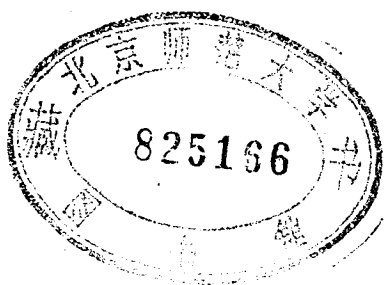


非平衡态热力学

S. R. 德格鲁脱 P. 梅休尔

陆全康 译



上海科学技术出版社

非平衡态热力学

NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS

S. R. DEGROOT AND P. MAZUR

NORTH-HOLLAND PUBLISHING

COMPANY-AMSTERDAM, 1962 年版

陆全康 译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 14.125 字数 372,000

1981 年 7 月第 1 版 1981 年 7 月第 1 次印刷

印数 1—4,000

统一书号: 13119·802 定价: (科四) 1.60 元

译 者 序

近年来,非平衡态热力学取得了很大的进展,特别要指出的是普里戈金(Prigogine)于1977年由于他在这方面的贡献而荣获诺贝尔奖金。

本书既是一本系统叙述非平衡态热力学原理和应用的专著,又因具有循序前进和推导详细的特点,故也是一本系统学习非平衡态热力学的入门书。它包含了普里戈金的某些重要贡献。本书适用于物理、化学和有关工程方面的科技工作者以及大学物理、化学系有关专业师生。

此外,关于非平衡态热力学的各学派概况与最近的进展可参看 Lavenda, Bernald H. 著的 *Thermodynamics of Irreversible Processes* (The Macmillan Press, 1978) 一书。

华东师范大学教授许国保同志校阅了本书部分译稿,使本书增色不少,谨此致谢。

最后,由于译者水平有限,书中难免存在错误,尚乞读者指正。

作 者 序

非平衡态热力学理论的目标是将各种类型的不可逆过程的唯象处理综合为统一的体系。本书试图使读者熟悉这个理论的一般性的理论纲要，并且还给出理论应用的概况。第一部分还包含有对非平衡态热力学统计基础的讨论，其主要目的是为了证明昂色格互易关系和证明在偏离平衡态时，应用热力学函数的合理性。

S. R. 德格鲁脱和 P. 梅休尔

莱顿, 1961 年 5 月

目 录

译者序

作者序

第 一 章 引 论	1
§ 1. 非平衡态热力学的历史背景	1
§ 2. 理论的系统发展	3

第一部分 一般理论

第 二 章 守恒定律	8
§ 1. 引言	8
§ 2. 质量守恒	8
§ 3. 运动方程	11
§ 4. 能量守恒	13
第 三 章 熵定律与熵平衡	15
§ 1. 热力学第二定律	15
§ 2. 熵平衡方程	17
§ 3. 熵增长的其他表示式 关于热流的不同定义	19
§ 4. 动能的扩散	21
第 四 章 唯象方程	24
§ 1. 线性定律	24
§ 2. 物质的对称性质对线性定律的影响 居里原理	25
§ 3. 昂色格互易关系	28
§ 4. 微分方程	33
第 五 章 恒定状态	35
§ 1. 引言	35
§ 2. 力学平衡	35
§ 3. 具有最小熵增长的恒定状态	37

§ 4. 不具有最小熵增长的恒定状态	44
第 六 章 唯象方程与昂色格关系的性质	47
§ 1. 引言	47
§ 2. 居里原理	47
§ 3. 非独立通量与热力学力	53
§ 4. 矢量(与张量)现象的昂色格关系	57
§ 5. 昂色格关系的变换性质	64
第 七 章 统计基础的讨论	69
§ 1. 引言	69
§ 2. 状态变量与涨落	70
§ 3. 微观可逆性	77
§ 4. 昂色格互易关系的推导	83
§ 5. 唯象系数矩阵的其他性质	88
§ 6. 高斯-马尔科夫过程	93
§ 7. 高斯-马尔科夫过程: 朗芝万方程	100
§ 8. 熵与无规涨落	103
第 八 章 涨落耗散定理	109
§ 1. 引言	109
§ 2. 恒定过程的关联函数 维纳-克因钦定理	109
§ 3. 因果性原理 克喇末-克朗尼格关系	120
§ 4. 涨落耗散定理的推导	125
§ 5. 受外加强迫力作用的体系中的熵增长	129
第 九 章 用动力学理论作为基础的讨论	136
§ 1. 引言	136
§ 2. 玻耳兹曼方程	137
§ 3. 流体动力学方程	140
§ 4. 熵平衡方程 玻耳兹曼 H 定理	142
§ 5. 解玻耳兹曼方程的恩斯柯格方法	146
§ 6. 恩斯柯格一级近似中的熵平衡方程	149
§ 7. 昂色格关系	155
§ 8. 布朗运动	158

第二部分 应 用

第十章 化学反应与弛豫现象	166
§ 1. 引言	166
§ 2. 化学反应	166
§ 3. 耦合化学反应	174
§ 4. 单种分子的化学反应 细致平衡原理	180
§ 5. 弛豫现象	186
§ 6. 内部自由度	191
第十一章 热传导、扩散和交叉效应	198
§ 1. 热传导	198
§ 2. 扩散 一般评述	201
§ 3. 化学势的热力学对称关系	207
§ 4. 二元体系中的扩散	211
§ 5. 多组元体系中的扩散	217
§ 6. 转动体系中的扩散	223
§ 7. 热扩散(索莱效应)与达福尔效应	231
§ 8. 化学反应体系中的热传导与热扩散	241
第十二章 粘滞流动与弛豫现象	258
§ 1. 各向同性流体中的粘滞流动	258
§ 2. 磁场中的粘滞流动	264
§ 3. 声传播	267
§ 4. 声弛豫	274
§ 5. 粘滞性与热传导对声传播的影响	282
§ 6. 弹性弛豫	284
第十三章 电导	288
§ 1. 引言	288
§ 2. 麦克斯韦方程	288
§ 3. 非极化体系中的守恒定律与熵平衡	289
§ 4. 熵平衡(续)	294
§ 5. 电阻	296
§ 6. 温差电势与珀耳帖效应	298

§ 7. 磁场电效应与热磁效应	303
§ 8. 淀积势与电泳	310
§ 9. 扩散势与热扩散势 温差电池的温差电势	312
第十四章 极化体系中的不可逆过程	320
§ 1. 极化体系中的守恒定律	320
§ 2. 极化体系中的熵平衡方程	327
§ 3. 压强与有质动力	331
§ 4. 极化介质中的化学势	338
§ 5. 介电弛豫与磁弛豫	341
第十五章 不连续体系	346
§ 1. 引言	346
§ 2. 守恒定律	348
§ 3. 熵定律与熵平衡	352
§ 4. 唯象方程与昂色格互易关系	356
§ 5. 热分子压强效应 热泻流与机械热效应	364
§ 6. 膜片的渗透压强与渗透性	371
§ 7. 动电效应	374
§ 8. 有化学反应的混合物中的热分子压强效应、热泻流与 机械热效应	375
§ 9. 电化学	384
附录一 关于矩阵与张量的记号	387
附录二 关于热力学关系	390
附录三 宏观变量的高斯分布	394
问题	402
人名英汉对照索引	428
专名英汉对照索引	430

第一章 引 论

§ 1. 非平衡态热力学的历史背景

汤姆孙* (Thomson) 于 1854 年最先考虑用热力学来处理不可逆过程, 他分析了各种热电现象和建立了以其姓字命名的两个关系: 第一个关系从能量守恒得出; 第二个关系, 联系热电偶的热电势与它的珀耳帖(Peltier)热, 从热力学的二个定律和对过程的所谓“可逆”贡献的附加假设得出。不久以后, 玻耳兹曼** (Boltzmann) 企图证明汤姆孙假设, 但未成功, 现在我们知道这个假设并没有基础。汤姆孙的第二个关系最后由昂色格 (Onsager) 正确地导出。昂色格证明, 这个关系是微观运动方程在时间反演下有不不变性的结果, 将汤姆孙方法应用到其他几种不可逆现象, 曾取得不同程度的成功; 但是, 不可能依这些方法建立起宏观地描述不可逆过程的统一体系。

在本世纪初, 某些物理学家企图不依靠上述的理论发展, 从事修改热力学第二定律的叙述形式以适合非平衡情况。早在 1850 年, 克劳修斯(Olausius)曾引入“非补偿热”的概念作为(在并不与环境热绝缘的体系中的)不可逆性的量度。杜亥姆(Duhem), 纳汤生(Natanson), 乔门(Jaumann), 劳尔(Lohr)与稍后的爱卡儿脱(Eckart)[†]通过把热力学第二定律与质量、动能、能量的宏观

* W. Thomson (Lord Kelvin) Proc. Roy. Soc. Edinburgh **3** (1854) 225; Ibid. Trans. **21** I (1857) 123; Math. Phys. Papers **1** (1882) 232.

** L. Boltzmann, Sitz. ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Kl. Abt. II **96** (1887) 1258; Wiss. Abh. **3** (1909) 321.

[†] P. Duhem, Energétique (2Vol.) (Gauthier-Villars, Paris, 1911). L. Natanson, Z. Phys. Chem. **21** (1896) 193.

G. Jaumann, Sitz. ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Kl. Abt. II A **120** (1911) 385; Denkschr. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Kl. **95**. (1918) 461. E. Lohr, Denkschr. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Kl. **93** (1916) 339; **99** (1924) 11, 59; Festschr. Techn. Hochsch. Brünn (1924) 176. C. Eckart, Phys. Rev. **53** (1940) 267, 269, 919, 924.

守恒定律结合起来,从而求出非均匀体系中局部熵变化率的表示式.依照这种方法,他们导出了联系这个体系的非均匀性与不可逆性的公式.同样,德唐得(De Donder)*得出化学反应中的“非补偿热”与亲合势(一个表征体系状态的热力学变量)间的关系.然而,长期来依照这样的方法来对不可逆过程进行系统的讨论一直未能达到完善的程度.

其间,在1931年,昂色格**建立了存在于描述不可逆过程的线性唯象定律中的各系数间的著名“互易关系”.这些互易关系是微观运动方程的时间反演不变性在宏观尺度上的反映,汤姆孙的第二个关系就是这些互易关系的一个例子.在1945年,卡西米尔(Casimir)***修改了这个互易关系,使它们能够适用于比昂色格先前所考虑到的更多类型的不可逆现象.

最后,梅克斯纳(Meixner)[†]在1941年和以后的几年中,以及普里戈金(Prigogine)^{††}在稍后的时期综合了昂色格互易定理和对一些物理情况的所谓熵源强度(实际上,这就是克劳修斯非补偿热)的明确计算,建立了统一的不可逆过程唯象理论.这样,一个“不可逆过程热力学”的新领域诞生了.它正在向各方面迅速发展.

同近年来研究不可逆过程统计力学理论的兴趣不断增长紧密地联系在一起的是,关于不可逆过程热力学的统计基础方面的一些重要研究.于是,受到特别注意的一个方面是热力学关系在偏离平衡态时的适用性,另一方面是昂色格互易关系.这些研究所用的方法和概念大多是从随机过程理论借鉴来的.

* Th. De Donder, *L'affinité* (Gauthier-Villars, Paris, 1927).

** L. Onsager, *Phys. Rev.* **37** (1931) 405; **38** (1931) 2265.

*** H. B. G. Casimir, *Rev. Mod. Phys.* **17** (1945) 343; 或 *Philips Res. Rep.* **1** (1945) 185.

[†] J. Meixner, *Ann. Physik* [5] **39** (1941) 333; **41** (1942) 409; **43** (1943) 244; *Z. Phys. Chem. B* **53** (1943) 235.

^{††} I. Prigogine, *Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles* (Dunod, Paris and Desoer, Liège, 1947).

§ 2. 理论的系统发展

非平衡态热力学的领域为我们提供了对不可逆过程宏观描述的一般纲要。因此它是宏观物理的一个分支,与其余的宏观学科,如流体力学与电磁理论有联系;在后两领域中所讨论的同样是非平衡的情况。因此,不可逆过程热力学一开始就应当建立为连续理论,将这理论的状态参量作为场变量,即作为空间坐标与时间的连续函数来处理。而且,我们要以这样的方式列出理论的基本方程:使这些方程只含有相应于空间一点和一定时刻的量,也就是用局部方程的形式。这也是流体动力学与麦克斯韦理论建立方程时所采用的方法,在平衡态热力学中,一般并不需要这样的局部形式,因为状态变量通常与空间坐标无关。

在非平衡态热力学中,熵平衡方程起主要作用。这方程表示了在某一体积元内的熵,由于二个原因而随时间变化的事实。首先是因为有熵流入体积元而使它发生变化,其次是因为体积元内的不可逆现象而形成熵源。熵源总是非负的量,因为熵只能产生而决不会消灭。对于可逆变化,熵源等于零。这就是热力学第二定律的局部表述,求取熵源与体系中所发生的各种不可逆过程间的明确联系是我们的主要目标。为此目的,我们需要把质量、动量与能量的宏观守恒定律表示为局部形式,就是表示为微分形式。这些守恒定律包含有如扩散流、热流与压强张量等量,它们与质量、动量与能量的输运相联系。如果利用热力学的吉布斯 (Gibbs) 关系,就可将熵源计算出来(例如,在各向同性并由多种成分组成的流体中,吉布斯关系给出了每一质量元中的熵变化率与能量变化率、成分变化率间的联系)。所得出的熵源具有很简单的形式:它是许多项的总和,而每一项是一个表征不可逆过程的通量与一个称为热力学力的量[热力学力与体系的非均匀性(例如,温度梯度)或某些内部状态变量和平衡值的偏离(例如化学亲合势)有关]的乘积。因而熵源强度可作为对体系中所发生的不可逆过程作系统描述的基础。

到现在为止, 单有一组守恒定律, 随同熵平衡方程和状态方程还是不够的, 因为这组方程包含不可逆通量作为未知参量, 因而它们不可能由体系状态的已知初始条件与边界条件解出。因此在这里必须对方程组补充附加的唯象方程组, 这些唯象方程给出熵源强度中所包含的不可逆通量与热力学力间的关系。在一级近似中, 通量是热力学力的线性函数。例如, 扩散的斐克 (Fick) 定律, 热传导的傅里叶 (Fourier) 定律和电导的欧姆 (Ohm) 定律均属于这类线性唯象定律。它还包含各种现象间可能的交叉效应。因为每个通量原则上都可以是表征熵源强度所需的一切热力学力的线性函数。索莱 (Soret) 效应——扩散引起的温度梯度——是这类交叉效应的一个例子。还有许多其他的交叉效应, 例如热电效应, 热磁与磁场电效应的集合, 和动电力效应。目前形式的非平衡态热力学主要局限于研究这类线性效应。在这线性范围以外, 足够的一般性质了解很少。然而, 这并不是很严格的限制, 因为即使是相当极端的物理情况, 例如各类输运过程, 仍可由线性定律来描述。原来的守恒定律组与唯象方程一起可称在下述意义上是完备的, 就是说我们现在已有一组关于物质体系状态参量的自洽偏微分方程组, 它们可以由已知的初始条件与边界条件解出。

我们可对联系出现在熵源强度中的各个通量与热力学力的唯象系数矩阵的宏观性质作些颇重要的叙述。首先, 昂色格-卡西米尔互易关系给出这些系数间的某些关系, 由此减少了独立变量的数目, 并把性质不同的物理效应联系起来。在将理论应用于各种物理情况时研究互易关系的物理结论是非平衡态热力学的—个目标。除了基于微观运动方程的时间反演不变性的互易关系外, 物质体系所可能具备的空间对称性将进一步使唯象系数的形式简化。如在各向同性流体中, 标量现象(如化学反应), 不可能与矢量现象(如热传导)发生耦合。利用唯象方程在特殊正交变换下的不变性得出的对唯象系数形式的这种简化称为居里 (Curie) 原理, 但应该更适当地称为居里定理。

互易关系具有广泛研究过的变换性质。如梅克斯纳 (Meixner)

证明了在通量与热力学的某些变换下, 昂色格关系不变。此外, 还有一些在非平衡态热力学中应用的普遍定理: 可以证明在力学平衡时, 熵增长具有某些附加的不变性质, 还可证明, 稳定的非平衡状态由一种极小性质表征; 在某些限制性条件下, 处于稳定状态的熵增长具有与已知边界条件相适应的极小值。这二个定理首先由普里戈金(Prigogine)得出。

正如平衡态热力学原理必须用统计力学方法来证明一样, 不可逆过程热力学原理同样也需要讨论它的微观基础。在目前的理论发展阶段, 从第一性原理来对不可逆性本身作微观讨论将超出本书的范围。然而, 即使把宏观体系的不可逆性质作为承认的事实, 我们仍有讨论理论的其余基础的问题。在这些前提下, 昂色格互易定理确实可从多粒子力学体系的微观性质推出。在这类微观基础的讨论中, 涨落理论与随机过程的概念起重要作用, 关于这些, 昂色格与马克卢普(Machlup)曾用布朗(Brownian)运动形式的模型研究涨落的抑制。这类模型也可用来佐证热力学关系在偏离平衡时的适用性; 而且, 随机过程理论的方法还用来使平衡态的自发涨落与体系在外加强迫力作用下的宏观响应相联系。这样求得的关系称为涨落耗散定理, 它是由卡伦(Callen)、格里纳(Greene)与韦尔顿(Welton)得出的。事实上, 这定理就是电噪声理论中有名的尼奎斯特(Nyquist)公式的推广。

非平衡态热力学的合理化问题也可另外从气体动力论观点来讨论。然而, 这种方法有相当的局限性, 因为它只适用于低密度的气体系统, 但是, 它使我们能把那些属于不可逆过程的宏观量用分子参量表示。不可逆性本身已包含在气体动力论的基本方程——玻耳兹曼(Boltzmann)积分微分方程——中。由此我们可佐证在气体中, 热力学关系在偏离平衡时的适用性(这首先由普里戈金作出), 并可推导昂色格互易关系。

在物理学与化学中, 非平衡态热力学理论有着很广泛的应用。为了将这些应用系统地分类, 我们把各种不可逆现象按照它们的“张量性质”分组,

第一组是“标量现象”。这组包括化学反应与结构弛豫现象。在这情况中，昂色格关系有助于求解描述大量内部变量同时弛豫的常微分方程组。

第二组现象是“矢量过程”所组成的，例如扩散、热传导和它们的交叉效应。

粘滞现象可作为使用非平衡态热力学方法的第三组：特别，梅克斯纳(Meixner)在这范围内曾合理地发展了声弛豫理论。

当有电磁场作用于物质体系时，有完全新的方面出现，这时从麦克斯韦(Maxwell)方程得出的电磁能量与动量连续性定律也必须考虑在内。因而我们必须把理论修改以适合这一情况，包括它对极化与非极化二种介质的大量应用的需要。

第一部分

一般理论

第二章 守恒定律

§ 1. 引言

热力学以二个基本定律为基础：热力学第一定律或称为能量守恒定律，与热力学第二定律或称为熵定律。描述非平衡过程的系统宏观图象（即不可逆过程的热力学图象）也必须以这二个定律为基础。然而，需要将这些定律改写成与当前目标相适应的形式。

本章将讨论热力学第一定律。为了使建立的理论适用于性质随空间坐标与时间连续变化的体系，我们将作出能量守恒定律的局部(local)表示式。由于局部动量密度与质量密度也可能随时间改变，故还需要作出动量守恒定律与质量守恒定律的局部表示式。

在以下几节，将对一个多组元体系写出这些守恒定律，在这体系中可能有化学反应发生和保守外力的作用。

应该注意到从微观观点看来，质量、动量与能量的宏观守恒定律是由支配体系中组元粒子运动的力学定律得出的结果。

§ 2. 质量守恒

试考虑一个包含 n 种组元的体系，在这些组元之间可能有 r 种化学反应发生。

在指定的体积 V 内，第 k 种组元的质量变化率为

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho_k dV = \int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV, \quad (1)$$

式中 ρ_k 是组元 k 的密度(单位体积中的质量)。此质量变化率等于通过表面 Ω 流入体积 V 的组元 k 的质量流与在体积 V 内由各种化学反应所产生的组元 k 的质量之和：

$$\int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV = - \int_{\Omega} \rho_k \mathbf{v}_k \cdot d\mathbf{\Omega} + \sum_{j=1}^r \int_V \nu_{kj} J_j dV, \quad (2)$$

式中 $d\mathbf{\Omega}$ 是大小为 $d\Omega$ 而方向与表面垂直的矢量，且以指向体积外

的方向为正。 v_k 是组元 k 的速度,而 $\nu_{kj}J_j$ 是组元 k 每单位体积在第 j 类化学反应中的产生率。量 ν_{kj} 被组元 k 的分子量 M_k 相除后与 k 在化学反应 j 中出现的化学计量系数(stoichiometric coefficient)成正比。当 k 在化学反应式的右方出现时, ν_{kj} 取正号;而当 k 在化学反应式的左方出现时,则 ν_{kj} 取负号。量 J_j 称为反应 j 的化学反应率,它表示单位时间内在单位体积中的反应质量。出现在(2)式中的量 ρ_k , v_k 与 J_j 都是时间与空间坐标的函数。

将高斯定理应用于(2)式中的面积分,且由于(2)式对于任意体积 V 均成立,得到

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho_k v_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j, \quad (k=1, 2, \dots, n). \quad (3)$$

这方程具有所谓守恒方程的形式:左方所表示的局部变化率等于流量 k 的负散度和表示产生(或消灭)组元 k 的源项。

由于在每个各别的化学反应内质量守恒,我们有

$$\sum_{k=1}^n \nu_{kj} = 0, \quad (j=1, 2, \dots, r). \quad (4)$$

将方程(3)对所有的组元 k 求和,从而得出质量守恒定律:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho v, \quad (5)$$

式中 ρ 是总密度

$$\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k, \quad (6)$$

而 v 是质心(“重心”)速度

$$v = \sum_{k=1}^n \rho_k v_k / \rho. \quad (7)$$

方程(5)表明总质量守恒,这就是说,在体系的任一体积元内,仅由质量的流入或流出才能引起总质量的改变。

引入(重心)实质时间微商(substantial time derivative)

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \operatorname{grad} \quad (8)$$

和物质 k 相对于重心运动的“扩散流”(diffusion flow)

• • •