



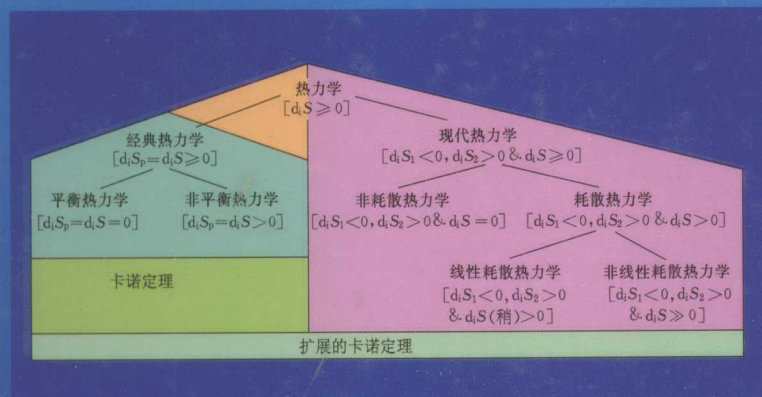
MODERN THERMODYNAMICS

BASED ON THE EXTENDED CARNOT THEOREM

现代热力学

基于扩展卡诺定理

王季陶 著



MODERN THERMODYNAMICS

BASED ON THE EXTENDED CARNOT THEOREM

现代热力学

基于扩展卡诺定理

 复旦大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

现代热力学:基于扩展卡诺定理/王季陶著. —上海:
复旦大学出版社,2010.3
ISBN 978-7-309-07087-3

I. 现… II. 王… III. 热力学 IV. 0414

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 024997 号

现代热力学:基于扩展卡诺定理

王季陶 著

出版发行 复旦大学出版社 上海市国权路 579 号 邮编 200433
86-21-65642857(门市零售)
86-21-65100562(团体订购) 86-21-65109143(外埠邮购)
fupnet@fudanpress.com <http://www.fudanpress.com>

责任编辑 梁 玲

出品人 贺圣遂

印 刷 上海第二教育学院印刷厂
开 本 787×960 1/16
印 张 20
字 数 331 千
版 次 2010 年 3 月第一版第一次印刷

书 号 ISBN 978-7-309-07087-3/O·443
定 价 48.00 元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社发行部调换。

版权所有 侵权必究



作者简介

王季陶，教授，1933年5月生于上海。1955年复旦大学本科毕业，先后在复旦大学化学系、物理系、材料科学系、电子工程系和微电子学系从事教学和科研工作。

在近20年中，主要从事热力学基础研究。1990年提出“低压金刚石气相生长的热力学耦合模型”，2000年创建“非平衡非耗散热力学”新领域，2002年以后又提出完整的热力学学科基本分类系统，使热力学学科领域得到进一步的发展。2002年作者的英文版专著“Nonequilibrium Nondissipative Thermodynamics—With Application to Low-Pressure Diamond Synthesis”由Springer出版发行，目前已有两篇国外的书评发表加以推荐。此外，作者还提出“低压化学气相淀积膜工艺的模拟模型”和“化学气相淀积钨膜的半封闭结构模型”，1999年担任首届亚洲化学气相淀积会议主席。科研中曾获得1985年国家科技进步二等奖，以及国家发明四等奖、教育部自然科学二等奖、上海市重大科技成果二等奖、电子工业部科技成果二等奖等多项科技奖励。其他著作有《低压化学蒸汽淀积论文选（一）：低压化学蒸汽淀积的计算机模拟（英文版）》、《半导体材料》、《金刚石低压气相生长的热力学耦合模型》、《非平衡定态相图：人造金刚石的低压气相生长热力学》等。

出版说明

科学技术是第一生产力. 21 世纪, 科学技术和生产力必将发生新的革命性突破.

为贯彻落实“科教兴国”和“科教兴市”战略, 上海市科学技术委员会和上海市新闻出版局于 2000 年设立“上海科技专著出版资金”, 资助优秀科技著作在上海出版.

本书出版受“上海科技专著出版资金”资助.

上海科技专著出版资金管理委员会

推動科技出版事業
提高學術研究水平

為「上海科技書報出版資金」題

徐匡迪

二〇〇〇年十一月十一日

前 言

一位资深的美国教授特鲁斯戴尔(C. Truesdell, 1919—2000)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。(Every physicist knows exactly what the first and second laws mean, but it is my experience that no two physicists agree on them.)

根据我自己过去 20 年从事低压金刚石生长热力学的研究经验,特鲁斯戴尔的经验或感觉是正确的。这就意味着,在整个 20 世纪中没有人真正认清“什么是热力学第二定律”。

众所周知,卡诺定理是热力学(特别是经典热力学)的奠基石,也是热力学第二定律的起步点。卡诺在 1824 年总结了当时人类日常宏观的经验。卡诺定理不能从其他学科更基础的定律来推导或证明。卡诺定理认为:可逆热机的效率最高。卡诺定理强调卡诺循环的“可逆性”,并且由此建立了经典热力学中的可逆过程热力学(即平衡热力学)以及不可逆过程热力学(即非平衡热力学)。但是如今已经发现:能量转换效率最高的充分必要普适条件是“非耗散”的能量转换,而不是“可逆”的能量转换。这就是扩展卡诺定理。一个非耗散循环过程(例如一个非耗散的卡诺循环)一定是可逆的。因此扩展卡诺定理已经包含了卡诺定理,但是不能反过来说。扩展卡诺定理是热力学(特别是现代热力学)的扩展奠基石,也是热力学第二定律在当前 21 世纪的新起步点。从扩展卡诺定理建立了现代热力学的非耗散热力学的新领域以及对应的耗散热力学。

热力学是一门关于宏观发展的科学,也是一门关于宏观体系能量和能量转换的科学,所研究的宏观体系是由大量粒子单元组成的。众所周知,热力学第二定律的本质是宏观体系发展的时间不可逆性,即“时间箭头”(arrow of time)或“光阴似箭”是“一去不复返”的。然而,卡诺定理则强调“可逆性”。这样的矛盾在过去存在并延续了 180 多年,也正是热力学领域很多困惑的根源。这种崇尚经典、排斥现代化的现象是在其他科学学科中十分少见的,或者说:这是至今唯一的。

1865年克劳修斯在深刻领会卡诺定理的基础上明确引入了循环过程假定,他说:

为了以最简单方式得到第二基础原理的解析形式,让我们假定物系经历的变化构成了一个循环过程,因此物系最终回复到它的初始状态……(In order to express analytically the second fundamental theorem in the simplest manner, let us assume that the changes which the body suffers constitute a **cyclical process**, whereby the body returns finally to its initial condition. . .)

于是得到了克劳修斯不等式或适用于孤立(或绝热)体系的熵增原理. 这就是经典的热力学第二定律数学表达式. 但是当时的克劳修斯不等式或熵增原理数学表达式中都没有包含循环过程假定. 现在热力学第二定律的普适数学表达式可以写成正熵产生原理的形式,即任何体系的熵产生都不可能是负的 $[d_i S \geq 0]$. 为了把循环过程包含在经典的热力学第二定律数学表达式中,就应该清楚地把它写成 $[d_i S_p = d_i S \geq 0]$ 的形式.

在克劳修斯的同一篇著名论文中还写道:

在我所给出的形式中,第二基础原理断言所有在自然界中的转变可以按一定的方向,就是我已经假定是正的方向,而不需要补偿地由它们自己进行,但是对相反的方向,就是负的方向,它们就只可能在同时发生的正转变的补偿下进行.(The second fundamental theorem, in the form which I have given to it, asserts that all transformations occurring in nature may take place in a certain direction, which I have assumed as positive, by themselves, that is, without compensation; but that in the opposite, and consequently negative direction, they can only take place in such a manner as to be compensated by simultaneous occurring positive transformations.)

现在克劳修斯的“补偿”常被称为热力学耦合(thermodynamic coupling);只包含“正的”自发过程“没有补偿”的体系就被称为非耦合体系(uncoupling system);而同时包含“负的”非自发过程和“正的”自发过程相互补偿的体系就被称为耦合体系(coupling system).

这一克劳修斯引文中的前半句话证实了经典的热力学第二定律数学表

达式中应该清楚地写成 $[d_i S_p = d_i S \geq 0]$ 的形式,即在经典热力学只考虑简单的非耦合体系。同时这一克劳修斯引文中的后半句话表明对复杂的耦合体系的现代热力学第二定律数学表达式中应该清楚地写成 $[d_i S_1 < 0, d_i S_2 > 0 \ \& \ d_i S \geq 0]$ 。在此, $d_i S_1$ 和 $d_i S_2$ (或 $d_i S_p$)分别表示非自发过程的熵产生和自发过程的熵产生。 $d_i S$ 表示这一体系的熵产生, $d_i S = (d_i S_1 + d_i S_2)$ 。

热力学耦合就成为经典热力学和现代热力学之间的分水岭。当然在克劳修斯的年代中没有“经典热力学”和“现代热力学”等术语,但是已经采用了“没有补偿”(without compensation)体系(即非耦合体系)和带有“补偿”(compensation)体系(即耦合体系)的明确区别。

仅仅基于扩展卡诺定理,描述非平衡态的局域平衡近似和上述讨论的热力学第二定律的数学表达式就可以很自然地得到一个完整的热力学基本分类系统。图 0.1 展示了一个想象的完整热力学学科大厦,并且以形象的方法表明原来在卡诺定理奠基石上建立的经典热力学(在 19 世纪和 20 世纪中也称为“热力学”)仅仅是热力学学科中的一个不完整的部分。而只有在扩展卡诺定理奠基石上建立的热力学(也可以称为广义的“现代热力学”,如本书书名所示)才是真正意义上的完整热力学学科。

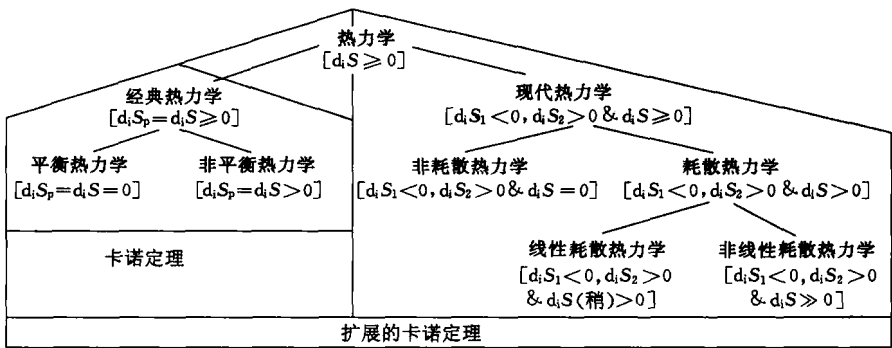


图 0.1 基于扩展卡诺定理奠基石的完整热力学基本分类系统“大厦”

现代热力学的更多进展可以从本书和今后的工作中看到。整个热力学学科,包括经典热力学和现代热力学,似乎是如此简单,正如吉布斯在 1881 年所说:

在任何知识领域中理论研究的一个主要目标就是找到以最简单的方式来表达主题的观点。(One of the principle objects of theoretical research in any department of knowledge is to find the point of view

from which the subject appears in its greatest simplicity.)

本书可以作为大学和学院的一本热力学学科现代化教材使用。在本书中并没有过多的数学推导,因此读者也可以用于自学。

根据本书作者的经验,热力学学科的现代化并不是一件容易的事,因此在书中包含了三个层次的内容。前言作为第一个层次。本书的第一章作为第二个层次。第一章是在2006年对一位论文评审人的答复基础上写成的,用这位评审人自己的话来说,他是“在平衡热力学和非平衡热力学领域中经历和工作了几十年的”(through my personal journey through the realm of equilibrium thermodynamics and nonequilibrium thermodynamics and through my own work therein over decades)。在本书的其他绝大部分是作为第三个层次进行详细的讨论。相应出现某些重要内容的重复也是需要的。本书的英文版已先期出版。中英文版之间内容上大体相近,但是表述上并不一定完全相同。

感谢国家自然科学基金委员会材料科学学部以往的多次资助。感谢以往国家“863”专家委员会、国家教育部科技司和外事司、国家科学技术部基础研究司的资助。还感谢早期(1989—1991)瑞典技术发展局通过卡尔松(Jan-Otto Carlsson)教授负责的项目给予的资助。

感谢上海市科学技术委员会、上海新闻出版局设立上海科技专著出版资金给予的出版资助。并感谢专用集成电路与系统国家重点实验室(复旦大学)对本专著英文版的出版资助。衷心感谢吉林大学徐如人院士和复旦大学孙鑫教授给予本书中英文版的推荐,同时也感谢复旦大学出版社梁玲编辑给予的支持和帮助。

王季陶

专用集成电路与系统国家重点实验室(复旦大学)

2009年9月

Email:jtawang@fudan.edu.cn

目 录

前言	1
1 现代热力学纲要	1
1.1 热力学第二定律面临着来自两方面的挑战	1
1.2 困惑的根源:卡诺定理	3
1.3 克劳修斯不等式的不完整性	5
1.4 当前 21 世纪热力学的分类系统	8
1.5 非耗散热力学的典型案例:非平衡相图	10
1.6 耗散热力学的典型案例:螺旋反应	12
1.7 昂萨格倒易关系的非热力学假定	14
1.8 普里高京耗散结构的非热力学模型	15
1.9 耗散减少原理	15
1.10 一些基础概念和定义	16
1.11 本纲要的结语	18
参考文献	19
2 热力学的发展史简要	22
2.1 古代对热的认识	22
2.2 卡诺定理	23
2.3 热的本质	29
2.4 热力学第一定律	32
2.5 绝对温标	35
2.6 热力学第二定律	36
2.7 熵函数及熵增原理	39
2.8 大量粒子群体的宏观变化规律	42
2.9 经典热力学的发展和局限性	46

2.10	20 世纪的现代热力学探索期	54
	参考文献	60
3	经典热力学基础	62
3.1	经典热力学的一些基本概念	62
3.1.1	体系和环境	62
3.1.2	平衡态、非平衡定态和非平衡态	63
3.1.3	状态参数或态函数	64
3.1.4	可逆过程、不可逆过程和准静态过程	65
3.1.5	自发过程和非自发过程	65
3.2	热力学基本定律的经典数学表达式	66
3.2.1	热力学第一定律的数学表达式	66
3.2.2	热力学第二定律的数学表达式	67
3.3	经典的平衡热力学	72
3.4	经典的非平衡热力学	76
3.5	平衡的判据	78
3.6	熵变的计算	80
3.7	吉布斯自由能与温度或压强的关系	86
3.8	化学势与温度或压强的关系	88
3.9	化学反应的吉布斯自由能变化	92
	参考文献	95
4	现代热力学基础	97
4.1	引言	97
4.2	热力学基本定律的普适数学表达式	99
4.3	局域平衡近似	103
4.4	熵产生的计算	105
4.4.1	热传导过程的熵产生	106
4.4.2	热传导和物质输运同时进行的熵产生	107
4.4.3	熵产生计算的一般表达式	109
4.5	现代热力学的热力学耦合	111
4.6	薛定谔的“负熵”猜测	125

4.7	ATP 生物合成的化学渗透理论	129
4.8	热力学的经典和传统分类系统	132
4.8.1	热力学的经典分类系统	132
4.8.2	热力学的传统分类系统	133
4.9	热力学的现代分类系统	136
4.10	扩展卡诺原理	139
4.11	耗散(或熵产生)减少原理	140
	参考文献	141
5	耗散热力学	145
5.1	耗散热力学	145
5.2	线性耗散热力学和昂萨格倒易关系	148
5.3	循环反应	150
5.4	熵产生最小化原理	153
5.5	昂萨格倒易关系的近似性	155
5.6	非线性耗散热力学和普里高京耗散结构	159
5.7	贝纳德图案	159
5.8	激光发射	161
5.9	化学振荡的布鲁塞尔振子模型	163
5.10	杜林结构和传播波	165
5.11	普里高京对热力学耦合的认识偏差	169
5.12	螺旋反应的热力学耦合模型	170
	参考文献	173
6	激活低压人造金刚石的热力学耦合模型	176
6.1	高压法人造金刚石	176
6.2	激活低压气相生长人造金刚石	180
6.3	超平衡原子氢择优腐蚀的动力学模型	185
6.4	20 世纪 80 年代的一些热力学理论	188
6.4.1	准平衡模型	189
6.4.2	表面反应热力学模型	190
6.4.3	缺陷诱导稳定化模型	193

6.5	低压金刚石生长的热力学耦合模型	195
6.6	低压金刚石生长热力学耦合的机理	197
6.7	20 世纪 90 年代的其他热力学模型	200
6.7.1	统一势垒模型	201
6.7.2	荷电团簇模型	204
6.7.3	欠饱和气相晶体生长模型	206
6.8	2005 年的纳米热力学模型	207
	参考文献	209
7	非耗散热力学和二元非平衡相图	213
7.1	一个简单的数学问题	213
7.2	计算相图(CALPHAD)的本质	216
7.3	非耗散热力学和非平衡相图	218
7.4	激活石墨的热力学数据	220
7.4.1	吉布斯自由能法	220
7.4.2	平衡常数法	222
7.5	非平衡相图的计算原理	225
7.6	非平衡相图的计算方法	226
7.6.1	具体计算步骤	226
7.6.2	不同的相线类型	227
7.7	C-H 体系的 $T-X$ 非平衡相图	229
7.8	C-H 和 C-O 体系的 $T-p-X$ 非平衡相图	233
7.9	C-(H+O)体系的三元 $T-X$ 非平衡相图	235
7.10	C-H 体系气相成分的非平衡相图	237
7.11	气相成分对晶向生长的影响	239
	参考文献	242
8	非耗散热力学和三元非平衡相图	246
8.1	巴赫曼的 C-H-O 体系经验相图	246
8.2	C-H-O 体系非平衡投影相图	248
8.3	温度、压强范围对 C-H-O 体系投影相图的影响	252
8.4	马林奈里的 C-H-O 体系精确实验相图	253

8.5 C-H-O 体系截面非平衡相图	254
8.6 C-H-X 体系非平衡相图	256
8.7 低压 cBN 合成的非平衡相图	257
8.8 对非平衡相图的一些评价和小结	261
参考文献	263
9 低压克拉钻的成功和热力学的其他动态	267
9.1 低压生长克拉珍宝级钻石的成功	267
9.2 平衡态和非平衡定态的涨落现象	275
9.3 热力学分类系统的相关讨论	276
9.4 什么是“热力学”和什么是“热力学第二定律”	280
9.5 物理学家的热力学软肋——复杂(耦合)体系	282
9.6 关于“小体系的非平衡热力学”	288
9.7 结语	290
参考文献	291
索引	293

1 现代热力学纲要

摘要 热力学是科学的核心内容. 几乎所有的科学工作者都应该对热力学有一些基本的了解. 热力学是关于发展的科学, 是自然科学中的科学发展观. 热力学的成果不仅影响到自然科学, 也会影响到社会科学和哲学. 基本定义和定义对任何科学学科都是非常重要的, 因此什么是热力学和什么是热力学第二定律就成为热力学学科中困惑的关键. 现在已经知道困惑的根源就是卡诺定理(Carnot theorem). 卡诺定理强调“可逆性”, 但是热力学第二定律的本质是“不可逆性”, 即“时间箭头”(arrow of time). 扩展卡诺定理(extended Carnot theorem)则强调“非耗散”, 并由此形成了一个非耗散热力学的新领域. 非耗散热力学仍然属于热力学第二定律的等式部分. 相应地, 某些热力学的基本概念也发生了巨大的变化.^[1]

1.1 热力学第二定律面临着来自两方面的挑战

在当前的 21 世纪, 热力学第二定律正面临着来自两方面的挑战. 什么是“热力学”和什么是“热力学第二定律”似乎也都成了问题的焦点.

特鲁斯戴尔(Clifford Truesdell, 1919—2000)^[2]是一位资深的美国教授. 他写过两本和热力学有关的书. 它们是《热力学的悲喜剧历史》(The Tragicomical History of Thermodynamics)和《推理热力学》(Rational Thermodynamics). * 他说过:

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. (Every physicist knows exactly what the first and second laws mean, but it is my experience that no two physicists agree on them.)

粗略一看, 他的话是很矛盾的, 其实他的经验很可能是包含着深刻含义的. 如果这种经验或感觉是正确的, 也就意味着对热力学第二定律的认识在整

* http://en.wikipedia.org/wiki/Clifford_Truesdell. Cited 12 Oct 2008.

个 20 世纪中是不清楚的,存在着困惑,也没有能够摆脱困境. 在当前的 21 世纪初,热力学第二定律也确实面临着来自两方面的挑战.

2005 年卡培克(V. Cpek)和希汉(D. P. Sheehan)所著的《对热力学第二定律的挑战:理论和实验》(Challenges to the Second Law of Thermodynamics: Theory and Experiment)^[2]一书就是一个方面的代表. 该书强调第二定律

一旦建立即放任地繁衍出各种表述形式……它们并非全都等价的,也就是说,满足了一个式子不一定能满足另一个式子. 某些形式相互覆盖的,而另一些则似乎是完全不同的定律. (Once established, it settled in and multiplied wantonly . . . Not all formulations are equivalent, such that to satisfy one is not necessary to satisfy another. Some versions overlap, while others appear to be entirely distinct laws.)

于是,卡培克和希汉就把所谓的“热力学第二定律”和“熵的表达式”各自列举了 21 种. 除了卡诺(Sadi Carnot)、开尔文(Lord Kelvin)、克劳修斯(Rudolf Clausius)、吉布斯(Josiah Willard Gibbs)等人的表述或表达式以外,他们把玻尔兹曼(Boltzmann)的“几率熵”(probability entropy)和申农(Shannon)的“信息熵”(information entropy),以及用量子力学密度函数来定义的“熵”(entropy)等都混为一谈. 他们所列举的清单上也包含了克劳修斯的“宇宙基本定律”(fundamental laws of the universe). 在这样的混淆中,卡培克和希汉就推出了他们各自的“量子挑战”(quantum challenges)和“重力挑战”(gravitational challenges). 当然,被他们扩展提出的这些所谓“热力学第二定律”和“熵”不同于目前绝大多数热力学学者的理解,至少并非属于热力学学科范围,或许可能归属于热力学以外的其他学科.

另一方面,挑战来自于少数经典(或传统)的热力学家. 他们主要是夸大经典热力学的作用和适用范围,同时试图把整个热力学的适用范围局限于经典热力学的适用范围以内,即认为经典(或传统)热力学就是热力学的全部. 例如,在 2005 年克莱登(A. Kleidon)和劳伦兹(R. D. Lorenz)编辑的《非平衡热力学和熵产生——生命,地球及其他》(Non-equilibrium Thermodynamics and the Production of Entropy—Life, Earth, and Beyond)^[3]一书中倾向于把各种复杂的问题都归结为基于经典热力学的“最大熵原理”(maximum entropy principle). 他们在“前言”中以爱因斯坦在 1949 年的一