

# 不可逆过程热力学

[加] Y. L. 姚 著

学 出 版 社

## 内 容 简 介

本书内容新颖,分理论与应用两部分。理论部分几乎囊括不可逆过程热力学(线性)所有重要公式,逻辑严谨,层次分明,且概要介绍国外才刚刚开始、国内尚无人问津的“键图”理论。作者以矩阵为主要数学工具,把不可逆过程热力学的大量繁琐公式以简洁的形式表达出来,使本书章节简炼而内容丰富,因而是一本难得的专著。应用部分以线性过程为主,详细讨论了在物理、化学、工程学等领域的应用。本书起点较高,且需矢量分析、二级张量运算、拉普拉斯变换等数学基础知识。可供物理、化学、生物、工程学方面理论工作者,高等院校教师与研究生参考。

Y. L. Yao

IRREVERSIBLE THERMODYNAMICS

Science Press, 1980

## 不可逆过程热力学

[加] Y. L. 姚 著

鲜于玉琼 张经坤 译

\*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1981年2月第一版 开本: 850×1168 1/32

1981年2月第一次印刷 印张: 10 1/4

印数: 0001—4,500 字数: 252,000

统一书号: 13031·1426

本社书号: 1968·13—4

定 价: 1.90 元

## 译 者 的 话

本书是姚玉林教授在加拿大动力矿业资源部矿业动力研究中心近十多年来理论研究工作的总结。今年他接受南开大学杨石先校长的邀请,欣然来南开大学元素有机化学研究所指导科研工作。他抱着加速我国四个现代化进程和使我国科学技术尽快赶上国际先进水平的良好愿望,以极大的热忱,把这本书的英文手稿献给了祖国。

姚玉林教授在加拿大从事冶金物理化学的研究达三十余年,造诣很深,成就卓著。这本书综合了许多作者的特点,并提出了他自己的论点。全书分理论和应用两大部分,在理论部分中,几乎包括了线性不可逆过程热力学所有重要公式,而且推导层次分明,逻辑严谨。尤其新颖的是,著者还运用了在国外刚刚开始、国内尚无人问津的“键图”理论。本书起点较高,要用到矢量分析、张量分析、Laplace 变换等数学基础知识。作者以矩阵为主要数学工具,把不可逆过程热力学的许多重要而又烦琐的公式以简洁的形式表达出来,因而使本书能以简炼的章节阐述丰富的内容。在应用部分,遍及不可逆过程热力学在物理、化学、工程学等许多领域的应用,所以这是一本十分难得的专著。

随着各有关科学领域不断深入和相互渗透,不可逆过程热力学在物理学、化学、生物学、遗传工程、天体物理等各个学科中的作用日益突出。为使我国更多的科技工作者能读到这本最新专著,我们在姚玉林教授直接指导下,把此书译为中文。在翻译过程中,从对原文的理解和书中重要公式的推导,到中文措词的推敲,姚教授都不辞辛劳,全面地作了极为具体的指导,并作了逐字逐句的校对,这在翻译上是得天独厚的。为此,我们向姚教授表示最诚挚的感谢。由于译者水平有限,错误在所难免,望读者给以批评和指正。

1979年12月

## 序

题为“不可逆热力学”或同义名称的书已出版了十余种。但是,为了使研究者能简捷地查阅不可逆热力学中常用的公式,我认为尚有余席再写一本这方面的书。

本书第一部分讨论不可逆热力学的一般原理,第二部分讨论具体应用。我选择的应用实例是为了强调,对于处理这些例子,线性热力学方法是必不可少的,或者比老方法优越,而老方法对此等例子的处理常常是不正确的。为了不使篇幅过长,同时因统计热力学和不可逆热力学之间有较大差别,而经典热力学已有很多好书可供参阅,所以本书没有论述经典热力学和统计热力学。另一方面,非线性热力学尚处在发展阶段,所以只对其理论部分结合键图进行了简短的讨论。

读者会发现这本书给出的结果与同类书没有太大差别。但是陈述方法是不同的。譬如,对熵增率采用了内积,对详细平衡采用了随机矩阵,对修正 Onsager 定律采用了微分正交矩阵,以及 Curie 定律的一般证明和对各向同性张量的限制等。

在此,我向加拿大动力矿业资源部矿业动力中心表示衷心感谢,因为这本书是我在那里工作时写成的。而这本书原是该中心的矿业研究计划之一。另向 W. N. Roberts 博士致谢,他花了不少时间将文字加以润饰。最后要感谢 Marilyn Fraser 及 Elaine Atkinson 夫人,她们很耐心地打出书中的复杂符号。

## 一般参考文献

[1] I. Prigogine: *Étude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles*, Desoer, Paris (1947).

[2] I. Prigogine: *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Process*, Interscience, New York (1961).

在他的较近和简明的书中,给出了他的著名研究的大纲,有时达到了非线性热力学的边沿。由于简短,读者需要参考他较早的书和其它文献以求详知。

[3] K. G. Denbigh: *The Thermodynamics of the Steady State*, Methuen, London (1951).

如果一个读者想知道不可逆热力学是什么,这本袖珍小书是很值得推荐的。数学的应用,保持在最低限度,并且叙述是透彻的。

[4] S. R. de Groot: *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North-Holland, Amsterdam (1952).

这本书写成于不可逆热力学仍在形成的阶段,在最后一章里,作者攻击了虚熵传递的不可逆热力学,它是由 W. Thomson (Lord Kelvin) 首创,以后由 H. von Helmholtz, E. D. Easter, G. Wagner 和其它人仿效的。

[5] S. R. de Groot and P. Mazur: *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Interscience, New York (1952).

这本书是现有线性热力学中最详尽的著作。原理和实际部分是分开的。在理论部分中热力学是与概率论、动力学理论和随机过程学混在一起的,不易阅读。在应用部分中,叙述方法比 de Groot 早期的书更为精致。在扩散中的精巧公式尤其值得推荐。

[6] R. O. Davis: *The Macroscopic Theory of Irreversibility*, Reports on Progress in Physics, Vol. 19 (1956).

这篇评论性论文指出,如无线性的假设和 Onsager 定律,弛豫理论连初步进展也不能开始。

[7] J. Meixner und H. G. Reik: *Thermodynamik der irreversible Prozesse*, *Handbuch der Physik*, Band. III/2, S. Fluegg (Red.), Springer, Berlin (1957).

在这个评论中,作者预言了热力学和电网络理论之间的联系,并对统计和相对论热力学有简短的讨论。

[8] D. G. Miller: *Thermodynamics of Irreversible Processes*, *Chem. Revs.*, 60, 15 (1960).

[9] D. G. Miller: *The Onsager Relations-Experimental Evidence*, Symposium on the Foundations of Continuum Thermodynamics, 1973.

不管有人对 Onsager 定律从微观上来证明有何微辞,以上两篇评论性文章总结了支持 Onsager 定律的实验。

[10] D. D. Fitts: *Nonequilibrium Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York (1962).

这本书代表了由 J. G. Kirkwood 所领导的美国学派的思想,并且倾向于在化学中的应用。对固相中发生的现象未予讨论。论题顺序安排恰当。

[11] R. Hasse: *Thermodynamik der irreversible Prozesse*, Steinkopff, Darmstadt (1963).

[12] R. Hasse: *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1969).

以上两本是姊妹篇,后者是前者的译文,并附有较多的文献。五分之一篇幅是用于描写经典热力学,比其它的书中对物理化学有更多的强调。

[13] A. Katchalsky and P. F. Curran: *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*, Harvard Univ. Press, Cambridge, Mass. (1965).

本书在简短描述经典和不可逆热力学后,作者把他的注意力放在一些生物学课题上。

[14] L. Tiza: *Generalized Thermodynamics*, M. I. T. Press, Cambridge, Mass. (1966).

这本书的B部分用统计方法讨论不可逆热力学。

[15] R. J. Tykodi: *Thermodynamics of Steady States*, MacMillan, New York (1967):

虽未提到键图,作者使用方块图去解决热力学问题。

[16] C. A. Truesdell: *Rational Thermodynamics, A Course of Lectures on Selected Topics*, McGraw-Hill, New York (1969).

在四个讲座中,作者嘲弄了 Curie 定理的意义,怀疑在线性热力学中能选择流和力。并且痛惜线性热力学在工程中缺少应用。他对于前两个问题的无根据的评论不应使读者忽视他对第三个问题的强有力的说明,他指出非线性热力学应用于实际问题的时间已经到来。

[17] S. Wisniewski, B. Staniszewski and R. Szymanik: *Thermodynamics of Nonequilibrium Processes*. D. Reidel, Boston (1976).

这是从工程师观点讨论热力学的一本书。

## 符 号 表

对只在一节中出现,而不致引起与其他章节混淆的符号,表中未予列出。符号说明后面的括号中有两个数,第一个数是参考之节编号,第二个数是引入此符号的方程编号。

$\alpha$	热膨胀系数	(3.6)
$\gamma$	活度系数	(38.54)
	绝热指数	(30.24)
$\gamma_{\pm}$	平均活度系数	(41.39)
$\epsilon$	推进度	(25.3)
	介电常数	(11.13)
	力是速度的偶函数时 $\epsilon$ 为 +1, 为奇函数时 $\epsilon$ 为 -1	(17.16)
$\zeta$	标量势	(7.41)
	衰减	(30.5)
$\eta$	切变粘度系数	(5.6)
$\eta_1$	第一粘度系数	(5.13)
$\eta_2$	第二粘度系数	(5.13)
$\eta_r$	旋转粘度系数	(5.7)
$\eta_v$	体积粘度系数	(5.5)
$\theta$	旋转角	(7.22)
$\theta$	热导率	(46.1)
$\theta'$	浓度梯度未建立时的热导率	(46.5)
$\theta''$	扩散停止时的热导率	(46.10)
$\dot{\theta}$	$\equiv \omega$ , 角速度	(7.23)
$\ddot{\theta}$	角加速度	(7.39)
$\kappa$	电极化率	(11.15)

	压缩系数	(3.5)
$\Lambda$	约简弹性系数张量	(34.18)
	质量化学计算系数	(25.5)
$\bar{\Lambda}$	原子化学计算系数	(25.2)
$\bar{\Lambda}_{\pm}$	平均原子化学计算系数	(41.38)
$\lambda$	Lamé 常数	(5.12)
	矩阵的特征根	(20.4)
$\mu$	比化学势	(2.1)
	导磁率	(11.14)
$\bar{\mu}$	克原子化学势	(38.30)
$\Pi$	压力张量	(5.3)
	Peltier 热	(49.29)
$\pi$	几率	(16.25)
	渗透压	(23.57)
	在各向同性张量分割中对每一个排列序 列的表观独立分量数	(13a)
	热电功率	(49.27)
$\rho$	总密度	(38.13)
	储存的能量	(21.5)
$\rho_i$	组分 $i$ 的偏密度	(38.13)
$\Sigma$	Thomson 热	(49.31)
$\sigma$	单位时间单位体积的熵增率	(1.6)
$\Gamma$	弛豫时间	(29.9)
$\phi$	磁通量	(7.14)
$\phi$	原子价	(39.2)
$\chi$	磁化率	(11.16)
	压力对体积的微分系数	(31.9)
$\psi$	单位质量的势能	(6.6)
	Planck 势	(51.12)



$\Omega$	欧姆	(22. 表 1)
$\mathcal{Q}$	有向面积	(4.4)
$\omega$	角速度	(30.1)
	渗透率	(23.57)
$\mathbf{A}$	向量势	(11.5)
$\mathbf{A}$	从 $n$ 维简化到 $(n-1)$ 维的矩阵	(38.11)
	亲合力	(25.10)
$\bar{A}$	克原子亲合力	(25.4)
$\alpha$	加速度	(7.38)
$a$	活度	(41.35)
	单位波长的吸收	(30.7)
$a_0$	无因次吸收	(30.8)
$a'$	无因次吸收	(30.9)
$\bar{a}$	吸收	(30.10)
$a_{\pm}$	平均活度	(41.36)
$\mathbf{B}$	磁感应强度	(11.3)
$\mathbf{B}$	$\equiv L/\rho T$	(29.8)
	将质量流由一种参比速度转变为另一	
	种参比速度的矩阵	(38.7)
$\mathbf{C}$	电容	(22.18)
	声速	(30.16)
$C_p$	恒压比热	(3.3)
$C_v$	恒容比热	(3.4)
$c$	光速	(11.10)
	质量分数	(4.29)
$\mathcal{E}$	弹性系数	(34.3)
$D$	$\equiv D^0$ , 标准扩散系数	(38.51)
	$\equiv d/dt'$ , 对宇宙时间 $t'$ 的微分算符	(12.50)
$D$	电位移	(11.13)

	冲击波波阵面的传播速度	(37.15)
$\delta$	散射	(30.6)
$\mathcal{D}$	修改的标准扩散系数	(38.65)
$E$	单位质量的总能量	(6.8)
	Young 模量	(34.9)
$E'$	电体系中单位质量的总能量	(11.44)
$E$	电场	(7.41)
$e$	应变	(34.1)
$F$	每单位质量的 Helmholtz 自由能	(3.18)
$F$	法拉	(22. 表 1)
$F$	单位质量受的力	(5.1)
$f$	频率	(30.3)
$\mathcal{F}$	Rayleigh 耗散函数	(14.2)
	一克当量所带的电荷	(39.2)
$G$	单位质量的 Gibbs 自由能	(3.19)
	Lamé 常数或刚性模量	(5.12)
	$\equiv A\mu$	(38.35)
$\bar{G}$	每克分子的 Gibbs 自由能	(25.4)
$g$	任意质量的 Gibbs 自由能	(4.2)
$g$	群速度	(36.19)
$H$	单位质量的热焓	(3.17)
$H$	亨利	(22. 表 1)
$H'$	在电的体系中单位质量的热焓	(11.47)
$H^*$	传递热焓	(22.21)
$H$	磁场	(11.2)
$\mathcal{H}$	Hamilton 函数	(7.2)
$I$	电流密度(电荷流量)	(11.2)
	宇宙质量流向量	(12.27)
$I'$	宇宙热流向量	(12.45)

$i$	电流	(22.14)
$\mathcal{J}$	磁极化强度	(11.14)
$J$	流量	(1.6)
$J^{\text{abs}}$	绝对意义的流量	(47.12)
$J_{e1}$	电荷流量	(11.23)
$J_k$	$\equiv J_k^c$ , 以重心速度为参比速度的组分 $k$ 的 流量	(4.37)
$J_k^c$	用偏原子密度表示的 $J_k$ 流量	(38.25)
$J_k^c$	以克分子速度为参比速度的组分 $k$ 的 流量	(4.38)
$J_k^n$	用偏原子密度表示的 $J_k^c$ 流量	(38.26)
$J_k^n$	以第 $n$ 组分速度为参比速度的组分 $k$ 的流量	(4.40)
$J_k^v$	用偏原子密度表示的 $J_k^c$ 流量	(38.28)
$J_k^v$	以体积速度为参比速度的组分 $k$ 的流量	(4.39)
$J_k^0$	用偏原子密度表示的 $J_k^c$ 流量	(38.27)
$J_q$	热流量	(6.10)
$J_q^{\text{abs}}$	绝对意义的热流量	(47.13)
$J_q^v$	约简热流量	(6.10)
$J_s$	熵流量	(8.7)
$J_s^{\text{abs}}$	绝对意义的熵流量	(47.14)
$J_{s, \text{tot}}$	总熵流量	(10.11)
$j$	单位时间单位体积的绝对质量流量	(53.2)
$j_q$	单位时间单位体积的绝对热流量	(53.2)
$i$	单位时间单位体积的化学反应速度	(4.13)
$K$	平衡常数	(26.10)
$K$	传播复向量	(30.1)
	宇宙力向量	(12.7)
$K_T$	体积弹性模量	(34.8)

$k$	Boltzmann 常数	(16.6)
	电导率	(39.10)
	相常数	(30.2)
	反应速度常数	(26.1)
	弹簧常数	(7.1)
$\mathbf{k}$	传播实向量	(30.2)
$L$	电感	(22.19)
	唯象系数	(14.1)
$l$	波长	(30.3)
$\mathcal{L}$	Lagrange 函数	(22.2)
$M$	分子量	(38.14)
$M$	角动量	(7.28)
$m$	质量	(4.24)
	各向同性张量分割中的项目数	(13.2)
$M$	重量克分子浓度	(41.37)
$M_{\pm}$	平均重量克分子浓度	(41.38)
$N$	单位体积的克分子数	(38.13)
$n$	克分子分数	(4.30)
	一个体系里的组分数	(4.14)
	张量的维数	(13.2)
	线圈的匝数	(7.11)
$n$	波阵面法线	(34.17)
$P$	单位时间的总熵增值	(1.12)
	粘滞压力张量	(5.3)
$p$	压力	(5.3)
	Poisson 比	(34.10)
	张量的级	(13.1)
$\mathbf{p}$	广义动量	(7.2)
$\mathcal{P}$	电极化强度	(11.13)

$Q$	正交矩阵	(1.11)
	耗散系数	(36.23)
	分压的正常商	(26.6)
	热量	(1.2)
$Q$	体积流	(22.表 1)
$Q^*$	传递热	(22.20)
$q$	电荷	(7.41)
	辐射系数	(32.8)
$q$	广义坐标	(7.2)
$R$	气体常数	(41.40)
	电阻	(22.17)
	跃迁几率	(16.26)
$R$	极坐标中的位置向量	(21.7)
$r$	电阻率	(35.9)
$r$	位置向量	(7.21)
$\mathcal{R}$	Routh 函数	(22.8)
	Rankine-Hugoniot 函数	(37.18)
$S$	单位质量的熵	(2.F)
	一个各向同性张量的表观独立分量数	(13.2)
	应力	(34.3)
$S^*$	传递熵	(22.22)
$\Delta S_{\text{sys}}$	体系的熵变	(1.1)
$\Delta S_{\text{sur}}$	环境的熵变	(1.2)
$\Delta S_e$	外熵变	(1.4)
$\Delta S_i$	内熵变	(1.4)
$\mathcal{S}$	Stokes 数	(32.13)
	Soret 系数	(48.10)
$T$	动能	(12.9)
	修改的 Maxwell 应力张量	(11.32)

	温度	(2.1)
$t$	时间	(4.1)
	各向同性张量的独立分量数	(13.13)
	迁移数	(39.9)
$t'$	宇宙时间	(12.2)
$\mathcal{G}$	旋转力矩	(7.29)
$U$	单位质量的内能	(2.1)
	电淌度	(39.15)
$u$	冲击波波阵面后面的速度	(37.15)
	位移向量	(5.12)
$V$	体积	(4.21)
$\bar{v}$	克原子体积	(38.30)
$V_k$	组分 $k$ 的偏体积	(4.22)
$\mathbf{V}$	极坐标中的速度向量	(21.7)
$v$	速度	(7.36)
$W$	淌度	(39.12)
	宇宙动量-能量张量	(12.31)
$X$	$\equiv \omega(\eta_v + \frac{4}{3}\eta)/\rho C_0^2$	(32)
$X$	热力学力	(1.6)
$Y$	$\equiv \theta/(\eta_v + \frac{4}{3}\eta)C_p$	(32)
$x$	单位质量的电荷	(39.1)
$\bar{x}$	一克分子所带的电荷	(39.1)

# 目 录

序 .....	v
一般参考文献 .....	vi
符号表 .....	vii

## 第一部分 原 理

<b>第一章 导论</b> .....	1
§ 1 从经典热力学到不可逆热力学 .....	1
<b>第二章 假设</b> .....	5
§ 2 局部平衡公理 .....	5
§ 3 不完全反应的假设 .....	6
参考文献 .....	10
<b>第三章 守恒定律</b> .....	11
§ 4 质量守恒 .....	11
§ 5 动量平衡 .....	18
§ 6 能量守恒 .....	22
§ 7 能量平衡的例子 .....	27
§ 8 熵增率 .....	37
§ 9 传递方程 .....	42
参考文献 .....	45
<b>第四章 推广到不同的场和不同的方向</b> .....	46
§ 10 机械平衡 .....	46
§ 11 电动力学 .....	48
§ 12 相对论热力学 .....	56
§ 13 Curie 定理和各向同性现象 .....	67
参考文献 .....	77
<b>第五章 线性热力学</b> .....	78
§ 14 流和力之间呈线性关系的假设 .....	78

§ 15	Onsager 定律的含义 .....	80
§ 16	Onsager 定律的证明 .....	88
§ 17	Onsager 定律的修正 .....	91
§ 18	从 Onsager 定律推演的定理 .....	93
§ 19	能量耗散 .....	97
§ 20	最小熵增定律 .....	100
	参考文献 .....	104
<b>第六章</b>	<b>非线性热力学</b> .....	<b>106</b>
§ 21	轻微非线性不可逆过程和定态 .....	106
§ 22	流和力的选择 .....	112
§ 23	功率平衡的例子 .....	125
§ 24	拓扑热力学 .....	145
	参考文献 .....	157

## 第二部分 应 用

<b>第七章</b>	<b>标量过程</b> .....	<b>158</b>
§ 25	化学反应速度和亲和力 .....	158
§ 26	化学反应中唯象系数的动力学解释 .....	160
§ 27	从统计观点研究详细平衡 .....	163
§ 28	从熵增率看详细平衡 .....	166
§ 29	有序系数和弛豫时间 .....	168
§ 30	声波在理想流体中的传播 .....	172
§ 31	声波在具有化学不可逆性的流体中的传播 .....	176
§ 32	声波在有热交换和粘滞性的流体中的传播(I) .....	181
§ 33	声波在有热交换和粘滞性的流体中的传播(II) .....	188
§ 34	固体中的弹性波 .....	192
§ 35	等离子体 .....	196
§ 36	Rayleigh 波 .....	202
§ 37	冲击波 .....	208



参考文献 .....	211
<b>第八章 向量过程</b> .....	<b>213</b>
§ 38 等温扩散 .....	213
§ 39 电传导 .....	228
§ 40 电解质溶液里的扩散 .....	232
§ 41 电解质的扩散系数 .....	233
§ 42 金属的等温氧化 .....	239
§ 43 迁移浓差电池 .....	244
§ 44 沉积作用 .....	246
§ 45 重力电池 .....	250
§ 46 热传导 .....	254
§ 47 传递热 .....	258
§ 48 Soret 效应和 Dufour 效应 .....	261
§ 49 热电现象 .....	263
§ 50 电磁现象和热磁现象 .....	269
§ 51 热传导、扩散和化学反应 .....	277
参考文献 .....	282
<b>第九章 张量过程</b> .....	<b>284</b>
§ 52 场存在时的粘滞流体 .....	284
参考文献 .....	289
<b>第十章 非均匀过程</b> .....	<b>290</b>
§ 53 不连续体系 .....	290
参考文献 .....	298
索引 .....	299