

# 非平衡非耗散热力学及非平衡相图计算

王季陶, 张 卫

(复旦大学微电子学系, 上海 200433)

**摘要:** 非平衡非耗散热力学是现代热力学中的一个全新领域。该领域的基本情况可参见王季陶的最新英文专著《Nonequilibrium Nondissipative Thermodynamics》一书[Springer 的网页: <http://www.springer.de/eqj-bin/search/book.pl?isbn=3-540-42802-X>]。文中对现代热力学完整的基本分类系统和非平衡相图的计算展开一定的讨论。

**关键词:** 非平衡非耗散热力学; 非平衡相图; 低压金刚石合成

**中图分类号:** O642    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1008-858X(2003)01-0062-04

## 1 经典热力学隐含的一个前提性假定

从经典热力学诞生以来, 热力学第二定律的等式一直被认为是体系达到平衡的判据(即充分必要条件)。本文将以前述体系为例。如果该体系的 Gibbs 自由能变化  $(dG)_{T,P} = 0$ , 就认为体系处于平衡状态。因此经典热力学的基本分类系统就是按照热力学第二定律的等式和不等式把整个热力学分为平衡热力学和非平衡热力学两个基本领域。可是, 对同时包含多个不可逆过程(或反应)的体系, 这种观点是不恰当的<sup>[1]</sup>。因为同一体系中各反应之间有相互影响。本文中“反应”一词含义是广义的, 可以是化学反应和物理过程。原来的非自发反应有可能在同一体系的自发反应推动下进行。这就是不可逆过程之间的热力学耦合, 简称反应耦合。等温等压反应耦合的判据是:

$$[(dG_1)_{T,P} > 0, (dG_2)_{T,P} < 0 \text{ 和 } (dG)_{T,P} \leq 0] \quad (1)$$

$(dG_1)_{T,P}$  和  $(dG_2)_{T,P}$  分别表示非自发和自发反

应 Gibbs 自由能变化的总和。由于热力学第二定律只规定等温等压体系的  $(dG)_{T,P} \leq 0$ 。于是耦合体系中, 就存在着以下的可能性:

$$[(dG_1)_{T,P} > 0, (dG_2)_{T,P} < 0 \text{ 和 } (dG)_{T,P} = 0] \quad (2)$$

(2)式的情况既从属于第二定律的等式部分, 又是一个同时存在宏观非自发反应和宏观自发反应的非平衡体系。显然, 这是经典热力学无法理解和命名的。

确切地说, 第二定律的等式仅仅是平衡体系的必要条件, 但不充分。或者说, 经典热力学隐含了一个前提性假定: 即经典热力学假定了所研究的对象是没有反应耦合的体系(简称非耦合体系)。

## 2 热力学的完整基本分类系统

在 1955 年高压法金刚石人工合成成功以后, 曾经普遍认为: 在低压平衡相图中石墨是稳相, 金刚石是亚稳相, 因此在低压下要从石墨得到人造金刚石是热力学上不可能实现的。1970 年前苏联学者用激活低压气相生长新工艺得到人造金刚石以后, 就曾经被取笑地称之为“点金

收稿日期: 2002-09-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 50172011、国家教育部博士点基金和科技部基础司资助

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

术(alchemy)”,认为它是热力学上不可能实现的。经历了 16 年,终于得到全世界学者的公认。可是相应的热力学原理却找不到正确的答案。1990 年 2 月 Science 上有评论说:“所有的理论模型(指当时已在 Nature 上和其它刊物上提出的)至少都在某些方面与实验事实不符”。1990 年 4 月王季陶等就提出了热力学耦合理论模型,此后又从中得到反应耦合的定量证明。在低压金刚石典型生长条件 [ $T=1200\text{K}$ ,  $p=10\text{kPa}$ , 及  $T_{\text{激活}}=2400\text{K}$ ]时:

$$[1] \text{C(石墨)} = \text{C(金刚石)}, \quad (\Delta G_1)_{T,P} = 6.96\text{kJ} > 0$$

$$[2] \text{H}^* = 0.5\text{H}_2 \text{ (超平衡原子氢,以 } \text{H}^* \text{ 表示)}$$

$$(\Delta G_2)_{T,P} = -112.72\text{kJ} < 0$$

$$[3] = [1] + X[2], \text{ (在此,反应速率比 } X = r_1/r_2 = 0.28) \text{ C(石墨)} + X\text{H}^* = 0.5X\text{H}_2 + \text{C(金刚石)}$$

$(\Delta G)_{T,P} = (\Delta G_1)_{T,P} + X(\Delta G_2)_{T,P} = -24.60\text{kJ} < 0$  显然,反应耦合  $[(dG_1)_{T,P} > 0, (dG_2)_{T,P} < 0 \text{ 和 } (dG)_{T,P} \leq 0]$  是符合热力学第二定律的。任何实际发生耦合反应必须是  $[(dG_1)_{T,P} > 0, (dG_2)_{T,P} < 0 \text{ 和 } (dG)_{T,P} < 0]$ 。而  $[(dG_1)_{T,P} > 0, (dG_2)_{T,P} < 0 \text{ 和 } (dG)_{T,P} = 0]$  是可能发生的极限。在热力学中相图计算都是按照极限的情况来计算的。我们根据非平衡非耗散原则,即  $[(dG_1)_{T,P} > 0, (dG_2)_{T,P} < 0 \text{ 和 } (dG)_{T,P} = 0]$ , 计算得到一系列非平衡相图并与文献上发表的大量实验数据相符<sup>[1]</sup>。

在反应耦合的判据(1)式得到充分证实后,热力学完整的基本分类系统发生了很大的变化,如图 1 所示。从中可以看到整个热力学已发展成为广义的现代热力学,它适用于任何宏观体系(包括耦合体系和非耦合体系)。其中的经典热力学仅仅适用于非耦合体系,而狭义的现代热力学则适用于耦合体系。狭义的现代热力学是由非平衡非耗散热力学、线性耗散热力学和非线性耗散热力学 3 个分支领域所组成。请注意,在这一完整的热力学分类系统的形成过程中没有引入假定,只是把  $[(dG)_{T,P} = 0]$  的领域,按照它的本意:没有体系 Gibbs 自由能的减少或耗散,而称为非耗散热力学;而把

$[(dG)_{T,P} < 0]$  的领域,按照它的本意:有体系 Gibbs 自由能的减少或耗散,而称为耗散热力学。同时也再次显示出:经典热力学把  $[(dG)_{T,P} = 0]$  当作是平衡体系的判据时,实际上已经引入了一个前提性的假定。排除了前述的经典热力学前提性假定,就很自然地得到如图 1 的热力学完整基本分类系统。

### 3 非平衡相图的计算原理——非平衡非耗散原则

反应耦合判据中的等式部分是  $[(dG_1)_{T,P} > 0, (dG_2)_{T,P} < 0 \text{ 和 } (dG)_{T,P} = 0]$ 。它既是非平衡非耗散热力学的判据,也是非平衡相图的计算原则,可以称之为非平衡非耗散原则。显然它属于第二定律的等式,因此可以量化地计算。同时应该看到其中也包含了不等式因素。要注意:  $(dG_1)_{T,P} = (dG_2)_{T,P}$  两者数值上是相等相反的,因此非平衡相图的计算和平衡相图的计算不同,需要根据非平衡的实际状况来引入一个实验参数或经验参数。以低压金刚石生长的非平衡相图为例,把反应[3]改写成[3'],即:

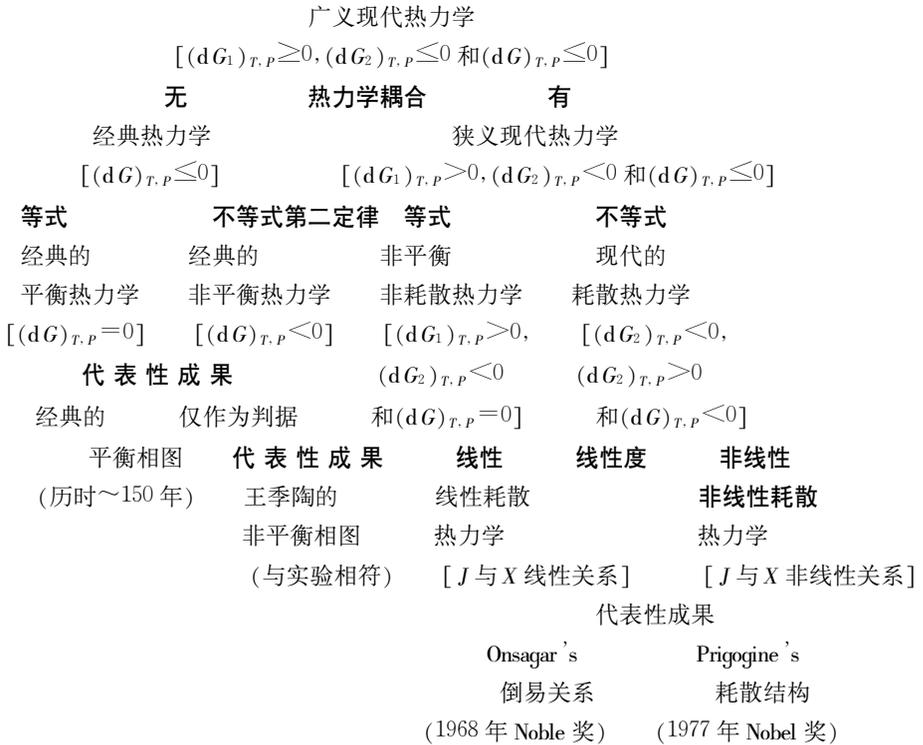
$$[3'] [\text{C(石墨)} + X(\text{H}^* - 0.5\text{H}_2)] = \text{C(金刚石)}$$

其中的 X 值就是一个实验参数或经验参数。其它的计算过程和平衡相图的计算基本相同,同样可以借助于 Gibbs 自由能最小化原理的常规软件来进行计算。

把自然界中的河或湖隔离起来,最终将达到平衡,相应的水位计算就很象热力学中平衡相图的计算。城市的供水系统,由于水厂中使用了泵,相应的水位计算就很象本文中讨论的非平衡相图计算。从工程学中知道,在城市供水系统的计算中必须把河水水位加上一个泵的供水能力“水头”,其单位是“米水柱高”,有时简略地用“米”表示。如果水厂中泵的“水头”为 12 米,房屋地基距河面的高度是 3 米,而城市的楼房每层楼高为 3 米,那么不考虑水管的阻力,整个城市 3 层以下的楼房都可以得到供水。注意水厂中泵的“水头”实际上还有“静水头”和“动水头”的区别。“静水头”是供水流量为零时

泵的供水能力。而“动水头”则是实验供水流量时的供水能力。实际的工程计算中应该采用的

是“动水头”，即它是根据实际测定得到的一个实验参数或经验参数。



注 1.  $(dG_1)_{T,P}$ ,  $(dG_2)_{T,P}$  和  $(dG)_{T,P}$  分别表示反应 1, 反应 2 和体系的等温等压 Gibbs 自由能变化。

注 2.  $X$  和  $J$  分别表示不可逆过程的热力学力和热力学流。

图 1 等温等压体系的现代热力学完整基本分类系统

Fig. 1 Basic classification system of contemporary thermodynamics of isothermal-isobaric systems

非平衡相图的计算与城市供水系统的计算很相似。低压金刚石气相生长的热力学耦合模型在早期就称为“化学泵”模型。反应[3']中的  $X(H^* - 0.5H_2)$  项就相当于一个化学泵。由于化学泵的存在就使石墨的化学势得到提高, 化学势的提高量就相当于化学泵的“动水头”, 其中的  $X$  值就是根据实验对比得到的一个参数。理论计算得到的非平衡相图与低压金刚石的大量实验数据相符合。

## 4 结 语

热力学第二定律的等式是平衡体系的必要

条件, 但不充分。以往 150 年中把热力学第二定律等式部分称为平衡热力学, 实际上就隐含了一个前提性假定; 即经典热力学的研究对象仅仅限于非耦合体系。激活低压金刚石气相生长体系是一个耦合体系, 因此经典热力学是不适用的, 必须用非平衡非耗散热力学中的非平衡相图来解释或指导实际工作。

## 参考文献:

- [1] Wang J. T. · Nonequilibrium Nondissipative Thermodynamics: with application to low-pressure diamond synthesis [M]. Berlin; Springer, March, 2002. 254.

# Nonequilibrium Nondissipative Thermodynamics and Calculation of Nonequilibrium Phase Diagrams

WANG Ji-tao, ZHANG Wei

(Dept. of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Nonequilibrium nondissipative thermodynamics is a new field of modern thermodynamics. Basic information of the new field can be found from a new English book [J. T. Wang; Nonequilibrium Nondissipative Thermodynamics, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, March 2002, 254 pages, see <http://www.springer.de/cgi-bin/search-book.pl?isbn=3-540-42802-X>]. A complete and basic systematization of modern thermodynamics and the calculation of nonequilibrium phase diagrams are discussed in this paper.

**Keywords:** Nonequilibrium nondissipative thermodynamics; Nonequilibrium phase diagram; Low-pressure diagram

(上接 72 页)

## 参考文献:

- [1] 殷辉安, 胡家文, 唐明林, 韩文喜. 多体系相图[M]. 北京大学出版社, 2002.
- [2] 殷辉安[J]. 中国科学(B辑), 1992, (22): 129-134.
- [3] 殷辉安, 韩文喜[J]. 中国科学(B辑), 1996, (26): 21-29.
- [4] 胡家文, 殷辉安, 唐明林[J]. 中国科学(B辑), 2000, (30):

353-360.

- [5] 唐明林, 胡家文, 汪蓉, 殷辉安[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2002, (39): 106-110.
- [6] 汪蓉, 胡家文, 唐明林, 殷辉安[J]. 四川大学学报(自然科学版), 1998, (35): 601-606.
- [7] 郭其梯[J]. 中国科学, 1979, 800-808.
- [8] 牛自得, 潘焕泉[J]. 计算机与应用化学, 1987, (4): 301-306.

## Application of SFM Method in the Computerized Drawing of the Phase Diagram of Salt-water Systems (III) A Simple Way for the Calculation of the Phase Diagram of Polybasic Salt-water Systems from Subsystems

YIN Hui-an, TANG Ming-lin, WEI Xian-hua, HU Jia-wen

(Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610059, China)

**Abstract:** This paper deals with the simplification of the calculation process of the SFM method for the computerized drawing of the phase diagrams of salt-water system. A simple way is presented. The calculation results of the quaternary system  $K^+, Na^+ // Cl^-, SO_2-4-H_2O$  at 298K conform well to those provided in literary reports.

**Key words:** SFM; Phase diagram of salt-water system; Computerized drawing; Simple Way