



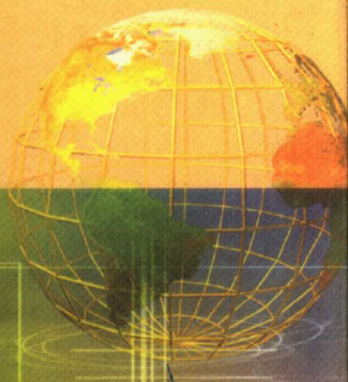
# 现代热力学

及热力学学科全貌

**MODERN THERMODYNAMICS  
AND A VIEW OF WHOLE THERMODYNAMICS**

王季陶 著

Written by Ji-Tao WANG




# 现代热力学

及热力学学科全貌

**MODERN THERMODYNAMICS  
AND A VIEW OF WHOLE THERMODYNAMICS**

王季陶 著

**Written by Ji-Tao WANG**

 清华大学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

现代热力学及热力学学科全貌/王季陶著. —上海:  
复旦大学出版社, 2005. 9  
ISBN 7-309-04666-8

I. 现… II. 王… III. 热力学 IV. 0414. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 095543 号

**现代热力学及热力学学科全貌**

**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

86-21-65118853(发行部) 86-21-65109143(邮购)

fupnet@fudanpress.com <http://www.fudanpress.com>

---

**责任编辑** 梁 玲

**总 编 辑** 高若海

**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** 15 插页 2

**字 数** 269 千

**版 次** 2005 年 9 月第一版第一次印刷

---

**书 号** ISBN 7-309-04666-8/O · 346

**定 价** 39.00 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

# 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

推动科技出版事业  
提高学术水平

为「上海科技专著出版资金」题

徐匡迪

二〇〇〇年十月十日

# 前 言

19 世纪初期,在欧洲轰轰烈烈的工业革命的感召下,1824 年卡诺提出了卡诺定理,成为热力学领域,特别是热力学第二定律的出发点或奠基石,卡诺定理说明可逆热机的热功转换效率最大.热机离不开循环,卡诺定理也离不开卡诺循环.经历了 30 年,克劳修斯正是在最基本的、循环过程假定的基础上,引入熵——态函数,在初、终态相同的可逆过程与不可逆过程的比较中,得到克劳修斯不等式——热力学第二定律的经典数学表达式.它和热力学第一定律一起演绎出一个严谨和庞大的经典热力学学科领域,对科学的发展和社会的进步起着不可磨灭的作用.初、终态相同的可逆过程与不可逆过程恰恰又组成了一个循环过程,而且体系变化的初、终态都必须是平衡态.循环过程的假定和平衡初、终态的前提恰恰又是经典热力学的强烈限制条件,使它无法处理任何非平衡态和正在进行的不可逆过程本身,因为在经典热力学中,非平衡态的态函数(甚至温度、压强)的定义消失了.

然而,在地球生物圈的现实世界中,大量的事物都处在它的非平衡态,大量的新材料制备,如低压金刚石、富勒烯、纳米碳管等是在非平衡条件下生成的,自然界和科技领域发生的大量不可逆过程不是循环过程.例如,地球生物圈以及提供能量的太阳不可能变回到一百万年以前,甚至变回去一分、一秒也不行.又例如,生命现象永远和非平衡态相联系,经典热力学的平衡初、终态前提和生命现象永远不符.因此,把热力学应用到更广泛的领域中去就是热力学家们的责任.

20 世纪初引入的局域平衡近似和正熵产生原理——普适的热力学第二定律的数学表达式,拓宽了热力学的适用范围.非平衡态中的不可逆过程之间的相互影响和作用——热力学耦合,成为热力学发展的中心课题.1931

年昂萨格(Lars Onsager)在偏离平衡不远的区域得到不可逆过程之间耦合系数的倒易关系式,创建了线性耗散热力学.20世纪五六十年代普里高京(Ilya Prigogine)在远离平衡的区域得到不可逆是有序化之源的耗散结构学说,创建了非线性耗散热力学.作者和卡尔松(Jan-Otto Carlsson)在1990年一起提出了激活低压金刚石生长的热力学耦合模型(当时称化学泵模型),作者在1995年完成了非平衡相图的定量计算,创建了非耗散热力学,并随后得到了热力学的完整基本分类系统,如图0.1所示,使热力学学科全貌发生根本性的变化.这样完整的描述是以往任何热力学书籍中所没有的.全书的关键就在于不断深化对热力学第二定律的认识,甚至卡诺定理也需要发展成它的扩展形式,即非耗散过程是能量充分利用和转化效率最高的理想方式,可逆过程仅仅是一种循环变化的非耗散过程特例.摆脱循环过程框架的限制,成为热力学发展的一个新起点.

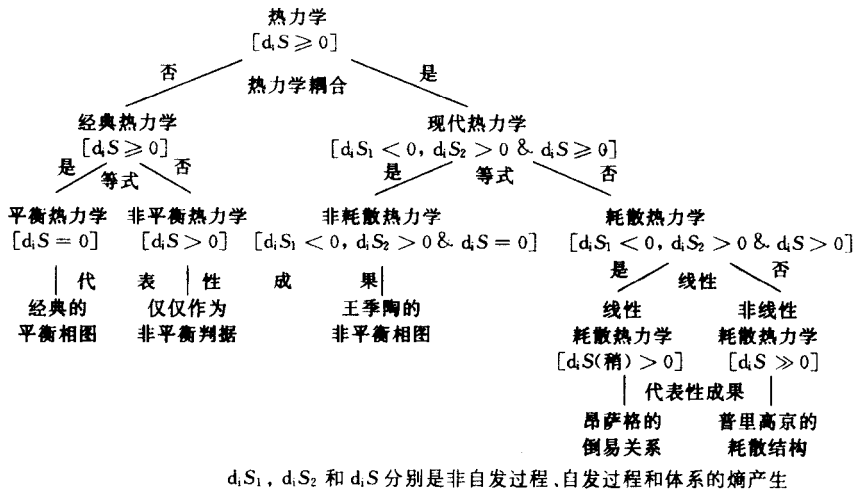


图 0.1 热力学的完整基本分类系统

本书的第1章是“热力学发展简史”.其目的有二:(1)“以史为鉴”.这在自然科学中是极其重要的,从中可以得到宝贵的经验、教训和研究方法的学习.(2)“寻根究源”.要真正掌握好经典热力学的适用范围,必须追溯到克劳

修斯引入熵函数和热力学第二定律数学表达式时的正确必要假定 (assumption) 和前提。

本书的第 2 章、第 3 章分别是“经典热力学基础”和“现代热力学基础”。对基础的描述与通常的热力学教科书有所不同，特别是对热力学第二定律的认识深度发生了重要的变化，对此读者从前言中也可能感受到。

本书的第 4 章讲述“耗散热力学”，包括了昂萨格的“线性耗散热力学”和倒易关系式，以及普里高京的“非线性耗散热力学”和耗散结构理论。昂萨格和普里高京分别在 1968 年和 1977 年荣获诺贝尔奖。相对而言，这一章内容是比较成熟的，但作者通过现代热力学的共同特征——热力学耦合来阐述一些实际例子的方式是以往所没有的。

第 5 章讲述“激活低压人造金刚石和热力学耦合模型”。1970 年前后出现激活低压人造金刚石新技术是 20 世纪 90 年代热力学发展的直接推动力。由于经典热力学的局限性，长期以来曾经误认为低压人造金刚石是热力学上不可能实现的。直到 1986 年经过反复的实验证实，这项新技术才得到全世界的公认。这也导致作者等在 1990 年提出激活低压人造金刚石的热力学耦合模型，并在此基础上加速了现代热力学发展。

第 6 章、第 7 章都阐述“非耗散热力学和非平衡相图”。现代热力学中的非耗散热力学是和经典热力学中的平衡热力学相对应的。非耗散热力学和平衡热力学都属于热力学第二定律的等式部分。因此，非耗散热力学中的相应相图，即非平衡相图也可以定量计算得到。这样就不仅仅可以对实际工作给予定量的指导，也可以倒过来用实验对理论进行定量的检验。20 世纪八九十年代全世界范围激活低压金刚石研究热潮所积累的大量实验数据为建立现代热力学的新领域——非耗散热力学（又称非平衡非耗散热力学或现代非耗散热力学）提供了最有力的客观证明。

第 8 章讲述“热力学的持续发展及展望”。热力学第二定律数学表达式在多过程体系中的扩展形式（即热力学耦合）得到定量证明的基础上，引发



了一系列现代热力学的发展,如非耗散热力学和非平衡相图的新领域,热力学的完整现代分类系统及耗散热力学实例的热力学耦合阐述等.清晰地表明生命科学领域和新材料领域的大量热力学问题都需要通过现代热力学的研究来加以解决.对当前的课题“小体系的非平衡热力学”也提供了前人和作者的见解.整个热力学领域,特别是现代热力学的发展正处于一个新的起点,前途无量,势必带动相关学科的发展.

本项目过去的一些参加者名单曾列于以前几本中英文专著的前言中.近年来,作者和张卫、於伟峰等继续本项目的工作.第7.8节“气相成分对低压金刚石晶向生长的影响”的工作是张卫和张剑云完成的,图6.3的数学式采用了研究生徐敏的提议,图6.4的鞍点是乔治亚州立大学哈里森(R. Harrison)的建议.本书全书初稿主要是在2004年10—12月间在美国亚特兰大(Atlanta)停留期间初步完成.图2.8和图3.7采纳了王元芳的建议及所提供的不少资料,黄忠强审阅了4.8节和4.9节的数学推导,并纠正了引文中的差错.

感谢国家自然科学基金委员会材料科学学部的持续资助.也感谢以往国家“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.还感谢早期瑞典技术发展局通过卡尔松教授负责的项目给予的资助.

感谢上海市科学技术委员会、上海市新闻出版局设立上海科技专著出版资金给予的出版资助.衷心感谢中科院上海光机所干福熹院士和中科院半导体研究所梁骏吾院士给予的推荐.同时也感谢复旦大学出版社范仁梅和梁玲等编辑给予的支持和帮助.

王季陶

2005年7月30日于复旦大学

上海市邯郸路220号[邮编:200433]

E-mail: jtawang@fudan. ac. cn

## PREFACE

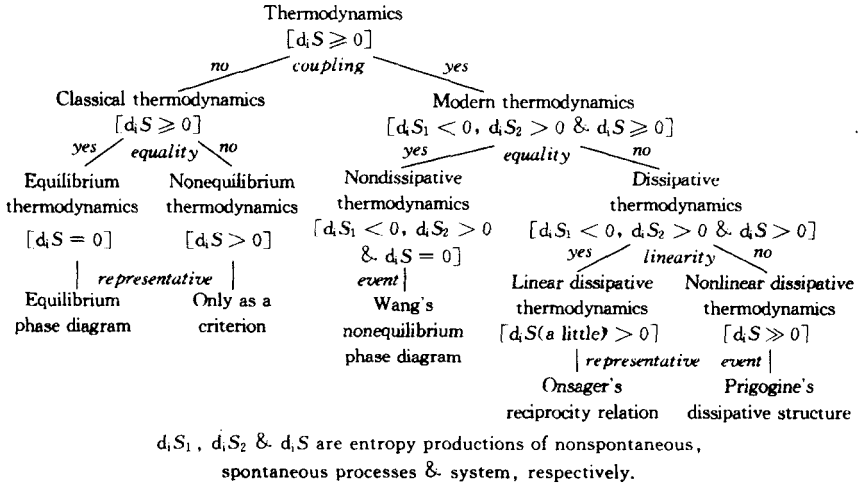
At the beginning of the 19<sup>th</sup> century in the rapidly industrializing Europe (1824) Sadi Carnot proposed a theorem, which was the foundation of thermodynamics. Especially, Carnot's theorem that reversible heat engines are of the highest efficiency was the foundation or starting point of the second law of thermodynamics. The heat engine is running in cycle, so Carnot's theorem is always connected with Carnot's cycle. After about 30 years, on the basis of a cyclical process assumption Clausius introduced the state function of "entropy" and got the classical mathematic expression of the second law of thermodynamics — Clausius inequality with a premise of equilibrium initial and final states. A rather huge and rigorous discipline of classical thermodynamics was formed by connection between mathematic expressions of the first and the second laws of thermodynamics. Classical thermodynamics plays a very important role in development of science and progress of society. However, the assumption of cyclical processes and the premise of equilibrium initial and final states are just a strong limitation for classical thermodynamics to apply any nonequilibrium states of systems and any going irreversible processes, because there is no definition for state functions (even temperature and pressure) in nonequilibrium states.

In the practical world of biosphere on the earth, a lot of systems are in their nonequilibrium states. Many new materials, such as low-pressure synthetic diamond, fullerenes, carbon nanotubes and so on, are prepared under nonequilibrium conditions. A lot of irreversible processes in nature or in the field of science and technology are not cyclical processes. For

instance, the biosphere on the earth can not go back to a million year ago, and even can not go back to one minute or one second ago. Moreover, life is always connected with nonequilibrium states, life is not agree with the premise of equilibrium initial and final states. It is the duty of thermodynamicists to apply thermodynamics into more extensive areas.

At the beginning of the 20<sup>th</sup> century, the introduction of the local equilibrium approximation and the positive entropy production principle — the general mathematic expression of the second law of thermodynamics had extended the applicability of thermodynamics. The interaction between irreversible processes — thermodynamic coupling became an important central program to develop thermodynamics. In 1931, Lars Onsager got reciprocity relations between coupling coefficients of different irreversible processes in the close-to-equilibrium regime and established a field of linear dissipative thermodynamics. In 1950s—1960s, Ilya Prigogine proposed dissipative structures — irreversible dissipative processes being the sources of ordering in far-from-equilibrium regime and established a field of nonlinear dissipative thermodynamics. In 1990 the author and Jan-Otto Carlsson proposed thermodynamic coupling model for activated low-pressure diamond growth from the vapor phase, in 1995 the author achieved the quantitative calculation of nonequilibrium phase diagrams and established a field of nondissipative thermodynamics. After 2002 the complete basic systematization of thermodynamics was obtained by the author, as shown in Fig. 0. 1. The view of whole thermodynamics has been drastically changed. Such a complete illustration can not be found in other books on thermodynamics. The key viewpoint of the whole book is the deepening of understanding of the second law of thermodynamics. Carnot's theorem should be extended into its extended form that the non-dissipative processes are of the highest energy transformation efficiency.

Reversible process is a special case of cyclical nondissipative process. Getting rid of the limitation of cyclical processes is a new starting point for development of thermodynamics.



**0.1 A complete basic systematization of thermodynamics**

.....

The coworkers, who had joined this project, had been listed in Prefaces of the previous Chinese and English books of us. In recent years, David Wei Zhang, Wei-Feng Yu and some others have still been working on this project. The contents of Section 7.8 in this book "Influence of Gas Phase Composition on Crystal Orientation of Low-Pressure Diamond Growth" was performed by David Wei Zhang and Jian-Yun Zhang. The mathematic equation in Fig. 6.3 was graduate student Ming Xu's proposal. The saddle point in Fig. 6.4 was proposed by Robbert Harrison of Georgia State University. The primary manuscript of this book was written by the author in Atlanta (Oct.—Dec. 2004). Figure 2.8 and Fig. 3.7 are suggested by Yuan-Fang Wang, who had also provides many reference materials. Zhong Qiang Huang had checked the mathematic deduction in Section 4.8 and Section 4.9 of Chapter 4 and corrected a literal error in the reference.

The author is grateful to the National Natural Science Foundation of China (NSFC) for continuous financial support of projects related to the book. The author is also grateful to the Advanced Materials Committee of the High Technology Research and Development Program (863 Program) of China, the Science and Technology Department and the Foreign Affairs Department of the Chinese Education Ministry, and the Fundamental Research Department of the Chinese Ministry of Science and Technology for financial supports in the past and to the Swedish Board for Technical Development (Prof. J.-O. Carlsson being in charge of the project for my visit to Sweden) for financial support at the early time.

The author is grateful to Shanghai Science & Technology Committee and Shanghai News & Publications Bureau for financial support of Foundation for Science & Technology Publications. The author is also grateful to Academician Fu-Xi Guan of Chinese Academy of Science and Academician Jun-Wu Liang of Chinese Academy of Engineering for their recommendations. The author is grateful to Editors Ren-Mei Fan and Ling Liang of Fudan University Press for their help and supports.

Ji-Tao Wang

Microelectronics Department, Fudan University

220 Handan Road, Shanghai 200433

July 30, 2005

Email: jtwang@fudan.ac.cn

# 目 录

前言 .....	I
PREFACE .....	I
<b>1 热力学发展简史 .....</b>	<b>1</b>
1.1 古代对热的认识 .....	1
1.2 卡诺定理 .....	2
1.3 热的本质 .....	6
1.4 热力学第一定律 .....	8
1.5 绝对温标 .....	10
1.6 热力学第二定律 .....	11
1.7 熵函数及熵增原理 .....	13
1.8 大量粒子群体的宏观变化规律 .....	16
1.9 经典热力学的发展和局限性 .....	18
1.10 现代热力学的孕育期 .....	23
1.11 现代热力学的发展 .....	25
参考文献 .....	27
<b>2 经典热力学基础 .....</b>	<b>30</b>
2.1 热力学基本定律的经典数学表达式 .....	30
2.2 经典的平衡热力学 .....	33
2.3 经典的非平衡热力学 .....	37
2.4 平衡的判据 .....	38
2.5 熵变的计算 .....	40
2.6 吉布斯自由能与温度或压强的关系 .....	45
2.7 化学势与温度或压强的关系 .....	47
2.8 化学反应的吉布斯自由能变化 .....	51
2.9 经典热力学的适用范围 .....	55

参考文献 .....	56
<b>3 现代热力学基础</b> .....	57
3.1 热力学基本定律的普适数学表达式 .....	58
3.2 现代热力学的若干基础概念 .....	61
3.2.1 自发过程的方向性 .....	61
3.2.2 随时间变化的不可逆性 .....	62
3.2.3 平衡态、非平衡定态和非平衡态 .....	62
3.2.4 可逆过程和不可逆过程 .....	63
3.2.5 非耗散过程和耗散过程 .....	64
3.3 局域平衡近似 .....	65
3.4 熵产生的计算 .....	67
3.5 热力学的经典和传统分类系统 .....	70
3.5.1 热力学的经典分类系统 .....	70
3.5.2 热力学的传统分类系统 .....	71
3.6 经典和现代热力学的分水岭 .....	73
3.7 热力学的现代分类系统 .....	76
参考文献 .....	80
<b>4 耗散热力学</b> .....	82
4.1 耗散热力学 .....	82
4.2 线性耗散热力学和倒易关系 .....	85
4.3 循环反应 .....	87
4.4 熵产生最小化原理 .....	89
4.5 非线性耗散热力学和耗散结构 .....	91
4.6 贝纳德图案 .....	92
4.7 激光发射 .....	94
4.8 化学振荡 .....	95
4.9 杜林结构和传播波 .....	100
参考文献 .....	103
<b>5 激活低压金刚石合成的热力学耦合模型</b> .....	105
5.1 高压人造金刚石合成 .....	105
5.2 激活低压气相生长人造金刚石 .....	108

5.3	超平衡原子氢择优腐蚀的动力学模型 .....	113
5.4	20 世纪 80 年代的一些热力学理论 .....	114
5.4.1	准平衡模型 .....	115
5.4.2	表面反应热力学模型 .....	117
5.4.3	缺陷诱导稳定化模型 .....	120
5.5	热力学耦合模型 .....	121
5.6	低压金刚石热力学耦合的机理 .....	123
5.7	20 世纪 90 年代其他低压金刚石合成的热力学模型 .....	126
	参考文献 .....	131
6	非耗散热力学和非平衡相图 .....	134
6.1	一个简单的数学问题 .....	134
6.2	计算相图的本质 .....	136
6.3	非耗散热力学和非平衡相图 .....	138
6.4	激活石墨的热力学数据 .....	140
6.4.1	吉布斯自由能法 .....	140
6.4.2	平衡常数法 .....	142
6.5	非平衡相图的计算原理 .....	145
6.6	非平衡相图的计算方法 .....	146
6.7	C-H 体系的 $T-X$ 非平衡相图 .....	149
6.8	C-H 和 C-O 体系的 $T-p-X$ 非平衡相图 .....	152
6.9	C-(H+O) 体系的 $T-X$ 非平衡相图 .....	155
	参考文献 .....	158
7	非耗散热力学和非平衡相图(续) .....	160
7.1	巴赫曼的 C-H-O 体系经验相图 .....	160
7.2	C-H-O 体系的非平衡投影相图 .....	162
7.3	温度、压强范围对 C-H-O 体系投影相图的影响 .....	165
7.4	马林奈里的 C-H-O 体系精确经验相图 .....	166
7.5	C-H-O 体系的非平衡截面相图 .....	167
7.6	C-H-X 三元体系的非平衡相图 .....	169
7.7	C-H 体系气相成分的非平衡相图 .....	169
7.8	气相成分对低压金刚石晶向生长的影响 .....	172
7.9	低压 cBN 合成的非平衡相图 .....	175



参考文献	181
<b>8 热力学的持续发展及应用展望</b>	184
8.1 平衡态和非平衡定态体系中的涨落现象	184
8.2 环绕热力学耦合的长期争论	186
8.3 热力学分类系统的相关讨论	196
8.4 热力学的适用范围	200
8.5 热力学耦合原理在生命体系中的应用	203
8.6 关于“小体系的非平衡热力学”	207
8.7 热力学在社会科学中的应用	209
8.8 结语	210
参考文献	212
<b>索引</b>	215