

Modern Thermodynamics
A New Statement of the Second Law

现代热力学

第二定律的一种新表述

王季陶 著



科学出版社

现代热力学

——第二定律的一种新表述

Modern Thermodynamics

——A New Statement of the Second Law

王季陶 著

科学出版社

北京

.....

6817013L3

内 容 简 介

热力学第二定律被誉为历史上最伟大的十个方程之一,又是人类对大量粒子组成宏观体系的经验总结,知识界应该人人皆知.它说明宏观变化的方向(或称“时间箭头”).简单体系总是向着(有效)能量耗散(消耗和散失)的方向减少和退化;而复杂体系是在能量耗散的退化同时实现耗散最小化的进化,理想的极限是非耗散.热力学是科学的核心基础内容,热力学第二定律又是热力学的核心,上百年来基本上停留在简单体系的经典热力学阶段.从20世纪70年代低压人造金刚石的成功被认为是“点金术”到如今成为复杂体系现代热力学的试金石,相应地,形成了一个完整的热力学学科.整个由大量(10^{23})粒子组成的宏观体系都服从热力学第二定律.这一基础理论发展必将进一步推进其在物理、化学、材料科学、生命科学等基础科学中的应用,对人文科学等也有参考和借鉴价值.

本书可供自然科学工作者、教师、研究生和学生作为教学、科研和阅读参考,也可供工程技术和人文科学领域的人员阅读借鉴.

图书在版编目(CIP)数据

现代热力学:第二定律的一种新表述/王季陶著. —北京:科学出版社, 2015

ISBN 978-7-03-046051-6

I. ①现… II. ①王… III. ①热力学第二定律-研究 IV. ①0414.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 247858 号

责任编辑:鲁永芳 / 责任校对:张凤琴

责任印制:徐晓晨 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年10月第 一 版 开本:720×1000 B5

2015年10月第一次印刷 印张:12

字数:229 000

定价:78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

经典热力学通常介绍第二定律的表述一：不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化；以及表述二：不可能从单一热源取热使之完全变为有用的功而不产生其他影响；它们也可以归纳为一句话：自发过程都自动趋向于能量耗散。而现代热力学则需要第二定律的表述三：非自发过程只能在同时自发过程的耦合或补偿下进行，总的（体系和环境）能量耗散不可能为负，并趋向于耗散最小化，理想的极限是零耗散（即非耗散）。因此，热力学第二定律就是能量耗散及耗散最小化定律，突破了经典热力学的局限性，普遍适用于整个宏观世界。

热力学第二定律被称为“历史上最伟大的 10 个方程”之一。“能量守恒和转化定律”又被称为“19 世纪自然科学三大发现之一”。一位物理学家出身的西方学者和文学家斯诺(C. P. Snow, 1905~1980)认为，在科学界问人家能否描述热力学第二定律就好比是在文学界问“您读过莎士比亚的作品吗？”。热力学第二定律确实太重要了，它是近代科学的核心基础内容，每位科学家都应该知道。这样的看法似乎并没有错，然而，更专业和著名的物理大师索末菲(A. Sommerfeld, 1868~1951) 在 20 世纪 40 年代说：

“热力学是一个有趣的学科。当你第一次看过它时，你完全不懂它。当你第二次看过它时，你想除了一两个小问题以外你是弄懂它了。当你第三次看过它时，你知道并没有理解它，但是这时你对它已经很习惯，它也不来找你麻烦了。”

还有一位写过两本热力学相关著作的资深美国教授特鲁斯戴尔(C. Truesdell, 1919~2000) 在 20 世纪后期说过：

“每一位物理学家都确切地知道什么是第一和第二定律，但是根据我的经验没有两个物理学家的认识是相同的。”

实际上说明，上百年来人们对热力学第二定律并没有真正认清。

热力学是近代科学中从能量及其转换角度研究由大量(10^{23})粒子(或单元)组成宏观体系变化和发展的基础科学，以其严谨性和普适性称著，热力学的整个基础理论建立在人类宏观经验总结基础上。除了热力学第一定律和第二定律以外，就是逻辑需要的局域平衡近似和第零定律，以及低温再加上热力学第三定律。离开这些热力学基础而引入其他假定或前提的，并不是真正的热力学。

1968 年和 1977 年诺贝尔化学奖分别授予昂萨格(L. Onsager)和普里高津(I. Prigogine)。然而这两个奖项的有关热力学评价并不正确，加深了当时化学家们无法理解的热力学和非热力学之间的学科混淆。1978 年生物化学家米切尔

(P. Mitchell)荣获诺贝尔化学奖的 ATP(三磷酸腺苷)生物合成的化学渗透耦合学说确实是评价中所说“了解生物能量转换”的典范。可是至今也没有引起热力学家们的广泛重视。在整个 20 世纪至今的热力学学科中的乱象是近代科学中非常罕见的。“实践是检验客观真理的唯一标准”的理念是维护热力学的严谨性和纯洁性所不可或缺的。

从 20 世纪 70 年代低压人造金刚石的成功被认为是“点金术”到如今成为现代热力学最坚硬的试金石,相应的热力学发展形成了一个完整的热力学学科。由此突破了经典热力学一统热力学学科的局面,创建了以非耗散热力学为代表的真正现代热力学。1990 年低压金刚石热力学耦合模型是作者和瑞典 Jan-Otto Carlsson 共同提出的。此后我们课题组一直致力于继续实现引领热力学基础理论发展的中国梦!

热力学第二定律的发展成为指明一切宏观变化发展方向的“时间箭头”(arrow of time)。整个宏观世界(不包括宇宙整体和不够了解的暗物质、暗能量、黑洞等宇观部分)都按照热力学第二定律指引的方向,向着能量耗散的退化及能量耗散最小化的进化方向运行和发展着,非耗散能量转换的效率最高。

感谢复旦大学微电子学院、专用集成电路与系统国家重点实验室(复旦大学)国家重大专项“2011ZX02102-003”和上海市科委项目“13DE1108100”对本书的出版经费资助。

王季陶

2015 年 5 月于复旦大学

Email:jtwang@fudan.edu.cn

目 录

前言

第 1 章 热力学学科的理论基础	1
1.1 热力学学科及其适用范围	1
1.2 能量的两大基本特性	2
1.3 热力学的一些基本概念	3
1.3.1 体系和环境	3
1.3.2 平衡态、非平衡定态和非平衡态	4
1.3.3 状态参数或态函数	5
1.3.4 状态方程	6
1.3.5 可逆过程、不可逆过程和准静态过程	6
1.3.6 自发过程和非自发过程	7
1.4 热力学理论基础及其基本定律	7
1.4.1 热力学第零定律和局域平衡近似	7
1.4.2 热力学第一定律	8
1.4.3 卡诺定理	9
1.4.4 绝对温度	11
1.4.5 热力学第二定律	12
1.4.6 熵函数的物理意义	14
1.5 热力学第二定律的一种新表述	16
参考文献	18
第 2 章 简单体系的经典热力学	20
2.1 平衡热力学(可逆过程热力学)	20
2.2 非平衡热力学(不可逆过程热力学)	23
2.3 平衡的判据	24
2.4 熵变的计算	25
2.5 吉布斯自由能与温度或压强的关系	30
2.6 熵产生的计算	34
2.7 平衡相图	38
参考文献	39

第 3 章 低压金刚石耦合模型:热力学发展的突破口	41
3.1 高压法人造金刚石	41
3.2 激活低压气相生长人造金刚石	43
3.3 超平衡原子氢择优腐蚀的动力学模型	47
3.4 低压金刚石的热力学耦合模型	49
3.5 低压金刚石的热力学耦合反应机理	50
3.6 一个全新的热力学领域——非耗散热力学	52
参考文献	54
第 4 章 现代热力学的非耗散热力学	57
4.1 非耗散热力学和非平衡相图	57
4.2 激活石墨的热力学数据	58
4.2.1 吉布斯自由能法	58
4.2.2 平衡常数法	60
4.3 非平衡相图的计算	62
4.4 C-H 体系的 $T-X$ 非平衡相图	65
4.5 C-H 和 C-O 体系 $T-p-X$ 非平衡相图	69
4.6 C-H 体系气相成分的非平衡相图	72
4.7 C-H-O 体系三元非平衡相图	74
4.8 非耗散热力学和非平衡相图的新领域	80
参考文献	82
第 5 章 现代热力学的耗散热力学	87
5.1 低压人造金刚石耗散热力学的定量化计算	87
5.2 珍宝级克拉低压人造金刚石的成功	93
5.3 高速低压 CVD 金刚石的现代热力学	97
5.4 ATP 生物合成的化学渗透理论	100
5.5 化学振荡,循环反应和螺旋反应	104
5.6 热扩散现象	108
5.7 贝纳德图案	110
5.8 其他一些宏观学科的发展	111
5.8.1 天体演化	111
5.8.2 生物进化	113
5.8.3 通识教育对现代热力学的重要性	114
参考文献	117
第 6 章 热力学是一门严谨的基础科学	119
6.1 昂萨格倒易关系属于连续介质力学	119

6.2 耗散结构理论的核心不是热力学	123
6.3 普里高津的现代热力学核心差错	124
6.4 低压人造金刚石是现代热力学的试金石	126
6.5 昂萨格和普里高津的热二律等式“遗漏”	128
6.6 1873 年瑞利的“耗散最小化原理”	130
6.7 昂萨格倒易关系的反应动力学推导	132
6.8 普里高津的“熵产生计算的一般表达式”	134
6.8.1 热传导过程的熵产生	135
6.8.2 热传导和物质输运同时进行的熵产生	136
6.8.3 “熵产生计算的一般表达式”	137
6.9 热力学学科的基本特征	139
参考文献	140
附录 1 1865 年克氏热二律扩展表述的重新发现	142
一. 克劳修斯扩展表述, 物理学界百年未承	142
二. 全新的非平衡相图, 超越于经典热力学	146
三. 千万不能反对热二律, 否则涉嫌第二类永动机	150
四. 站在巨人肩膀创新, 实现学科飞跃发展	152
五. 对 20 世纪热力学第二定律状况客观评价	153
附录 2 金刚石与热力学的浪漫相遇——低压人造金刚石缘何突破经典热力学	158
一. 实践是检验真理的唯一标准!	159
二. 通识教育的重要性	161
三. 热力学是一门最硬的学科	162
四. 经典热力学第二定律: 熵产生原理和能量耗散定律	164
五. 经典热力学的成功范例——高压人造金刚石	165
六. 低压人造金刚石不是“点金术”(alchemy)	166
七. 热力学耦合模型突破经典热力学	170
八. 非平衡定态相图	172
九. 热力学第二定律的扩展表述和热力学学科的完整分类	176
十. 现代热力学的应用实例	178
十一. 我们要实现一个“中国梦”!	181

第 1 章 热力学学科的理论基础

摘要 科学、技术和人类认识的发展通常都遵循从简单到复杂、从低级到高级的规律. 热力学学科的发展也遵循这一规律. 在热力学学科建立以来约一个半世纪中基本上停留在经典热力学阶段. 本章对热力学基础的讨论并没有完全局限于经典热力学. 和现有一般热力学著作内容也有所不同, 已突出了热力学第二定律即能量耗散及耗散最小化定律和普适的熵产生原理等. 对经典热力学局限性的讨论并没有局限于本章, 而是贯穿于全书. 经典热力学仍然具有较普遍和宽广的含义, 可以被应用于简单的气体、液体、固体、多相体系和化学反应体系等.

1.1 热力学学科及其适用范围

热力学一词的英文名称 *thermodynamics* 最早是开尔文 (Lord Kelvin, 原名 William Thomson, 1824 ~ 1907) 首次使用 *thermo-dynamic* 一词作为形容词 (p. 113)^[1]. 此后 *thermodynamics* 作为名词一直被沿用至今 (p. 22)^[2]. *

“从词源来说, *thermodynamics* 一词有些渊源, 最初带有连字符. 在 1854 年 (*thermo-dynamic*) 作为一个形容词, 到 1868 年 *thermo-dynamics* 作为一个名词来表示一般的热机科学. (The etymology of *thermodynamics* has an intricate history. It was first spelled in a hyphenated form as an adjective (*thermo-dynamic*) and from 1854 to 1868 as the noun *thermo-dynamics* to represent the science of generalized heat engines.)

从字的组成来说, 分别是由希腊字的热 $\theta\acute{\epsilon}\rho\mu\eta$ (*thermo* 相当于英文的 *heat*) 和功 $\delta\acute{\upsilon}\nu\alpha\mu\iota\varsigma$ (*dynamics* 相当于英文的 *power*) 两部分组成的. (The components of the word *thermodynamics* are derived from the Greek words $\theta\acute{\epsilon}\rho\mu\eta$ *therme*, meaning heat, and $\delta\acute{\upsilon}\nu\alpha\mu\iota\varsigma$ *dynamis*, meaning power. ”

最初的含义相当于“theory of the motive power of heat”, 可以在中文中称为“热功学”. 随着热力学的发展, 热力学的研究对象有了很大的发展. 霍尔曼著 *Thermodynamics* (《热力学》1980) 教科书的第一章就说明: “热力学是研究能量及

* Oxford American Dictionary; <http://www.informat.io/?title=thermodynamics>. Cited 20 Apr 2008; <http://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamics>. Cited 6 Apr 2014.

其转换的科学. (Thermodynamics is a part of science doing research on energy and energy transformation.)”^[3]或者说:热力学是从能量及其转换角度研究由大量粒子(或单元)组成宏观体系变化和发展的基础科学. 由此可以看到热力学学科对科学技术和社会发展的重大意义.

热力学中最重要的基础定律就是热力学第一定律和热力学第二定律,简单地讲就是“第一类和第二类永动机是不可能得到的”,其中热力学第二定律更是热力学的核心. 至今在任何有限宏观条件下,包括生命体和生物进化,都没有发现有第一类和第二类永动机的事实,这证明了热力学理论具有普遍性和可靠性,或者说热力学理论具有真正严密性.

1.2 能量的两大基本特性

能量守恒法则和能量耗散及耗散最小化法则是自然界的两大普遍性法则. 在此就以单摆和球的弹跳等例子来理解这两大法则在力学中的体现. 对大量(10^{23})粒子组成的体系则体现为热力学第一定律和第二定律.

自然界有两大普遍性法则:能量守恒法则和能量耗散及耗散最小化法则.

单摆是我们常见的能量守恒法则的实例,如图 1.1 所示. 如果没有摩擦和空气阻力,单摆的势能转变成动能,动能转变成势能,能量形式不停地变化,但是能量的总和不变,即能量的总和是守恒的. 这就是能量守恒法则在力学中体现.

能量耗散及耗散最小化法则也是一个普适性法则. 球的弹跳越来越低就是我们常见的能量耗散法则的一个实例,如图 1.2 所示. 一个皮球在静止的地板上弹跳时,球总是越跳越低^[4]. 其中有一部分有效能量在与地板撞击时转化为热量,而不能再用来对外做功. 能量耗散(energy dissipation)就是有效能量的耗散(消耗和散失),或者说可以用来对外做功能力的减少. 即使在理想的没有能量耗散的情况下,也只能不停地弹跳,绝不可能越跳越高,而没有其他的变化. 在复杂一些的图 1.3 中,定滑轮两端密度相同的大小球滑动. 大球下落,小球上升,总的势能下降,总的还能体现出质量耗散及耗散最小化法则. 图 1.2 和图 1.3 都是能量耗散及耗散最小化法则在力学中的体现. 但是图 1.3 中小球被提升了起来,小球提升是负耗散的,不可能单独自动发生,而是通过大球下降的补偿或耦合同时进行,体现了耗散最小化的趋势. 理想的极限就是两个球在滑轮上无摩擦地一上一下等速运动.

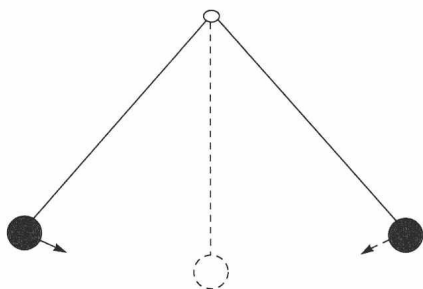


图 1.1 单摆的动能-势能转换

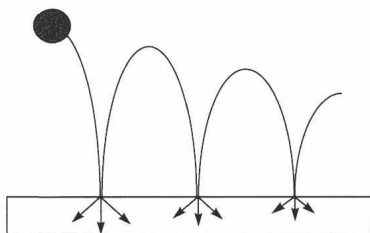


图 1.2 球的地面弹跳

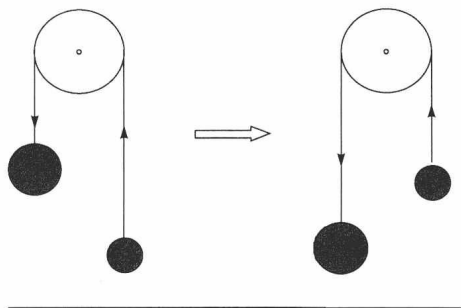


图 1.3 定滑轮上大球和小球的总势能降低

热力学是研究由大量粒子(或单元)组成的宏观体系变化和发展的基础科学. 问题不像个体粒子力学的行为那么简单,但是作为普遍法则仍然管用. 结果就成为热力学第一定律,即能量守恒定律;以及热力学第二定律,即能量耗散及耗散最小化定律. 当然具体形式和表述上需要作一些变动.

1.3 热力学的一些基本概念

现在人们把近 150 年来的简单体系热力学研究称为经典热力学. 实际上,不能用时间来简单划分. 大体上说,经典热力学可能涵盖 19 世纪和 20 世纪初期创建的热力学. 经典热力学就是只考虑平衡体系,以及只有可逆或自发过程的简单体系的热力学. 但是热力学的一些基本概念的适用面更为广泛.

1.3.1 体系和环境

为了便于进行具体的研究,热力学在客观世界中划分出一个有有限宏观尺度、又有确定体积的客体,称为热力学体系、宏观体系,或者直接称为体系(system). 热

力学的研究对象通常是一个具体的物体,因此有时候也就把体系称为物体(body).体系的边界是一个面,由此把体系以外又和体系密切相关、影响所及的外部称为局域环境(local surroundings)或环境(surroundings).体系加上环境也可以称为自然界或宏观世界.实际上只是局域有限的客体,并不等于整个宇宙.这样的定义符合我们的日常经验.按这样的体系和环境的定义,可以避免引起“宇宙基本定律”(the fundamental laws of the universe)或“热寂论”的争论(p. 365)^[5].

如果体系完全不受环境影响,和环境之间没有物质和能量的交换,就称为孤立体系(isolated system).如果在体系和环境之间没有物质的交换,但有能量的交换,就称为封闭体系(closed system).如果在体系及其环境之间有物质以及能量交换的,就称为开放体系(open system).注意封闭体系和环境之间仍然有能量交换,因此有时也可以把封闭体系归纳在开放体系中.

此外,在体系和环境之间有时会被不同的壁所分隔,于是就有绝热壁、导热壁和刚性壁等区别.被绝热壁所分隔的体系变化称为绝热过程.被刚性壁所分隔时,体系和环境之间没有体积功.被刚性导热壁所分隔的体系,可以导热但没有体积功.

1.3.2 平衡态、非平衡定态和非平衡态

体系在不同时刻、不同外界环境影响下的宏观表现称为宏观状态或状态.当一个体系处于一种恒定的外部限制条件(如固定的边界条件或浓度限制条件等)时,体系内部可能还会发生宏观的变化,这时体系处于非平衡态(nonequilibrium state).经过一定时间后,体系可能达到一种在宏观上不随时间变化的恒定状态,这种状态称为非平衡定态(nonequilibrium stationary state)或简称为定态(stationary state).处于非平衡定态体系的内部宏观过程仍然在进行.如果体系的内部宏观过程也停止,就达到了平衡态(equilibrium state).如果体系是一个孤立体系,也就是说没有外部的限制条件,那么体系必然发展到一种没有任何宏观过程的恒定状态——平衡态.如果没有外部的限制条件,封闭体系或开放体系也都可以到达平衡态.一旦达到平衡态,体系内部就不再有任何宏观过程.注意,平衡态也就是内部没有宏观过程的体系状态,或者只有理想可逆过程(reversible process)的状态.

非平衡定态的宏观状态不随时间而变化,但体系内部仍然发生宏观过程.只是内部的变化与外部交换引起的变化带来的总的结果使得体系的宏观状态不变.因此必须把非平衡定态与平衡态相区别.同时也可以看到最一般性的体系状态是非平衡态.体系处于非平衡态时,体系内部宏观状态通常随时间不断变化.非平衡定态可以看成非平衡态中的一个特殊状态.而平衡态又可以看成非平衡定态中的一个特殊状态.在非平衡态中非平衡定态具有特殊的重要性.为此再举一些形象的例

子.例如,一端与高温热储相连、另一端与低温热储相连的金属棒,经过一定时间以后,金属棒各点温度都具有一个固定不变的数值.这时该金属棒处于一个非平衡定态,但不是平衡态.因为金属棒各点的温度是不相同的,同时宏观上还有一个恒定的热流经过金属棒.又例如,一个生命体的某一阶段,体系具有相对恒定的宏观状态:不断有食物摄入并有废物排出,体内的新陈代谢作用在不断地进行着.这样的生命体也可以作为一个非平衡定态来处理.

应该指出,在经典热力学中实际上能够进行定量计算处理的只有平衡态.经典热力学所能定量计算处理的非平衡体系和不可逆过程仅限于它们的平衡初态和平衡终态.因此有时我们可以看到“平衡态热力学”(thermodynamics of equilibrium states)和“非平衡态热力学”(thermodynamics of nonequilibrium states)的术语.也有用“平衡态热力学”这样的名词来概括经典热力学.但是这些名称本身很容易与常用的平衡热力学(equilibrium thermodynamics)和非平衡热力学(nonequilibrium thermodynamics)的名称当作同义词而互相混淆,因此在本书的后续章节中并不推荐使用.

1.3.3 状态参数或态函数

热力学体系是由大量粒子群体所组成的,热力学并不研究体系的微观状态.当体系处于平衡态时,体系的微观状态还是随时间而不停地变化的.因此这种宏观的平衡态是微观上大量粒子运动的平均结果.内部的粒子不停地运动着.当粒子数很大(如 6.023×10^{23}) 时,已经无法用力学方法来进行逐个研究,而是服从微观上的统计规律.相应的宏观状态也不可能用粒子的微观力学参数来描述,而只能用一些宏观参数来描述,这些参数就称为状态参数或态函数.例如,气体的体系可以用体积、压强和温度来描述.而研究微观上的统计规律的科学是统计物理,并不属于热力学.

如果在整个体系中,物理和化学性质都是均匀一致的就称为均匀体系或单相体系.如果一个平衡体系中有几个不同的性质均匀一致的部分,就称为多相体系.相的定义就是物理和化学性质都是均匀一致的部分,相和相之间在指定的条件下有明显的界面,在界面上宏观性质是突变的.

在这些状态参数或态函数中,温度是一个很特殊的状态参数和态函数.它本身可以直接测量,同时又可以通过其他状态变量来确定.热力学的态函数,如内能 U 、熵 S 、焓 H 、自由能 F 、吉布斯(J. W. Gibbs, 1839~1903)自由能 G 等,都是无法直接测量的.

当体系处于一定的平衡状态时,体系的性质仅依赖于体系的状态而与体系的历史无关.在体系的状态变化时,体系的一系列性质也随之变化.改变量仅取决于体系的初态和终态,而与变化的途径无关.状态参数或态函数可以分为两类:一类

状态参数或态函数,如温度 T 、压强 p ,与体系的物质的量无关,称为强度量;另一类状态参数或态函数,如体积 V 、重量和内能,与体系的物质的量有关,称为广延量.强度量具有局域特性,不具有可加性,即在平衡体系的任何局域位置测量的数值和在整个体系中测量的数值是相同的,不可以把局域的数值经过累加作为整个体系的数值.而广延量具有可加性,即把所有局域位置测量的数值加以累加就得到整个体系的数值.这两种不同的局域特性就为非平衡态的局域平衡近似的理解和处理提供了依据.例如,在非平衡体系中,温度和压强在各个局域部分的数值可以是不同的,这样就没有统一的整个体系的温度和压强.但是内能等就具有可加性,各个局域部分的内能可以是不同的,它们的总和就是整个体系的内能.

1.3.4 状态方程

热力学不能指出描写一个体系的确定状态所需要的独立状态参数数目,但是实验事实证明,对于没有化学变化、只有一种物质的单相封闭体系,通常只要指定两个强度性质.而如果体系的总量确定,广延量也就确定了.例如,对单一的气体,状态函数 T, p, V 相互之间是有联系的,可以写出 $T=f(p, V)$, f 是与体系性质有关的函数.在 T, p, V 三个变量之间,只有两个独立变数.体系状态函数之间的定量关系式就称为状态方程.理想气体的状态方程就是 $pV=nRT$. 其中, n 是气体的摩尔数, $R=8.31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是气体常数.

对多组分体系还需要增加各个组分的量,如 $n_1, n_2, \dots$. 对多相体系,每一相都有各自的状态方程.虽然热力学定律具有普遍性,但并不能推导出具体的状态方程,而可以通过实验来加以确定.

1.3.5 可逆过程、不可逆过程和准静态过程

体系状态随时间的变化称为宏观过程或过程. 当一个平衡体系的外界环境发生变化时,平衡态就会遭到破坏,这时体系处于非平衡态. 体系随着外界环境一同变化,最后得到和外界环境相适应的新的平衡态,这就是过程的一个例子. 在热力学中还有可逆过程的重要概念. 在经典热力学中,一个过程从体系初始的平衡态开始,并且在过程中任何时候体系和环境都可以恢复到原来的初始状态,就称为可逆过程. 可逆性概念在定义上要求体系和它的环境具有可恢复性. 可逆过程的本质就是发生在界面上的所有热和功等的相互作用,在正向过程和反向过程中都是数值相等、方向相反. 正因为如此,当体系回到其初态时,环境就没有留下历史痕迹. 这仅仅是一种理想的过程,只可能由准静态过程(quasistatic process)来近似. 准静态过程就是一系列无限慢步骤组成的过程,而且体系内部和环境都始终处于平衡态. 准静态过程可以帮助我们理解可逆过程. 实际发生的任何宏观过程都是不可逆过程(irreversible process),即体系回到其初态时,环境不可能没有留下历史痕迹.

1.3.6 自发过程和非自发过程

在热力学中对过程的另一种重要划分就是分成自发过程(spontaneous process)和非自发过程(nonspontaneous process). 一个体系内的过程沿着一定的方向可以自动进行而不留下体系以外的其他影响, 这样的过程称为自发过程. 一个过程沿着和它自身自发过程相反的方向进行, 就被称为非自发过程. 在宏观世界中自发过程方向性非常明确, 特别是孤立体系中的自发过程对环境没有留下任何影响. 例如, 高温到低温的热传导方向、高浓度到低浓度的扩散方向、气体的真空膨胀等, 都有十分明确的方向性, 这就是简单体系有效能量耗散“时间箭头”方向性的具体体现. 正是这些人类的大量宏观实际经验成为了经典热力学第二定律的基础. 然而在现代热力学的复杂体系研究中, 自发过程和非自发过程在一个体系中同时存在, 有效能量耗散的“时间箭头”特性依然存在, 自发过程仍然主导了能量的耗散. 但是这时非自发过程体现了耗散最小化原理以及进化的“时间箭头”方向性特征, 特显其重要性. 在建立热力学第一定律和第二定律以后, 热力学就成为近代科学中无可替代的一门重要基础学科. 热力学第二定律的能量耗散及耗散最小化“时间箭头”方向性更是在自然科学中罕见.

1.4 热力学理论基础及其基本定律

热力学是近代科学的核心内容和研究宏观变化的最基础学科, 在其适用范围内不需要任何其他学科的假定和前提. 整个热力学的理论基础就是人类宏观经验总结, 其中最主要的就是热力学第一定律和热力学第二定律——两大基本定律, 热力学第二定律又是热力学的核心. 从逻辑上还需要加上热力学第零定律(the zeroth law of thermodynamics)和局域平衡近似, 涉及低温方面还需要热力学第三定律.

1.4.1 热力学第零定律和局域平衡近似

温度是热力学中的一个特殊概念. 温度的定义就是一个平衡物体或体系的冷热程度的数值表示. 对非平衡体系温度可以没有一个相同的固定数值, 这时就必须引入局域平衡近似, 即把体系内的局部近似地作为平衡态来处理. 例如, 天气预报的温度、压强都是按照当地局域平衡近似来处理的. 讨论温度和温度的测量的定义时还需要引入热力学第零定律, 又称热平衡定律(heat equilibrium law). 也就是说, 两个体系相互处于热平衡, 则它们的温度一定是相等的. 这里所说“两个体系相互处于热平衡”就表明在两个热接触的体系之间没有宏观的热流. 如果用温度 T 的形式来表述, 即处于平衡时, $T_1 = T_2$. 反过来说也是正确的, 即如果 $T_1 = T_2$, 那

么这两个体系就是处于热平衡的. 因此, 一个体系的温度可以通过标准温度计作为另一个体系与之热平衡来测量. 一旦选定温度的标尺就可以读出温度的数值. 第零定律也可以用以下的方式来表述: 如果体系 1 同时分别和体系 2 以及和体系 3 处于热平衡, 那么体系 2 和体系 3 之间接触时也相互达到热平衡, 即如果 $T_1 = T_2$, 以及 $T_1 = T_3$, 那么 $T_2 = T_3$ 一定是正确的. 注意温度的科学定义可能会不同于我们的感觉. 例如, 一块铁和一块木头在室温下确实具有相同的温度, 但是我们的感觉会认为铁冷一些. 这是因为铁更容易把人体的热量传出去. 所以第零定律是我们认识到热和温度之间的区别后才得到的. 尽管在卡诺(Sadi Carnot, 1796~1832)和克劳修斯(Rudolf Clausius, 1822~1888)时代讨论温度差和高低温热传导时, 都已经包含局域平衡近似和第零定律的认识, 但是第零定律的名称却是在确立热力学第一、第二定律以后才给予的, 以便形成一套完整的热力学基础定律和原则(低温还需要第三定律).

1.4.2 热力学第一定律

能量守恒是一个普遍性的自然规律, 在 18 世纪到 19 世纪逐步被人们所认识. 一位医生迈尔(Julius Robert von Mayer, 1814~1878)和一位军医亥姆霍兹(Hermann von Helmholtz, 1821~1894)先后在 1842 年和 1847 年的各自论文中提出这方面的论点. 而 1847 年焦耳(James Prescott Joule, 1818~1889)证实热功当量, 表明热和机械功存在着明确的定量对应关系, 一定量的机械功总是对应于一定量的热, 而和转变的方法或途径无关(4. 184 J 产生 1 cal 的热). 后来这些工作就进一步成为能量守恒定律, 即一个体系和它局域环境的能量总和是守恒的. 虽然能量的一种形式可以转变成另一种形式, 定量的一种形式的能量消失, 就会有完全相当量的另一种形式的能量出现. 也就是说: 能量是不可以创造出来, 也不可以消灭的. 可以说: 孤立体系的内能是恒定不变的. 或者说: 任何体系的内能产生(体系内能增加和局域环境内能增加之和)等于零. 这就是热力学第一定律.

这在当时具有很重要的实际意义. 那时许多人在探索制造不需要任何其他能量(和物质)消耗而可以不停地对外做功的永动机, 这种永动机被称为第一类永动机. 这是违反热力学第一定律的, 所以热力学第一定律的另一种表述方法就是: 制造第一类永动机是不可能实现的. 至今在人类的日常活动中从未发现任何事实违反这一经验规律. 这就是热力学第一定律正确性的最有力证据. 同时也表明, 热力学的基本定律和理论基础就是人类大量经验的总结, 而不是从任何其他学科的更基础定律中推导得到的.

在数学上, 对只有热功转换的封闭体系, 体系的内能变化 dU (正号表示增加, 负号表示减少, 在本书中对其他状态函数也都采用这样的表示方法, 除非有另外的说明) 等于体系吸收的热量 δQ 减去体系对外所做的功 δW

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.1)$$

孤立体系和环境之间没有热和功的交换,也没有物质的交换.所以,热力学第一定律通常就表达为:孤立体系的内能永远恒定,即

$$(dU)_{\text{iso}} = 0 \quad (1.2)$$

对非孤立体系(封闭体系和开放体系)就可以把体系的内能变化 dU_{sys} 和局域环境的内能变化 dU_{surr} 合在一起称为内能产生(internal energy production) $d_i U$, 即 $d_i U \equiv dU_{\text{sys}} + dU_{\text{surr}}$ (用 $\equiv$ 表示定义,下同). 实际上内能产生的定义就把任何体系的内能变化都变成一个体系加局域环境的宏观大孤立体系的内能变化,并称为内能产生. 这样得到普适的热力学第一定律:任何体系的内能产生永远等于零.

$$d_i U = 0 \quad (1.3)$$

1.4.3 卡诺定理

1824 年卡诺研究蒸汽机时提出:所有工作在同温热源与同温冷源之间的热机,可逆热机的效率最大. 卡诺定理的推论:所有工作在同温热源与同温冷源之间的可逆热机,其效率一定相等. 这就是著名的卡诺定理,也表明可逆热机的效率和工作介质无关.

卡诺的可逆热机循环的四步过程(即等温膨胀、绝热膨胀、等温压缩和绝热压缩)可以用 p (纵坐标压强)- V (横坐标体积)图示方式来描绘,如图 1.4 所示. 注意这种图示法中的实线一定是可逆过程. 具体计算时,假定体系为 1 mol 理想气体 ($p, 72$)^[6], ($p, 43 \sim 46$)^[7].

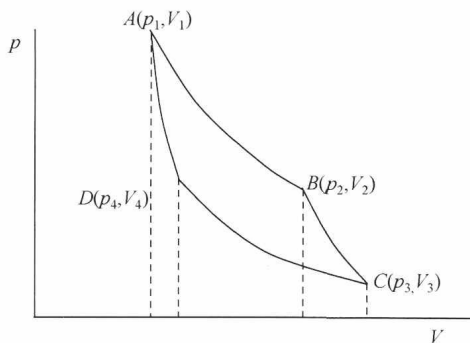


图 1.4 卡诺循环的 p - V 图

(1) 等温(T_1)膨胀. 由 $A(p_1, V_1, T_1)$ 到 $B(p_2, V_2, T_1)$. 过程中, $\Delta U_1 = 0$. 体系从高温热源 T_1 吸热 Q_1 并且全部转化做功 W_1 , W_1 就是 p - V 图中 AB 曲线下的面积.