

样的能描述或近似描述软物质运动的理论和规律。如果我们能够找到或建立了这样的运动规律,必将极大地促进人类对自然和对人类自身的认识。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] De Gennes P G, Prost J. The Physics of Liquid Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1993
- [ 2 ] 谢毓章. 液晶物理学. 北京: 科学出版社, 1988 [ XIE Yu-Zhang. Physics of Liquid Crystals. Beijing: Scientific Press, 1988 (in Chinese) ]
- [ 3 ] Sood Ajay K. Structural Ordering in Colloidal Suspensions. In: Solid State Physics, Volume 45, edited by Ehrenreich H and Turnbull D. Academic Press, 1991
- [ 4 ] Lubensky T C. Solid State Commun., 1997, 102(3): 187
- [ 5 ] de Gennes P G, Badoz J. Fragile Objects: Soft Matter, Hard Science, and the Thrill of Discovery. Copernicus, New York: Springer Verlag, 1996 (台湾“天下远见”公司有繁体字中译本《固、特、异的软物质》, 郭兆林、周念蓁译, 台北, 1999)
- [ 6 ] Daoud M, Williams C E. Soft Matter Physics, Berlin: Springer, 1999
- [ 7 ] Gompper G, Schick M. Self Assembling Amphiphilic Systems, San Diego: Academic Press, 1994
- [ 8 ] 欧阳钟灿. 科学, 1999, 51(5): 3-6; 刘寄星, 欧阳钟灿. 生物膜形状的液晶模型理论. 见甘子钊, 韩汝珊, 张学群主编, 生物科学中的物理学, 北京: 北京大学出版社, 1996, 161-175. [ OU-YANG Zhong-Can. Science, 1999, 51(5): 3-6 (in Chinese); LIU Ji-Xing, OU-YANG Zhong-Can. The Liquid Crystal Theory of the Shape of Biomembranes. In: Physics in

the Bioscience, edited by GAN Zi-Zhao, HAN Ru-Shan, ZHANG Xue-Qun, Beijing: Peking University Press, 1996, 161-175 (in Chinese) ]

- [ 9 ] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 第一章, 1988. [ HUANG Kun, HAN Ru-Qi. Solid State Physics, Beijing: Higher Education Press, 1988, Chapter 1 (in Chinese) ]
- [ 10 ] 欧阳钟灿. 物理, 1999, 28: 15 [ OU-YANG Zhong-Can. Wuli (Physics), 1999, 28: 15 (in Chinese) ]



### 作者简介

马红孺, 男, 1960年4月生, 1987年毕业于南京大学物理系, 获博士学位. 现为上海交通大学教授、博士生导师. 理论物理“长江学者特聘教授”、上海交通大学物理学博士后流动站负责人、理论物理研究所所长、应用物理系副系主任、美国物理学会会员、上海市物理学会理事. 主要从事生命物质和软物质理论的研究.



陆坤权, 男, 1939年生, 中国科学院物理研究所研究员、博士生导师. 研究领域为 X 射线吸收精细结构、液态物理、软物质和颗粒物质.

## 现代热力学基础简介\*

王 季 陶

(复旦大学电子工程系 上海 200433)

**摘 要** 从热力学基本定律的现代表达式( $d_t S \geq 0$ ,  $d_t S$  是体系的熵产生)能直接预测同时发生的反应有发生反应耦合[  $d_t S_1 < 0$ ,  $d_t S_2 > 0$  和  $d_t S_1 + d_t S_2 \geq 0$ ;  $d_t S_1$  和  $d_t S_2$  是反应的熵产生 ]的可能, 但是长期以来无法得到定量证明. 在激活低压气相生长金刚石的热力学研究中, 发现该体系就是反应耦合的定量化例证, 相应地得到了一个非平衡零耗散热力学[  $d_t S_1 < 0$ ,  $d_t S_2 > 0$  和  $d_t S_1 + d_t S_2 = 0$  ]的全新热力学分支领域. 非平衡定态相图的计算就是该领域的重要结果, 并与大量的金刚石气相生长实验相符. 非平衡零耗散体系是在外界强制条件下的一种定态体系, 强制条件减弱为零时就成为平衡体系. 现代热力学对开放体系相关的近代高新科技领域有重要意义.

**关键词** 热力学, 反应耦合, 非平衡定态, 相图, 金刚石, 开放体系

\* 国家自然科学基金、国家“八六三”高技术计划、教育部科技司和外事司、科技部基础研究司资助项目  
2000-01-07 收到初稿, 2000-02-28 修回

# BRIEF INTRODUCTION TO FUNDAMENTALS OF MODERN THERMODYNAMICS

WANG Ji-Tao

(Department of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** Reaction coupling [ $d_i S_1 < 0, d_i S_2 > 0$  and  $d_i S_1 + d_i S_2 \geq 0$ , where  $d_i S_1$  and  $d_i S_2$  are the entropies produced in reaction] between simultaneous reactions is possible based on the prediction directly from modern formulation of thermodynamic basic law [ $d_i S \geq 0$ , where  $d_i S$  is the entropy produced in any system]. However, such reaction coupling has not been quantitatively demonstrated. After thermodynamic studies on activated low pressure diamond growth from the vapor phase, it has been found that the diamond growth system is just the quantitative demonstration of reaction coupling. Correspondingly, a new branch of nonequilibrium zero dissipative thermodynamics [ $d_i S_1 < 0, d_i S_2 > 0$  and  $d_i S_1 + d_i S_2 = 0$ ] has emerged in thermodynamics. Calculations for phase diagrams of stationary nonequilibrium states are important results in such a branch field. The calculated phase diagrams agree with a number of diamond growth experiments. Nonequilibrium zero dissipative systems are special systems of stationary states under external constrained conditions. If the external constrained conditions disappear, the system will become an equilibrium system. Modern thermodynamics is of great importance in many fields of new science and technology, in which open systems are often concerned.

**Key words** thermodynamics, reaction coupling, stationary nonequilibrium states, phase diagram, diamond, open system

早在1930年前后就已经出现了经典热力学这一学术名词<sup>[1]</sup>,相应地也就意味着非经典热力学——现代热力学在当时已经初露端倪.可是经历了大半个世纪的发展,至今不论在大学教材还是在文献中几乎没有人采用现代热力学这一名词.其根本原因在于热力学基本定律的现代表达式没有得到广泛的认同,同时也由于它自身的推论长期无法得到量化证实,不能形成一个系统的学术体系.

作为经典热力学的一个重要特征是孤立体系的熵增加原理:

$$(dS)_{iso} \geq 0, \quad (1)$$

式中等号对应于平衡体系,其中只有可逆过程;不等号对应于非平衡体系,其中存在不可逆过程.它只用于孤立体系或绝热封闭体系.

作为现代热力学的一个重要特征则是任何体系的正熵产生原理:

$$d_i S \geq 0, \quad (2)$$

式中等号对应于体系中只有可逆或零耗散过程,不等号对应于体系中存在不可逆和耗散过程.它适用于任何孤立、封闭和开放体系.因此  $d_i S \geq 0$  是热力学第二定律的一种更普遍的表达式<sup>[2,3]</sup>.

由于本世纪 Onsager, Prigogine 等在非平衡热力学方面的突出贡献,非平衡热力学得到进一步的发展,根据不可逆过程的热力学力  $X$  和热力学流  $J$

的关系是否为线性,再区分为线性非平衡热力学和非线性非平衡热力学.以往可能认为经典热力学就是平衡热力学,而非经典热力学就是非平衡热力学,其实并不一定恰当.从第二定律的经典表达式来看,在经典和传统热力学中,对分支领域的划分可以表达为图1所示.

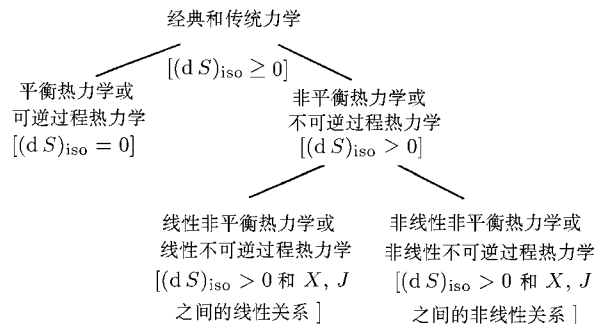


图1 经典或传统热力学中的分支领域

如果把图1中的  $(dS)_{iso}$  换成  $d_i S$  似乎也得到类似的结果,因此长时间以来,认为用  $d_i S \geq 0$  来代替  $(dS)_{iso} \geq 0$  的表达式,仅仅只是一个形式上的变化,并不认为  $d_i S \geq 0$  是现代热力学的第二定律表达式.热力学第二定律是整个热力学领域的重要基石,实际上这样一个似乎很小的改变,却使热力学的研究对象摆脱了以往孤立体系和某些封闭体系范围的限制,使热力学完全适用于包括开放体系在内的任何体系.现代人们所关心的几乎所有生命体系、人类生

产活动和科学研究(特别是在高新技术领域)以及自然界发生的天文、地质变化都不是在孤立体系中进行的,因此这一变化有可能使整个热力学“大厦”为之改观。

## 1 现代热力学基本定律的发展和考验

### 1.1 现代热力学的第二定律表达式对孤立体系的结论与经典热力学完全一致

在现代热力学中,体系的熵变  $dS$  被分为体系的熵流  $d_e S$  和体系的熵产生  $d_i S$  两个部分,因此可以写出如下公式:

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (3)$$

体系的熵流  $d_e S$  定义是由于体系与环境之间的物质和能量交换引起的体系熵变部分;而体系的熵产生  $d_i S$  定义是由于体系内部不可逆过程引起的体系熵变部分.体系的熵流  $d_e S$  是可正可负的,而体系的熵产生  $d_i S$  则永远不可能是负的.在孤立体系中,体系与环境之间没有物质和能量的交换, $d_e S = 0$ ,所以  $(dS)_{iso} = d_i S \geq 0$ .对孤立体系,现代热力学的第二定律表达式和经典热力学的第二定律表达式是完全等同的.因此现代热力学并没有推翻经典热力学,而是发展了经典热力学.

### 1.2 现代热力学第二定律的表达式带来的实质性发展

例1. 任何热力学体系的负熵产生是不可能的,也不可能用体系的正熵流  $d_e S$  来补偿实现.

经典热力学第二定律无法直接用封闭体系和开放体系的熵变  $dS$  来判断其反应方向,而必须把封闭体系或开放体系和环境加在一起,按孤立体系来讨论.所以经典热力学对封闭体系和开放体系的熵变  $dS$  无法给出确切的判断,封闭体系和开放体系的熵变  $dS$  是可正可负的.现代热力学中是以体系的熵产生  $d_i S$  来作为判据的,因此可以说任何体系(包括孤立体系、封闭体系和开放体系)的负熵产生都是不可能的.即使在封闭体系或开放体系中,

$$d_i S < 0, d_e S > 0, \text{以及 } dS = (d_i S + d_e S) \geq 0 \quad (4)$$

也是不可能的.这表明体系的负熵产生是不可能用体系的正熵流来补偿的,即使封闭体系或开放体系的总熵为正也是不可能实现的.

例2. 任何体系的宏观局域部分中的负熵产生也是不可能的.

如果把一个孤立体系划分为两个局域部分,它

们分别仍然包含足够大的微观粒子数,并服从热力学基本定律,因此仍然可以分别称为体系 I 和体系 II.在体系 I 和体系 II 内部可能有不可逆过程发生,在体系 I 和体系 II 之间也可能有物质和能量的交换.按现代热力学,应该是  $d_i S^I \geq 0$  和  $d_i S^{II} \geq 0$ ,其中  $d_i S^I$  和  $d_i S^{II}$  分别是体系 I 和体系 II 的熵产生.那么

$$d_i S^I < 0, d_i S^{II} > 0, \text{以及 } (d_i S^I + d_i S^{II}) \geq 0 \quad (5)$$

的情况是否可能发生?在经典热力学中无法作出否定的判断,因为  $d_e S^I = -d_e S^{II}$ .  $(d_i S^I + d_i S^{II}) = (dS^I + dS^{II}) \geq 0$  符合经典热力学第二定律的表达式  $(dS)_{iso} > 0$ .在现代热力学中则明确断定,(5)式是不可能发生的,因为  $d_i S^I < 0$  是违反现代热力学第二定律的.这表明熵不可能在任何热力学体系或体系的任何宏观部分中被“吸收”,而用其他热力学体系或体系的其他宏观部分的足够的熵“产生”来弥补.迄今为止,从未发现有(5)式的情况出现,表明现代热力学可以深入讨论热力学体系的任何宏观局部,它的结论是正确的.

### 1.3 现代热力学基本定律面临的尖锐考验

根据现代热力学第二定律的表达式还可以得到推论:在同一体系中同时发生两个不可逆过程,它们的熵产生分别用  $d_i S_1$  和  $d_i S_2$  来表示,那么

$d_i S_1 < 0, d_i S_2 > 0$ , 以及  $(d_i S_1 + d_i S_2) \geq 0$  (6) 的情况是有可能发生的.如果其中一个(或两个)过程是化学反应,就被称为“反应耦合”或“化学反应的热力学耦合”.应该注意,其中第一个反应或过程是一个负熵产生的反应或过程,它不能自发进行,但是可以借助于另一个足够强度的正熵产生反应或过程来推动.用反应耦合原理可以解释许多生物化学中的反应和过程(也包括生命体系中的逆向扩散,又称活性扩散),这在生命科学中极为重要.通常生命现象是在等温、等压条件下进行的,此时  $d_i S = -dG/T$ , 因此(6)式可以改写为

$$dG_1 > 0, dG_2 < 0, \text{以及 } (dG_1 + dG_2) \leq 0. \quad (7)$$

通常化学反应的熵产生和 Gibbs 自由能变化是分别用 1 mol 反应式量的熵产生  $\Delta_i S$  和 1 mol 反应式量的 Gibbs 自由能变化  $\Delta G$  来表示的,所以(6)式和(7)式的条件可以分别改写为

$$\Delta_i S_1 < 0, \Delta_i S_2 > 0, \text{以及 } (\Delta_i S_1 + x\Delta_i S_2) \geq 0 \quad (8)$$

和

$$\Delta G_1 > 0, \Delta G_2 < 0, \text{以及} (\Delta G_1 + x\Delta G_2) \leq 0. \quad (9)$$

注意式中  $x$  表示反应或过程的速率比, 即  $x = r_2 / r_1$ . 两个反应的速率并不一定是相等的.

生命体系通常极为复杂, 要量化地证明生命体系中的反应耦合原理是很困难的. 结果可以用作为反应耦合判据或先决条件的(8)式或(9)式的证明工作被“标准条件下”的类似式子的实验“证明”所代替<sup>[4,5]</sup>. 也就是说,

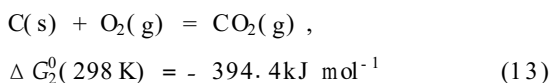
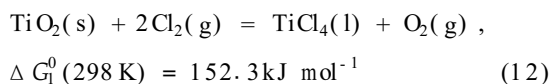
$$\Delta_i S_1^0 < 0, \Delta_i S_2^0 > 0, \text{以及} (\Delta_i S_1^0 + \Delta_i S_2^0) \geq 0 \quad (10)$$

或

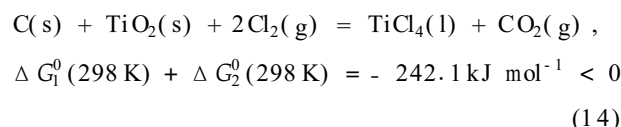
$$\Delta G_1^0 > 0, \Delta G_2^0 < 0, \text{以及} (\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0) \leq 0 \quad (11)$$

的情况是有可能发生的, 其中  $x$  也被近似为 1 而简略掉. 至今几乎所有的生物学、生物化学和生物能力学的书籍中都采用(11)式作为反应耦合的“判据”或“先决条件”来进行讨论. 只有极个别的教科书中提到引入了“通常, 在生物反应中,  $\Delta G$  与  $\Delta G^0$  符号相同, 而且两者数值相近”的假定<sup>[6]</sup>.

在现阶段, 生物化学教科书中的讨论多数属于对已知实验事实作定性的解释, 似乎把(10)式或(11)式用在生命科学领域中矛盾并不突出. 但是(10)式或(11)式的反应耦合“判据”或“先决条件”被用到非生命的化学领域时, 就往往带来明显的差错. 用  $\text{TiO}_2$ 、氯气和碳制备  $\text{TiCl}_4$  的反应就是一个目前常见的所谓“反应耦合”的实例<sup>[7]</sup>. 因为



总反应



完全符合“判据”(11)式, 但并不符合正确的反应耦合判据(9)式. 其实, 在工厂的生产中, 这一反应是在温度  $\sim 1200^\circ\text{C}$  与压强  $100\text{kPa}$  条件下进行的. 在白热的碳存在时,  $\text{O}_2$  的浓度极低, 因此  $\Delta G_1$  与  $\Delta G_2$  实际上都是一个数值不大的负数. 即  $\Delta G_1 < 0, \Delta G_2 < 0$ , 都能自发地向右进行, 不存在热力学耦合现象. 在高温下把碳引入, 使  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cl}_2$  作用生成的  $\text{O}_2$  反应掉, 从而使反应得以向右持续进行. 这仅仅是人们熟知的 La Chatelier 原理、质量作用定律或称平衡点转移原理. 有的文献或书中更把上述反应组中共有的  $\text{O}_2$  称为“耦合物质”, 并认为没有“耦合物质”就不可

能发生反应耦合<sup>[8,9]</sup>. 这样不经过任何推导的先决条件更增加了找到真正反应耦合实例的困难. 这样就把平衡热力学中的平衡点转移原理和非平衡热力学中的反应耦合原理完全混淆了. 有的书中认为“反应耦合”有两种: 一种是生命体系中的反应耦合, 另一种是非生命体系中的反应耦合<sup>[10]</sup>. 也有的书和文献中干脆对反应耦合现象是否存在提出质疑<sup>[11]</sup>. 这种情况持续了约 60 年, 既没有找到生命体系的真正能量化计算的反应耦合实例, 更是从来没有在非生命体系中找到一个真正的反应耦合实例. 相应地也使  $d_i S \geq 0$  的表达式和相关的工作都受到怀疑. 到目前为止, 在我们查到的以往文献上和书上也几乎看不到现代热力学名词的出现、应用和讨论. 其基本原因可能就是受到反应耦合的疑难和争论的影响, 难以形成现代热力学领域较系统的学术基础.

## 2 现代热力学基础新发展的契机

现代热力学基础性发展转机的出现是由于高新技术的迅速发展. 在 1970 年前后, 激活低压人造金刚石的气相生长工作由前苏联的学者试验成功. 他们成功地利用温度梯度使石墨经过气相中间体转变成金刚石, 同时认识到超平衡氢原子在低压气相生长金刚石工艺中的重要性. 1976 年, 他们把在非金刚石衬底上生长的美丽金刚石晶体照片公开发表在学术刊物上<sup>[12]</sup>. 但是当时发表的论文对实验的描述还是不够的, 同时在国际学术界受传统的经典热力学中某些不正确结构的影响, 普遍认为在低压下从石墨得到金刚石是不可思议的, 甚至有人取笑这是“点金术”. 1980 年前后, 日本的学者做了很细致的工作, 他们证实了前苏联学者工作的真实性, 并在热丝激活产生超平衡氢原子的条件下, 用甲烷和氢混合物为原料气在低压下气相生长出美丽的人造金刚石晶体和薄膜, 所用的装置见图 2. 从 1982 年开始, 他们的论文接连地发表<sup>[13,14]</sup>, 并且采用射频或微波激活的方法也都成功地得到低压人造金刚石. 直到美国学者在日本参观了有关实验室并在 1986 年宣布重复成功后, 才真正得到全世界范围的公认并形成轰动效应. 这前前后后 16 年的经历曾经使人深为感叹, 认为应该很好地吸取教训<sup>[15]</sup>.

在这一领域中的学者都知道: 在经典平衡热力学中, 低压下石墨是固体碳的稳定相, 而金刚石是亚稳相. 为什么能够在低压下得到人造金刚石就曾经使经典热力学处于困惑之中, 特别是在激活低压条

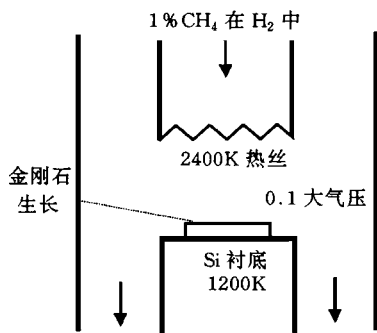


图2 热丝法激活低压金刚石气相生长

件下,金刚石生长和石墨腐蚀会同时发生(见图3),这至今还偶尔被认为是“热力学悖论(thermodynamic paradox)”,似乎是“违反热力学第二定律”或“违反热力学基本原则”的<sup>[16,17]</sup>.经典热力学的困惑却为现代热力学的发展提供了机遇.

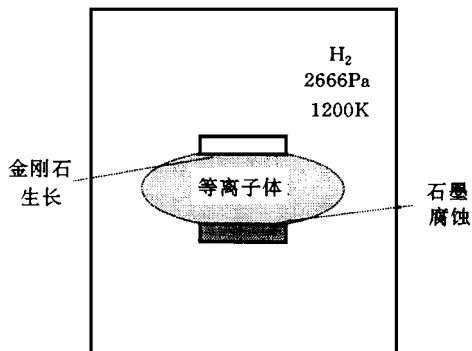


图3 在激活低压封闭体系中从石墨生成金刚石

激活低压金刚石气相生长新技术,恰恰就是几十年来困扰现代热力学基本定律证实工作的反应耦合极好的量化实例.真是“踏破铁鞋无觅处,得来全不费工夫”.现简述如下:

(1) 在衬底温度  $T = 1200\text{ K}$ , 总压  $P = 10\text{ kPa}$  时,  $C(\text{石墨}) = C(\text{金刚石})$ ,  $\Delta G_1 = 6.96\text{ kJ mol}^{-1}$ ,

$$\Delta_i S_1 = -5.80\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}. \quad (15)$$

由石墨转化生成金刚石的反应(15)式是一个负熵产生反应,不能单独自发进行.

(2) 从热力学数据手册可以查到氢原子和氢分子的标准热力学数据.然后根据热丝温度( $T_{\text{激活}} = 2400\text{ K}$ )的平衡浓度来计算衬底温度的超平衡原子氢浓度,从  $\Delta G$  和  $\Delta_i S$  的值就知道超平衡原子氢的缔合反应(16)式是一个正熵产生反应:

$$\begin{aligned} H^* &= 0.5 H_2, \Delta G_2 = -112.72\text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta_i S_2 &= 93.93\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}. \end{aligned} \quad (16)$$

(3) 按热丝法实验对比值  $x = 0.28$  计算,总的耦合反应(17)式的总熵产生是正的.

$$\begin{aligned} (17)\text{式} &= (15)\text{式} + x(16)\text{式} \\ C(\text{石墨}) + xH^* &= 0.5 xH_2 + C(\text{金刚石}), \\ \Delta G_3 &= 6.96 - 0.28 \times 112.72 \\ &= -24.60\text{ kJ mol}^{-1} < 0, \\ \Delta_i S_3 &= 20.50\text{ J K}^{-1} > 0. \end{aligned} \quad (17)$$

只要把以上的结果和反应耦合的判据(8)式和(9)式相比较,就可以清楚地看到这就是反应耦合原理极好的量化证明.同时也证明了在低压下,石墨和超平衡原子氢作用生成金刚石和氢分子是完全符合热力学第二定律的.在激活低压条件下,金刚石气相生长和石墨被腐蚀同时发生也是完全合理的.

在热力学反应耦合现象[ $d_i S_1 < 0, d_i S_2 > 0$ , 以及  $(d_i S_1 + d_i S_2) \geq 0$ ]得到充分的证实以后,现代热力学第二定律的表达式[ $d_i S \geq 0$ ]也得到了进一步的验证.相应地,整个现代热力学将严格地划分为4个分支领域,如图4所示.

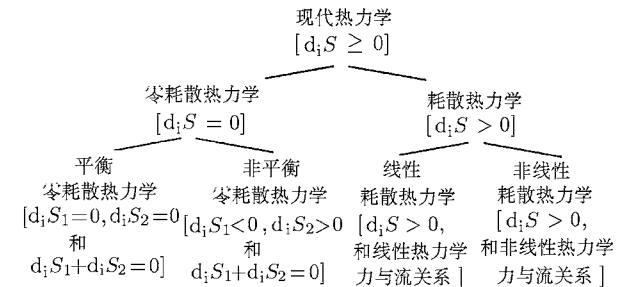


图4 现代热力学中的四个分支领域

图4中的平衡零耗散热力学、线性耗散热力学和非线性耗散热力学与传统或经典的平衡热力学、线性非平衡热力学和非线性非平衡热力学基本上是一一对应的.在科学研究中,任意改变已有的名称是忌讳的,也是无益的.在传统的研究领域,继续保留原有的名称也是可行的.可是在现代热力学分类中,零耗散热力学(即零熵产生热力学,  $d_i S = 0$ )领域同时包含了平衡的和非平衡的两个部分也是无法回避的,因此零耗散热力学不能等同于传统的平衡热力学.同样,在现代热力学的耗散热力学(即正熵产生热力学,  $d_i S > 0$ )领域中,并没有包含非平衡态的各方面内容,因此耗散热力学并非完全等同于传统的非平衡热力学.因此,严格地说,在现代热力学中的4个分支领域分别是平衡零耗散热力学、非平衡零耗散热力学、线性耗散热力学和非线性耗散热力学.它们判据或界定已在图4中用方括号标明了,在文中就不再重复.

对比图1和图4可以清楚地看到,在现代热力学中出现了一个非平衡零耗散热力学的全新分支领域

域.对激活低压金刚石气相生长体系,已经量化地计算了大量非平衡定态相图(或称非平衡零耗散相图),所有这些非平衡定态相图的研究都是属于非平衡零耗散热力学全新分支领域的.非平衡定态相图的出现也可以说是非平衡零耗散热力学新领域中的一个最重要事件.目前所得到的低压金刚石和立方氮化硼的理论计算相图与实验数据符合情况极为良好,甚至于和文献中报道的“严谨实验(critical experiments)”定量相符<sup>[18]</sup>,并能提供量化的理论预期.非平衡定态相图有关的若干要点简明地列于图5中.最为关键的一点可能在于是否存在外界的非平衡强制条件(例如在激活低压金刚石工艺中必需有超平衡原子氢存在),计算时要按照熵产生最小化原则或零熵产生原则来进行计算,实际上就是要保证在计算时外界的非平衡因素(即强制条件,例如激活低压金刚石工艺中的超平衡原子氢的浓度)不变,这是与传统的 Gibbs 自由能最小化原则不同之处.在外界强加的非平衡因素接近于零时,熵产生最小化原则也就自动退化为 Gibbs 自由能最小化原则,相应的非平衡定态相图也就自动退化为传统的平衡相图.其余有关非平衡定态相图的内容参见我们在这方面的专门著作和系列论文<sup>[19-28]</sup>.

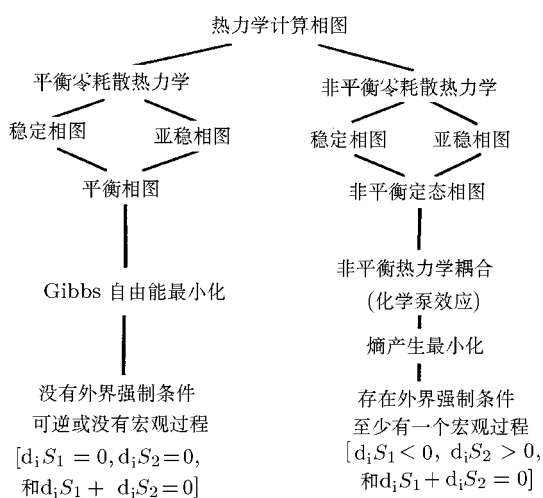


图5 热力学计算相图(CALPHAD)领域的全貌

### 3 结语和展望

以上只讨论了热力学第二定律表达式的一些变化和发展情况.对于热力学第一定律,在现代热力学中也可以把体系的内能变化分成两项,即  $dU = d_i U + d_e U$ .  $d_i U$  是由于体系内部变化引起的内能变化部分,称为内能产生项.  $d_e U$  是由体系和环境交换引

起的内能变化部分,称为内能流动项.热力学第一定律的现代表达式就是  $d_i U = 0$ ,即体系中内能永远不可能从内部产生(或消灭).热力学第一定律的现代表达式并没有带来明显的变化,也就没有给予展开讨论.还有热力学第三定律对低温有更多影响,在此也不作讨论.

众所周知,整个经典热力学体系主要是在第一定律和第二定律基础上演绎推导而来的,当基本定律的表达式发生变化时,不可能不带来相应的变化和发展.经典热力学以往主要是针对孤立体系和一些封闭体系问题来展开讨论的,而现代热力学则突破了这一限制,可以直接用于任何符合宏观统计规律的热力学体系中,其中包括孤立体系、封闭体系和开放体系.许多高新技术和工艺都是在外界提供能量(如射频、激光、火焰、电弧、离子束等)的开放体系中实现的,因此现代热力学的发展也必将推动现代科学和技术的进一步发展.除了低压金刚石气相生长外,低压立方氮化硼、氮化碳、富勒烯、纳米碳管等新材料和工艺的成功都可以从现代热力学角度来加以探讨和优化的.由于全新的非平衡零耗散热力学分支领域与传统的经典平衡热力学分支领域最为靠近,因此也可以实现类似的量化计算,相应地发展出非平衡定态相图新领域.经典的平衡热力学和平衡相图理论在科学发展中的贡献是众所周知的,因此有关非平衡零耗散热力学和非平衡定态相图的研究也将为非平衡体系的研究带来最多的量化结果,既可以和实验作量化的对比验证,又可以为实验作出量化的指导.因此,这一发展对其他学科,特别是对生命科学(生命体系经常处于开放体系中,又存在着大量热力学耦合现象)和仿生科学的发展将有更直接的影响.

现代热力学基本定律的具体应用将涉及到物理、材料、生物、化学、哲学、天文(例如,在正在形成的天体周围,发现有金刚石尘埃云<sup>[29]</sup>)、地质及其他工程科学等所有热力学有关的一系列学科领域,但作为简介只限于现代热力学的基本定律,主要是第二定律表达式变化的讨论上,远没有涉及现代热力学中的 Onsager 的倒易关系、Prigogine 的耗散结构和基本的局域平衡假定等其他一系列问题.如果通过1970年至今30年来激活低压金刚石气相生长工艺技术和理论艰难发展的历史教训,带来现代热力学基础的系统化发展及其在大专及大专以上相关专业人员中的普及将是很大的收获.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Burk D.J. Phys. Chem., 1931, 35:432
- [ 2 ] Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes(3rd edn), New York: Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1967. 1—25
- [ 3 ] 李如生. 非平衡态热力学和耗散结构. 北京: 清华大学出版社, 1986. 8—11 [ LI Ru-Sheng. Thermodynamics of Nonequilibrium States and Dissipative Structure, Beijing: Tsinghua Univ. Press, 1986. 8—11 (in Chinese) ]
- [ 4 ] Van Rysselberghe P. Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.), 1936, 22: 1330; 1937, 23: 416
- [ 5 ] Prigogine I, Defay R. Chemical Thermodynamics, translated by Everett D H. London: Longmans Green and Co, Inc., 1954, 42
- [ 6 ] Southerland W M. Biochemistry, New York: Churchill Livingstone, 1990. 53—55
- [ 7 ] Castellan G W. Physical Chemistry(3rd ed.), London: Addison Wesley Pub. Co., 1983. 246
- [ 8 ] Van Rysselberghe P. J. Phys. Chem., 1937, 41: 787
- [ 9 ] 郑重知. 不可逆热力学及现代反应动力学导论. 北京: 高等教育出版社, 1983. 50—51 [ ZHENG Zhong-Zhi. Introduction to Thermodynamics for Irreversible Processes and Modern Kinetics. Beijing: High-education Press, 1983. 50—51 (in Chinese) ]
- [ 10 ] Leidler K J, Meiser J H. Physical Chemistry. Benjamin/Cummings Publishing Inc., 1982. 154
- [ 11 ] Boudart M. J. Phys. Chem., 1983, 87: 2766
- [ 12 ] Deryagin B V, Spitsyn B V, Builov B V *et al.* Dokl. Akad. Nauk., 1976, 231: 333 ;  
Spitsyn B V. Growth of diamond films from the vapor phase, Chap. 10. In: Handbook of Crystal Growth, Vol. 3, ed. by Hurler D T J. Amsterdam: Elsevier Science, 1994. 403—456
- [ 13 ] Matsumoto S, Sato Y, Tsutsumi M *et al.* J. Materials Sci., 1982, 17: 3106
- [ 14 ] Matsumoto S, Sato Y, Kamo M, Setaka N. Jpn. J. Appl. Phys., 1982, 21: L183
- [ 15 ] Spear K E. Earth and Mineral Science, 1987, 56(4): 53
- [ 16 ] Hwang N. M. J. Cryst. Growth 1996, 160: 87; 1996, 160: 98; 1996, 162: 55
- [ 17 ] Piekarczyk W. J. Mater. Sci., 1998, 33: 3443; Cryst. Res. Tech., 1999, 34(5/6): 553
- [ 18 ] Marinelli M, Milani E, Montuori M *et al.* J. Appl. Phys., 1994, 76(10): 5702
- [ 19 ] Wang J T, Carlsson J O. Surf. Coat. Technol., 1990, 43/44: 1
- [ 20 ] Wang J T, Cao C B, Zheng P J. J. Electrochem. Soc., 1994, 141(1): 278
- [ 21 ] Wang J T, Huang Z Q, Wan Y Z *et al.* J. of Materials Research, 1997, 12(6): 1530
- [ 22 ] Wang J T, Wan Y Z, Zhang D W *et al.* J. of Materials Research, 1997, 12(12): 3250
- [ 23 ] 王季陶. 物理, 1998, 27(2): 77 [ WANG Ji-Tao. Wuli (Physics), 1998, 27(2): 77 (in Chinese) ]
- [ 24 ] Zhang D W, Wan Y Z, Wang J T. J. Crystal Growth, 1997, 177(1/2): 171
- [ 25 ] Wan Y Z, Zhang D W, Liu Z J *et al.* Applied Physics A, 1998, 67(2): 225
- [ 26 ] 王季陶, 张卫. 复旦学报, 1999, 38(1): 75 [ WANG Ji-Tao, ZHANG Wei. J. Fudan Univ., 1999, 38(1): 75 (in Chinese) ]
- [ 27 ] 王季陶, 张卫, 刘志杰. 金刚石低压气相生长的热力学耦合模型. 北京: 科学出版社, 1998. 1—163 [ WANG Ji-Tao, ZHANG Wei, LIU Zhi-Jie. Thermodynamic Coupling Model for Low Pressure Diamond Growth from the Vapor Phase. Beijing: Science Press, 1998. 1—163 (in Chinese) ]
- [ 28 ] 王季陶. 非平衡定态相图——人造金刚石的低压气相生长热力学. 北京: 科学出版社, 2000. 1—213 [ Wang Ji-Tao. Phase Diagrams of Stationary Nonequilibrium States——Thermodynamics for Low Pressure Diamond Growth from the Vapor Phase. Beijing: Science Press, 2000. 1—213 (in Chinese) ]
- [ 29 ] Wright I P. Nature, 1992, 360: 20

### 作者简介



王季陶,男,1933年生,1955年毕业于复旦大学化学系.现为复旦大学教授、博士生导师.1999年担任“99亚洲化学蒸汽淀积(CVD)国际会议”主席.在国内外学术会议和刊物上发表学术论文100多篇,与他人合作专著4部.在国际上多次被邀请作特邀报告.先后获国家科技进步二等奖等10项国家与省部级科技奖励.