

不可逆过程热力学导论

I. 普里高京 著

科学出版社

不可逆过程热力学导论

I. 普里高京 著

徐 錫 申 譯

科 学 出 版 社

1960

I. PRIGOGINE
Introduction to
THERMODYNAMICS OF IRREVERSIBLE PROCESSES
CHARLES C THOMAS • PUBLISHER

Springfield • Illinois • U. S. A.

1955

內 容 簡 介

本书簡明地介紹了把热力学方法推广到非平衡态問題发展而成的不可逆过程热力学理論的最近发展。不可逆过程热力学理論已經成功地应用到輸运現象、化学动力学以及其他物理化学过程。本书包括质量守恒、能量守恒、熵产生、普遍陈述、唯象律、非平衡定态等六章；并附有附录，討論了非綫性問題，指出进一步发展这一理論的可能方法。本书不仅对于物理和化学工作者很有参考价值，对于工程技术工作者和生物物理工作者也很有参考价值。

不可逆过程热力学导论

I. 普里高京 著
徐錫申 譯

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1960年8月第一版

书号：2262 字数：66,000

1960年8月第一次印刷

开本：787×1092 1/32

(京) 0091—14,000

印张：3

定价：0.38 元

序

經典热力学，作为物理化学过程宏观描述的一个普遍工具，它的一个严重局限性在于它的方法是以“可逆过程”和“真平衡态”这样一些概念为基础的。

現在一般公認，在許多重要研究領域，一个真的热动平衡状态唯有在例外的情形下才达成。例如，利用放射性示蹤物的实验显示了活細胞中的核酸与其环境不断地交換着物质。大家也都知道，由于从太阳和星体发出的能量稳流，使地球或星体的大气层不能达到热动平衡状态。

因此显而易见，在生物学、气象学、天体物理学及其它学科所研究的現象中，絕大多数是不可逆过程，它們是在平衡态以外发生的。

这少数几个例子足以說明，迫切需要推广热力学方法来把不可逆过程包括在內。由于不可逆过程的普遍微观理論目前尚处在初步的阶段，这样一种推广是格外重要了。

在这本小册子中，我将尝试对不可逆过程热力学中新近的发展作一个簡短介紹。为使本文独立完备起見，与这題目直接有关的經典热力学的大部分結果，特别是两条基本定律，本书中都已簡要地重行用公式表出。所以讀者不必要充分熟練經典热力学，虽然对它的方法有些熟习无疑会便利于对本文的了解。

虽然不可逆过程热力学理論的历史很短，但已經导致大量的应用；这些应用不可能在这本小册子的有限篇幅中充分地加以討論。所以我試着选择最典型和最具說明性的例子，

03760

而并不企图作一个完全的論述。这样我希望这本小册子的目的只是对热力学的已很广大的領域的最近发展給讀者作一引导,并且鼓励他們更詳細地去研究这个題目。

关于更完滿的介紹,讀者可参考我較早写的一本书:不可逆过程热力学的研究(1947)^[17],或者参考格魯脫的优秀专著不可逆过程热力学(1951)^[18]。在这两本书中可以找到参考文献的完全目录。还有,現在我正从事关于不可逆过程的一本范围更广泛的文稿的准备,它将作为我与我的同事德福教授合作所写热力学論著的第三卷出版^[9]。哈斯写的一篇評述文章,登載在“精密科学的成果”,1952年,第26卷,第56頁上^[6],也是关于不可逆过程热力学应用的一个很好的介紹。

我的合作者,馬楚博士,特喇盼尼博士和克朗因博士对于英文本的校閱,我表示謝意。

I. 普里高京

布魯塞爾,比利时

目 录

| | |
|----------------------------------|----|
| 序..... | i |
| 第一章 閉系和开系中的质量守恆..... | 1 |
| 1. 孤立系, 閉系和开系..... | 1 |
| 2. 外延性質和內含性質..... | 1 |
| 3. 閉系中的质量守恆..... | 2 |
| 4. 开系中的质量守恆..... | 4 |
| 第二章 閉系和开系中的能量守恆——热力学第一原理..... | 5 |
| 1. 态函数..... | 5 |
| 2. 能量守恆——热力学第一原理..... | 5 |
| 3. 焓..... | 7 |
| 4. 开系..... | 7 |
| 5. 例子..... | 8 |
| 第三章 熵产生——热力学第二原理..... | 10 |
| 1. 可逆过程和不可逆过程..... | 10 |
| 2. 熵..... | 11 |
| 3. 单元系的熵——绝对温度..... | 13 |
| 4. 热流引起的熵产生..... | 14 |
| 5. 多元系的熵——化学势..... | 15 |
| 6. 化学反应引起的熵产生——亲合势——化学反应的耦合..... | 17 |
| 7. 化学亲合势..... | 19 |
| 8. 开系中的熵产生和熵流..... | 21 |
| 9. 电化反应引起的熵产生..... | 23 |
| 10. 連續系中的熵产生..... | 24 |
| 11. 内部自由度..... | 28 |

| | |
|------------------------|----|
| 第四章 关于熵产生和不可逆过程速率的普遍陈述 | 31 |
| 1. 速率和亲合势的变换性质——等效系 | 31 |
| 2. 速率和亲合势 | 34 |
| 3. 涨落理论 | 36 |
| 4. 微观可逆性和汪若格倒易关系 | 40 |
| 5. 不可逆过程耦合的对称要求 | 42 |
| 第五章 唯象律——不可逆过程的干涉 | 44 |
| 1. 唯象律的有效范围——接近平衡的化学反应 | 44 |
| 2. 动电效应——薩克生关系 | 49 |
| 3. 温差致分子压强差和力热效应 | 51 |
| 4. 转移热的动力学诠释——克努得生气体 | 54 |
| 5. 扩散——爱因斯坦关系 | 56 |
| 第六章 非平衡定态 | 59 |
| 1. 非平衡定态的热力学意义 | 59 |
| 2. 最小熵产生的态 | 60 |
| 3. 連續化学反应 | 61 |
| 4. 更复杂的化学反应体系 | 63 |
| 5. 熵产生的时间变化——定态的稳定性 | 64 |
| 6. 定态中的熵流 | 66 |
| 7. 熵的时间变化 | 68 |
| 8. 不可逆过程的定态耦合 | 69 |
| 9. 在生物学中的应用 | 72 |
| 附录 非綫性問題 | 74 |
| 1. 引言 | 74 |
| 2. 熵产生的时间变化 | 75 |
| 3. 例子 | 77 |
| 4. 变分原理 | 80 |
| 参考文献 | 85 |
| 符号一覽表 | 88 |

第一章

閉系和開系中的質量守恆

1. 孤立系, 閉系和開系

我們將应用热力学方法来討論的体系是由一个具有充分限定的宏观尺寸的几何体积的内容物所构成。这个体积的边界是一个数学表面, 它把“外界”与体系分隔开来。

把热力学体系按照通过它們的边界进行的能量交换(热量和功)和物质交换的情况来分类是有用的。我們將区别下列体系: 孤立系, 它們与外界既沒有能量的交换, 也沒有物质的交换; 閉系, 它們与外界有能量的交换, 但是沒有物质的交换; 和開系, 它們与外界既有能量的交换, 也有物质的交换。

經典热力学主要涉及閉系的研究。热力学的新近发展的一个显著成就是取消了这个限制, 使热力学方法可以推广应用到開系。開系对于生物热力学以及許多其它領域如气象学和地質学, 同样都十分重要。

2. 外延性質和內含性質

象質量 m 和体积 V 这些性質是由体系作为一个整体定义的, 它們叫做外延性質或外延变量。这些变量显然具有相加性: 例如, 体系的总質量等于它各部分質量之和。

另一方面, 压强 p 或温度 T 在体系的任一点都具有充分确定的值, 所以叫做內含性質或內含变量。

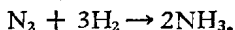
3. 閉系中的質量守恆

我們考慮一個含有 c 個組元 ($\gamma = 1 \cdots c$) 的閉系，其中一個簡單的化學反應可能進行。在一個閉系中，質量的任何變化，都只能是化學反應的結果。因此在時間 dt 內組元 γ 的質量 m_γ 的改變可以寫作

$$dm_\gamma = \nu_\gamma M_\gamma d\xi, \quad (1.1)$$

其中 M_γ 是組元 γ 的克分子量， ν_γ 是它在化學反應中的化學計量係數。這個係數，當 γ 出現於反應方程式的右邊時算為正，當它出現於左邊時算為負。 ξ 是進展度或反應度，是由 T. D. 董道^[1-3] 引進的。

作為一個例子，我們考慮下面的反應



按照式(1.1)，我們有

$$\frac{dm_{\text{N}_2}}{-M_{\text{N}_2}} = \frac{dm_{\text{H}_2}}{-3M_{\text{H}_2}} = \frac{dm_{\text{NH}_3}}{2M_{\text{NH}_3}} = d\xi.$$

體系的總質量由 $m = \sum_\gamma m_\gamma$ 給出。在式(1.1)中對 γ 求和，關於一個閉系的質量守恆原理可表達為

$$dm = \left(\sum_\gamma \nu_\gamma M_\gamma \right) d\xi = 0, \quad (1.2)$$

方程式

$$\sum_\gamma \nu_\gamma M_\gamma = 0$$

叫做化學反應的方程，或者叫做化學計量方程。

考慮組元的克分子數 $n_1 \cdots n_c$ 來代替組元的質量常常是有用的。因此我們有

$$dn_\gamma = \nu_\gamma d\xi. \quad (1.3)$$

方程(1.1)或(1.3)中引進了反應度 ξ 。每單位時間的反應度

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad (1.4)$$

給出了化学反应速率。它是增量 $d\xi$ 和时间 dt 的比值。按照式(1.3)和式(1.4),克分子数 n_r 的增加将是

$$\frac{dn_r}{dt} = \nu_r v. \quad (1.4')$$

方程(1.1)至(1.4)能很容易地推广到 r 个联立反应的情形。我們將总是用指标 ρ ($\rho = 1 \cdots r$) 来指明各个不同的反应。組元 γ 总质量的改变 dm_γ 因此等于由各个不同反应結果所产生的改变之和

$$dm_\gamma = M_\gamma \sum_{\rho=1}^r \nu_{r\rho} d\xi_\rho; \quad (1.5)$$

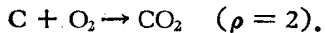
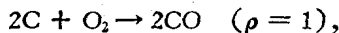
或者,用克分子数来表示

$$dn_\gamma = \sum_{\rho=1}^r \nu_{r\rho} d\xi_\rho; \quad (1.6)$$

其中 $\nu_{r\rho}$ 表示在第 ρ 个反应中組元 γ 的化学計量系数。第 ρ 个反应的速率显然是

$$v_\rho = \frac{d\xi_\rho}{dt}. \quad (1.7)$$

作为一个例子,我們可以考虑这两个联立反应



我們有

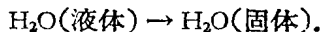
$$dn_C = -2d\xi_1 - d\xi_2,$$

$$dn_{O_2} = -d\xi_1 - d\xi_2,$$

$$dn_{CO} = 2d\xi_1,$$

$$dn_{CO_2} = d\xi_2.$$

方程(1.1)至(1.7)可同样地应用于可以当作化学反应来处理简单的相变。因此水的凝固可由下列反应表达



虽然我們仅就具有完全确定的化学計量系数的化学反应給出了进展度的定义，但是更普遍的物理化学变化也可以用这样一个参数来表征。例如，在二組元分子数相等的 Au-Cu 合金中当温度增高时观测到的有序无序变化，仍然能够用一个内参数来表征进展度，这个内参数与环绕一个 Au 原子的平均 Cu 原子数有关。然而在这类情形下是写不出带有化学計量系数的“化学”方程式的。

4. 开系中的质量守恒

在一个开系中，我們可以把組元 γ 的质量改变分为由外界供应的外来部分 $d_e m_\gamma$ ，和由于体系内部变化的内在部分 $d_i m_\gamma$ 。

$$dm_\gamma = d_e m_\gamma + d_i m_\gamma. \quad (1.8)$$

考虑到式(1.5),有

$$dm_\gamma = d_e m_\gamma + M_\gamma \sum_{\rho=1}^r \nu_{\rho\gamma} d\xi_\rho,$$

或者

$$dn_\gamma = d_e n_\gamma + \sum_{\rho=1}^r \nu_{\rho\gamma} d\xi_\rho. \quad (1.8')$$

在式(1.8)中对 γ 求和并考虑到化学計量方程 $\sum \nu_{\rho\gamma} M_\gamma = 0$ ，我們获得关于质量的总改变为

$$dm = d_e m. \quad (1.9)$$

这一个关系表达了开系中的质量守恒原理，指出总质量的改变等于与外界交换的质量。把組元 γ 质量的总改变 dm_γ 分为由于与外界交换的外来部分和由于在体系内部反应結果的内在部分这一个方法，能够推广到任何外延性质。例如，在第三章中要引进的热力学第二原理的表述，就是以总的熵改变的这一个分法为基础的。

第二章

閉系和开系中的能量守恒—— 热力学第一原理

1. 态函数

一个体系的热力学态可以用一定数目的独立变量如 V, p 和克分子数 $n_1 \cdots n_c$ 来定义。任何函数, 如果可以用这些变量来表示, 就叫做体系的态函数。 作为一个例子, 我們可考虑折射率, 它可以用成分、体积和压强来表达, 因此是一个态函数。

2. 能量守恒——热力学第一原理

我們將极簡要地引进能量守恒原理。 在普遍形态下, 这个原理假設存在着一个态函数, 叫做体系的能量, 它在单位時間內的改变等于某种流, 叫做由周围来的能流¹⁾。 这个陈述可以用类似于式(1.9)的公式写成符号地表达为

$$dE = d_c E \quad \text{或} \quad d_i E = 0. \quad (2.1)$$

在一个閉系中并且沒有外場存在的情形(参考第三章第9节)下, 在 dt 時間內由外界供应的能量等于在体系边界完成的热

1) 更精确地說, 单位時間的能量改变应等于伸展至体系全部边界的一个面积分。 这积分的宗量是垂直于表面的单位矢量与能流的标积。 在杜安的书, “能量論”(第一卷)^[6]中有关于第一原理的很透彻的討論。 布里治曼的书, “热力学的本性”中也含有許多有趣的意見^[7]。 关于热量的定义在 M. 波恩的热力学^[8]中可以找到。

量 dQ 和机械功 dT 两者之和。热量为体系吸收时 dQ 算为正。若压强垂直于表面, 机械功简单地是 $-pdV$ 而式(2.1)取通常的形式

$$dE = dQ - pdV. \quad (2.2)$$

微分符号 d 指的是在 dt 时间内发生的一种无限小的改变。

考虑一个体系经历一个内部变化, 以参数 ξ 来表征。 E 是一个态函数, 可表达为下列独立变量的函数: 体积 V , 温度 T ¹⁾ 和克分子数 $n_1 \cdots n_c$ 。在一个闭系中克分子数本身可用反应度 ξ 来表达[参考式(1.3)]。所以 E 的全微分以 V, T, ξ 为变量可写成

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T\xi} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V\xi} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{TV} d\xi. \quad (2.3)$$

我們可以用这个公式来求得由在 dt 时间内独立变量的改变 $dT, dV, d\xi$ 来表示的 dQ 的表达式。考虑到式(2.2), 我們有

$$dQ = C_{V\xi} dT + l_{T\xi} dV - r_{TV} d\xi, \quad (2.4)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V\xi} &= C_{V\xi}, & \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T\xi} &= l_{T\xi} - p, \\ \left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{TV} &= -r_{TV}, \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

$C_{V\xi}$ 是对于一给定 ξ 值的定容热容量, $l_{T\xi}$ 给出在恒定 T 和 ξ 值下压缩时的热效应(对于理想气体混合物, $\frac{\partial E}{\partial V} = 0$, $l_{T\xi} = p$), 而 r_{TV} 表示在恒定 T 和 V 值下与 ξ 的一个改变联系着的反应热(对于一个放热反应 r_{TV} 是正的)。在 dt 时间内吸收的热量 dQ 可以用式(2.4)来计算。必须注意的是式(2.4)不象式(2.3)那样, 它不是用变量 T, V, ξ 表达的一个全微分。

1) 绝对温度将在第三章中定义。在本章中 T 应认为是一个经验温度, 由测量一个任意性质, 如电阻的改变来记录。

3. 焓

我們現在引进另外一个态函数焓 H , 定义为

$$H = E + pV. \quad (2.6)$$

使用这函数, 能量守恒原理可写成

$$dH = dQ + Vdp. \quad (2.7)$$

把 dH 用变量 p, T, ξ 展开为全微分, 代替式(2.4)我們得到

$$dQ = C_{p\xi}dT + h_{T\xi}dp - r_{T\xi}d\xi, \quad (2.8)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p\xi} &= C_{p\xi}; & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T\xi} &= h_{T\xi} + V; \\ \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{Tp} &= -r_{T\xi}. \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

这些系数与式(2.4)中出现的系数有相似的意义。采用变量 T, p 和 $n_1 \cdots n_c$, dQ 变成

$$dQ = C_{p, n_1 \cdots n_c} dT + l_{T, n_1 \cdots n_c} dp + \sum_{\gamma} h_{\gamma} dn_{\gamma}. \quad (2.10)$$

在这公式中, h_{γ} 是組元 γ 的比焓(每克分子)

$$h_{\gamma} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{\gamma}}\right)_{Tp, n'_{\gamma}}, \quad (2.11)$$

其中 n'_{γ} 表示除 n_{γ} 以外的所有克分子数 $n_1 \cdots n_c$ 。

进一步我們还将采用組元的与单位质量比焓

$$h_{\gamma}^* = \left(\frac{\partial H}{\partial m_{\gamma}}\right)_{Tp, m'_{\gamma}} = \frac{1}{M_{\gamma}} h_{\gamma}. \quad (2.12)$$

通貫全书物理量右上角的“+”字符号总是表示每单位质量的約化量。

关于閉系我們將不作更詳細的叙述了(参考 9a)。

4. 开 系

当把表达能量守恒的公式(2.2)应用到一个开系时, 我們

必須考慮到與外界的物质交換。代替式(2.2)我們現在將寫為

$$dE = d\Phi - pdV. \quad (2.13)$$

這公式具有式(2.1)的普遍形式。代替式(2.2)中簡單的热轉移 dQ ，我們現在有在 dt 時間內由于热轉移和物质交換產生的能流含量 $d\Phi$ 。以後我們將對一些特例來計算 $d\Phi$ 的實際值(參考第五章)。關於焓我們可寫成

$$dH = d\Phi + Vdp. \quad (2.14)$$

通常都這樣說，撇開一個任意的相加恆量不談，能量或焓是完全規定了的。因而，代替 H ，我們也可以寫

$$H' = H + \alpha, \quad (2.15)$$

其中 α 是相加恆量。然而，對於一個均勻系外延量 H 是與體系的质量成正比的，當然，對於 H' 這同樣也是正確的。

因此 α 也與 m 成正比，而對於開系它就不再是一個恆量，我們可寫成

$$H' = H + \beta m \quad \text{或} \quad h' = h + \beta, \quad (2.16)$$

其中 β 現在是一個“真正的”恆量。由式(2.16)立即得出下列結果，在一個開系中焓或能量的改變除開 βdm 項而外是規定了的。這點也適用於 $d\Phi$ 。

5. 例 子

我們考慮由二相(I和II)組成的一個體系。體系整體是閉合的，然而每一相與另一相有物质交換，所以每一相本身是一個開系。應用式(2.14)到每一相我們得到

$$dH^I = d\Phi + V^I dp^I, \quad dH^{II} = d\Phi + V^{II} dp^{II}. \quad (2.17)$$

我們寫成 $d\Phi$ 而不是 $d\Phi^I$ ，因為顯然 $d\Phi$ 不是一個全微分。 $d\Phi$ 表示在 dt 時間內I相得到的能流含量。

設 $p^I = p^{II} = p$ ，由式(2.17)我們能推得總焓的改變為

$$dH = d^I\Phi + d^{II}\Phi + Vdp, \quad (2.18)$$

其中 $V = V^I + V^{II}$,

因为体系整体是闭合的, 这方程必须与第一原理的通常表述式(2.7)全同

$$dH = dQ + Vdp. \quad (2.19)$$

由此

$$dQ = d^I\Phi + d^{II}\Phi. \quad (2.20)$$

为了解这方程的含意, 让我们注意到在 dt 时间内 I 相得到的能流合量 $d^I\Phi$ 等于由外界来的寻常热量 $d_e^I Q$ 加上由 II 相来的能流 $d_i^I\Phi$:

$$d^I\Phi = d_e^I Q + d_i^I\Phi \quad \text{和} \quad d^{II}\Phi = d_e^{II} Q + d_i^{II}\Phi. \quad (2.21)$$

显然有

$$dQ = d_e^I Q + d_e^{II} Q, \quad (2.22)$$

并应用式(2.20), 我们得到

$$d_i^I\Phi + d_i^{II}\Phi = 0. \quad (2.23)$$

这一个关系表达了 I 相由 II 相得到的能流与 II 相由 I 相得到的能流是相等的并具有相反的符号。对于闭合相式(2.23)化为经典的关系

$$d_i^I Q + d_i^{II} Q = 0, \quad (2.24)$$

它表示体系的能量守恒。

第三章

熵产生——热力学第二原理

1. 可逆过程和不可逆过程

我们来考虑描述与时间有关的一些物理过程的方程。如果这些方程对于加在时间变量上的代数符号是不变的，这过程就叫做可逆过程，否则叫做不可逆过程。在描述可逆过程的方程中，时间只能以其算术值出现。

作为一个例子，我们可考虑描述波在无吸收媒质中传播的波动方程

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (3.1)$$

显然，这方程对于 $t \rightarrow -t$ 的代换是不变的，所以由这个方程描述的波的传播是一个可逆过程。

另一方面，取下列形式的温度的傅里叶方程

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (3.2)$$

对于 $t \rightarrow -t$ 这样一个代换不是不变的，因而它描述一个不可逆过程：不可逆地趋向热平衡。倘若体系是孤立的，在这平衡态下，体系到处都将有恒定的温度。

通常的物理化学过程，象扩散，热传导或电传导，化学反应，等等，大多数都是不可逆过程；而近二十年来热力学的主要进展是与把宏观方法推广应用到这些过程有关的。这样一种发展的重要性还由于在分子尺度上的不可逆过程的复杂性