

不可逆过程热力学

—— 理论及应用

〔挪威〕 K.S.福兰德 T.福兰德 S.克斯罗 著
许 茜 马一鸣 邱竹贤 译

冶金工业出版社

不可逆过程热力学

——理论及应用

[挪威] K.S.福兰德 T.福兰德 S.克斯罗 著

许 茜 马一鸣 邱竹贤 译

北 京
冶金工业出版社
2001

图书在版编目(CIP)数据

不可逆过程热力学:理论及应用/(挪)福兰德(Førland, K. S.), (挪)福兰德(Førland, T.), (挪)克斯罗(Kjelstrup, S.)著;许茜,马一鸣,邱竹贤译.—北京:冶金工业出版社,2001.4

ISBN 7-5024-2720-1

I. 不… II. ①福…②福…③克…④许…⑤马…⑥邱… III. 不可逆过程热力学 IV. 0642.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第09022号

IRREVERSIBLE THERMODYNAMICS

Theory and Applications

K. S. Førland T. Førland and S. Kjelstrup(E-mail: signekj@chembio.ntnu.no
homepage: www.chembio.ntnu.no/users/signekj) 1988

JOHN WILEY & SONS

Chichester·New York·Brisbane·Toronto·Singapore

北京市版权局著作权合同登记号 图字:01-2999-2826号

不可逆过程热力学——理论及应用

出版人 卿启云(北京市东城区沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

作者 [挪威]K.S.福兰德 T.福兰德 S.克斯罗(E-mail: signekj@chembio.ntnu.no)

译者 许茜 马一鸣 邱竹贤

责任编辑 张卫(联系电话:010-64017930, E-mail: bull.zw@ sina.com.cn)

美术编辑 熊晓梅

责任校对 刘倩

版式设计 张青

出版 冶金工业出版社

发行 冶金工业出版社发行部 电话:010-64044283 传真:010-64027893

冶金书店地址:北京东四西大街46号100711 电话:010-65289081

经销 全国各地新华书店

印刷 北京百善印刷厂

开本 850mm×1168mm 1/32

印张 8.25印张

字数 220千字

页数 254页

版次 2001年4月第1版

印次 2001年4月第1次

印数 1~3000册

书号 7-5024-2720-1

定价 25.00元

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

中文版译者序

《不可逆过程热力学》一书系挪威科学技术大学三位著名化学家 K. S. Førland T. Førland 和 S. Kjelstrup 所著,1988 年由英国 JOHN WILEY & SONS 出版社出版。此书现已有日文版译本。三位教授对中国怀有极为友好的感情。K. S. Førland 和 T. Førland 教授曾经两度、S. Kjelstrup 曾经一度来东北大学讲学,并特赠此书,讲授此书的主要部分,我校师生深受教益。1994 年本人访问挪威时,与三位教授协议翻译此书,并且由 S. Kjelstrup 教授出资购买了此书的版权。

T. Førland 教授不幸于 1995 年冬病逝。追忆 T. Førland 教授,他是一位国际著名的学者,在融盐化学方面贡献尤其突出。他在两度来华时,讲授了融盐化学方面的基本理论,他的谦逊和质朴的气度,渊博的学识,倍受我校师生的景仰。现在我们翻译出版此书,也表达了我们永远纪念他的心愿。

本书的前言由邱竹贤翻译,第 1 章、第 2 章、第 3 章、第 4 章、第 5 章和第 6 章由许茜翻译,第 7 章、第 8 章、第 9 章、第 10 章、第 11 章及附录 1、2、3、4 由马一鸣翻译。许茜校订了全书。在翻译此书的过程中,译者修正了原著中若干印刷上的差错。

由于我们的水平有限,译文中不妥之处,尚祈读者不吝指正。

邱竹贤

2000 年 11 月 10 日于沈阳

前 言

不可逆过程热力学是经典热力学的一个扩展,它提供了研究传输过程统一的标准方法。特别是在研究同时发生的交互传输过程时,不可逆热力学是非常有效的。在许多科学研究领域都存在几个传输过程同时发生的现象,例如,在物质传输或电传输的同时伴有由扩散、电流引起的传输,以及热传输等。在电化学、化工、生物化学、生物物理、冶金以及地质等领域中,交互传输过程也是十分常见的。

本书适合于大学高年级的学生,也适用于那些想利用不可逆过程热力学来解决问题的科技人员。为了便于理解,本书在推导有关等式时使用了最简单的数学方法,并且仅推导了一维的传输等式。在公式推导过程中,首先是针对最简单的体系,然后推广至较复杂的体系,再推广到更复杂的体系。为了明确数学运算的物理意义,对使用的量都做了定义。对采用实验方法确定的有关量做了描述或给以简单的说明。

本书符号使用符合国际理论化学与应用化学联合会的规定,并使用国际单位制。

作者努力使语言简单易懂,尽可能地避免使用其他领域的专业术语。

本书的第Ⅰ部分建立不可逆过程热力学的理论基础,并且通过有关例子将理论与实际问题联系起来。本书的第Ⅱ部分将不可逆过程热力学的理论应用于不同的科学技术领域,解决一些重要的实际问题。第Ⅱ部分中的每一章都各成体系,相互独立。

国内外许多同仁提出的许多很好的建议,对提高本书的学术水平大有帮助。在此,对他们表示衷心的感谢。同时还要感谢我们的学生,他们对本书的手稿做了认真的文字校订工作。

K. S. Førlund, T. Førlund, S. Kjelstrup

目 录

第 I 部分 理 论

第 1 章 引言	3
1.1 动态平衡	4
1.2 传输过程的线性范围	6
1.3 独立组元的概念	7
1.4 膜中的交互传输	9
1.5 练习	11
1.6 参考文献	12
第 2 章 不可逆过程的熵增量	13
2.1 非连续绝热体系的熵增量	14
2.1.1 热量传输	14
2.1.2 传热和传质	16
2.1.3 热量传输、质量传输和电荷传输	20
2.2 连续绝热体系中的熵增量	21
2.3 练习	24
2.4 参考文献	25
第 3 章 通量等式	26
3.1 通量等式和唯象系数	26
3.2 Onsager 互易等式	27
3.3 驱动力和通量的独立性	28
3.4 唯象系数的限制条件	30
3.5 稳态体系的近似通量等式	32
3.6 练习	34

3.7 参考文献	35
第4章 浓差电池的传输过程	36
4.1 确定通量等式中的唯象系数	37
4.1.1 AgCl Ag 电极的 HCl-H ₂ O 浓差 电池	37
4.1.2 H ⁺ H ₂ 电极的 HCl-H ₂ O 浓差电池	43
4.1.3 AgCl Ag 电极、含二价阳离子氯化物的 浓差电池	48
4.1.4 AgCl Ag 电极、含两种氯化物的浓差 电池	50
4.2 浓差电池的电动势	52
4.2.1 $\nabla\varphi$ 等式的积分	53
4.2.2 由扩散和电传输引起的 Gibbs 自由能的变化 及其与电池电动势的关系	54
4.3 练习	58
4.4 参考文献	60
第5章 离子交换膜中的传输过程	61
5.1 普通类型的薄膜	62
5.2 膜-溶液相界面处的平衡	63
5.3 带有分离膜的浓差电池	65
5.3.1 具有阳离子交换膜和 AgCl Ag 电极的 HCl-H ₂ O 浓差电池	65
5.3.2 具有不同类型的离子交换膜和对一种离子 可逆的不同类型电极的 HCl-H ₂ O 浓差 电池	69
5.3.3 压力梯度对体系的影响	70
5.4 电动力学现象和渗透作用	71
5.4.1 电动力学现象	71

5.4.2	渗透	74
5.5	含有两种盐的电解质浓差电池	81
5.5.1	一组通量等式	82
5.5.2	唯象系数的限制条件	83
5.5.3	实验确定唯象系数	88
5.6	层流对耗散函数的影响	90
5.7	练习	93
5.8	参考文献	96
第6章	温度场中的传输过程	97
6.1	Soret 效应和 Dufour 效应	98
6.2	热渗透	101
6.3	Peltier 效应和 Seebeck 效应	102
6.4	Thomson 热	105
6.5	热电偶	107
6.6	热电池	108
6.6.1	电池 a: $(T) A AX A(T + \Delta T)$	109
6.6.2	电池 b: $(T) X_2 AX X_2(T + \Delta T)$	111
6.6.3	电池 $(T) A AX, H_2O A(T + \Delta T)$	113
6.7	练习	117
6.8	参考文献	118
第7章	重力场中的传输过程和超速离心机	120
7.1	重力或离心力场中的化学势	121
7.2	在离心力场中的通量等式	123
7.2.1	溶剂固定的参考体系	123
7.2.2	体积固定的参考体系	124
7.2.3	容器固定的参考体系	125
7.3	利用 Stoke 定律确定沉降速度	125
7.4	三元混合物中的沉降过程	126

7.5 练习	128
7.6 参考文献	128

第 II 部分 应 用

第 8 章 有液相连接和离子交换膜的电池电动势	131
8.1 液相连接和盐桥	132
8.1.1 有液相连接的电池	133
8.1.2 盐桥	142
8.1.3 结论	147
8.2 离子选择性电极	148
8.2.1 有离子交换膜的电池	148
8.2.2 不同类型的离子选择性电极	156
8.2.3 结论	163
8.3 储能电池	163
8.3.1 利用酸碱中和反应的电池	164
8.3.2 电池的理论电动势	166
8.3.3 电池电动势的损失	168
8.3.4 实验研究	173
8.3.5 结论	174
8.4 练习	175
8.5 参考文献	177
第 9 章 阳离子交换膜的传输性质	179
9.1 膜-溶液之间的交换平衡	180
9.2 离子传输	181
9.2.1 膜电导率以及膜内离子淌度和离子 迁移数	182
9.2.2 Nernst - Planck 等式对阳离子交换 膜的适用性	185
9.3 水的传输	188

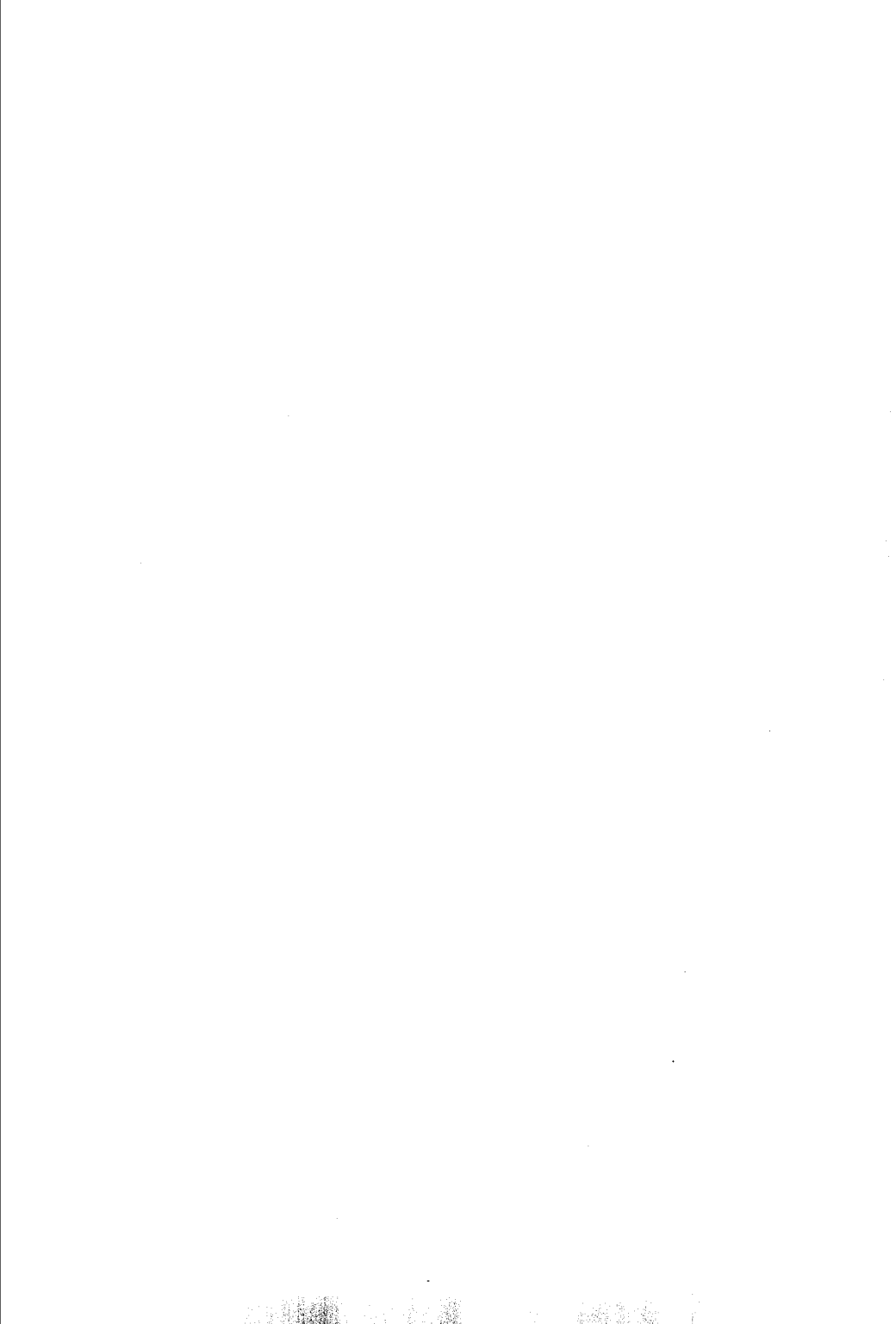
9.3.1	水的迁移系数	188
9.3.2	水的渗透通量和静压力通量	189
9.4	结论	191
9.5	参考文献	192
第 10 章	生物体系中的能量转换	193
10.1	肌肉的收缩作用	194
10.1.1	骨骼肌肉的结构、肌肉收缩的机理和 能量学	194
10.1.2	不可逆过程热力学的应用	199
10.1.3	肌球蛋白头部的一个完整循环中的 能量平衡	202
10.1.4	结论	205
10.2	能量转化器——线粒体	206
10.2.1	线粒体中的氧化磷酸化作用	206
10.2.2	Gibbs 自由能和质子数	210
10.2.3	不可逆过程热力学的应用	212
10.2.4	结论	214
10.3	练习	214
10.4	参考文献	216
第 11 章	非等温体系的传输	217
11.1	冰冻膨胀	217
11.1.1	冰冻膨胀过程中的传输	218
11.1.2	传输的通量等式	220
11.1.3	实验研究	222
11.1.4	结论	225
11.2	热电池中的 Peltier 效应	226
11.2.1	熔融 NaOH 中电解水以及 Peltier 效应 ..	227
11.2.2	实验确定 Peltier 热	229

11.2.3 熔融 NaOH 中的离子传输熵	232
11.2.4 结论	233
11.3 练习	233
11.4 参考文献	233
附录 1 热力学等式	237
附录 2 Onsager 互易等式	240
A2.1 平衡的波动、驱动力和通量	240
A2.2 驱动力和可能性	242
A2.3 通量和微观可逆性	242
A2.4 交互系数间的互易关系	243
A2.5 Thomson 假想和 Onsager 互易等式	245
A2.6 参考文献	247
附录 3 计算题答案	249
附录 4 符号表	251

第 I 部分

理

论



第 1 章 引 言

经典热力学研究反应动力和反应平衡问题,是自然科学的主要支柱之一。但是平衡理论只适用于那些与外界环境隔离的孤立体系,而不能应用于那些与外界有热传导、电传导和物质传输的体系。

通过体系边界与环境存在传输现象的开放体系是极为常见的。来自太阳的稳定的能量流将破坏地球上平衡的建立。体系处于运动和变化状态比处于无宏观变化的平衡态更常见。不可逆过程热力学的对象正是非平衡态体系,但不可逆热力学本身也存在局限性。在本书中,不可逆热力学研究的问题就仅限于存在微观可逆的体系,即近于平衡态的体系。在这样的体系中存在局部平衡和线性传输过程。

不可逆过程热力学的研究工作通常可以追溯到 Thomson^[1] 在 1854 年所做的热电效应的研究^[1],即研究热量和电量的交互传导。世界上一些最著名的科学家们对这些现象进行了系统的研究,并发展了有关的理论。这些科学家中有海姆霍兹(Helmholtz)、玻耳兹曼(Boltzmann)、能斯特(Nernst)、爱因斯坦(Einstein)等。在不可逆过程热力学理论的发展过程中,Onsager^[2,3] 在 1931 年撰写的论文——“不可逆过程中的互易关系”起着里程碑的作用。在随后的几十年中,这一理论得到了充分的发展,理论中的一些假设也得到了验证。Meixner、Prigogine、de Groot 和 Mazur 等人对此做出了重要的贡献。

不可逆过程热力学主要的研究目标是充分并且定量地描述交互传输过程。虽然,如果没有不可逆过程热力学,人们也能够研究简单的交互传输问题;但是,完整而系统的理论是研究更复杂传输

问题的重要工具。不可逆过程热力学系统地给出研究交互传输过程所必需的一组等式。体系的一些限制条件通常都暗示着一些关系式,而这些关系式可以减少描述传输过程所必需的参数的数量,也使研究这些体系需要的独立实验的数量大大减少。研究结果一致性的检验可以通过采用不同的实验确定同一个物理量的方法实现。

不可逆过程热力学的理论适用于电解质水溶液和熔盐中传输现象的研究(见第4章)。对于膜传输过程的研究,这一理论几乎是不可缺少的(见第5章)。人们也愈来愈多地利用这一理论研究生物现象。随着工程技术领域中对膜应用的增加,传输系数的特征以及它们之间的相互关系也变得更有实用价值。通过利用不可逆过程热力学,人们可以很好地理解同时具有传质、传热和电传导的传输现象,以及重力对传输的影响。

为了说明不可逆过程热力学适用于解决许多实际问题,在第8章~第11章中,给出了一些具体的例子。致力于研究传输问题的读者还可以发现这一理论的其它许多应用。

1.1 动态平衡

热力学第二定律给出了平衡状态的基本条件,即体系 and 环境的总熵变等于零, $dS = 0$ 。对于一个不可逆过程,熵变是一个正值, $dS > 0$ 。平衡是一个动态的过程。在这一状态下,正反方向进程的速度是相等的。当体系稍稍偏离平衡状态,那么它将向平衡状态逼近,与之对应方向的进程将不断进行,直到体系达到平衡,使正反方向进程的速度重新相等。而在这之前,某一方向进程速度总是略高于相反方向的速度。对于无空间坐标系的化学反应和定向传输过程都可以用这种方法来描述。

这里研究下面一个化学电池来说明传输过程。



在固体电解质中,电荷是通过 Ag^+ (Ag 离子)的空位移动来

传输的。当电池是开路的时候,或者电池的电动势与外加的反电动势相等时,电路中没有电流通过,加在电解质两端的电动势为零。虽然电解质中的离子仍处在运动中,但是它们任何方向上的运动速度都相等,宏观上它们的运动相互抵消。电解质中的 Ag^+ 的运动可以描述成: Ag^+ 越过势垒,从一个空位运动到另一个空位(见图 1-1a),运动中没有择优取向问题。由于振动的原因,在某一空位中的 Ag^+ 可能处于一个最高能级,离子处于该能级的可能性与指数函数 $\exp(-E_a/kT)$ 成正比,函数中的 E_a 是活化能, k 是玻耳兹曼常数, T 是热力学温度。固体电解质在任何方向都没有净传输过程,向左的传输速度 v_{\leftarrow} 等于向右的传输速度 v_{\rightarrow} ,在此, $v_{\leftarrow} = v_{\rightarrow} = v_0$ 。 v_0 可以表述为:

$$v_0 = k_1 \exp(-E_a/kT) \quad (1.1)$$

式中 k_1 是常量。

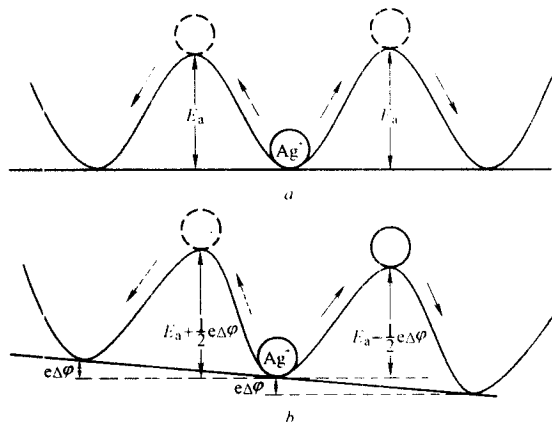


图 1-1 一个离子跃过一个势垒从某一位置运动到其相邻的位置

- a—没有电场,在两个方向上的势垒 E_a 相等;
 b—有电场,沿电场方向,势垒减少一个 $(1/2)e\Delta\varphi$ 。
 沿电场相反的方向,势垒增加一个 $(1/2)e\Delta\varphi$

图 1-1b 显示,当电池电动势不为零时,那就有净电荷从左流

到右。在邻近的空位之间存在一个电动势 $\Delta\varphi$ 。如果离子向右运动,它的能量就减少到 $E_a - \frac{1}{2}e\Delta\varphi$; 如果它向左运动,其能量就增加到 $E_a + \frac{1}{2}e\Delta\varphi$ 。能量表达式中的 e 是一个电子所带的电量。那么从左到右运动的净速度是:

$$v = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow} = k_1 \exp[-E_a/kT] [\exp(0.5e\Delta\varphi/kT) - \exp(-0.5e\Delta\varphi/kT)] \quad (1.2)$$

1.2 传输过程的线性范围

等式 1.2 是一个指数表达式。利用不可逆过程热力学来研究这一类问题也不是一件简单的事情。对于一个较小的电动势,即 $(1/2)e\Delta\varphi \ll kT$, 可以采用下面的一个近似: $e^x \approx 1 + x$ 。将等式 1.1 中的 v_0 引入到等式 1.2 中,运动净速度的表达式就简化成:

$$v = v_0(e/kT)\Delta\varphi \quad (1.3)$$

这样,用指数函数表示的速度等式就简化成速度 v 与驱动力 $\Delta\varphi$ 之间的线性关系。驱动力是在分子的位置空间内距离 Δr 上的电势。驱动力也可以表示成 $\Delta\varphi/\Delta x$, 或者 $d\varphi/dx$ 。驱动力可以是各种不同类型的,其中的一个例子就是某一距离内的化学势的变化, $d\mu_i/dx$ 。这种化学势的变化会导致体系的物质扩散。

线性关系 等式 1.3 的线性关系适合于下面的过程,即某一方向的速度增量与两个相反方向的运动速度相比是很小的(即两个较大的速度 v_{\leftarrow} 与 v_{\rightarrow} 的差值 v 是较小的)。也就是说体系存在微观可逆性。那么可以假定这类体系的热力学状态函数的值与它们处于平衡状态时的值相等,也就是说,体系存在局部平衡。

Prigogine^[4]研究了当体系处于非平衡状态下体系热力学状态函数的有效极限。他得出这样的结论,等式 2.3(见第 2 章)表示基本的 Gibbs 等式对于许多的不可逆过程都是有效的。

人们可以发现有一些过程涉及到速度问题,在这些过程中不