



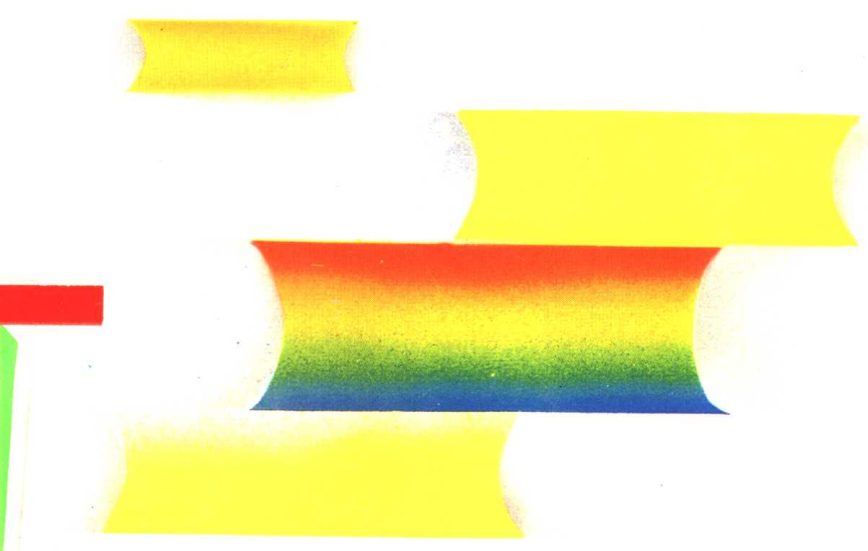
水平科学小丛书

水平热力学

宋瑞玉

白 鸽

周宗运



湖北教育出版社

—4
元

《水平科学小丛书》

水平热力学

宋 瑞 玉

白 鸽

周宗运

湖北教育出版社

(鄂)新登字 02 号

水平科学小丛书

水平热力学

© 宋瑞玉 白 鸽 周宗运

湖北教育出版社出版、发行

(430022·武汉市解放大道新育村 63 号)

新华书店经销

湖北教育出版社印刷厂印刷

*

787×1092 毫米 32 开本 6.25 印张 1 插页 136 000 字

1994 年 9 月第 1 版 1994 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1—1 230

ISBN 7—5351—1366—4/G·1102

定 价: 4.10 元

内 容 提 要

本书是水平科学在热力学中的应用。她对传统的热力学理论进行了水平科学解释与重建。内容包括：平衡热力学中的基本定律、热力学函数、平衡相变的水平理论及其应用；非平衡热力学的水平理论。

本书适用于哲学工作者、物理学工作者、工程技术人员阅读，也可作为高校自然辩证法专业、物理学有关专业的辅助学习读物。

序

我国在解决生产关系问题、确立社会主义经济制度之后，中心任务是发展经济、发展生产力。目前，全世界在增强国力和提高国家地位的竞争中，如何提高生产率、发展生产力，已经成为关键环节。

小平同志提出，“科技是生产力，科技是第一生产力。”并说，“发展高技术，做到产业化”，这就为“一个中心，两个基本点”，即“以发展生产力为中心，坚持四项基本原则和改革开放”强调指出了总体的重点措施。

定性定量地评价和测定科技对生产力水平发展或经济增长的贡献，亦即科技的生产性或对生产率提高的贡献，有重大的理论价值和实践意义。

对技术进步的度量和测算方法有多种，以“Cobb—道格拉斯生产函数”为最著名。该函数由于其简便易行，得到较为普遍的应用。也正是由于它过于简化，很难利用它对技术进步的作用作定量定性的有说服力的评价。因此，又有许多人加以改进和扩展，但也因统计信息不准和时间序列不全，难于达到完善。

在此情况下，该丛书作者们建议用社会系统自身发展的比较度量方法，即水平科学方法来透析测算评价技术进步的水平；以复杂系统特定点发展的规模为尺度透析其发展变化的历程。

作者在1984年即提出了这些观点和方法。为了多作些测算来检验这种方法，作者们还应用研究了综合国力的评价、管理水平度量、教育潜价值、科学潜价值和军力潜价值，以及水平热力

学和透析科学方法论等问题,已经形成了一系列专著。我想关心
技术进步、热心探索现代科学方法论的学术界和实际工作者,对
此也必然产生兴趣,将会共同探索这一发展中的方法论问题。

马家
1991年7月12日

目 录

第一章	平衡热力学与非平衡热力学水平理论概述	1
一	平衡与水平.....	2
二	熵和内能的水平形式.....	7
三	水平理论度量	13
第二章	平衡热力学基本定律的水平理论	18
一	状态方程的水平形式	18
二	热力学第一定律的水平形式	36
三	热力学第二定律的水平形式	51
第三章	平衡热力学函数的水平理论及其应用	57
一	自由能 吉布斯函数	57
二	均匀封闭系的普遍热力学关系的水平形式	63
三	气体的冷却与液化	81
四	绝热去磁冷却法	91
五	表面热力学函数的水平形式	97
六	热辐射的热力学水平理论.....	100
七	热力学第三定律的水平形式.....	103
第四章	平衡相变的水平理论	107
一	开放系统的热力学基本方程的水平形式.....	107
二	热力学系统的热动平衡条件及稳定性条件.....	123
三	单元双相系统的平衡.....	133
四	一级相变与二级相变.....	137
五	超导体.....	142
六	气体中的化学反应平衡.....	148

第五章	非平衡热力学的水平理论	156
一	非平衡系统的描述方法和局域平衡.....	157
二	质量守恒和反应扩散方程的水平形式.....	158
三	熵平衡方程的水平形式.....	162
四	线性非平衡区与最小熵产生原理的水平形式.....	165
五	非线性非平衡区与超熵产生的水平形式.....	171
六	处理稳定性问题水平理论方法应用.....	185

第一章

平衡热力学与非平衡热力学水平理论概述

长期以来，人们多采用平衡的观点观察世界，但世界上客观运动着的一切事物，实际上多是非平衡过程。一般来说，自然界的平衡现象是相对的、特殊的、局部的和暂时的，同时也是有条件的；而非平衡现象才是绝对的、普遍的、全局的和经常的。严格的平衡概念，只有在孤立系才有意义，但实际上人们在各种社会生活中处理问题时所强调的平衡，也是在某种约束条件下，以某种度量模式为参考的等水平，因而平衡就意味着等水平。

在热力学中，由热力学第二定律对熵进行了定义以及数学形式的描述，并且证明，孤立系统中发生的宏观自发过程都是向熵增大的方向进行的，到达平衡态时，其熵达到最大值。因而事物发展的规律总是从有序走向无序，从不稳定走向稳定，从生长走向死亡，从产生发展到消止，从复杂到简单。一句话，从非平衡态走向平衡态。

从热力学的角度来说，自然界的有序也有不同的种类。例如：晶体的有序性。晶体的晶格特征是以分子排列时，分子相互作用力为最小而出现和存在。一般的外界自然条件变化达不到使之破坏的程度，晶体就能较长时间保持其有序性。另一种如生物体系统，它必须同外界交换能量及信息才能维持，随着

时间的推移，这种系统的稳定性由内外两种因素所决定。

历史上以平衡为主的热力学理论，已有一个较为完善的定义、推理和计算体系，而非平衡理论有待进一步发展和完善。我们认为热力学的平衡理论及非平衡理论是一个问题的两种状态描述。目前已确定了稳定的平衡理论体系，而满足非平衡的热力学理论，只要实现由稳态到动态的转化，只要把熵由静态计算转化为一个动态过程计算，非平衡热力学问题就可以近似解决。

对于传统的热力学，在科学家们的眼中，总认为存在着某些说不清楚的问题，但要去重新认识或改造它时，又感到无从下手。我们分析了热力学的气体状态方程以及热力学第一定律、热力学第二定律的形式，认为它与水平理论分析有关。因此我们正式把“弹性”的定义以及水平理论处理方法引入到热力学中。

我们首先在本章中简要概述热力学水平理论，然后在第二章、第三章和第四中详细论述平衡热力学的水平理论，最后在第五章中简要论述非平衡热力学的水平理论，以便在这里用较少的篇幅来组合成一种新的热力学基本体系。当然把热力学体系中的最基本理论转化为水平热力学的形式，它意味着在工程化以及推理上将发生重大的影响。

一 平衡与水平

（一）平衡热力学与非平衡热力学的描述

一个热力学系统，随外界条件的不同，既可以处于平衡态，又可以处于非平衡态。有许多原因可以引起这种变化。例如：温度的变化，可以使热量产生流动；电位不同可以产生电流；两

个地区技术不平衡可以引起两地的物质交换，等等。当两个热力学系统的温度、电势、技术进步水平等级不同时，两个热力学系统的物流开始活跃起来。

在力学上，通常处理流动问题时，必须引入一种可以描述流动或运动的等价力。如何给出这种“力”的具体形式，则要看研究者在处理这类问题时的抽象水平，但这种“力”总是存在的。由力所引起的某种物质的流动（看得见的或暂时看不见的），统称为“流”。如热流、电流、物流等都属于此种形式。

在热力学系统中，通常能够转化为“力”的因素有其状态和参与这个系统各种物质的物理及化学上的特征。而转化为“流”的多为因变量所驱动，它在系统中可能有 1 个或 n 个。

当前，研究非平衡热力学问题的基本方式为在“力”上记 x_i ($i=1, 2, \dots, n$)，在“流”上记 J_j ($j=1, 2, \dots, m$)。它们一般的数学形式为

$$\begin{aligned} J &= f_r(p, V, x_1, x_2, \dots, x_n) \\ &= f_r(T, V, x_1, x_2, \dots, x_n) \\ &= f_r(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) \end{aligned} \quad 1-1$$

事实上公式 1-1 有 $n+2$ 个自由度。当将公式 1-1 转化为 $J=f(X)$ 形式讨论时，又有

$$J=f(X) \quad 1-2$$

其中 J 为“流”，而 X 为“力”。

如果选择 J_0, X_0 为非平衡热力学的平衡点时，将 J 按泰勒级数展开有

$$J=J_0(X_0) + \left(\frac{\partial J}{\partial X}\right)_0(X-X_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 J}{\partial X^2}\right)_0(X-X_0)^2 + \Delta \quad 1-3$$

其中 Δ 为误差项。令

$$L = \left(\frac{\partial J}{\partial X}\right)_0 \quad 1-4$$

在平衡点处，由于没有“流”的产生，则可令

$$X_0=0, J_0=0$$

1-5

将 1-4 式和 1-5 式代入 1-3 式有

$$J=LX+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 J}{\partial X^2}\right)_0 X^2+\Delta \quad 1-6$$

在热力学中所谓“力”很弱时，系统偏离平衡态微弱，公式 1-6 中的二次微分函数可以忽略。但当系统状态远离基准平衡态时，这种忽略就会带来较大误差。在前一种情况下，热力学“流” J 可以由下式描述

$$J=LX \quad 1-7$$

如果系统处于远离平衡态的情况，则系统热力学“流”由 1-6 式来描述。如何研究这一课题，成为非平衡热力学焦点问题。从公式 1-6 的形式来分析，它又同水平度量分析紧密相联系。

(二) 平衡热力学与非平衡热力学的水平理论描述

在热力学中，已有对平衡系统的详细描述，但我们观察到热力学中对系统状态描述存在问题——即理想气体状态方程式的形式问题。传统描述是：设 P 为系统的压强， V 为系统的体积， T 为系统的温度，以 $PV=RT$ 描述理想气体的状态，然后考虑各种修正得到不同气体的状态方程。如范德瓦尔斯方程、昂里斯方程等。我们认为传统描述不便于将较强非线性形态描述纳入热力学整个描述的推理中，其一不准确，另外就是推理存在着困难。如果我们引入一种理论，用既可积又可微的、非线性的、精度较高的函数来描述气体的状态，则热力学整个内容可以重新确定其形式。有没有这样一种函数？我们认为水平函数就具有这种性质。水平热力学也就从此引出。

下面我们从一般形态上来研究、确定水平函数形式。设 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 为热力学系统的自由变量，而热力学函数 J 为因变量，

则有

$$J = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad 1-8$$

如果把在平衡态的 $J, x_1, x_2, \dots, x_n$ 记为 $J_0, x_{10}, x_{20}, \dots, x_{n0}$ (其中 J_0 不为零。如化学电池的电流不产生时, 并不说明它的因变量都为零。), 并记为 $\langle 0 \rangle$ 态, 将 J 在 $\langle 0 \rangle$ 态附近作泰勒级数展开, 即

$$\Delta J = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \Delta x_n \right)_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} \Delta x_1^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} \Delta x_2^2 + \dots + \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \Delta x_n^2 \right)_0 + \Delta \quad 1-9$$

由于我们对一个热力学函数在平衡态附近展开, 公式 1-9 中的二次微分项可以略去, 这同传统方法一致。至于在非平衡态或远离平衡态时的情况, 我们的处理方法就形成了非平衡热力学的水平化原则, 其实也是解决非平衡理论的技巧与方法。

设 ΔJ 为

$$\frac{\Delta J}{J} \approx \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \Delta x_n \right)_0 \quad 1-10$$

将公式 1-10 两边除以 J , 并整理得

$$\frac{\Delta J}{J} \approx \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \frac{x_1}{J} \right)_0 \frac{\Delta x_1}{x_1} + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \frac{x_2}{J} \right)_0 \frac{\Delta x_2}{x_2} + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \frac{x_n}{J} \right)_0 \frac{\Delta x_n}{x_n} \quad 1-11$$

我们引入“弹性”的概念, 并将“弹性”定义为

$$\partial_i \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{x_i}{J} \right)_0 \quad i=1, 2, \dots, n \quad 1-12$$

则 1-11 式可写为

$$\frac{\Delta J}{J} \approx \sum_{i=1}^n \partial_i \frac{\Delta x_i}{x_i} \quad 1-13$$

式中 $\frac{\Delta J}{J}$ 以及 $\frac{\Delta x_i}{x_i}$ ($i=1, 2, \dots, n$) 为因变量及各个自变量增长率变化。而 1-13 式体现了这种系统在以增长率考虑时的转化关系。 ∂_i 是转换弹性, 同时又相当于尺子, 它是测量变化率之间关系在 $\langle 0 \rangle$ 态所决定的尺子, 具有贡献的意义。

公式 1-13 的积分形式为

$$J = A_{J_0} \prod_{i=1}^n (x_i)^{a_i}, \quad i=1, 2, \dots, n \quad 1-14$$

其中 A_{J_0} 相当于热力学中平衡态的水平因子或结构因子, 它的含意要依所讨论的具体对象而命名。如果 J 定为流, 则 A_{J_0} 为满足 J_0 为带值的水平因子或结构因子。 A_{J_0} 可以从 1-14 式反求出

$$A_{J_0} = J / \prod_{i=1}^n (x_{i0})^{a_i} = \text{常数} \quad 1-15$$

通过平衡态的计算, A_{J_0} 为一个常数是有道理的。但当热力学系统偏离平衡态以后, 系统的流态因子 A_J 就应该为变化的。

1. 在基准态附近的平衡

前面提出, 用水平理论分析方法来研究热力学系统的平衡, 它的基本思路是研究自变量及因变量之间的转化规律, 这时 A_J

为一常数, 变化率 $\frac{\Delta A_{J_0}}{A_{J_0}} \rightarrow 0$, 则有

$$\frac{\Delta J}{J} = \sum_{i=1}^n a_{ni} \frac{\Delta x_i}{x_i} \quad 1-16$$

2. 在非平衡态区

在非平衡态区, 系统远离平衡, 则 $A_{J_0} \neq A_J$, $\frac{\Delta A_J}{A_J} \neq 0$, 这时在非平衡态区的自变量及因变量之间变化率关系为

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{\Delta A_J}{A_J} + \sum_{i=1}^n a_{ni} \frac{\Delta x_i}{x_i} \quad 1-17$$

如果把 $\frac{\Delta J}{J}$ 视为一个不等边矩形的面积, 这时平衡与非平衡两种情况可形象表示为

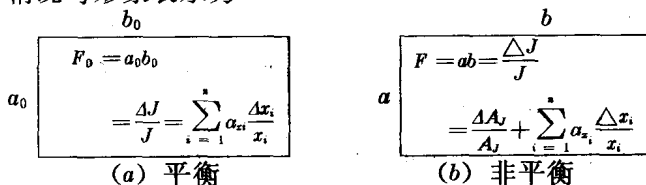


图 1-1 平衡及非平衡的示意图

二 熵和内能的水平形式

在热力学第一定律、第二定律中，已给内能、熵下了定义，同时也确定了内能、熵的计算方法。不过，我们在这里的工作是简要给出熵和内能的水平形式。在下一章中，我们还要详细论述这个问题。

(一) 熵的水平形式

1. 单一物质系统熵的水平形式

在气体状态函数的研究中，基本上都把 P 、 V 、 T 三个状态参量视为气体状态函数所采用的变量。三个参量中只有两个是独立的。如 $PV=RT$ 就是传统热力学中所采用的形式。我们可以将 P 、 V 、 T 看成是非线性的，即

$$\begin{aligned}P &= f_p(T, V) \\T &= f_T(P, V) \\V &= f_v(P, T)\end{aligned}\quad 1-18$$

如果我们将 P 、 V 、 T 进行水平处理，并确定基点尺度，又可以得到

$$\begin{aligned}P &= A_p(T)^{\alpha_{TP}}(V)^{\alpha_{TV}} \\T &= A_T(P)^{\alpha_{PT}}(V)^{\alpha_{TV}} \\V &= A_V(P)^{\alpha_{PV}}(T)^{\alpha_{TV}}\end{aligned}\quad 1-19$$

1-19 式为压强 P 、体积 V 、温度 T 的水平形式。其中 A_p 、 A_T 和 A_V 为系统的结构因子， α_{TP} 、 α_{VP} 、 α_{PT} 、 α_{VT} 和 α_{PV} 、 α_{TV} 为系统的弹性，或称六把尺子。

根据热力学第二定律对熵的定义 $dS = \frac{\delta Q}{T}$ ，我们可以给出单一物质熵的三种不同的水平形式，即

$$S = A_{sP} (T)^{a_{Ts}} (V)^{a_{Vs}}$$

$$S = A_{sT} (P)^{a_{Ps}} (V)^{a_{Vs}}$$

$$S = A_{sV} (P)^{a_{Ps}} (V)^{a_{Ts}} \quad 1-20$$

以上熵 S 的三种不同水平形式，主要是为了减少推理以及变化方便而采取的。以水蒸气为例，在 $P=1\sim 10$ (巴)， $T=99.64\sim 179.88^\circ\text{C}$ ， $V=1.694\sim 0.1946$ (米)³ 的范围内，它的水平方程式为

$$P=0.012 (T)^{1.04564} (V)^{-0.78175} \quad 1-21$$

$$S=5.7322 (T)^{0.0473} (V)^{0.0645}$$

有了以上的认识后，我们对于平衡热力学的水平化以及非平衡热力学的水平化就有了依据和逻辑推理上的可行性。而其它的所有热力学函数都具有以上水平形式的格式，具体推演过程后面有介绍。

2. 多种物质系统熵的水平形式

对于多种物质组成的系统，我们也同样可以给出熵的水平形式。

考虑系统是由 K 种物质组成的气体，每种物质的摩尔数分别为 $n_1, n_2, \dots, n_k$ ，则根据分熵原理，气体的总熵 S 等于各种单一物质的分熵 S_i 之和，即

$$S = \sum_{i=1}^k n_i S_i \quad 1-22$$

其中第 i 种一摩尔物质的分熵为

$$S_i = A_{s,i} T^{a_{Ts,i}} V^{a_{Vs,i}}$$

$$S_i = A_{s,i} P^{a_{Ps,i}} V^{a_{Vs,i}} \quad 1-23$$

$$S_i = A_{s,i} P^{a_{Ps,i}} T^{a_{Ts,i}}$$

而 $i=1, 2, \dots, k$

所以气体的总熵为

$$S = \sum_{i=1}^k n_i S_i (T, V)$$

$$S = \sum_{i=1}^k n_i S_i (P, V) \quad 1-24$$

$$S = \sum_{i=1}^k n_i S_i (T, P)$$

由于各种参与系统作用的物质 ($n_1, n_2, \dots, n_k$) 处在同一 P, V, T 之下, 我们可以将 1-24 式用水平方法处理。选定一个平衡的基点, 则有

$$S = A_S \prod_{i=1}^k (n_i S_i)^{\alpha_i s_i} \quad 1-25$$

$$\alpha_{n_i s_i} = n_i S_i / S$$

$$A_S = S_0 / \prod_{i=1}^k (n_{i0} S_{i0})^{\alpha_i s_i} \quad 1-26$$

将 1-25 式展开, 并设

$$N_s = \prod_{i=1}^k (n_i)^{\alpha_i s_i}$$

$$S_s = \prod_{i=1}^k (S_i)^{\alpha_i s_i} \quad 1-27$$

则有

$$S = A_S N_s S_s \quad 1-28$$

这里 N_s 为参与反应的物质的摩尔数分布函数, 而 S_s 为反应分布的熵函数。

将 1-23 式代入 1-27 式中, 又可写出 S_s 的水平形式

$$S_s = \prod_{i=1}^k (A_{S_i} T^{\alpha_{TS_i}} P^{\alpha_{PS_i}})^{\alpha_i s_i}$$

$$S_s = \prod_{i=1}^k (A_{S_i} T^{\alpha_{TS_i}} V^{\alpha_{VS_i}})^{\alpha_i s_i}$$

$$S_s = \prod_{i=1}^k (A_{S_i} P^{\alpha_{PS_i}} V^{\alpha_{VS_i}})^{\alpha_i s_i} \quad 1-29$$

再设