J}_s$为局域熵流，σ为局域熵产生．

$$\vec{J}_s=\frac{\vec{J}_q-\sum_{k=1}^{4}\mu_k\vec{J}_k}{T} \tag{20}$$

$$\sigma=-\frac{1}{T^2}\vec{J}_q\cdot\nabla T-\sum_{k=1}^{4}\vec{J}_k\cdot\nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right)-\frac{1}{T}\vec{\vec{\tau}}:\nabla\vec{v}+\frac{1}{T}\sum_{r=1}^{3}\lambda_r A_r\geqslant 0 \tag{21}$$

其中

$$A_1=\mu_{液}-\mu_{汽}\qquad A_2=\mu_{固}-\mu_{汽}\qquad A_3=\mu_{固}-\mu_{液} \tag{22}$$

A_r称为相变亲合势．$A_r=0$对应于相变平衡．$A_1>0$代表蒸发亲合势，$A_1<0$代表凝结亲合势，$A_2>0$代表升华亲合势，$A_2<0$代表凝华亲合势，$A_3>0$代表融化亲合势，$A_3<0$代表凝固亲合势．$\sigma\geqslant 0$是布鲁塞尔学派把热力学第二定律推广到非平衡开放系统的结果．$\sigma=0$对应于可逆过程，$\sigma>0$对应于系统内不可逆过程．

系统的总熵

$$S=\int_v \rho S\,dv \tag{23}$$

总熵变可以分成两项

$$\frac{dS}{dt}=\frac{d_eS}{dt}+\frac{d_iS}{dt} \tag{24}$$

其中des/dt 代表大气系统与其环境进行能量和物质交换引起系统熵的变化，dis/dt 是人气系统内部各种不可逆过程引起系统熵的增加．(24)式可以写成：

$$\frac{dS}{dt}=\int_v\frac{\partial\rho S}{\partial t}\,dv=-\int_{\vec{\Sigma}}\vec{J}_{st}\cdot d\vec{\Sigma}+\int_v\sigma\,dv$$

其中$\vec{J}_{st}$为总局域熵流．利用高斯定理，得：

$$\frac{\partial\rho S}{\partial t}=-\nabla\cdot\vec{J}_{st}+\sigma \tag{25}$$

利用等式

$$\rho\frac{dS}{dt}=\frac{\partial\rho S}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho s\vec{v}) \tag{26}$$

得：

$$\rho\frac{dS}{dt}=-\nabla\cdot(\vec{J}_{st}-\rho s\vec{v})+\sigma=-\nabla\cdot\vec{J}_s+\sigma \tag{27}$$

$$\vec{J}_{st}=\vec{J}_s+\rho s\vec{v} \tag{28}$$

大气系统的熵演化方程为：

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dt}=&-\int_{\vec{\Sigma}}\left(\frac{\vec{J}_q-\sum_{k=1}^{4}\mu_k\vec{J}_k}{T}+\rho s\vec{v}\right)\cdot d\vec{\Sigma}\\&+\int_v\left(\vec{J}_q\cdot\nabla\frac{1}{T}-\sum_{k=1}^{4}\vec{J}_k\cdot\nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right)-\frac{\vec{\vec{\tau}}:\nabla\vec{v}}{T}+\sum_{r=1}^{3}\frac{\lambda_r A_r}{T}\right)dv\end{aligned} \tag{29}$$

文献[3]提出的大气中出现耗散结构的判据为:

$$-\int_{\vec{\Sigma}}\left(\frac{\vec{J}_q-\sum_{k=1}^{4}\mu_k\vec{J}_k}{T}+\rho s\vec{v}\right)\cdot d\vec{\Sigma}<-\int_v\left(\vec{J}_q\cdot\nabla\frac{1}{T}-\sum_{k=1}^{4}\vec{J}_k\cdot\nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right)\right.$$

$$\left.-\frac{\vec{\vec{\tau}}:\nabla\vec{v}}{T}+\sum_{r=1}^{3}\frac{\lambda_r A_r}{T}\right)dv \tag{30}$$

若我们把(20)和(21)式中出现的化学势换为浓度可能在气象中更为方便. 大气可视为稀溶液，它们的化学势[4]为:

$$\mu_k=g_k+RT\ln C_k \tag{31}$$

$$g_k=RT(\varphi_k+\ln P)\approx RT(\varphi+\ln P) \tag{32}$$

其中 R 是气体常数，P 是大气压，$\varphi_k\propto-\ln T$ 仅为温度的函数，只是不同组份对应不同的常数，这里我们忽略了它们的差异，视它们近似相等. 把(31)和(32)式代入(20)和(21)式，并利用(6)式，得:

$$\vec{J}_s=\frac{1}{T}\vec{J}_q-R\sum_{k=1}^{4}\vec{J}_k\ln C_k \tag{33}$$

$$\sigma=\vec{J}_q\cdot\nabla\frac{1}{T}-R\sum_{k=1}^{4}\vec{J}_k\cdot\nabla\ln C_k-\frac{\vec{\vec{\tau}}:\nabla\vec{v}}{T}+\sum_{r=1}^{3}\frac{\lambda_r A_r}{T} \tag{34}$$

于是得大气系统中的熵演化方程为:

$$\frac{dS}{dt}=-\int_{\vec{\Sigma}}\left(\frac{1}{T}\vec{J}_q-R\sum_{k=1}^{4}\vec{J}_k\ln C_k+\rho s\vec{v}\right)\cdot d\vec{\Sigma}$$

$$+\int_v\left(\vec{J}_q\cdot\nabla\frac{1}{T}-R\sum_{k=1}^{4}\vec{J}_k\cdot\nabla\ln C_k-\frac{\vec{\vec{\tau}}:\nabla\vec{v}}{T}+\sum_{r=1}^{6}\frac{\lambda_r A_r}{T}\right)dv \tag{35}$$

其中面积分项为总熵流 des/dt，它可正可负，也可以为零；体积分项为总熵产生 $\frac{d_iS}{dt}=\int_v\sigma dv\geqslant0$. 若大气系统为孤立系统，总熵流 des/dt=0，总熵变 $\frac{dS}{dt}=\frac{d_iS}{dt}\geqslant0$，这是熵增加原理. $\sigma\geqslant0$ 是热力学第二定律的局域数学表述. 若把简单的唯象关系(如 $\vec{J}_q\propto-\nabla T$, $\vec{J}_k\propto-\nabla C_k$, $\vec{\vec{\tau}}\propto-\nabla\vec{v}$, $\lambda_r\propto A_r$)代入(34)式也可验证 $\sigma>0$.

四、讨　论

由(34)式看到，大气系统中的各种不可逆性明确地统一在熵产生中，而其中每一项都是一种流(热流 $\vec{J}_q$，扩散流 $\vec{J}_k$，动量流 $\vec{\vec{\tau}}$，相变速率 λ_r)与其对应的热力学力 $\left(\nabla\frac{1}{T},\ -R\nabla\ln C_k,\ -\frac{\nabla\vec{v}}{T}\ \frac{A_r}{T}\right)$ 的乘积，力是原因，流是结果. 大气中的各种不可逆过程表现为各种耗散流的存在，在不可逆过程中熵只能产生绝不能消灭. (34)式右边每一项是大气温度场不均匀引起热量输运对熵产生的贡献；$C_{汽}$恰是比湿[6]，$C_{液}$和$C_{固}$的分布构

成云场，第二项是湿度场和云场的不均匀引起物质输运对熵产生的贡献；第三项是速度场的不均匀引起摩擦生热对熵产生的贡献；第四项是相变潜热的吸收或释放对熵产生的贡献.

大气系统处在非平衡稳恒态时，系统的总熵不随时间变化[7]，即

$$\frac{d_e S}{dt} = -\frac{d_i S}{dt} < 0 \tag{36}$$

环境必须提供与大气系统内部熵产生相平衡的负熵流.

根据普利高津的最小熵产生原理[2]，大气系统在线性区的稳恒态熵产生最小，扰动态的熵产生随时间减小，一直减小到最小值回到原态，故大气系统在线性区具有抗扰能力，状态是稳定的. 当环境与系统的耦合强度达到某个阈值时，非线性效应起作用，大气系统变为不稳定，扰动不是衰减，而是不断放大，形成一个新的有序的耗散机制，如台风、飑线、雷暴、龙卷等.

大气系统中不稳定性的出现是由于不稳定能量在局部的积累，原有的输运机制已不能把它们充分地疏散开，结果各种场的梯度加大，一种新的有序的输运机制即要产生. 扰动正是这种新的输运机制的"胚胎". 这种新的输运机制一旦发展成熟，只要环境能提供足够的负熵流以抵消系统内部巨大的熵产生，这种新的耗散机制就能持续下去，否则它会解体.

台风通常发生在广阔的高温洋面上，且在纬度 5°— 20°之间. 这样的洋面使近洋面的大气高温高湿，非线性效应出现，大气变为不稳定，低压弱涡旋这样的扰动就会不断放大形成台风. 在赤道上，高温洋面上的大气也会变为不稳定，但无地转偏向力，没有新的输运机制的"胚胎"出现，故不能发生台风. 这就象无凝结核的过饱和水汽不能凝结一样. 台风登陆后，环境不能供给巨大的负熵流以抵消台风内部的巨大熵产生，致使台风这样的耗散机制瓦解. 其实台风底部与陆地摩擦的加剧引起正熵流，高温高湿空气的不足减少了负熵流.

参 考 文 献

[1] 斯特拉勒，A.N.，斯特拉勒，A.H.，1983，现代自然地理学，科学出版社.

[2] Glansdorff P. and Prigogin, I., 1971, Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley-Interscience, New York.

[3] 章国材，1986，大气中的耗散结构，大气科学，第10卷第1期，107— 112.

[4] 王竹溪，1955，热力学，高等教育出版社.

[5] 德格鲁脱 S.R.，梅休尔 P.，1981，非平衡态热力学，陆全康译，上海科学技术出版社.

[6] 周淑贞主编，1979，气象学与气候学，人民教育出版社.

[7] Nicolis G. and Prigogin, I., 1977, Self-organization in Nonequilibrium Systerms, Wiley-Interscience, New York.