

线性和非线性非平衡态 热力学进展和应用

◎ 彭少方 张昭 编



化学工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

线性和非线性非平衡态热力学进展和应用/彭少方, 张昭编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 4
ISBN 7-5025-8493-5

I. 线… II. ①彭…②张… III. 热力学-研究
IV. 0414. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 031202 号

线性和非线性非平衡态热力学进展和应用

彭少方 张 昭 编

责任编辑: 陈志良

文字编辑: 余纪军

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 11 字数 185 千字

2006 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8493-5

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

化学热力学用热力学原理研究物质体系中的化学现象和规律，根据物质体系的宏观可测性质和热力学函数关系来判断体系的稳定性、变化方向和变化的程度，已得到广泛的应用。但化学热力学只能描述静止状态，在化学上只适用于可逆平衡体系。尽管 20 世纪以来在平衡态热力学的应用方面还有新的发展，但这些理论只适用于近平衡和存在局域平衡的体系。人们实际关心的体系通常是非平衡体系，这类过程通常是不可逆的。研究不可逆过程的热力学，称为非平衡态热力学。它是在局域平衡的假设下，建立熵的等式，以之代替平衡态热力学第二定律的不等式，继而将开放体系的度量值划分为广义流和相应的广义力，并将熵的产生表示为两者的乘积之和。它主要应用于化学反应的耦合和定量地描述交互传输过程（传热、扩散及电传导等）。虽然某些简单传输过程也可以不用非平衡态热力学来讨论，但是，完整而系统的非平衡态理论是研究更复杂传输问题的重要工具。

一般体系的结构可分为平衡结构和耗散结构。前者如一块晶体，它的有序状态不需要消耗能量和物质来维持。后者如化学振荡、化学混沌、贝纳特不稳流等，它们的有序状态的维持则需要消耗能量和物质，这种结构是处于远离平衡的非平衡区。它的产生已不能用线性非平衡态热力学来解释，必须发展新的理论。为此，非线性非平衡态热力学（可以简称为非线性热力学）就应运而生。

20 世纪 60 年代后期以来，非线性非平衡态热力学在远离平衡态的热力学稳定性研究方面取得了突破性进展，正是这种进展导致了耗散结构理论的建立。然而，非线性热力学理论只能给出形成耗散结构的可能性，只有把热力学理论和动力学分析结合起来才能得到具体的稳定性判据及产生耗散结构的条件。因此，我们有必要了解动力学稳定性分析的方法，这些知识在反应器稳定性分析中是很有用的。

人们在分支（分岔）现象中找到了它与自组织现象之间的关系，得知耗散结构是由分支引起的“对称性破缺”而形成的，又在高级分支图上发现了所谓混沌态具有非整数维（分数维）结构，即具有分形结构。因此，耗散结构就与混沌和分形发生了内在联系，而分形与混沌又密切相关。非线性热力学是非线性化学的理论基础，化学现象中的非线性部分（混沌、分形等）成

为非线性热力学的延伸。考虑到分形理论在化学、化工、材料科学中的广泛应用，特编写了分形理论及其应用一篇，并延伸到分形介质反应动力学的部分内容。

在本书中把一些已经独立的学科——线性非平衡态热力学、非线性非平衡态热力学、耗散结构和分形理论——融合在一起，这是一种新的尝试。我们的目的是使读者能在较短的时间内了解这些交叉学科的基本概念，思想和方法，以及它们的内在联系。本书所介绍的基本理论，无疑都是人类思维最精美的结晶之一。学习这些新概念、新成果，可开阔视野，探索未知，将有利于创新能力的培养，在应用理论中增长才干。由于篇幅所限，也考虑到有关专著已经出版，我们在这里略去复杂的数学推导，保留理论的精华，对非线性非平衡态热力学及其相关领域和广泛应用作一个入门介绍。若欲做深入研究，读者可在此基础上阅读有关专著和文献。

本书的编写参考了大量有关的专著和文献，在此对被引用专著和文献作者表示感谢，限于我们的水平，不足之处在所难免，恳切希望读者批评指正。

在编写本书过程中，四川大学何福城教授提出了编写的原则性意见；刘栋昌教授审阅了初稿，提出了宝贵的修改意见；原长城特殊钢有限公司张曙高级工程师整理和打印了全书的初稿，收集和绘制了插图。本书的编写还得到四川大学化学工程学院院长梁斌教授的支持和鼓励。在此表示深深的感谢。

彭少方 张 昭
2006年2月于四川大学

内 容 简 介

在科学发展中,非线性非平衡态热力学已经成为非线性科学的理论基础。围绕这样一个议题,本书共分为四部分,包括不可逆过程热力学及其应用,非线性非平衡态热力学(耗散结构),混沌简介和分形理论及其应用,共13章,对非线性非平衡态热力学的基本理论和应用进行了介绍。

本书首先介绍了线性非平衡态热力学及其应用,继而从远离平衡条件下的、由体系中非平衡过程的作用自发产生的各种时空有序结构的化学振荡、混沌等普遍现象进行展开,介绍非线性非平衡态热力学及其应用。然后简明地介绍了热力学稳定性理论和非线性动力学相结合的分析方法,以及应用这种方法所得到的具体稳定性判据和产生耗散结构的具体条件。最后介绍已成为非线性科学重要组成部分的分形理论及其应用,并延伸到分形介质动力学。将这些有内在联系的交叉学科融为一体进行介绍,是因为这些学科在化学、化工及材料科学中有广泛的应用,而且它将推动和指导着化学、化工和材料科学研究的发展方向。

本书略去非线性热力学理论中复杂的数学推导,重在对该领域的基本概念、基础理论和相互关系进行入门介绍,并通过大量实例来阐明其在化学、化工和材料领域中的应用,使比较深奥的非线性热力学理论变得易于理解和掌握。全书编排紧凑,内容丰富,可作为理工学科研究生和高年级学生学习这些前沿内容的教材,也可供工程技术人员参考。

目 录

第 1 篇 线性非平衡态热力学及其应用简介

第 1 章 不可逆过程热力学的基本定律和基本方法	2
1.1 不可逆过程热力学中第二定律的数学式和熵的导出	2
1.2 不可逆过程的例子——体系内热传导过程	3
1.3 不可逆过程热力学的中心假设——局部平衡假设	6
1.4 化学反应进度和反应亲和（和）势	7
1.4.1 化学反应的熵增率	7
1.4.2 电化学反应的熵增率	8
1.5 线性规律——力和流的关系	8
1.6 唯象方程.....	11
1.7 热力学第二定律加在干涉系数上的某些限制.....	12
1.8 空间对称性限制——居里（Curie）原理	12
1.9 时间对称性的限制——昂色格倒易关系.....	13
1.10 最小熵产生原理和定态稳定性	14
第 2 章 不可逆过程热力学的应用	17
2.1 化学反应中的耦合（同时）反应.....	17
2.2 扩散与化学反应的定态耦合.....	18
2.3 溶液体系中的索瑞效应和杜伏效应.....	20
2.4 线性动电耦合现象.....	21
2.4.1 流动电位（势）	22
2.4.2 电渗透流.....	22
2.4.3 电渗透压.....	22
2.4.4 流动电流.....	22
2.4.5 渗透压与浓度的关系.....	23
2.5 线性热电耦合现象.....	24
2.5.1 塞贝克（Seebeck）效应或热电效应 EMF	25
2.5.2 焦耳效应（Joule effect）	25
2.5.3 傅里叶效应（Fourier effect）	26

2.5.4	珀尔帖效应 (Peltin effect)	26
2.5.5	汤姆逊效应 (Thomson effect)	26
2.5.6	塞贝克效应和珀尔帖效应的关系	27
2.5.7	珀尔帖效应和汤姆逊效应的关系	27
2.6	热电耦合现象的应用	28
2.6.1	热电偶	28
2.6.2	温差发电——热电发电机	28
2.6.3	热电制冷器或热电冰箱	30
2.6.4	研制实际热电发电机和热电制冷机需要解决的问题	31
2.7	电解过程的近似线性区	33
2.8	热电池中的热电效应	35
2.9	热离子发电	37
2.10	线性热机械(力)耦合现象	39
	小结	41
	参考文献	41

第 2 篇 非线性非平衡态热力学 (耗散结构) 简介

第 3 章	非平衡系统的自组织现象	44
3.1	贝纳 (Benard) 对流不稳定问题	44
3.2	激光器	45
3.3	生物种群平衡 (守恒振荡)	46
3.4	化学振荡 (生物钟)	46
第 4 章	耗散结构理论的发展过程	49
4.1	热力学第二定律	49
4.2	非平衡是有序之源	50
第 5 章	非线性非平衡态热力学的主要研究成果	53
5.1	李雅普诺夫稳定性理论	53
5.2	非线性区熵产生的时间变化率	57
5.3	非平衡定态的稳定性和耗散结构出现的可能性	58
第 6 章	动力学稳定性分析和分支现象	65
6.1	反应-扩散方程	65
6.2	线性稳定性分析方法	66
6.3	奇异点分类和极限环	70
6.4	分支现象概述	74

第 7 章 化学振荡	79
7.1 Belousov-Zhabotinsky 反应机理	79
7.2 B-Z 反应产生的条件	83
7.3 化学多定态及化学滞后现象	84
7.4 化学振荡反应在化工中的应用	86
参考文献	89

第 3 篇 混沌简介

第 8 章 混沌现象	91
8.1 混沌的最早实例——洛伦兹吸引子	91
8.2 洛伦兹吸引子的形成及特性	93
8.3 混沌模型	94
8.4 倍周期分叉走向混沌	96
第 9 章 化学混沌	99
9.1 B-Z 反应系统中的化学混沌	99
9.2 电化学系统中的化学混沌	101
9.3 表面催化反应中的化学混沌	101
9.4 化学混沌的机理理论模型和控制	103
9.4.1 化学混沌的机理	103
9.4.2 化学混沌的理论模型	105
9.4.3 化学混沌的控制	106
参考文献	108

第 4 篇 分形理论及应用简介

第 10 章 分形理论简介	110
10.1 分形概念的提出	110
10.2 自相似性与标度不变性	111
10.3 分形 (分形维数)	112
10.3.1 经典维数和拓扑维	113
10.3.2 豪斯道夫 (Hausdorff) 维数与自相似维数	113
10.3.3 规则分形	114
10.3.3.1 康托点集	115
10.3.3.2 科赫 (Koch) 曲线	116
10.3.3.3 谢尔宾斯基 (Sierpiski) 垫片	117

10.3.4	相关(关联)函数求维数	119
10.3.5	盒维数(计盒维数)	119
10.3.6	分形岛的周界与面积的关系和测分维的问题	122
第11章	分形在多相催化中的应用	124
11.1	固体催化剂活性表面上的反应	124
11.1.1	用不同截面的吸附质对同一催化剂进行吸附的方法	125
11.1.2	用相同吸附质对不同颗粒大小的催化剂进行吸附的方法	126
11.1.3	盒维数法(计盒维数)	128
11.2	分形在材料科学中的应用	129
11.2.1	冶金多孔介质结构分形现象	130
11.2.2	分形在梯度功能材料中的应用	131
11.3	分形凝聚模型的建立及应用	131
11.3.1	扩散限制凝聚模型或有限扩散凝聚(diffusion-limited aggregation, DLA)	132
11.3.2	动力学集团凝聚模型	134
11.3.3	反应控制凝聚(reaction-limited aggregation, RLA)模型	134
11.3.4	电化学分形生长	135
11.3.5	分形结构金属铜的制备	136
11.3.6	分形结构金属镍的制备	136
11.3.7	气固相变时碘的分形凝聚	137
第12章	分形介质上的化学动力学简介	140
12.1	分形渗流(逾渗)模型	140
12.1.1	渗流临界点附近的渗流指数	142
12.1.2	渗流集团分形维数与临界指数的关系	144
12.2	分形介质的反常扩散系数	144
12.2.1	无规(随机)行走	144
12.2.2	分形介质的无规行走	145
12.2.3	在渗流结构中的扩散过程	146
12.3	分形子谱维数	147
12.4	分形介质反常的反应速率系数	148
12.5	记忆效应和分数反应级数	150
12.5.1	记忆效应	151

12.5.2 分数反应级数.....	151
第 13 章 表面催化反应中的多重分形	153
13.1 多重分布的概念.....	153
13.2 分形表面上反应概率分布的多重分形.....	155
13.3 分形表面上反应选择性分布的多重分形.....	161
参考文献.....	163

线性非平衡态热力学及其应用简介

热力学一直是很多学科必需的基础科学。可是，过去广泛用于教学的热力学，是1850~1920年间形成的理论体系，主要是处理可逆过程和平衡状态的内容。从1920年左右开始，诞生了诸如不可逆过程的热力学、非平衡状态的热力学、稳定状态的热力学、传输现象的热力学、传输过程的现象理论、流动体系的热力学等各种名称的新的热力学，热力学的适用范围已经扩大到能用于不可逆过程上来了。

“不可逆过程热力学”这个名称，似乎意味着它是一种处理某种不可逆过程的特殊理论体系。事实上，其内容和以往的热力学并没有本质上的差别。与经典的热力学一样，它也以热力学第一定律和第二定律为基础，既包括以往热力学的内容，也能应用于不可逆过程。

从广义上来说，热力学在处理自然界中能量转换问题时，首先选定热力学体系，用有限个数的状态函数来严格地规定体系的状态。在这种条件下，对经典的热力学来说，只研究自然现象的开始状态和最终状态，完全不涉及变化过程的途径。换句话说，不管实际的变化过程是可逆的还是不可逆的，把问题都假想为理想的和简单的可逆过程，从而计算在该过程中的能量转换量。这种情况，尽管是假想的脱离实际的可逆过程，但是所得到的结果，却可以严格并且定量地表示出自然变化的方向和平衡的位置。这是经典热力学的优点。但是，这种忽视实际变化过程的结果，必然限制经典热力学的适用范围。对于那些本质上是不可逆过程的现象，例如反应动力学，扩散和热传导那样的迁移（传输）现象，在通电状态下焦耳热的产生，以及动电现象等，是完全不能应用的。新热力学是一种对这些现象的实际变化过程也能够直接进行处理的体系。热力学的这种推广，通常叫做非平衡状态热力学或不可逆过程热力学。

新热力学仍以热力学第一定律和第二定律为基础，而在定量表示第二定律方面，其研究方法有所不同。在经典的热力学中，对所有的理想的可逆过程，以可逆过程用等号、不可逆过程用不等号来定量地表示第二定律，即 $dS(\text{绝热}) \geq 0$ 。与此相反，在新的热力学中，包括不可逆过程都用等号来表示，把熵的生成（产生）作为实际的不可逆变化，并直接以相对应的物理量来定义，新热力学是以这个物理量为中心建立起来的理论体系。

第 1 章 不可逆过程热力学的基本定律和基本方法

1.1 不可逆过程热力学中第二定律的数学式和熵的导出

在经典热力学中，第二定律的定量表达式为

$$dS = \frac{dQ_r}{T} \text{ (熵的定义式)} \quad (1-1)$$

式中， Q_r 为可逆过程吸入的热量； T 为热力学温度。

该式可以应用的范围，只限于可逆过程和平衡状态，完全不涉及不可逆现象。然而，考虑到自然现象都是在有限时间内进行的不可逆过程，第二定律的数学式则为

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \text{ (封闭体系的可逆、不可逆过程)} \quad (1-2)$$

式中， dS 表示体系熵的变化量； δQ 表示从外界流入体系的热量。因此，式 (1-2) 是封闭体系（体系和外界之间有能量的出入，而无物质的出入）的第二定律的数学式。即在封闭体系的可逆过程，体系中熵增加 dS 时，在外界中减少 $-\delta Q/T$ ，体系加上外界组成的新体系的熵不变，保持一定值。

可是孤立体系（体系和外界之间，既没有物质也没有能量出入的体系）中，因为 $\delta Q=0$ ，式 (1-2) 可以写成下式：

$$dS \geq 0 \text{ (孤立体系的可逆、不可逆过程)} \quad (1-3)$$

即是说，在孤立体系中的熵变，可逆过程经常保持一定，在不可逆过程增大。因此，把第二定律叫做熵的守恒定律，也叫熵增加原理。在自然界中，发生的变化必然是不可逆变化，按不可逆方向进行。因此在孤立体系中熵的增加量，是表示不可逆程度的定量尺度，同时也是表示自然变化方向的定量尺度。

自然现象都是在有限时间内进行的不可逆过程，因而经典热力学适用范围受到极大的限制。在第二定律的数学式 (1-2) 中，仅不等号（不可逆过程）才具有第二定律的真实意义。可是，不等号仅仅表示大小关系，不能对变化过程进行定量的处理。因此，为了扩大热力学的适用范围，需要把式 (1-2) 中的不等号消掉，得出对于可逆、不可逆过程的一般变化均用等号表

示第二定律数学式。进行这项工作的是克劳休斯 (Clausius), 他把式 (1-2) 改写成下式:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \quad (\text{第二定律数学式}) \quad (1-4)$$

$$\delta Q' \geq 0 \quad (\text{可逆、不可逆过程}) \quad (1-4')$$

式 (1-4) 中的 dS 表示体系中熵的变化量; δQ 表示从外界流入体系的热量。另外, 右边的第二项用与第一项相同的形式表示, 它是为了使等号成立而添加的项。由式 (1-4) 可知 $\delta Q'$ 是热, 由于没有可以补偿它的功, Clausius 命名为非补偿性的热。在此定义的非补偿性热 $\delta Q'$, 是由体系的不可逆变化产生的, 用与能量相同的单位来表示。但是它并不是所谓的热能, 也并不是一种能用人们的感官具体认识的量, 而是为了用等号表示第二定律的数学式而引入的物理量。

为了区别体系和外界 (环境) 之间这个交换的热, 和体系产生的非补偿性热, 需要明确式 (1-4) 的物理意义。把式 (1-4) 改写成式 (1-5), 即体系的熵只由两种原因发生变化, 在体系和外界发生的熵的转移 (transport of entropy) $d_e S$, 和体系内生成的熵 (production of entropy) $d_i S$ 。

$$dS = d_e S + d_i S \quad (1-5)$$

$$d_i S \geq 0 \quad (1-5')$$

式 (1-5) 是熵的平衡式, e 和 i 是 external 和 internal 的意思, 把 $d_e S$ 看成是体系和外界之间熵的流动, $d_i S$ 看成是体系内熵的生成或散失。

1.2 不可逆过程的例子——体系内热传导过程

考虑由两个封闭相 I 和 II 构成的封闭体系 (I + II)。设各相内部都维持均一的温度 T^I 和 T^{II} , 在两相界面处发生热传导过程。这当然是一个典型的热传导过程, 如图 1-1 所示^[6]。

因为熵是一个广度量 $S = S^I + S^{II}$, 故有

$$dS = dS^I + dS^{II}$$

现在, 将每相获得的热量划分为两部分, 一部分是分界面处与环境交换的热量 $\delta_{\text{外}} Q$, 另一部分是体系内部交换的热量 $\delta_{\text{内}} Q$ 。I 相获得的热量 $\delta^I Q = \delta_{\text{内}}^I Q + \delta_{\text{外}}^I Q$, II 相获得的热量 $\delta^{II} Q = \delta_{\text{内}}^{II} Q + \delta_{\text{外}}^{II} Q$, 并注意 $\delta_{\text{内}}^I Q = -\delta_{\text{内}}^{II} Q$, $\delta_{\text{外}}^I Q = -\delta_{\text{外}}^{II} Q$ 。由于 I 相内部温度是均匀的, 在相内部没有发生

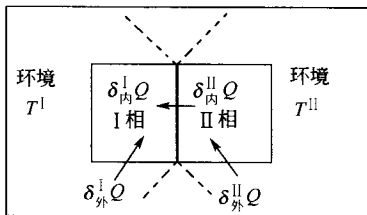


图 1-1 体系内部热传导过程

不可逆过程，故有， $dS^I = \frac{\delta^I Q}{T^I}$ ，同理有 $dS^{II} = \frac{\delta^{II} Q}{T^{II}}$ 。故

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta^I Q}{T^I} + \frac{\delta^{II} Q}{T^{II}} = \left(\frac{\delta_{\text{外}}^I Q}{T^I} + \frac{\delta_{\text{内}}^{II} Q}{T^{II}} \right) + \delta_{\text{内}}^I Q \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) \\ &= \delta_{\text{外}}^I Q \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) + \delta_{\text{内}}^I Q \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) \end{aligned}$$

此式表明，体系的熵变是由两种贡献合成的。一是由于体系（I + II）与环境热交换导致的对熵变的贡献：

$$d_{\text{外}} S = \delta_{\text{外}}^I Q \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right)$$

这是体系熵变的外部原因。而另一部分是体系内部不可逆的热流引起的熵变，成为熵产生。这是引起熵变的内部原因：

$$d_{\text{内}} S = \delta_{\text{内}}^I Q \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) \quad (1-6)$$

注意，此处的 $d_{\text{内}} S$ 即式 (1-5) 的 $d_i S$ ， $d_{\text{外}} S$ 就是 $d_e S$ 。

热传导过程的实际情况是：

$$d_{\text{内}}^I S > 0 \quad \text{当} \quad \frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} > 0$$

$$d_{\text{内}}^I S < 0 \quad \text{当} \quad \frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} < 0$$

所以 $d_{\text{内}}^I Q > 0$ 仅当热平衡已建立，即当

$$T^I = T^{II}$$

时，熵产生才能够为 0。

由于熵并不是一个守恒量，一个体系的总熵变随时间的变化，可以写作如下形式^[7]：

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\nu} S dv = \int_{\nu} \frac{\partial S}{\partial t} dv = - \int_{\Sigma} d\Sigma n J_s + \int_{\nu} \rho dv \quad (1-7)$$

其中 J_s 代表通过单位面积的熵的交换速率，简称熵流； n 代表每一个小面积单元的法矢量； ρ 代表单位体积中产生熵的速率，即熵流强度，简称熵产生。从 $dS = d_e S + d_i S$ 可知

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_{\nu} \rho dv = \sigma \quad (1-8)$$

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int_{\Sigma} d\Sigma n J_s \quad (1-9)$$

其中 σ 也称熵产生。严格地说是整个体系中熵的产生速率。

回到上面的热传导过程，其 σ 用下式表示：

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = \frac{d_i^I Q}{dt} \times \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) \quad (1-10)$$

这个简单形式的方程式很重要。它是不可逆过程速率 $\frac{d_i Q}{dt}$ 与势函数 $\left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right)$ 的乘积。热流的方向是由这个函数的符号决定的，所以可以认为这个函数是热流的宏观“原因”。

热传导过程的熵产生率表示式中的速率，可称为“流”或“流通量”，用 $J_{\text{热}}$ 表示，而势函数（驱动力） $\left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right)$ 是决定热传导过程方向和限度的一个势函数，是推动不可逆过程走向平衡的“力”，统称为“势”或“力”，用 $X_{\text{热}}$ 表示。

$$J_{\text{热}} = \frac{d_i^I Q}{dt}, X_{\text{热}} = \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right)$$

假设

$$T^{II} = T^I + \Delta T$$

$$X_{\text{热}} = \frac{\Delta T}{T^2} (T^I T^{II} = T^2)$$

这样，熵产生率可表示为“流”和“力”的乘积，即

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = J_{\text{热}} X_{\text{热}} \quad (1-11)$$

有的文献用另一个函数

$$\Phi = T\sigma \quad (1-12)$$

来代替熵产生 σ 。 Φ 在文献中通常被叫做耗散函数 (dissipation function)。

在这里对耗散函数作补充说明，令 $\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}}$ ，式 (1-10) 可改写为：

$$\frac{dS}{dt} = \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \times \left(\frac{dQ}{dt}\right) \quad (1-10')$$

将式 (1-10') 的两边都乘以 T^{II} ，得到单位时间的耗散能：

$$T^{II} \frac{dS}{dt} = T^{II} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \times \left(\frac{dQ}{dt}\right) \quad (1-10'')$$

$T^{II} \frac{dS}{dt}$ 有单位时间内自由能的量纲，它可以用来量度由不可逆过程引起的自由能的耗散速度。

耗散能 $T^{II} dS$ 是子体系 II 在时间 dt 内得到热量的一部分。在可逆过程

中，它可以转化成为功的形式。假如热量 dQ 离开体系 I 后，进入一个可逆热机中，热机的运行温度在 T^I 和 T^{II} 之间，这样的热机效率 η 为 $(T^I - T^{II})/T^I$ 。根据热力学第二定律，产生的功是：

$$\eta dQ = \frac{(T^I - T^{II})}{T^I} dQ = -T^{II} \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) dQ = -T^{II} dS \quad (1-13)$$

式 (1-13) 表明一个热传导的不可逆过程，若使其在可逆热机中进行，则可获得成功。也如巴特勒 (Butler) 所说“自发过程在适当的条件下可以让其作功”。若让其自发 (不可逆) 的进行，则会引起做功能力的损失，其损失的大小与熵产生成正比，熵产生愈大，则作功能力损失愈大。这是式 (1-12) 称为耗散函数的原因。它也是熵增法分析过程能量利用情况的理论基础^[8]。

1.3 不可逆过程热力学的中心假设——局部平衡假设^[6,7]

经典热力学方法的主要优点在于，它仅仅依靠少数的基本原理或假设，就可以演绎出有关平衡体系和可逆过程的各种可观测量之间的大致关系。研究不可逆过程热力学的目的，是力求通过增加某些新的假设来继承和延伸经典热力学的结论和方法，使得可以描述包括含不可逆过程的非平衡体系与它们关联的各种性质。在此延伸过程中，首先遇到的问题是，如何描写非平衡和定义非平衡态热力学函数。为了能够继续保持热力学的含义，而又能绕过非平衡态热力学量的困难，在非平衡热力学中，人们常常引入所谓的局域 (局部) 平衡的假设 (assumption of local equilibrium)。在文献中，局域平衡的假设有各种不同的陈述方式，其基本意思如下：设想把所讨论的体系划分成许多很小的体积元，每个体积元在宏观上足够小，以至于它的性质可以用该体积元内部的某一点附近的性质来代表，但所有体积元在微观上讲有足够大，每个体积元内部包括有足够多的分子^①，因而仍然满足统计处理的要求。假设在某个时刻，把每个小体积元和周围的环境隔开，那么在 t 时刻处于非平衡状态的小体积元的分子，在经过 δt 时间间隔以后，达到平衡状态。于是在 $(t + \delta t)$ 时刻，可以按平衡状态热力学的处理办法，定义每个小体积内的一切热力学变量，例如压力、温度和熵等。假定 δt 和整个体系宏观变化的时间标度相比小得多，那么可以假设在任何一个体积元内， t 时刻的热力学状态变量，可以用在 $(t + \delta t)$ 时刻达到平衡的相应的小体积元内的热力学量来近似。但光有这样的近似还不够，为了能把热力学方法应用于

① 此处“分子”一词泛指体系中的基本结构单元。

非平衡体系，还需要另外的假设，即认为上述近似定义的热力学变量之间，仍然满足平衡体系中所应满足的热力学关系。上述两个假设合起来可成为局域平衡假设。根据 I. Prigogine(普里高京)的研究，局域平衡假设的有效范围是偏离平衡不远的体系。也就是当不可逆过程对原始的能量分布的扰动不大，不可逆过程的速率与分子碰撞交换能量的速率相比是较小的时候，局域平衡假设是对的。I. Prigogine 曾因为创立和发展耗散结构理论和在化学上的成就而获得 1977 年度诺贝尔化学奖金。

1.4 化学反应进度和反应亲合(和)势

1.4.1 化学反应的熵增率

设有下列反应：



由反应引起的各组分的浓度变化为

$$\frac{-dn_A}{\nu_A} = \frac{-dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = d\xi \quad (1-15)$$

通式为 $dn_j = \nu_j d\xi$ ， ν_j 是反应式中各物质的系数。

ξ 表示一个体系由某一个给定的化学反应所引起的体系状态变化，名为反应进度。 $d\xi/dt$ 这个量可以用来表征化学反应的速度。

对于一个恒温恒压体系，化学反应所引起的 Gibbs 自由能变化可写成

$$dG = \sum \mu_j dn_j = \sum \mu_j \nu_j d\xi \quad (1-16)$$

因此

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum \mu_j \nu_j = -A \quad (1-17)$$

式中， A 为董道 (de Donder) 引入的化学反应亲合势。式 (1-17) 是表示化学位 μ 和亲合势的关系。 A 是具有广泛意义的亲合势。

假设局域平衡条件成立，则体系进行了化学反应。反应结果，体系的组成发生了微小变化，则其内能的变化可表示为：

$$dU = TdS - PdV + \sum_j \mu_j dn_j \quad (1-18)$$

$$\text{或} \quad TdS = T(d_e S + d_i S) = dU + PdV - \sum_j \mu_j dn_j \quad (1-19)$$

其中

$$dU + PdV = Td_e S$$

$$\text{则} \quad Td_i S = - \sum_j \mu_j dn_j = - \sum_j \mu_j \nu_j d\xi = Ad\xi \quad (1-20)$$

$$T \frac{d_i S}{dt} = A \frac{d\xi}{dt} = Av \quad (1-21)$$

或

$$T\sigma = Av \quad (1-22)$$