

现代物理基础丛书

80

# 非平衡态热力学

翟玉春 编著



科学出版社

现代物理基础丛书 80

# 非平衡态热力学

翟玉春 编著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书系统地阐述了非平衡态热力学的基础理论和基本知识,介绍了非平衡态热力学的一些应用。和此前的非平衡态热力学书籍相比,增加了远离平衡体系的非线性热力学的内容,构成了完整的非平衡态热力学理论体系。内容包括,线性热力学理论概要、守恒方程、熵平衡方程、唯象方程、恒定状态、非线性热力学、远离平衡体系的性质、不连续体系的非平衡态热力学、热传导与扩散、化学反应的耦合、化学反应的非平衡态热力学、一些应用实例、化学反应和扩散共存体系的非平衡态热力学,以及附录:场论和张量分析。

本书可作为读者学习非平衡态热力学理论的入门书,供物理、化学、冶金、材料、化工、地质等专业的本科生、研究生、教师和科技人员学习和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

非平衡态热力学/翟玉春编著. —北京: 科学出版社, 2017.4  
(现代物理基础丛书 80)

ISBN 978-7-03-051392-2

I. ①非… II. ①翟… III. ①不可逆过程热力学 IV. ①O414.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 315028 号

责任编辑: 鲁永芳 刘凤娟 / 责任校对: 邹慧卿  
责任印制: 张 伟 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017 年 4 月第 一 版 开本: 720 × 1000 B5

2017 年 4 月第一次印刷 印张: 15 1/4

字数: 293 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## 《现代物理基础丛书》编委会

主 编 杨国桢

副主编 阎守胜 聂玉昕

编 委 (按姓氏笔画排序)

王 牧 王鼎盛 朱邦芬 刘寄星

杜东生 邹振隆 宋菲君 张元仲

张守著 张海澜 张焕乔 张维岩

侯建国 侯晓远 夏建白 黄 涛

解思深

# 前 言

自 1981 年以来，作者在东北大学和中南大学为研究生讲授非平衡态热力学（不可逆过程热力学），期间开展了一些研究工作。本书的前 9 章就是在 1990 年以前给研究生讲课的讲稿的内容。

本书前 7 章是非平衡态热力学的基本理论，后 4 章是非平衡态热力学理论的应用。其中第 6 章中远离平衡体系的唯象方程、远离平衡态的非线性热力学；体系定态稳定性判据的应用；第 7 章中远离平衡体系的唯象方程；第 8 章中远离平衡体系的热传导，远离平衡状态的扩散；第 9 章中化学反应热力学的耦合，化学反应速率的耦合，在多个子体系中各自进行一个化学反应，在多个子体系中各自进行多个化学反应；第 10 章，第 11 章等内容是作者的一些研究工作及指导研究生做的一些研究工作。

在本书完成之际，感谢我国著名的冶金学家赵天从教授、傅崇说教授和冀春霖教授，在 30 多年前他们就动员、鼓励我写非平衡态热力学方面的书。感谢东北大学出版社原社长李玉兴教授、国家自然科学基金委员会工程一处原处长张玉清教授，他们鼓励、支持我写这本书。

感谢国家自然科学基金委员会资助我承担了“均相、非均相冶金体系的非平衡态热力学”的研究课题，使我得以比较系统地开展了非平衡态热力学及其在冶金中的应用方面的研究。感谢科学出版社，使本书得以出版。感谢本书的编辑裴威、鲁永芳、刘凤娟，为完成本书花费了大量的心血和精力，做了准确的文字修改和精美的润色。感谢所有支持和帮助我完成本书的人，包括我的博士研究生和硕士研究生谢宏伟、王锦霞、申晓毅、王佳东、宋颖韬、李明春、沈洪涛、司伟、王帅、黄红波、刘彩玲等。作者感谢所有支持和帮助我完成本书的人。尤其是我的妻子李桂兰女士对我的全力支持，使我能够完成本书。

作者感谢东北大学、东北大学秦皇岛分校为我提供了良好的写作条件！

还要感谢那些被我引用的论文、专著和教材的作者！

限于作者水平，书中有许多不当之处，望读者不吝赐教。

作 者

2015 年 8 月 6 日于沈阳

# 目 录

前言	
绪论	1
第 1 章 非平衡态线性热力学理论概述	7
1.1 非平衡态线性热力学理论的建立	7
1.1.1 不可逆过程理论 —— 唯象定律	7
1.1.2 不可逆性判据	8
1.1.3 熵增率和线性方程	9
1.2 昂萨格定理及其证明	12
1.2.1 昂萨格定理	12
1.2.2 涨落理论	12
1.2.3 昂萨格倒易关系	14
1.3 非平衡态热力学的基本假设	16
1.3.1 局部平衡假设	16
1.3.2 熵增率不为负数	17
1.3.3 “通量”和“力”之间呈线性关系	17
第 2 章 守恒方程	18
2.1 质量守恒方程	18
2.1.1 化学反应的质量守恒	18
2.1.2 既有化学反应又有传质过程的质量守恒方程	21
2.1.3 质心速度为 $v$ 的质量守恒 (观察者在质心坐标上)	22
2.1.4 以质量分数表示的质量守恒方程	23
2.1.5 局部量对时间的全微商	24
2.2 运动方程	24
2.2.1 运动方程	24
2.2.2 质心运动的动能平衡方程	25
2.3 势能平衡方程	26
2.4 能量守恒方程	27
2.4.1 总能量守恒方程	27
2.4.2 内能平衡方程	28

<b>第 3 章 熵定律与熵平衡</b> .....	29
3.1 热力学第二定律 .....	29
3.1.1 热力学第二定律的局部表示 .....	29
3.1.2 单位质量的熵对时间的全微商 .....	30
3.2 熵平衡方程 .....	30
3.2.1 吉布斯方程 .....	30
3.2.2 熵平衡方程 .....	31
3.3 熵产生的其他表达式 .....	33
3.3.1 不同热流定义下的熵产生 .....	33
3.3.2 含有熵流项的熵产生 .....	34
3.4 动能的扩散 .....	35
3.4.1 新内能定义下的熵平衡方程 .....	35
3.4.2 熵平衡方程的具体表达式 .....	36
<b>第 4 章 唯象方程和唯象系数</b> .....	37
4.1 唯象方程 .....	37
4.1.1 居里定理 .....	37
4.1.2 唯象方程的表达式 .....	37
4.1.3 独立的唯象系数 .....	39
4.2 对唯象系数的限制 .....	40
4.2.1 热力学第二定律对唯象系数的限制 .....	40
4.2.2 居里定理对唯象系数的限制 .....	42
4.3 考虑黏滞现象的熵增率和唯象方程 .....	44
4.3.1 考虑黏滞现象的熵增率 .....	44
4.3.2 考虑黏滞现象的唯象方程 .....	47
4.3.3 其他形式的熵增率和唯象方程 .....	48
4.4 传输原理 —— 非平衡态流体热力学 .....	49
4.4.1 考虑耦合效应的质量守恒方程 .....	50
4.4.2 考虑耦合效应的运动方程 .....	51
4.4.3 考虑耦合效应的内能平衡方程 .....	52
<b>第 5 章 恒定状态</b> .....	55
5.1 力学平衡 .....	55
5.2 最小熵增率原理和定态的稳定性 .....	56
5.2.1 最小熵增率的状态是恒定状态 .....	56
5.2.2 定态的稳定性 .....	59
5.2.3 定态的级 .....	60

5.3	不具有最小熵增率的恒定状态	61
5.4	定态中的熵流	63
<b>第 6 章</b>	<b>非平衡非线性热力学</b>	<b>65</b>
6.1	远离平衡体系的唯象方程	65
6.2	远离平衡态的非线性热力学	68
6.2.1	恒温体系的反应-传质方程	68
6.2.2	非恒温体系的反应-传质方程	69
6.3	远离平衡的体系的性质	70
6.3.1	一般发展判据	70
6.3.2	超熵增率	73
6.3.3	远离平衡体系状态的稳定性 —— 耗散结构	76
6.4	体系定态稳定性判据的应用	80
6.4.1	只存在扩散的体系	80
6.4.2	只存在单一化学反应的体系	82
6.4.3	既有扩散又有单一化学反应的体系	84
6.5	非平衡体系发生不可逆过程的稳定和失稳的判定	87
<b>第 7 章</b>	<b>不连续体系的守恒定律和唯象方程</b>	<b>89</b>
7.1	守恒定律	89
7.1.1	质量守恒	90
7.1.2	能量守恒	92
7.2	熵定律与熵平衡	94
7.2.1	熵增率	94
7.2.2	两种特殊体系的熵增率	97
7.3	唯象方程与昂萨格关系	98
7.3.1	不受外力, 有化学反应发生的 $n$ 元体系	99
7.3.2	存在静电力, 温度、浓度均匀的无化学反应发生的 $n$ 元体系	106
7.4	远离平衡体系的唯象方程	109
7.4.1	不受外力, 有化学反应发生的 $n$ 元体系	109
7.4.2	存在静电力, 温度、浓度均匀的无化学反应发生的 $n$ 元体系	111
<b>第 8 章</b>	<b>热传导与扩散</b>	<b>112</b>
8.1	热传导	112
8.1.1	近平衡体系的热传导	112
8.1.2	远离平衡体系的热传导	113
8.2	扩散	114
8.2.1	扩散流量和唯象方程	114



8.2.2	远离平衡状态的扩散	118
8.2.3	菲克定律	119
8.2.4	菲克定律的推广	122
8.3	二元系中的扩散	122
8.3.1	唯象方程和扩散系数	122
8.3.2	封闭体系中的扩散 —— 菲克第二定律	124
8.4	多元体系中的扩散	130
8.4.1	选择不同参考速度的扩散流量	130
8.4.2	菲克第二定律	131
8.4.3	在三元系中的应用	133
8.5	索瑞效应 (热扩散) 和杜伏效应	133
8.5.1	索瑞效应和杜伏效应简介	133
8.5.2	在二元系中的应用	135
<b>第 9 章</b>	<b>化学反应的耦合</b>	<b>138</b>
9.1	化学反应的进度	138
9.1.1	单一化学反应的进度	138
9.1.2	多个化学反应共存的多元系中化学反应的进度	142
9.2	化学反应耦合的热力学	145
9.2.1	浓度以质量分数表示	145
9.2.2	浓度以物质的量浓度表示	147
9.3	化学反应耦合的动力学	149
9.3.1	浓度以质量分数表示的动力学方程	149
9.3.2	浓度以物质的量浓度表示的动力学方程	150
9.4	在多个子体系中, 独自进行化学反应的耦合的动力学	153
9.4.1	在多个子体系中, 各自进行一个化学反应	153
9.4.2	在多个子体系中, 各自进行多个化学反应	154
<b>第 10 章</b>	<b>化学反应</b>	<b>157</b>
10.1	气相反应	157
10.1.1	只有一个化学反应	157
10.1.2	同时发生多个化学反应	160
10.1.3	应用实例	161
10.2	均一液相反应	165
10.2.1	只有一个化学反应	165
10.2.2	同时发生多个化学反应	166
10.2.3	高锰酸钠氧化水中苯酚的动力学	167

10.3 气-液相反应	170
10.3.1 只有一个化学反应	170
10.3.2 同时发生多个化学反应	172
10.4 气-固相反应	173
10.4.1 只有一个化学反应	173
10.4.2 同时发生多个化学反应	174
10.4.3 二氧化钛加碳氯化反应	176
10.5 液-液相反应	179
10.5.1 只有一个化学反应	179
10.5.2 同时有多个化学反应	180
10.5.3 渣-金反应——氧化锰还原反应	181
10.6 液-固相反应	183
10.6.1 只有一个化学反应	183
10.6.2 同时有多个化学反应	184
10.6.3 锌精矿的浸出	185
10.7 固-固相反应	190
10.7.1 只有一个化学反应	191
10.7.2 同时有多个化学反应	192
10.7.3 $\text{SiO}_2$ 与 $\text{BaCO}_3$ 反应	194
<b>第 11 章 化学反应和扩散共存的体系中的耦合</b>	<b>197</b>
11.1 单一化学反应和扩散同时存在的体系	197
11.1.1 组成以质量分数表示	197
11.1.2 组成以物质的量浓度表示	198
11.2 多个化学反应和扩散同时发生的体系	199
11.2.1 浓度以质量分数表示	199
11.2.2 组成以物质的量浓度表示	200
11.3 在多个子体系中,各自独立地进行一个化学反应,同时有扩散	201
11.3.1 浓度以质量分数表示	201
11.3.2 组成以物质的量浓度表示	202
11.4 在多个子体系中,各自进行多个化学反应,同时有扩散发生	203
11.4.1 浓度以质量分数表示	203
11.4.2 组成以物质的量浓度表示	204
<b>主要参考文献</b>	<b>207</b>
<b>附录 场论和张量基础</b>	<b>208</b>
1.1 标量场的梯度	208

1.1.1	场的定义	208
1.1.2	方向导数	208
1.1.3	梯度	210
1.1.4	哈密顿算符及梯度的基本公式	210
1.2	矢量场的散度	211
1.2.1	通量	211
1.2.2	散度	213
1.2.3	散度的基本公式	214
1.3	矢量场的旋度	214
1.3.1	环量及环量强度	214
1.3.2	旋度	215
1.3.3	旋度的运算公式	216
1.4	拉氏算符与格林公式	216
1.4.1	拉氏算符	216
1.4.2	格林公式	217
1.4.3	其他几个公式	217
1.5	张量	218
1.5.1	二阶张量的引入	218
1.5.2	标量、矢量和张量的变换	220
1.5.3	几种特殊的张量	222
1.6	张量的代数运算	223
1.6.1	张量相加减	223
1.6.2	标量与张量相乘	224
1.6.3	张量与矢量的点乘	224
1.6.4	张量与矢量的叉乘	224
1.6.5	张量与张量的点乘	225
1.6.6	矢量的外积	225
1.6.7	单位张量	226
1.7	张量的微积分	226
1.7.1	张量场	226
1.7.2	张量的梯度	226
1.7.3	张量的散度	227
1.7.4	张量积分的变换公式	227

《现代物理基础丛书》已出版书目

## 绪 论

热力学的发展经历了三个阶段,也可以说热力学可以划分为三个主要领域,每个领域和一个发展阶段相对应。

热力学发展的第一阶段是平衡态热力学,即经典热力学,其主要内容是热力学三定律。热力学第一定律研究在各种物理和化学变化中的能量变化;热力学第二定律研究在一定条件下某过程能否自发进行,如果能自发进行,那么可以进行到什么程度(即过程的方向和限度问题);热力学第三定律研究绝对熵及其计算。经典热力学主要研究平衡体系的性质以及体系从一个平衡态向另一个平衡态过渡的问题。而对于非平衡体系,则是通过将其与平衡体系相比较来说明其是否达成平衡,距平衡多远。据此来判断该体系某一过程能否发生,发生的结果怎样,即所谓过程的方向和限度问题。其判据为:

孤立体系(即  $dU = 0, dV = 0$ ):

$$(\Delta S_{\text{体系}})_{u,v} > 0 \quad (\text{自发})$$

$$(\Delta S_{\text{体系}})_{u,v} = 0 \quad (\text{平衡})$$

非孤立体系:

$$\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} > 0 \quad (\text{自发})$$

$$\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} = 0 \quad (\text{平衡})$$

在恒温、恒容条件下:

$$(\Delta F)_{T,V} < 0 \quad (\text{自发})$$

$$(\Delta F)_{T,V} = 0 \quad (\text{平衡})$$

在恒温、恒压条件下:

$$(\Delta G)_{T,P} < 0 \quad (\text{自发})$$

$$(\Delta G)_{T,P} = 0 \quad (\text{平衡})$$

经典热力学不追究过程变化的途径和机制,不包含时间变量,不能回答变化的速度。因此,经典热力学也称为热静力学。

热力学发展的第二阶段是研究近平衡体系的性质以及在近平衡体系发生不可逆过程力学量之间的关系。

近平衡体系的性质是其熵增率具有与一定边界条件相适应的极小值，即最小熵增率原理，表示为

$$\frac{dP}{dt} \leq 0$$

等号对应于定态，即与一定的约束相适应的最小熵增率状态；小于号对应于偏离定态。上式表明，近平衡体系随着时间的发展总是朝着熵增率  $\frac{dP}{dt}$  减小的方向进行，直至达到定态。此时，熵增率不再随时间变化， $\frac{dP}{dt} = 0$ 。定态是稳定的，这是平衡移动的理查德 (Le Chatelier) 原理在非平衡体系的推广。热力学平衡态可以看作是一种特殊的定态，即无约束的零级定态。近平衡体系随着时间的发展将趋于定态，即使有扰动也是如此。如果没有约束（无边界条件限制），体系将自发地达到热力学平衡状态，即熵最大的状态。这说明近平衡体系不会自发地形成时空有序结构，并且即使一个开始具有有序结构的体系，随着时间的推移和不可逆过程的进行，有序结构也会被破坏，体系最终要发展到一个无序的定态。换句话说，在近平衡体系，自发过程总是破坏有序，增加无序。

当体系发生不可逆过程时，一定有表征此过程的宏观力学量的变化。近平衡体系发生不可逆过程，变化的力学量间呈线性关系，并且相同阶次的张量（标量为零阶张量，矢量为二阶张量，通常张量为二阶张量）间还会发生交叉作用——耦合，此即居里 (Curie) 定理。力学量间的关系可以表示为

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k$$

此即近平衡体系力学分量间的线性唯象方程。其中  $J_i$  和  $X_k$  的张量阶次必须相同。由于近平衡体系发生不可逆过程中力学量间呈线性关系，所以研究近平衡体系的热力学被称为线性非平衡态热力学或线性热力学。

热力学发展的第三阶段是研究远离平衡体系的性质以及远离平衡体系发生不可逆过程中力学量间的关系。远离平衡体系发生不可逆过程，其力学量间已经不服从线性规律。线性唯象方程已不再适用，最小熵增率原理也不再适用。但是，可以将  $\frac{dP}{dt}$  分成两部分，即

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d_X P}{dt} + \frac{d_J P}{dt}$$

式中， $\frac{d_X P}{dt}$  和  $\frac{d_J P}{dt}$  分别表示力和通量的时间变化对熵增率变化的贡献，并有

$$\frac{d_X P}{dt} = \int_v \left( \sum_{i=1}^n J_i \frac{dX_i}{dt} \right) dv \leq 0$$

式中后一个等号对应定态。上式称为一般发展判据，可看成是最小熵增率原理的推广。当线性条件满足时，可由此式推得最小熵增率原理。

为了讨论远离平衡体系的性质，考虑一个存在着化学反应和质量传输的体系，其质量守恒方程可以写作

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = f(\{\rho_j\}) + D_i \nabla^2 \rho_i \quad (i, j = 1, 2, \dots, n)$$

式中， $\rho$  表示密度； $D$  为扩散系数。上式右边第一项为化学反应项，第二项为扩散项。可以认为非线性效应是由化学反应引起的，所以仅将  $f(\{\rho_j\})$  看成非线性函数。上式称为反应-扩散方程。为了讨论体系的稳定性，选熵的二次变分 ( $\delta^2 S$ ) 作为对应于该方程的李雅普诺夫 (Lyapunov) 函数。由于

$$\delta^2 S \leq 0$$

所以

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{2} (\delta^2 S) \right] > 0 \quad (\text{体系稳定})$$

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{2} (\delta^2 S) \right] < 0 \quad (\text{体系不稳定})$$

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{2} (\delta^2 S) \right] = 0 \quad (\text{临界状态})$$

又由于

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{2} (\delta^2 S) \right] = \frac{1}{T} \int_v \left( \sum_{k=1}^n \delta J_k \delta X_k \right) dv = \delta_{xp}$$

其中， $\delta J_k$  称为超流； $\delta X_k$  称为超力； $\delta_{xp}$  称为超熵增率。这样，体系的稳定性就可以用超熵增率来决定：

$$\delta_{xp} > 0 \quad (\text{体系稳定})$$

$$\delta_{xp} < 0 \quad (\text{体系不稳定})$$

$$\delta_{xp} = 0 \quad (\text{临界状态})$$

非线性方程解的稳定性可以用微分方程理论中的分支现象来描述。当一个体系由于某个参量  $\lambda$  ( $\lambda$  可以是体系边界的某个物理量的梯度，化学反应的反应能力等) 的增长而被驱动离开平衡，在近平衡状态体系是稳定的，状态曲线称为热力学分支。但是，随着  $\lambda$  的继续增长并超过某一临界值  $\lambda_c$  后，体系就变得不稳定了。此时，一个小的扰动就可以使体系离开热力学分支进入新的稳定态。此时，体系呈现出新的有序结构，普里高津 (Prigogine) 称之为耗散结构。耗散结构的形成说明远离平衡体系的非线性过程是有序的起源。

体系的熵变可看成

$$dS = d_e S + d_i S$$

其中,  $d_e S$  是体系和环境之间进行物质和能量的交换所产生的熵变, 其值可正、可负或零;  $d_i S$  是体系内部发生不可逆过程所产生的熵变, 其值可正或零。由上式可知, 只要给体系以足够的负熵, 就可使

$$dS < 0$$

由经典热力学可知, 平衡态体系熵最大, 平衡态体系最混乱, 即最无序。如果体系的熵不断减少, 就可以使体系从无序向有序, 从有序程度低向有序程度高发展。

玻尔兹曼 (Boltzmann) 方程

$$S = k_B \ln w$$

式中,  $w$  为体系的微观状态数, 即热力学几率;  $k_B$  为玻尔兹曼常量。体系在热力学平衡态  $S$  最大,  $w$  最大, 最无序, 即高熵对应无序; 反之, 体系处在非平衡态  $S$  小,  $w$  小, 有序, 即低熵对应有序。

当体系达到有序后, 只要维持

$$dS = 0$$

或

$$d_i S = -d_e S$$

就可以使体系的有序保持不变, 即体系达成定态, 这是远离平衡体系形成有序结构的定态。如果保持体系的熵继续减少, 即

$$dS < 0$$

体系将向更高有序发展。

现在的非平衡态热力学理论指出了远离平衡的体系产生有序结构——耗散结构的可能性, 但还没有给出描述远离平衡体系形成有序结构的普适方程。

普里高津等设计了一个三分子化学反应模型——布鲁塞尔器 (Brusselater), 并讨论了该体系的反应-扩散方程 (非线性微分方程组), 指出了三分子反应体系产生耗散结构的可能性, 并用计算机模拟得出周期函数形式的解析解, 具有空间和时间的周期性。

科学家已发现许多远离平衡的体系产生耗散结构的实例。例如, 物理领域的激光; 化学领域的化学钟-自催化化学反应体系物质浓度分布随时间周期变化的化学振荡; 宏观流体中的贝纳德图形等。

远离平衡的体系发生不可逆过程时,力学量间呈怎样的关系,即唯象方程应该取什么样的形式以及怎样用唯象方程处理问题,这也应该是远离平衡体系的热力学理论需要解决的问题。关于这方面的研究还很欠缺。传热、传质等传输过程在许多情况下可以看成是在近平衡体系中发生的,可以采用线性唯象方程处理。然而,化学反应大多是在远离平衡体系中发生的,化学反应速率和亲和力之间不服从线性关系,不能用线性热力学理论处理。在有些情况下,传输过程也是非线性的。因此,需要建立远离平衡体系的不可逆过程的力学量间关系的非线性理论。

同一个体系对于在其中发生的某一些不可逆过程而言是线性的,而对于同时在其中发生的另一些不可逆过程而言却可能是非线性的。例如,在一个体系中发生的传热、传质过程是线性的,而同时在该体系中发生的化学反应却可以是非线性的。因而,所谓近平衡体系或远离平衡体系是对于在体系中所发生的具体不可逆过程而言的。一个体系对于在其中发生的某一不可逆过程是线性的,则对于该过程而言,该体系是近平衡体系,或者说该体系对于此不可逆过程处于近平衡区或线性区;如果该体系对于在其中发生的另一不可逆过程是非线性的,则对于该不可逆过程而言,该体系则是远离平衡的体系,或称为该体系处于远离平衡区或非线性区。

非平衡、非线性现象是自然界中广泛存在的最普遍的现象。平衡和线性只是其特例。20世纪后半叶以来,对非平衡、非线性现象的研究取得了很多重大的成果。诸如普里高津的耗散结构、哈根(Haken)的协同论、托姆(Thom)的突变论、艾令(Eyring)的超循环论、曼德尔布鲁特(Mandelbrot)的分形几何等。到20世纪对线性现象的研究已经相当完备,而对非平衡非线性现象的研究才开始,21世纪对非平衡、非线性现象的研究必将成为主流。

传统的化学热力学和化学动力学也没有考虑各化学反应间的耦合,而这种耦合在很多情况下是不能忽视的,会产生很多意想不到的结果。化学反应大多是非线性的。宏观化学动力学采用化学反应速率和各反应物的浓度的 $n$ 次幂的乘积成正比的质量作用定律来描述,而质量作用定律只适用于基元反应。对于非基元反应,化学反应速率方程中浓度方次的物理意义并不明确。通常,实际过程的化学反应机理并不清楚,所写出的化学反应方程式表示的是反应物和产物之间的量的关系。反应物是始态,产物是末态,所以,通常的化学反应方程式可以看成热力学方程式,因此应用不可逆过程热力学描述其反应速率正合适。传统化学动力学对每个具体反应需要具体处理,不能给出普适方程,而非平衡态热力学可以给出统一的描述。将化学反应动力学建立在坚实的基础上。非平衡态热力学沟通了化学动力学和化学热力学两个学科,并使之得到统一。

经典热力学对于一个过程只能指出其能否发生及其方向和限度,而不能给出其变化的速度。这是由于经典热力学没有引进时间变量。而非平衡态热力学引进了时间变量,给出了熵对时间的变化率,而熵的变化必然有其他热力学量的变化和相



应的宏观力学量的变化。因此，可以由熵的变化率得到宏观力学量的变化率与热力学量变化的关系，即得到动力学方程。

例如，在恒温恒压条件下，一个化学反应的吉布斯自由能的变化必定有参加反应的物质的量的变化。非平衡态热力学给出了物质的量的变化率与吉布斯自由能的变化两者与熵增率即熵随时间变化的关系，所以也就给出了物质的量的变化率与吉布斯自由能变化的关系，即化学反应的动力学方程。

非平衡态热力学理论在自然科学的许多领域都得到了应用。在化学领域也有用武之地，经典热力学对于化学的发展做出了巨大贡献，非平衡态热力学在化学中的应用也将进一步推动化学学科的发展。

本书主要内容是非平衡态热力学的基本理论以及作者将其应用于均相和非均相化学反应体系。其中第 4 章的传输原理——非平衡态流体热力学，是作者将考虑了耦合效应的唯象方程代入各平衡方程中，给出了考虑了耦合效应的质量守恒、动量守恒、能量守恒方程；第 6 章 6.1 节、6.2 节、6.4 节、第 7 章、第 8 章等章节中的远离平衡体系的内容主要是作者将近平衡态热力学发展为远离平衡态热力学的工作。第 9~11 章主要是作者的工作。为了便于读者学习和理解非平衡态热力学的理论，在内容安排上做了一些调整。例如，第 1 章是非平衡态线性热力学理论概述，使读者对非平衡态热力学有一个全面的了解，使后面的学习能在了解全局的基础上进行，而不至于一下子就进入具体问题，“只见树木不见森林”。第 6 章，先建立不考虑黏滞现象的熵增率和唯象方程，再建立考虑黏滞现象的熵增率和唯象方程。这样就可以使读者学习时由易到难，由简单到复杂，循序渐进，便于理解。其他章节也有类似的情况。