

物理化学 (II)

扬州大学物理化学教研室

第1章 不可逆热力学

1.1 不可逆热力学简介

1.2 熵产生和熵流

1.3 熵产生的一般公式

1.1 不可逆热力学简介

一、经典热力学的局限性：

- a. 只适用于由大量粒子（基本结构单元）组成的体系；
- b. 只考虑粒子的共性，不考虑粒子的个性；
- c. 不考虑粒子的运动规律，无时间因素：
(平衡态1→平衡态2)；
- d. 通常只研究封闭体系。

二、经典热力学的困惑

经典热力学认为自然界的一切自发过程：

有序→无序

非平衡→平衡

自然界与此相背的现象比比皆是：

例：蛋白质的合成、云层的形成、宇宙中星系的生成等等。

三、不可逆热力学

热力学体系的类型（按有序无序分）

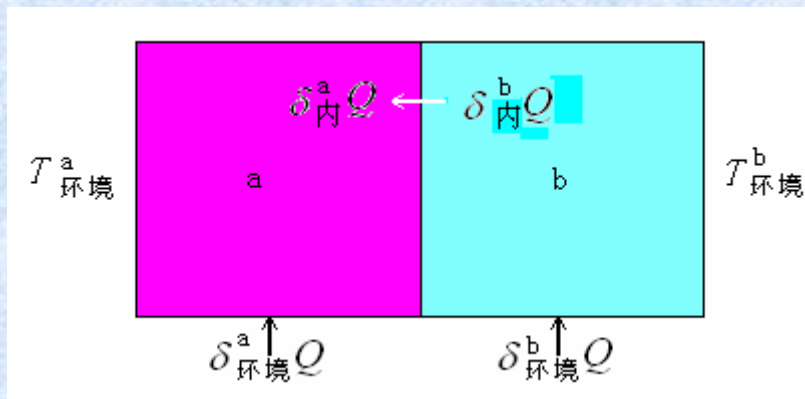
（1）孤立体系中平衡条件下的有序体系
（晶体）——经典热力学

（2）借能量、物质交换等维持的时空有序
（生命体）——不可逆热力学

定义：对非平衡态和不可逆过程作定量描述
的一门学科。

1.2 熵产生和熵流

设有如图所示的体系a与体系b相互接触并组成一个大的体系，该体系可与环境间进行热交换，体系a与体系b间也可以进行热交换。



$$\text{对于体系a, } \delta^a Q = \delta_{\text{内}}^a Q + \delta_{\text{环境}}^a Q \quad (1.1a)$$

$$\text{对于体系b, } \delta^b Q = \delta_{\text{内}}^b Q + \delta_{\text{环境}}^b Q \quad (1.1b)$$

$$\Delta_{\text{内}}^a Q = -\delta_{\text{内}}^b Q \quad (1.2)$$

$$dS^a = \frac{\delta^a Q}{T^a}, \quad dS^b = \frac{\delta^b Q}{T^b} \quad (1.3)$$

则体系的总熵变为：

$$dS = \frac{\delta^a Q}{T^a} + \frac{\delta^b Q}{T^b} = \left(\frac{\delta_{\text{环境}}^a Q}{T^a} + \frac{\delta_{\text{环境}}^b Q}{T^b} \right) + \delta_{\text{内}}^a Q \left(\frac{1}{T^a} - \frac{1}{T^b} \right) \quad (1.4)$$

$$dS_{\text{环境}} = \frac{\delta_{\text{环境}}^a Q}{T^a} + \frac{\delta_{\text{环境}}^b Q}{T^b} \quad (1.5)$$

$$dS_{\text{内}} = \delta_{\text{内}}^a Q \left(\frac{1}{T^a} - \frac{1}{T^b} \right) \quad (1.6)$$

$$dS = dS_{\text{环境}} + dS_{\text{内}} \quad (1.7)$$

说明体系的熵变来自两个方面，一是体系与环境间的热交换；另一是来自体系内部的可逆热交换。 $dS_{\text{体系}}$ 称为熵产生。

定义单位时间内熵产生量为熵产生率 σ :

$$\sigma = \frac{d_{\text{内}}S}{dt} = \frac{\delta_{\text{内}}Q}{dt} \left(\frac{1}{T^a} - \frac{1}{T^b} \right) \quad (1.8)$$

$$J_{\text{热}} = \frac{\delta_{\text{内}}Q}{dt}, \quad X_{\text{热}} = \frac{1}{T^a} - \frac{1}{T^b} \quad (1.9)$$

$$\sigma = J_{\text{热}} X_{\text{热}} \quad (1.10)$$

式中 $J_{\text{热}}$ 为热传导率，通称为“流”或“流通量”； $X_{\text{热}}$ 则为热传导的方向和限度的量度，是推动不可逆过程走向平衡的“力”，通称为“势”或“力”。

$$J_{\text{热}} = \frac{\delta_{\text{内}}Q}{dt}, \quad X_{\text{热}} = \frac{1}{T^a} - \frac{1}{T^b} \quad (1.9)$$

$$\sigma = J_{\text{热}} X_{\text{热}} \quad (1.10)$$

讨论：

1. 熵产生率是“力”与“流”的成绩。

2. 从式1.9可知

若 $\delta_{\text{内}}Q > 0$, 则 $T^b > T^a$, 于是 $J_{\text{热}} > 0$, $X > 0$

若 $\delta_{\text{内}}Q < 0$, 则 $T^b < T^a$, 于是 $J_{\text{热}} < 0$, $X < 0$

若 $\delta_{\text{内}}Q = 0$, 则 $T^b = T^a$, 于是 $J_{\text{热}} = 0$, $X = 0$

所以，“力”和“流”始终是同号的。

3. 据此，根据式1.10，熵产生率用于不会小于零。

$$dS = dS_{\text{环境}} + dS_{\text{内}} \quad (1.7)$$

1.3 不同体系体系中的熵变

熵流：体系与环境间通过能量和物质的交换而引起的熵变，用符号 $d_e S$ 表示。

熵产生：体系内部不可逆过程产生的熵变，用符号 $d_i S$ 表示。

$$\text{总熵变：} dS = d_e S + d_i S \quad (1.11)$$

$$\text{很显然，} d_i S \geq 0 \quad (1.12)$$

对于**孤立体系**， $d_e S = 0$ ，于是

$$dS = d_i S \geq 0 \quad (\text{熵增加原理}) \quad (1.13)$$

$$d_i S \geq 0 \quad (1.12)$$

对于封闭体系和敞开体系

$d_i S \geq 0$ 仍然成立，但 $d_e S$ 的符号不确定，因此式 1.13 不适用，只能用 1.12 表示。因此

式 1.12 为热力学最一般表达式。

式 1.12 可以用于体系中任何一部分。如果在体系内部同一区间同时发生两个不可逆过程 (1) 和

(2)，且 $d_i S^{(1)} \geq 0$ ， $d_i S^{(2)} \geq 0$ ，则

$$d_i S = d_i S^{(1)} + d_i S^{(2)} \geq 0$$

成为不可逆过程的耦合。

注意：（1） $d_e S$ 是否为零是孤立体系与封闭体系和敞开体系的总要区别。

（2） $d_i S$ 反应体系有序、无序变化情况。要使体系向有序方向（即 $d_i S < 0$ ）变化，则环境必须提供足够的负熵流。

例：一个正在成长的生物体，吃进大量高度有序的蛋白质，经消化后放出许多无序度增加的小分子，排出体外。针对体系而言，吸入低熵值的物质，放出高熵值的物质，因此有 $\Delta_e S < 0$ ，并以此维持 $\Delta_i S > 0$ 。

耗散结构

有些过程，体系通过和环境间的能量和物质交换，以及体系内部的不可逆过程（能量耗散过程），且体系有可能由无序态变成有序态。普里高京将这一现象称为耗散结构。

熵产生的一般公式

一切不可逆过程都是由势函数或力作为动力 X_j ，由该力引起的不可逆程度或速率，则用相应的“流” J_j 表示。 X 决定 J 的方向。

假设有一种作用力，则

$$J_1 = L_{11} X_1 \quad (1.14)$$

式中 L_{11} 为标量，成为唯象系数。

如果有多种作用力，则不同作用力标量间可能有相互作用，熵产生率可写成更一般的表达式：

$$\sigma = \frac{d_{\text{内}} S}{dt} = J_1 X_1 + J_2 X_2 + \dots = \sum_i J_i X_i \quad (1.15)$$