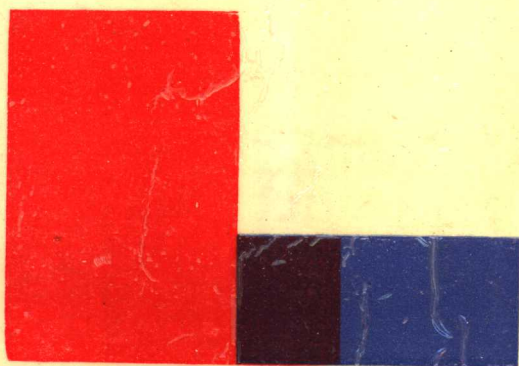


[日] 妹尾 学 著

廖晓垣 译

不可逆过程 热力学 导论



中南工业大学出版社

不可逆过程 热力学导论

[日] 妹尾 学 著

廖晓垣 译

中南工业大学出版社

不可逆过程热力学导论

廖晓垣 译

责任编辑：胡海清

插图责任编辑：刘楷英

中南工业大学出版社出版发行
中南工业大学印刷厂印装
湖南省新华书店经销

开本：850×1168/32 印张：5.5 字数：133 千字

1990年1月第1版 1990年1月第1次印刷

印数：0001-1500

ISBN 7-81020-275-8 / O·043

定价：1.50 元

内 容 简 介

本书是日本东京化学同人编辑出版的《现代化学丛书》第26分册，是一本简明扼要介绍不可逆过程热力学方面的专著。但在论述如何将热力学第二定律的克劳修斯不等式变为方程式的方法，即不可逆过程热力学的主要内容之前，著者对热力学的发展史进行了简短的回顾，并对经典热力学（平衡热力学）的内容进行了简洁的归纳和整理。因此，经典热力学与不可逆过程热力学之间的衔接在本书中显得既自然又紧密，读者可以从本书见到囊括平衡和非平衡现象的现代热力学的概貌。

本书既可作为大学高年级开设不可逆过程热力学课程的教科书和教学参考书，也可供物理、化学和生物诸学科及相关的工程科学技术工作者参考。

译 者 的 话

“某些作者认为热力学没有它本身的研究内容。这种见解既不完全正确，也不完全错误。……热力学本身的研究范围虽小，但它能把科学的所有分支联系起来。”^①之所以如此，乃是因为热力学是研究能的各种形态及它们之间变换关系的科学，而能量的变化又与物质运动的变化是同一事物的两个方面，前者是后者的一个必要条件，且在数量上，能量的变化是物质运动的单值函数。因此，自然科学中几乎没有一个学科（包括工程技术学科）不与热力学相关联；除此之外，还因为热力学原理不依赖于物质的属性，不问物质的内部结构，因而热力学原理以及由该原理推出的结论不论对于物理的、化学的、生物的运动皆是普适的（只要不无限外推）。

由两三个陈述极其简单的经验定律所外撑起来的热力学大厦是如此之宏伟，以致“除了流体力学和电动力学以外，没有哪一门学科象热力学一样推导了如此丰富的公式”¹⁾。

然而，经典热力学有其极大的局限性，这就是只能处理平衡体系或可逆过程，而平衡体系或可逆过程是理想化的极端情况，如同力学中的“无摩擦”运动，是自然界中并不存在的、理想化了的特例。经典热力学的这一局限是本质性的，却绝非宿命的。通过翁萨格和普里高津等人的杰出贡献，从经典热力学基础之上发展起来的不可逆过程热力学，以全新的面貌出现，能出色地解决线性输运过程这样的典型不可逆过程的问题，同时对于处理化学反应这种非线性过程，也具有很大的威力。至于用经典热力学所无法解答的自然界中象生物的生长和繁殖这种高度有序的自组织系现象，只有用不可逆过程热力学

才能得到充分的说明。这里，我们看到了把经典热力学作为自己的特例，并包括了动力学和统计学内容的不可逆过程热力学的真正意义。

不可逆过程热力学与系统论、信息论、协同论、突变论等一样，是当今科学大花园一枝方兴未艾的奇葩。但有关不可逆过程热力学的专著，国外书海中尚且并不多见，国内书坛上更是寥若晨星。由东京大学妹尾学教授撰著的“不可逆过程热力学导论”一书，作为日本化学同人出版发行的“现代化学丛书”第26分册，是一本简明扼要地介绍不可逆过程热力学经纬的书。作者以深厚的功力，在这个十来万字的册子里既回顾了热力学简史，又介绍和整理了经典热力学及其扩展的主要内容；在此基础上，如顺水推舟似地引出了不可逆热力学的精髓。尽管它成书年代略早，不可逆过程热力学的最新成就未能全包括进去，但译者认为把它译成中文仍然是颇有意义的。

原书论述严谨，语言又富于哲理，而译者则学识浅陋，文字不逮，惟恐译文有谬。若能蒙教于读者，则不胜幸矣！

译者 谨识

1989年5月于武昌珞珈山

①[加]Y.L.姚著，朝于玉琼，张经坤译。不可逆过程热力学，P.I. 科学出版社，北京(1981)。

前 言

本书在不损于严密性的前提下，尽可能从实用的角度对不可逆过程热力学进行浅近的论述。

人们常说热力学艰深难解，我本人对此也有深切的同感。但同时又感到，正因其艰深难解，才更令人玩味。因为我坚信，从来称得上理论的东西，它必然包含有明析的概念的。

要理解热力学的本质，必须从宽广的角度来讨论热力学的现状。热力学是用宏观的办法来处理问题的，统计力学则用微观的办法。热力学因统计力学而有了坚实的基础，并得到了扩充。所以了解统计力学对理解热力学是很有帮助的。

传统的热力学有一个本质性的局限，就是只能用于平衡状态或可逆过程。这固然是本质性的，但决不是宿命的。就是说，只能用于平衡状态或可逆过程这一点是传统热力学的重大缺陷。注意到这一缺陷，将极有益于对热力学的理解的。

人们在促进对热力学的真正理解方面所作的各种努力，终于大体上构筑起了现在称作不可逆过程热力学的科学体系。当然不可否认，不可逆过程热力学也并非完美无缺的学问，其中尚有不少含糊不清之处。但是，通过这种努力，尽管传统热力学中某些看法可能被摒弃，但理解自然真谛的曲折道路便开扩起来。热力学不应该是一门孤立的学问。它一方面应与具有坚实基础统计力学一起作为统计物理学，主要应能完全地记述

平衡状态的性质；另一方面，作为宏观唯象论，应与动力学一起，解释包括非平衡状态的各种现象。通过过去半个多世纪的努力，第一方面已经取得了卓著的成果，统计物理学给我们提供了理解自然的可靠的方法和基础法则。接着，在第二方面又形成了一个初步的体系。这个体系就是本书要介绍的内容。

但是，即便在第一个领域，如果寻根究底，也还有不少含糊的地方。而第二个领域的根本特点是近似性。两个领域将来紧密结合并随着各自的问题的解决，应能形成一个宏大的理论体系。为此，需要我们来和我们的后来人进行真诚不懈的努力。

热力学并不是人们想象的那样是一门经典的学问，它目前正到了一个破除因袭而发生飞跃发展的时期。本书的目的是想对于读者了解这种发展有所帮助，哪怕达到此目的之万一，作者也会感到荣幸。

本书第一章和第二章主要叙述热力学产生的历史，读者可以从中了解热力学原本的目的及广范的理念。第三章仿效多德—普里高津 (De Donder-Prigogine) 的方法对目前的化学热力学进行了概述。以上三章都是传统热力学的内容，目的在于阅读以下章节之前，将原有的热力学知识进行一番整理和温故。

第四章是本书的脊梁，学习翁萨格 (Onsager)、普里高津、格罗特 (Groot) 和凯乌德 (Kirkwood) 的理论，概述不可逆过程热力学的基本原理。讨论对象以连续流动体系为主。这对于化学工作者来说也许不很熟悉，但作者尽量写得平易浅近，只要细心读下去，是容易理解的。

第五章是不可逆过程热力学基本理论在一个方面的应用，即用以处理稳定状态的问题，是热力学思想在更高一个层次上的展开。这主要是普里高津的业绩。

第六章名曰非平衡状态统计力学，其实主要是论述统计力学的思想方法。统计力学的发展是不可逆过程热力学所热切期待的。

写作过程中参考了不少专著，其中引用最多是下列著作，特致谢忱。

高林武彦，“热学史”，日本化学社（昭和23年）。

富山小太郎，“现代物理学の理论”，若波书店（昭和29年）。

坂井卓三，“热学の理论”，诚文堂新光社（昭和29年）。

桥爪夏树，“物性物理の基础 I，统计力学序论”，（物性物理学讲座）共立出版（昭和32年）。

I. Prigogine, R. Defay (translated by D.H. Everett), "Chemical Thermodynamics", Longmans Green & Co. (1954).

I. Prigogine, "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes", 2nd Ed., Interscience Publisher, New York (1961).

S.R. de Groot, P. Mazur, "Non-equilibrium Thermodynamics", North Holland, Amsterdam (1962).

D.D. Fitts, "Nonequilibrium Thermodynamics", McGraw-Hill, New York (1962).

妹尾 学

1964年10月

目 录

第 1 章 能量科学的创立	(1)
1.1 热力学.....	(1)
1.2 温度的概念.....	(3)
1.3 热量.....	(5)
1.4 热素说.....	(7)
1.5 卡诺定律.....	(11)
1.6 热力学的建立.....	(13)
1.7 能的概念.....	(16)
第 2 章 熵	(18)
2.1 热力学第二定律.....	(18)
2.2 绝对零度.....	(21)
2.3 不可逆过程.....	(22)
2.4 熵.....	(23)
2.5 玻兹曼熵.....	(25)
2.6 向不可逆过程推进.....	(28)
2.7 熵的新概念.....	(32)
第 3 章 热力学的扩展	(36)
3.1 新的热力学体系.....	(36)
3.2 热力学原理.....	(37)
3.3 状态变化的亲和力.....	(43)

3.4	热力学诸关系式	(47)
3.5	开放体系热力学	(50)
3.6	化学平衡	(53)
3.7	状态方程式	(55)
3.8	相变化	(58)
3.9	热力学稳定性	(61)
3.10	缓和理论	(67)
第4章	输运过程热力学	(74)
4.1	输运现象	(74)
4.2	微域平衡原理	(76)
4.3	质量与动量守恒	(77)
4.4	能的输运	(85)
4.5	热流	(87)
4.6	熵平衡	(89)
4.7	流与力	(92)
4.8	唯象方程式的展开	(95)
4.9	输运方程式	(99)
4.10	热传递	(102)
4.11	扩散	(104)
4.12	热扩散	(106)
4.13	不连续体系	(109)
第5章	稳定状态热力学	(113)
5.1	稳定状态	(113)
5.2	熵生成速度极小定理	(114)
5.3	连串化学反应	(116)
5.4	稳定状态的稳定性	(118)
5.5	稳定状态的熵流	(122)
5.6	稳定状态的偶联现象	(124)

5.7	非线性过程	(126)
5.8	稳定状态与平衡状态	(131)
第6章	非平衡状态统计力学	(133)
6.1	微观状态	(133)
6.2	遍历体系	(134)
6.3	H定理	(137)
6.4	玻兹曼关系式	(142)
6.5	涨落	(146)
6.6	翁萨格理论	(148)
6.7	非平衡状态统计力学	(151)
	主要参考文献	(153)
	符号	(159)

第 1 章

能量科学的创立

1.1 热力学

热力学 (thermodynamics) 是从宏观的角度研究物质体系的各种热现象 (或者更确切地说是与温度有关的所有现象) 的科学。所谓宏观 (macroscopic), 表示大到用通常的观测手段可以测量的程度。当然, 随着科学技术的进步, 观测手段也愈益多样和有力, 因而热力学的对象也随之扩大。例如热力学创立的初始阶段, 其对象限于能直观地观测的范围。可是今天, 一个高分子链也能作为热力学的研究对象。这里所说的宏观, 其实还有更重要的涵义, 这就是构成体系的原子和分子的数目足够多而处于集合的状态, 因而观测值从某种意义上讲是这些原子或分子的行为的平均值。这种看法虽然在热力学创立的过程中便较深地扎根于创始者的思想中, 但只有当统计力学 (statistical mechanics) 创立之后才有了明确的概念。统计力学是从微观 (microscopic) 的角度来研究物质体系的宏观行为的科学。热力学不可能由原有的科学单纯地通过类推而创立, 其他新的学科的创立也常常是如此。对热力学的创立十分必要的新的思维模式是基于原子论的力学自然观。但热力学在创立过程中又孕育了一种比力学自然观更加前进一步的自然观。

热力学创立的时候取得了卓著的成果，这些成果当时看来远远超越了力学的范围，成了产生新的自然观——能学自然观——的直接动机。但同时，立足于热力学的能学自然观也进一步得到发展。不少人认为能用力学自然观来解释热力学。这些人的观点似乎是保守的，但他们不久就建立起了包括热运动的新力学，这就是统计力学。老的东西与新的东西融合起来，得到了更新的东西。这就是人类科学发展史。

热力学对于一门新的学科的产生起了直接主因的作用，但其本身也在发展，统计力学使热力学的基础更为扎实，内容也更加充实。而且热力学还向产生新的体系的方向发展。如今称为不可逆过程热力学的体系正是这种发展方向的第一步结果。这种新的热力学尚未形成完整的体系。但是正因其不完整，所以研究十分活跃。论述当今热力学的这种活跃局面乃是本书的最大目的。

我们所学的热力学从本质上来说是艰深难解的。因为热力学对某些显著特征性的观点有些强求。作为理论，最重要的是明晰、透彻。因此，热力学的这一难解的特点意味着它已不具有先导性的作用。但是，广而论之，对我们来说，什么是真正的明晰、透彻？就通常所说的力和质量而言吧，当要对力或质量下一个一般性的定义时，我们甚感困惑。当然，运用我们现在所具有的丰富的实际知识能够对力或质量下一个数学公理系那样的完整的定义，但这与我们通常对力或质量的感性认识很不相同，给人以空洞虚无之感。对于最初从自然的角度来考虑力和质量的人来说，这种定义也许会看作是奇谈怪论的。

热力学中的许多概念也同样如此。对于热力学的创始者，这些概念是再明晰不过的概念。用这些概念来处理面临的复杂的自然现象，一堆乱麻终于被解开了。然而，要将这些概念一般化就十分困难了，这便是热力学难解的始由。热力学既然是

作为自然科学的一个分支而成长起来的,那么,其一般化便是极其重要的过程。从少量事例的观察结果抽象出实质性的内容再推而广之地一般化,这对于科学的发展是头等重要的。但是,热力学的一般化过程中却出现了许许多多的问题。其典型事例可从热力学的发展史上奥斯瓦德 (Ostwald)¹⁾对能学的展开中看到。奥氏根据马奇 (Mach) 的实证主义认为,要统一解释所观测到的现象,能也是一种确实的存在。热力学创立的时候,认为热是物质粒子的运动的观点已相当普及。尽管如此,但玻兹曼(Boltzmann)仍与奥斯瓦德进行了艰苦的争论²⁾。现在对于这个本质性的问题当然容易下判断,但本世纪初反复就此进行认真的争论不是没有道理的。因为要从本质上对问题进行一般化处理时,会立即碰到疑问。由于疑问的出现,通向错误的道路会明朗起来,与此同时,这疑问中也必然有一条通向加深对自然的理解的正确道路。对于自然—我们任何人都不能逃避的自然—的深刻的求知欲望必将最终克服热力学上的疑问的。

1.2 温度的概念

希腊传说中的普罗米修斯 (Prometheus) 从天上盗得火种赐与人间,拉开了人类历史的序幕。将两种物体相互摩擦或碰撞而产生火,使得人在技术上远远优于其他动物。人用火烘烤猎物、取暖,发现火或热有各种用途,于是火被无数的人加以利用。在这个漫长的过程中,人们已经有了温度的概念,

1) W. Ostwald, "Die Energie", Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig (1908).

2) E. Broda, "Ludwig Boltzmann", Franz Deuticke, Wien (1955).

但这种概念并无明确的定义，而是基于人体冷暖感觉的概念。感觉并不那么单纯。例如具有相同温度的冷铁片比冷木片令人感到更冷些。这是因为在人们的感受中，温度和热两个概念复杂地混杂在一起的缘故。

后来，发明了客观地表示冷热感觉的器具——测温器。

测温器是谁发明的？有各种不同的回答，但一般认为，伽利略（Galileo）于1593年发明的气体测温器是最早的测温器。它是用一根充满气体的玻璃管倒立于水中而成。气体测温器的测温效果受大气压的影响，所以不叫温度计（thermometer）而叫测温器（thermoscope）。最早的液体测温器是法国的雷依（Rey）于1631年发明的水测温器。不受大气压影响的温度计是由意大利的弗洛伦萨人发明的乙醇温度计，很长一段时间人们叫它弗洛伦萨温度计。最早的水银温度计由华任黑特（Fahrenheit）于1724年发明的。他还与牛顿（Newton）一起最早提出一种华氏温标。他认为世界上最冷的东西是水、冰和卤砂的混合物，因而定其温度为 0°F ，人的体温定为 96°F 。华氏温标在气象学上使用方便，即使现在，英语国家仍广泛使用华氏温标。摄修斯（Celsius）于1742年制定的以水的冰点为 0°C ，沸点为 100°C 的摄氏温标广泛用于科学研究中。真正具有热力学意义的温标是汤姆逊（Thomson）于1854年定义的绝对温标。

测温器的发明至少给我们测量温度提供了一个比较客观的标准，不至于再受冷暖感觉的影响。但是对温度赋予明确意义的人是远在测温器发明以后的麦克斯威（Maxwell）*。

把温度计插入某一个体系中，过了一段时间，体系和温度计两者都不再发生变化而达到热平衡（thermal equilibrium）状态。根据我们的经验，这时两者的温度相等。据此，我们可以测量某体系的温度。但是，要使温度的概念一般化，还必须确认以下事实，即“体系A（温度计）与体系B处于热平衡，如果体系A与体系C也处于热平衡，那么体系B与体系C也处于

* James Clerk Maxwell (1831, 6-13~1879, 11-5).

热平衡”。这叫热力学第零定律。据此，才能认为 B 和 C 具有相同的温度。要使理论精密，就必须严格地进行这样细致的整理，否则，理论的基础便是脆弱的。

发明温度计以后 250 年的漫长岁月中，人们逐渐认识到温度是决定物质状态的一个重要的量。有代表性的例子是 1662 年波义耳 (Boyle)* 及 1676 年马略特 (Mariotte) 对气体体积、压力受温度影响的定量研究。这些研究对于以后热力学的创立提供了重要的素材。

1.3 热量

有了测温器，在测量物体的温度时，人们把温度当成了热，尚不能区分测温器刻度上表现出来的温度和引起温度变化原因的热这两个概念。

从热这个含糊的概念到热量这个明晰的概念之间经历了很长的时期，其间反复出现过种种错误的学说，影响时间最长的错误学说莫过于热素说 (caloric theory)。但每纠正一次错误，就向正确的道路上迈进了一步。特别是，热素说的摒弃之日便是热力学的形成之时。

热量的概念不能与热素说割断开来考虑。热量的概念产生之前的热 (calor) 有时指热，有时指温度。要使二者分化开来，必须研究两者的平行关系被打破的那些现象。那些现象最初出现在理奇曼 (Richmann)、布莱克 (Black)* 的混合实验中。他们把不同物质相混合，混合物的温度不一定是初始温度的平均值。就是说，热并不在相同质量的不同物体之间作均匀

* Robert Boyle (1627, 1-25~1691, 12-30).

* Joseph Black (1728, 4-16~1799, 11-10).