

## 第二版前言

本书是《金属材料热力学》(徐祖耀著,科学出版社出版,1981年7月第一版,1983年5月第二次印刷)的修订本。原书初版(共印14000余册)出版后被一些高校和研究所作为研究生有关课程(材料热力学或合金热力学)的教材。正如初版前言所述的该书“既能复习以往所学的热力学基础又能把这些原理结合材料加以应用”,在当时起到了一定的作用。10余年来,随着学科的发展,尤其是在材料相图和相变研究中热力学的广泛和较深入的应用,初版亟需补充和扩展。再版时,我们将书名改为《材料热力学》,试图作为材料科学与工程专业研究生教材或参考用书。

再版书中保留了原有特色,即使对未涉及大学本科“材料热力学”或“物理化学”课程的人,也能顺序掌握宏观热力学与统计热力学基础,并能借书中有关引述,踏上材料热力学研究的征途。为充实统计热力学的内容,增加了“溶液的统计热力学”一章(第十章,由李麟执笔);对“相变热力学”一章(第十二章)作了较大的扩充(由徐祖耀执笔);其他多数篇章都在初版基础上作了增补(均由李麟执笔)。囿于作者的业务背景,再版中的内容仍难免有所局限,或多有不当之处,希执教老师及广大读者指正。

本书的出版承上海大学材料学院许珞萍教授、材料学院副院长潘振华教授和教务处副处长邵德律教授的大力支持,在此一并深致谢忱。

徐祖耀(上海交通大学材料学院)

李 麟 (上海大学材料学院)

1998年元旦

## 前 言

材料热力学是材料科学的重要基础之一。

许多学习过热力学(或物理化学)的同志目前在学习材料的基础理论上、在开展一些涉及热力学问题的工作上、或者在从事材料的热力学研究上感到困难,亟需一本既能复习以往所学的热力学基础并把这些原理结合材料加以应用的读物,这促使作者写成此书。由于书中所用的例子仅为金属材料,故定名为《金属材料热力学》。(如果再引述一些非金属材料的例子,就可成为材料热力学。)

本书前九章在介绍热力学基础中援引金属及合金为例,以后分章简述相图热力学、相变热力学、化学反应热力学和一些物理现象的热力学,内容涉及金属材料或与固体有关的一些热力学问题,但有关金属材料的物理及力学性质方面未能充分列入;最后一章为统计热力学概述及其在有序合金中应用的示例;本书以宏观热力学为主,并仅试图应用于金属材料学的一些重要领域,因此广度和深度均属局限。

目前国外有些大学的材料科学及工程系对大学生和研究生分别开设材料热力学课程,仅有课程大纲,未见公开出版的教材。本书根据目前我国在职同志的需要,引用较多的专业实例以便掌握热力学基础并加以运用,因此本书宜供已具有金属材料专业知识的同志们参考。

书稿的大部分内容曾分别在上海交通大学和浙江大学材料科学及工程系作了试讲,但还可能存在不少问题,敬希读者指正。

徐祖耀

1980年,上海

# 目 录

## 第二版前言

## 前 言

<b>第一章 热力学第一定律</b>	1
1-1 热和功	1
1-2 热力学第一定律	1
1-3 状态函数和全微分	2
1-4 焓和比热	3
1-5 标准态	5
1-6 例题	6
<b>第二章 热力学第二定律和第三定律</b>	9
2-1 自发过程和不可逆过程	9
2-2 熵及热力学第二定律	9
2-3 平衡态的判据	11
2-4 熵的统计概念	12
2-5 配置熵(组态熵、混合熵)	15
2-6 固溶体的混合熵	17
2-7 振动熵和磁性熵	18
2-8 热力学第三定律	19
2-9 Richard 和 Trouton 规则	22
2-10 例题	24
<b>第三章 自由能</b>	25
3-1 自由能函数	25
3-2 自由能和温度的关系	27
3-3 例题	33
3-4 蒸气压与自由能	37
3-5 界面自由能	38
3-6 磁性自由能	44
<b>第四章 麦克斯韦方程及其应用</b>	46
4-1 一些有用的关系式	46
4-2 理想气体的内能和焓	47
4-3 应用麦克斯韦关系式求 $dS$	47
4-4 求 $du$ 及 $dH$	48
4-5 求 $C_p - C_v$	48
4-6 热弹性效应	49
<b>第五章 单元系中的相平衡</b>	51
5-1 吉布斯自由能函数	51

5-2	一级相变和二级相变 .....	52
5-3	Clausius-Clapeyron 方程 .....	54
5-4	Ehrenfest 方程 .....	56
5-5	纯组元中相平衡 .....	57
5-6	超导态、磁性转变及 $\lambda$ 相变 .....	59
5-7	曲面相界面热力学 .....	60
5-8	例题 .....	63
<b>第六章</b>	<b>溶液 .....</b>	<b>66</b>
6-1	溶液中组元浓度的表示法 .....	66
6-2	偏摩尔量(偏克分子量) .....	67
6-3	化学势(化学位) .....	69
6-4	亨利定律和拉乌尔定律 .....	70
6-5	Gibbs-Duhem 公式的积分和活度测定 .....	74
6-6	溶液的界面吸附 .....	75
6-7	其它偏摩尔量(偏克分子量)及其关系式 .....	77
6-8	例题 .....	79
<b>第七章</b>	<b>二元系的自由能 .....</b>	<b>81</b>
7-1	形成溶液时自由能的变化 .....	81
7-2	理想溶液与非理想溶液性质的比较 .....	82
7-3	规则溶液 .....	86
7-4	多余偏摩尔量 .....	89
7-5	非规则溶液的自由能 .....	89
7-6	混合相的自由能 .....	90
7-7	例题 .....	90
<b>第八章</b>	<b>相平衡 .....</b>	<b>94</b>
8-1	单相平衡 .....	94
8-2	多元系复相平衡的条件 .....	94
8-3	相律的推导 .....	96
8-4	二元系中的两相平衡及三相平衡 .....	97
8-5	三元系中的相平衡 .....	100
8-6	二级相变时的相平衡 .....	102
8-7	例题 .....	103
<b>第九章</b>	<b>统计热力学 .....</b>	<b>105</b>
9-1	概述 .....	105
9-2	微正则系综、正则系综和巨正则系综 .....	106
9-3	点阵统计理论和 Ising 模型 .....	114
9-4	有序-无序转变 .....	116
9-5	浓度起伏与固溶体分解 .....	119
9-6	材料的电导、磁性和比热 .....	120
9-7	分子合金的热力学 .....	125
<b>第十章</b>	<b>溶液的统计热力学 .....</b>	<b>126</b>
10-1	溶液的准化学模型 .....	126

10-2	溶液的中心原子模型	129
10-3	二元间隙溶液的中心原子模型	132
10-4	亚点阵模型	134
<b>第十一章</b>	<b>相图热力学</b>	<b>138</b>
11-1	概述	138
11-2	平衡相浓度的计算原理	140
11-3	端际固溶体的溶解度	141
11-4	有限溶解度固相线的计算	144
11-5	亚稳相的溶解度	146
11-6	二元系组元完全互溶的相图	148
11-7	由电子计算机测制相图	149
11-8	例题	158
11-9	$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系四方 $\rightleftharpoons$ 单斜转变温度的计算	159
11-10	Fe-Mn-Si 系面心立方(fcc) $\rightleftharpoons$ 六方(hcp)相平衡温度 $T_0$ 点的计算	161
<b>第十二章</b>	<b>相变热力学</b>	<b>163</b>
12-1	新相的形成	163
12-2	凝固热力学	165
12-3	脱溶分解	167
12-4	Spinodal 分解	174
12-5	共析分解热力学	181
12-6	有序-无序相变驱动力的计算	195
12-7	马氏体相变热力学	198
12-8	贝氏体相变热力学	212
12-9	二级相变	224
<b>第十三章</b>	<b>化学平衡热力学</b>	<b>229</b>
13-1	质量作用定律	229
13-2	范霍甫等温方程	231
13-3	范霍甫等压方程	232
13-4	Le Chatelier-Braun 原则	233
13-5	金属的氧化	235
13-6	金属的渗碳	237
13-7	Fe-C 中碳的活度	238
13-8	渗氮	241
13-9	气体在金属中的溶解度	242
<b>第十四章</b>	<b>材料中的一些物理现象的热力学分析</b>	<b>245</b>
14-1	晶体中的缺陷	245
14-2	电-热效应	249
14-3	去磁制冷	251
14-4	热辐射	252
14-5	气体液化	255

14-6 扩散.....	257
14-7 杂质在晶界的偏聚.....	261
14-8 多元钢的偏聚热力学公式.....	262
14-9 回火马氏体致脆.....	265
14-10 例题 .....	268
<b>主要参考文献</b> .....	270

# 第一章 热力学第一定律

## 1-1 热 和 功

热和功之间定量关系的建立是热力学发展的基础。Count Rumford 在 1798 年于慕尼黑兵工厂发现用钻头钻炮身所发出的热量和钻所做的功大致成正比。但当时认为热是一种不可见的流体,称为“热质(Caloric)”,它存在于物质组成的粒子间。当两个温度不同的物体互相接触时,由于热质在它们之间流动使温度趋于一致,此时这两个物体中热质的压强相等。钻头钻下小片金属的单位质量的热质较小,而原来大金属块含热质较大,因此把大块金属钻成小片金属时就会有新的热量释放出来。1799 年 Humphrey Davy 将两块冰在真空中放在一起进行摩擦而使之熔化,这就说明摩擦功转换为熔化所需的潜热。这个实验所得的结论使人们摒弃了热质理论。

1840 年以来,由于焦耳的一系列实验,终于建立了功和热之间的定量关系。他把水盛在杜瓦瓶(绝热器)中,在水中作各种形式的功(如用叶轮浸在水中旋转,将线圈浸在水中通以电流或用电动机输电,将浸在水中的活塞压缩气体,以及将两块金属在水中摩擦),发现不管做功的形式如何,其所做功的大小和温度的升高恒成正比,因而提出了“热的功当量”概念。最初焦耳测定的功当量是为  $0.241\text{cal/J}$ 。卡(或  $15^\circ\text{C}\cdot\text{cal}$ )为热的单位,其定义为:将  $1\text{g}$  的水由  $14.5^\circ\text{C}$  升高至  $15.5^\circ\text{C}$  时所需的热量。现在将热的功当量定为  $0.2389$  ( $0.239$ ) $\text{cal}(15^\circ\text{C}\cdot\text{cal})/\text{J}^{[1]}$ 。

一般来讲,环境对物体做功时将功记为正值( $+W$ ),由物体对环境做功时将功记作负值( $-W$ )。当热流出物体(发热过程)时把热量记作负值( $-Q$ ),在热流向物体(吸热过程)时把热量记作正值( $+Q$ )。

## 1-2 热力学第一定律

热力学第一定律表明了在任何过程中能量都是守恒的,而热和功仅仅是体系性质之一的能量变化的不同量度而已,其数学表达式为

$$du = \delta Q + \delta W \quad (1-1)$$

1) 可由热的功当量求出气体常数  $R$ 。对理想气体,

$$R = pV/T$$

当  $P = 1\text{atm}$ ,  $T = 273.16\text{K}$  时,  $V = 22.414\text{L/mol}$ , 由于  $1\text{atm} = 76\text{cmHg} = 76 \times \rho_{\text{Hg}} \times g$ , 其中  $\rho_{\text{Hg}}$  为汞的密度 =  $13.595\text{g/cm}^3$ ,  $g$  为标准重力加速度 =  $980.665\text{cm/s}^2$ , 因此

$$1\text{大气压} = 76 \times 13.595 \times 980.665 = 1.0132 \times 10^6 \text{dyn/cm}^2$$

$$1\text{cm}^3\text{大气压} = 1.0132 \times 10^6 \text{dyn} \cdot \text{cm} = 1.0132 \times 10^6 \text{erg}$$

$$1\text{L大气压} = 1.0132 \times 10^6 \times 10^3 \text{erg} = 1.0132 \times 10^2 \text{J}$$

$$R = \frac{1.0132 \times 10^2 \times 22.414}{273.16} = 8.3144 \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$= 8.3144 \times 0.2389 \text{cal}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 1.987 \text{cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

其中,  $u, Q, W$  分别为内能、热及环境对物体所作的功。

在应用第一定律时, 一般把非热力的交互作用归入到功中去, 在热化学中最常见的功的形式即为抵抗外力所做的膨胀功。如果把外压力记为  $p_{\text{ext}}$ , 则所做膨胀功为

$$W = - \int p_{\text{ext}} dV \quad (1-2)$$

在可逆过程中(定义见后), 外压力  $p_{\text{ext}}$  在数值上与体系的压强相等, 所以  $W = - \int p dV$ 。

除了膨胀功外, 还有物体抵抗重力场所做的功  $mgh$  ( $m$  为质量,  $g$  为重力加速度,  $h$  为位移), 电力所做功  $VIt$  ( $V$  为电压,  $I$  为电流,  $t$  为时间) 等等。如果出现在过程中, 也必须加以计算。

### 1-3 状态函数和全微分

在公式(1-1)中, 我们应用了不同的符号来表示内能的增量以及功和热的增量, 以强调无限小的增量  $\delta Q$  和  $\delta W$  并非是全微分。换言之, 它们的数值不仅取决于过程的始终态, 而且与途径有关。

试定义体系的一个性质  $A$ 。在状态 1,  $A$  有值  $A_1$ ; 而在状态 2, 有值  $A_2$ 。并且不管实行的途径如何,  $A$  在两态之间的差值  $dA \equiv A_2 - A_1$ 。  $A$  即称为状态函数, 其微分即为全微分。内能可以被定义为体系的一个性质, 而功和热则不可以, 因为后者无法与体系的特定状态联系在一起。

例如, 可设定性质  $A$  是自变量  $x$  和  $y$  的显式或隐式函数, 则可能写出

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_x dy \quad (1-3)$$

并且有

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 A}{\partial y \partial x} \quad (1-4)$$

即二阶导数与求导次序无关。相反地, 对一无限小的增量  $dA$ , 我们仅知道

$$dA = L(x, y)dx + M(x, y)dy \quad (1-5)$$

其中,  $L$  和  $M$  是独立变量  $x$  和  $y$  的函数, 此时并不能马上断定  $dA$  是否是全微分, 即不能断定是否存在一个函数(或性质)  $A(x, y)$ , 因为  $L(x, y)$  无须是  $\left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_y$ , 或  $M(x, y)$  无须是  $\left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_x$ 。  $dA$  为全微分的充要条件是

$$\left( \frac{\partial L}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial M}{\partial x} \right)_y \quad (1-6)$$

上式等价于式(1-4)。若  $\partial L / \partial y \neq \partial M / \partial x$ , 则  $dA$  并非为全微分, 并且也无法定义显式或隐式的  $A(x, y)$  函数或在未设定了路径的条件下, 求出状态 1, 2 之间的式(1-5)的积分值。反之, 若  $\partial L / \partial y = \partial M / \partial x$ , 则  $dA$  为全微分, 且  $A$  是体系的一个性质, 它在状态 1, 2 之间的差值为:  $dA = A_2 - A_1$ , 与路径无关。

由上述可知, 硬度是一个状态函数, 但由于表达这一函数的变量(如位错的花样及密



度、空位和晶界等)太多而使其难于实用,比如我们就无法确切地表达出硬度与各自变量的关系式,当然全微分也就无法展开了。

断定体系的性质是否可作为状态函数应用,还要依赖于测量的精度。例如:内能在千卡的数量级上,由少数几个变量就能加以表述,所以被认为是状态函数。但在卡的数量级上,它就和硬度一样难于用自变量表述了。

## 1-4 焓 和 比 热

根据勒上多变换

$$d(pV) = p dV + V dp$$

对于准静态,由(1-1)式

$$du = \delta Q + \delta W$$

或

$$\delta Q = du + p dV$$

$$\delta Q = du + d(pV) - V dp$$

$$\delta Q = d(u + pV) - V dp$$

对于等压过程,  $dp=0$ ,

$$\delta Q = d(u + pV)$$

令  $H \equiv u + pV$ ,  $H$  称为焓或热函,则

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= dH \\ \Delta H &= Q_p \end{aligned} \right\} \quad (1-7)$$

(1-7)式说明,准静态等压过程中体系所吸收的热量等于焓的增加,或一般地说,等压过程中体系焓的变化等于过程中体系加入的热量或从体系中抽出的热量。

从焓的定义:  $H \equiv u + pV$  来看,它所包含的  $u$ ,  $p$  和  $V$  都是状态函数,因此焓也是一个状态函数,如图 1-1 所示,不管过程如何,体系由状态 1 变至状态 2 时,焓由  $H_1$  变为  $H_2$ ,即

$$H_1 = u_1 + p_1 V_1$$

$$H_2 = u_2 + p_2 V_2$$

$$H_2 - H_1 = (u_2 - u_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

体系中热容量  $C$  定义为给体系所加的热量或从体系抽出的热量和体系温度改变之比,即

$$C \equiv \frac{Q}{\Delta T}$$

当温度改变很小时,上式表达为

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dt} \quad (1-8)$$

(1-8)式不适用于相变过程。例如:在一个大气压、零度时水和冰的混合物,当加热使冰熔化而无温度改变时,则上式不适用。

热容量不是状态函数。在等温放热过程(如凝固)时,  $C = -\infty$ 。在等温吸热过程(如熔

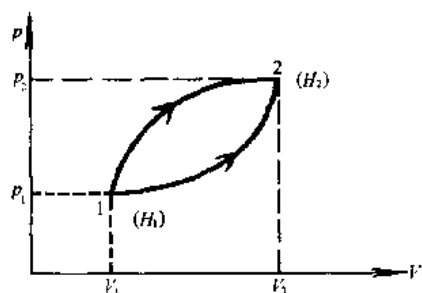


图 1-1 焓为状态函数示意图

化)时,  $C = +\infty$ 。  $C$  的数值在  $-\infty \sim +\infty$  之间。

对以  $p, V, T$  为参数的体系, 温度改变时在  $p, V$  两个参数中需要一个为恒量, 则终态才能确定。当  $V$  为恒量时, 定容热容量  $C_V$  为

$$C_V \equiv \frac{\delta Q_V}{dT}$$

当  $p$  为恒量时, 定压热容量  $C_p$  为

$$C_p \equiv \frac{\delta Q_p}{dT}$$

热容量为外延量, 它决定于体系的数量大小。为方便起见, 一般用体系单位量的热容。体系的比热指体系在恒压下每克的热容量, 摩尔热容量指恒压下每摩尔的热容量, 对含  $n$  个摩尔的体系, 则

$$nC_p = C_p$$

$$nC_V = C_V$$

在恒容条件下, 热力学第一定律可写成

$$du = \delta Q_V$$

则

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{du}{dT} \right)_V$$

或

$$du = C_V dT$$

由 (1-7) 式

$$dH = \delta Q_p$$

则

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p$$

或

$$dH = C_p dT$$

当温度由  $T_1$  改变为  $T_2$  时,

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

式中  $\Delta H$  不包括相变过程中焓的变化。

由

$$\delta Q = du - \delta W$$

$$\delta Q = du + p dV$$

又由

$$u = u(T, V)$$

$$\delta Q = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T dV + p dV$$

$$\delta Q = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

当等容时,  $dV=0$ 。

$$\delta Q_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT$$

也可求得

$$C_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

而

$$V=V(T, p)$$

故

$$\delta Q = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT - \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_V dp \right]$$

当等压时,  $dp=0$ , 则

$$\begin{aligned} C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} &= \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= C_V + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ C_p - C_V &= \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (1-9)$$

根据(1-9)式,由实验测得  $C_p$  后即可决定  $C_V$ 。测量  $p$  及  $(\partial V/\partial T)_p$  是十分容易的,但测定在等温时内能随体积的变化  $(\partial u/\partial V)_T$  却是困难的。

任何物体的  $C_p$  需大于  $C_V$ ,当恒容时,所有加入的热都用来升高温度,但在恒压过程中,所加的热除升高必需量的温度外,还要供给体系在恒压下作的膨胀功。

焦耳实验指出,理想气体在自由膨胀(气体膨胀到真空)时,气体的温度保持不变,即

$$\left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = 0$$

而体积的变化必然引起压强的变化,因此可导出

$$\left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = 0$$

这说明理想气体的内能只是温度的函数而与体积及压强无关。

对理想气体,由于  $pV=nRT$ , 及

$$\left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = 0$$

故

$$C_p - C_V = p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = p \frac{nR}{p} = nR$$

后来,焦耳-汤姆逊实验证明,真实气体在自由膨胀时温度下降,对固体和液体,由于内部粒子间的互相作用力,抵抗外压强的膨胀功大,  $(\partial u/\partial V)_T$  值很大。

## 1-5 标准态

在热力学范畴内,人们一般仅考虑内能(能量)和焓的相对值而很少涉及其绝对值。虽然根据爱因斯坦的质能关系式,可以赋予这些函数绝对值。从理论上讲,体系的能量是可以用其质量来度量的,1g 相当于  $9 \times 10^{20}$  erg 或  $200 \times 10^6$  kcal。而一般的化学反应,热效应不会多于几个千卡,所对应的质量变化,就远小于测量所能达到的范围,因而在材料研究

的领域内,除非涉及到核反应,能量和焓的绝对值是任意的。例如氦和氢的能量的绝对值就可被独立、任意地选定。其核反应  $4\text{H}=\text{He}$ ,将释放出  $6\times 10^8\text{kcal}$  的能量,这已远远超过通常热力学的范畴了。

因为仅仅是焓的变化进入到计算中去,所以选择标准态是非常方便的,除非另行说明,一般将组元在一个大气压下和所研究的温度下的稳定状态选为标准态。这样,在室温下的铁、水银和氧气的标准态即为 1 大气压下的体心立方结构,1 大气压下的液体及 1 大气压下的双原子气体。标准态下的热力学函数一般标以上标“0”,例如  $H^0$  和  $C_p^0$  分别表示标准焓和标准热容量。

近年来,SGTE(Scientific Group Thermodata Europe)组织已推出使用一种 SER(Stable Element Reference)标准态,即规定在  $10^5\text{Pa}$  压力下,298.15K 时元素的稳定结构为标准态,并给出了相应的数据库,成为世界各国特别是欧洲国家计算的依据。

需要强调的是,人们也可能不取稳定的结构来作为组元的标准态。例如:人们可取气体的  $\text{H}_2\text{O}$  作为 298K 时的标准态,而不以液态作为标准态;或者以铁的 f. c. c. 结构(奥氏体)作为 298K 时的标准态而不以 b. c. c. 结构(铁素体)作为标准态。标准态也可能是个虚拟的状态,这个状态并不实际存在而仅仅是理论上的设定。通过这样的设定,可有利于计算体系的性质。

不同温度下的标准焓通常被列成  $H_T^0-H_{298}^0$  的表。如果计算 100atm 下 1mol, 1200K 的固体铜变成 1atm 下 1mol, 1400K 的液体铜时焓的变化,可写出

$$\Delta H = H_{1400}(\text{liq.}, p=1) - H_{1200}(\text{sol.}, p=100) \quad (1-10)$$

因为铜的熔点为 1357K,  $H_{1400}^0$  即为  $H_{1400}(\text{liq.}, p=1)$ ,  $H_{1200}^0$  亦等同于  $H_{1200}(\text{sol.}, p=1)$ , (1-10)式可写成

$$\begin{aligned} & (H_{1400}^0 - H_{298}^0) - (H_{1200}^0 - H_{298}^0) - [H_{1200}(\text{sol.}, p=100) - H_{1200}^0] \\ & = (H_{1400}^0 - H_{298}^0) - (H_{1200}^0 - H_{298}^0) - \int_1^{100} (\partial H / \partial p)_{1200\text{K}} dp \end{aligned} \quad (1-11)$$

从相关手册中可查出前两项的值,第三项的值在以后的章节中可得出为 84J, 所以有

$$\Delta H = (43848 - 25041 - 84)\text{J} = 18723\text{J}$$

## 1-6 例 题

1. 已知液体铅在 1 大气压下的热容量  $C_{p(l)}$  为

$$C_{p(l)} = 32.43 - 3.10 \times 10^{-3}T \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

固体铅的热容量  $C_{p(s)}$  为

$$C_{p(s)} = 23.56 + 9.75 \times 10^{-3}T \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

液体铅在熔点(600K)凝固为固体时放热 4811.60 J/mol, 求液体铅过冷至 590K 凝固为固体时焓的变化。

【解】如图 1-2 所示,求  $\Delta H_{a \rightarrow d}$ 。

$$\Delta H_{a \rightarrow d} = \Delta H_{a \rightarrow b} + \Delta H_{b \rightarrow c} + \Delta H_{c \rightarrow d}$$

(1) 求 590K 的液体铅变为 600K 时液体的焓的变化值  $\Delta H_{a \rightarrow b}$ ,

$$\begin{aligned}\Delta H_{a \rightarrow b} &= \int_a^b C_p dT \\ &= \int_{590}^{600} [32.43 - 3.10 \times 10^{-3} T] dT \\ &= 305.85 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

(2) 已知 600K 液体铅变为 600K 固体铅时焓的变化值

$$\Delta H_{b \rightarrow c} = -4811.60 \text{ J/mol}$$

(3) 求 600K 的固体铅变为 590K 固体铅时焓的变化值为

$$\begin{aligned}\Delta H_{c \rightarrow d} &= \int_c^d C_p dT = \int_{600}^{590} C_p dT \\ &= \int_{600}^{590} [23.56 + 9.75 \times 10^{-5} T] dT \\ &= -293.72 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

因此得

$$\begin{aligned}\Delta H_{a \rightarrow d} &= 305.85 - 4811.60 - 293.72 \\ &= -4799 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

2. 已知锡在 505K (熔点) 时的熔化热为 7070.96 J/mol, 并有

$$C_{p(l)} = 34.69 - 9.20 \times 10^{-3} T \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$C_{p(s)} = 18.49 + 26.36 \times 10^{-3} T \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

计算锡在绝热器内过冷到 495K 时能自动凝固的分数。

**【解】** 在  $T_m = 505\text{K}$  时固、液两相处于平衡共存。在温度 495K 时部分液体凝固, 放出热量使体系由 495K 升至 505K。设凝固的摩尔分数为  $x$ , 体系为 1 摩尔原子, 见图 1-3。

途径 I: 设过程按  $a \rightarrow b \rightarrow c$  进行, 即所有液体先升温至 505K ( $a \rightarrow b$ ), 又在 505K 温度时有  $x$  摩尔分数凝固 ( $b \rightarrow c$ )。由于体系绝热, 焓值保持不变, 即

$$\Delta H_{(a \rightarrow b)} = -\Delta H_{(b \rightarrow c)}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{(a \rightarrow b)} &= \int_a^b C_{p(l)} dT \\ &= \int_{495}^{505} [34.69 - 9.20 \times 10^{-3} T] dT \\ &= 300.83 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\Delta H_{(b \rightarrow c)} = -7070.96 \text{ J/mol}$$

因此

$$x = \frac{300.83}{7070.96} = 0.0425$$

得已凝固的锡为 4.25% (摩尔百分数)。

途径 II: 设过程按  $a \rightarrow d \rightarrow c$  进行, 即在 495K 有  $x$  摩尔分数凝固, 放出热量, 由于在绝热器内体系升温, 使这部分固体及剩余液体  $(1-x)$  由 495K 升温至 505K。

$$\Delta H_{(a \rightarrow d)} = -\Delta H_{(d \rightarrow c)}$$

设在 495K 凝固时的凝固热 (熔化热) 为  $\Delta H_m(495\text{K})$ , 则

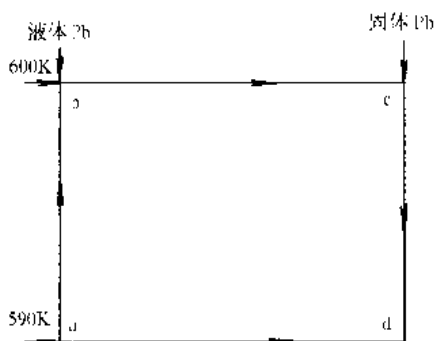


图 1-2 求  $\Delta H$  示意图

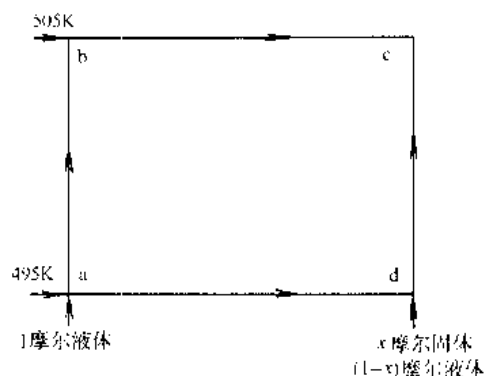


图 1-3 求  $\Delta H$  示意图

$$\begin{aligned}
\Delta H_{(a \rightarrow d)} &= -x\Delta H_m(495\text{K}) \\
\Delta H_m(495\text{K}) &= \Delta H_m(505\text{K}) + \int_{505}^{495} \Delta C_{p(l \rightarrow l)} dT \\
&= 7070.96 + \int_{505}^{495} [16.20 - 35.56 \times 10^{-3}T] dT \\
&= 7087.70\text{J}
\end{aligned}$$

因此得

$$\begin{aligned}
\Delta H_{(a \rightarrow d)} &= -7087.70x\text{J} \\
\Delta H_{(d \rightarrow c)} &= x \int_{495}^{505} C_{p(l)} dT + (1-x) \int_{495}^{505} C_{p(l)} dT \\
&= x \int_{495}^{505} [18.49 + 26.36 \times 10^{-3}T] dT \\
&\quad + (1-x) \int_{495}^{505} [34.69 - 9.20 \times 10^{-3}T] dT
\end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned}
-7087.70x &= -300.83 - 15.90x \\
x &= 0.0425
\end{aligned}$$

实际途径在 I 和 II 之间,即凝固过程和升温同时进行。

## 第二章 热力学第二定律和第三定律

### 2-1 自发过程和不可逆过程

热力学第一定律只说明隔离体系的能量守恒,但不指明过程变化的方向及其限度,第一定律的局限性还必须由第二定律来加以弥补。

一个体系或者由一个不平衡(不稳定)状态自发地移向准静态,移向平衡态;或者保持相对静止的平衡态。体系保持平衡态是暂时的、有条件的;一旦平衡条件被外界介质作用所破坏,体系就离开平衡。即使当体系保持平衡态时,它和外界介质一起所组成的综合体系还将不断地移向综合体系的平衡态。

从不平衡态自发地移向平衡态的过程称为自发过程,在没有外界影响下,这个过程不可能逆转,因此又称不可逆过程。例如:当一种气体和另一种气体相遇时,将自发地进行混合,直至形成完全均匀的混合气体;当不同温度的两个物体相接触时,热将由高温的物体流向低温的物体,直至两个物体的温度相等时,达到平衡态。

当一个孤立体系(其内能恒定)由不平衡态趋向平衡态时,体系内部分的能量可有效地用来做功,作为过程的驱动力,在过程进行的同时,部分的能量转换为热量的释放,这部分热能却不能被利用;当过程自发地连续进行,逐渐接近平衡态,其继续做功的能量也就逐渐减小,一旦平衡态建立,体系中可用以做功的能量已消耗殆尽。

在体系趋向进行自发的不可逆过程中,存在一个不可逆程度的量的概念。例如,当水和冰两相共存时,体系达到平衡态,此时不可逆程度等于零值。将体系过冷,水将自发地凝固成冰,过冷度愈大,自发凝固的不可逆过程也就愈大。

### 2-2 熵及热力学第二定律

用一个热力学参数来度量体系进行自发过程的不可逆程度,这个参数称为熵。一个体系进行的自发过程,如果为在一定温度下吸收(或放出)热量,则体系熵值的变化(吸收热量时熵值增加,放热时熵值减少)为

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

由于熵定义为热量和温度的商值(热温商),故译作熵。熵是体系的状态函数,并为外延量。它的量纲以熵单位(e. u.)表示[1 e. u. = 1 cal/(mol·K) = 4.184 J/(mol·K)]。

如图2-1所示的绝热体系,内有两金属块1和2,温度分别为 $T_1$ 和 $T_2$ ,其中间有很细的金属丝相连,使传热很慢,保持两块金属内部都不存在温度梯度。由于这是一个与外界隔离的绝热体系,当金属块1传热给金属块2时,金属块1所

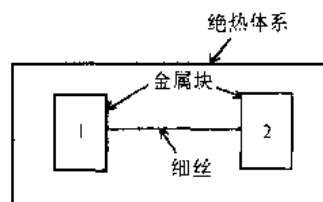


图2-1 包含有两个不同温度金属块的绝热体系

损失的热量等于金属块2所获得的热量。

现在以图2-1为例来计算可逆过程和不可逆过程熵值的变化。

$$\text{金属块1在传热(放热)时熵值的减小} = -\frac{Q}{T_1}$$

$$\text{金属块2在吸热(传热)时熵值的增加} = \frac{Q}{T_2}$$

因此体系熵值的变化为

$$\Delta S = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = \frac{Q(T_1 - T_2)}{T_1 T_2}$$

当  $T_1 > T_2$ , 热量由金属块1传给金属块2, 过程自发、不可逆地进行, 此时  $\Delta S > 0$ 。

当  $T_1 = T_2$ , 过程达到平衡, 由金属块1传给金属块2的热量和金属块2传给金属块1的热量相等, 或者说过程是可逆的, 此时  $\Delta S = 0$ ; 两块金属块之间不再发生传热过程, 或者说过程进行到了限度。

再如一个处于隔离体系中的气缸有两个腔室, 腔室1(体积  $V_1$ )中充满了理想气体, 而腔室2(体积  $V_2$ )被抽成真空。当打开联系这两个腔室的小活门后, 气体即不可逆地膨胀并占据了整个容积  $V_1 + V_2$ 。由于体系是隔离的, 其内能恒定; 又由于理想气体的内能仅依赖于温度, 所以在上述膨胀过程中温度也恒定。为了计算该过程的熵变, 须设定一个与其始、终态一致的可逆过程。由于熵是状态函数, 则根据可逆过程得出的熵变在数值上即等同于不可逆过程的熵变。在上述情况下, 可假设一个无摩擦的活塞, 以可逆的方式将理想气体从  $(V_1 + V_2)$  压缩至初始的容积  $V_1$ , 由于温度在整个过程中不变化, 就有

$$Q = -W = -\int_{V_1+V_2}^{V_1} p dV = nRT \int_{V_1+V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (2-1)$$

且

$$S_1 - S_2 = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (2-2)$$

则不可逆膨胀中熵的增加为

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad (2-3)$$

显然这是一个正值, 即  $\Delta S > 0$ 。对一个不与外界隔绝的体系, 那就应将这体系与环境热源一并作为整个隔离体系来计算熵值的变化, 即

$$\Delta S = \Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}}$$

对于整个隔离体系来说,  $\Delta S = 0$  仍表示熵值增至最大, 达到平衡态;  $\Delta S > 0$  仍是自发进行不可逆过程的条件。

总之, 对所有的可逆过程有

$$dS = \delta Q_{\text{rev}}/T \quad (2-4)$$

对所有的不可逆过程有

$$dS > \delta Q/T \quad (2-5)$$

(2-4)及(2-5)式即为热力学第二定律的数学表述。由于隔离体系的  $\delta Q$  恒为零, 热力学第二定律还可表述为: 一个隔离体系的熵值总是增加, 直至平衡态。



## 2-3 平衡态的判据

第二定律的(2-5)不等式可有多种等价的形式,若将其与第一定律的(1-1)式相结合,就有

$$du - Tds - \delta W < 0 \quad (2-6)$$

为简单计,可设体系仅作膨胀功,则对于不可逆过程,有

$$du - Tds + p\delta V < 0 \quad (2-7)$$

一个体系可能经历了或被设想经历了无穷多个过程,最终的热力学函数的变化值可用记号 $\delta$ 表示。假若没有不可逆变化发生,则一组上述的变化即构成了平衡态。换言之,隔离体系平衡的热力学判据为

$$\delta S \leq \delta Q/T \quad (2-8)$$

或

$$\delta u - T\delta S + p\delta V \geq 0 \quad (2-9)$$

为简单计,可设定一数值 $\delta Z$ ,

$$\delta Z = \delta U - T\delta S + p\delta V \quad (2-10)$$

平衡判据则可写为

$$\delta Z \geq 0 \quad (2-11)$$

(2-11)式的意义可由图2-2说明。在图2-2(a)中,被活塞分隔的两个腔室 $\alpha$ 和 $\beta$ 具有相同的压力,若活塞与腔室之间无摩擦作用,则体系处于可逆的平衡态。而在图2-2(b)中,腔室中有小块阻止活塞向左移动,也即体积的变化需服从 $\delta V^\alpha \geq 0$ 。

平衡条件即为右腔室的压力 $p^\beta$ 须大于等于左腔室压力 $p^\alpha$ ,此时的平衡不再是可逆的,而体系中任何状态变化只要不违反

$$\delta V^\alpha (p^\beta - p^\alpha) \geq 0 \quad (2-12)$$

均属平衡状态。(2-12)式即类同于判据式(2-11)。

在可逆过程中,(2-9)或(2-11)式需使用等号,即

$$dU = Tds + p\delta V \quad (2-13)$$

因为式中的 $U$ 为状态函数,其值不由过程决定,公式(2-13)可被应用到不可逆过程中去。这也就是该公式的重要意义所在。

同上述处理,还可再引进一些有用的热力学函数来,如在恒熵( $dQ_{rev}=0$ ,不存在热交换)恒压的条件下,对焓的处理可大大简化计算,如

$$dH = dU + p\delta V + Vdp = Tds + Vdp \quad (2-14)$$

即

$$(dH)_{s,p} = 0 \quad (2-15)$$

由于

$$(\delta Z)_{s,p} = (\delta U + p\delta V)_{s,p} = (\delta H)_{s,p} \quad (2-16)$$

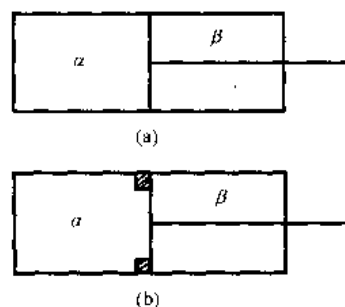


图2-2 平衡判据的描述: $\delta V^\alpha (p^\beta - p^\alpha) \geq 0$   
(a)平衡条件: $p^\beta = p^\alpha$   
(b)平衡条件: $p^\beta \geq p^\alpha$

平衡判据为

$$(\delta H)_{S,p} \geq 0 \quad (2-17)$$

## 2-4 熵的统计概念

### 1. 混乱度概述

量子力学的问世以及统计力学的发展使得有可能对熵进行物理的推导。

吉布斯把熵作为体系“混乱程度”的量度,对以原子型为组态的体系来说,组成体系的粒子愈混乱,其熵值愈大。这样熵就可以和体系在原子范围的混乱程度相联系。例如,在结晶固态中,绝大多数的组成粒子(原子或离子)只限于围绕规则排列的一定位置作振动;而在液态时,组成粒子可以比较自由地在液态体积内遨游。固态内原子排列比液态较为规则(有序),或者说具有较小的混乱度,因此在固态时体系具有较小的熵值,而液体具有较大的熵值。同样,气相内原子的混乱度大大超过液相,因此气相的熵值也就大大超过液相。

上述的混乱度概念也能和宏观现象相联系。例如,对固相加以一定热量(达熔化热) $Q$ 的结果使在熔点( $T_m$ )时进行熔化,被熔化的固相,其熵值增加了  $Q/T_m$ 。在等压过程中  $Q = \Delta H$ , 则

$$\Delta S_{\text{熔化}} = \frac{\Delta H}{T_m}$$

这种增加的熵值可和体系内组成粒子的混乱度增大相联系,这时供给热量的热源,其混乱度则有较小程度的减小。当过冷液相不可逆地进行凝固时,其混乱度有所减小,同时环境(热浴)因吸收凝固热却使混乱度大大地增加。因此自发凝固过程总的效果也是增加了混乱度(或减小了有序度),也即增加了熵值。假如在平衡温度(熔点)进行凝固过程,则凝固体系混乱度的减小正好等于环境(热浴)因吸收凝固热而使混乱度的增加。因此过程总的结果是使总的混乱度(体系的混乱度和环境的混乱度之和)没有改变,即熵值不变,或者说此时体系的熵转移到环境(热浴)。

### 2. 微观态的概念

要得到熵和混乱度之间的定量关系,必须把混乱度加以定量化,这要以统计的观点来考虑。统计力学假设体系的平衡态只是各种可能微观态中的最可几态。在此先阐明粒子热运动时的微观态。

量子力学限制粒子处于一定被允许的能级上,使它的能量量子化;这些能量级被“能量禁带”所分开,当粒子运动的有效容积增大时,能级之间的距离减小。例如,在一定容积中气体粒子可在整个容积内迁动,而固态粒子只围绕阵点进行运动,其运动受周围结点上粒子作用的约束。因此在固体中有效能级之间的距离较大。

假设一个简单的晶体,它由三个彼此不可区分的相同粒子所组成,粒子分别位于三个可区分的晶体结点  $A, B$  和  $C$  上,又处于一定能级上;如能级之间的距离相等,基能级的能量为零,第一能级的能量  $\epsilon_1 = u$ , 第二能级的能量  $\epsilon_2 = 2u$ , 第三能级的能量  $\epsilon_3 = 3u$ , 晶体的总能量  $U$  设为  $3u$ 。

粒子在能级上的可能分布态有三种,如图2-3所示,分布态(a)表示所有三个粒子都处

于第一能级;分布态(b)表示一个粒子在第三能级,其余两个在零级;分布态(c)表示一个粒子在第二能级,一个粒子在第一能级,一个粒子在零级。

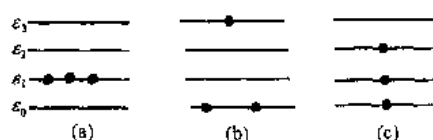


图2-3 三个相同粒子在不同能级上的可能分布态

在每个能级内按粒子处在不同结点上还可以有不同的排列花样(微观态)。在分布态(a)中,只有一种排列花样,由于三个粒子相同,它们在不同结点上交换位置并不改变排列花样。在分布态(b)中,在  $\epsilon_3$  能级上,一个粒子可能在 A 或 B 或 C 的位置上,因此有三种可能排列;在  $\epsilon_0$  能级上,两个粒子互换位置并不改变排列花样,因此总的有三种可能排列。在分布态(c)中则有  $3 \times 2 \times 1 = 3! = 6$  种可能排列,三种分布的可能排列花样如图2-4所示。

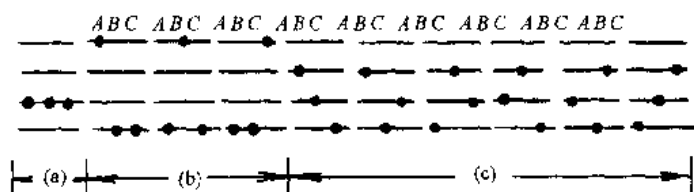


图2-4 三个相同粒子在不同能级、不同结点上的可能排列花样

由图2-4可见,三种分布态总共有10种可能排列都使  $U = 3u$ 。这些可区别的排列花样(组态)称为微观态。不同的微观态都相当于一种宏观状态。微观态数目的多少表示体系内部混乱度的大小。

### 3. 最可几的微观态

在上述的简单例子中当总能量  $U$ 、体积  $V$  和粒子数  $n$  为一定时,体系具有一定的宏观态,但出现分布态的几率不同。体系呈(a)分布态的几率为  $1/10$ ,呈(b)分布态的几率为  $3/10$ ,存在(c)分布态的几率为  $6/10$ ,因此(c)分布态是最可几的。可由下述两方面来阐述最可几的物理含义:

(1)假如只能以极短的时间来观察体系,那么观察到分布态(c)的几率达  $6/10$ 。

(2)假如有一段时间来观察体系内微观态的变化,那么体系出现(c)分布态的时间分数为  $6/10$ 。

将上述例子推广到一般情况,当晶体由  $n$  个粒子所组成,其中  $n_0$  个粒子处于  $\epsilon_0$  能量级,  $n_1$  个在  $\epsilon_1$  级,  $n_2$  个在  $\epsilon_2$  级,  $\dots$ ,  $n_r$  个在最高能级  $\epsilon_r$ ,则排列花样  $\Omega$  为

$$\Omega = \frac{n!}{n_0! n_1! n_2! \dots n_r!} = \frac{n!}{\prod_{i=0}^r n_i!} \quad (2-18)$$

按上述例子,可由(2-18)式求出不同分布态的排列花样为

$$\Omega_a = \frac{3!}{3!} = 1$$

$$\Omega_b = \frac{3!}{2!1!1!} = 3$$

$$\Omega_c = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$$

现求体系的熵值和混乱度  $\Omega$  之间的定量关系。

当  $n_i$  值很大时,应用 Stirling 近似(即  $\ln n_i! = n_i \ln n_i - n_i$ ),则(2-18)式可写成

$$\ln \Omega = n \ln n - n + \sum_{i=0}^{i=r} (n_i \ln n_i - n_i) \quad (2-19)$$

由于体系的总能量  $U$ , 体积  $V$  和粒子数  $n$  恒定, 因此有

$$U = \text{常数} = n_0 \epsilon_0 + n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \cdots + n_r \epsilon_r = \sum_{i=0}^{i=r} n_i \epsilon_i \quad (2-20)$$

$$n = \text{常数} = n_0 + n_1 + n_2 + \cdots + n_r = \sum_{i=0}^{i=r} n_i \quad (2-21)$$

粒子在能级中互换, 需满足下列条件:

$$\delta U = 0$$

$$\delta n = 0$$

由(2-20)及(2-21)式, 需

$$\delta U = - \sum_i \epsilon_i \delta n_i = 0 \quad (2-22)$$

$$\delta n = - \sum_i \delta n_i = 0 \quad (2-23)$$

当粒子在能级上作任何互换时, 由(2-19)式,

$$\delta \ln \Omega = - \sum_i \left( \delta n_i \ln n_i + \frac{n_i \delta n_i}{n_i} - \delta n_i \right) = - \sum_i (\delta n_i \ln n_i) \quad (2-24)$$

当最可几分布时,  $\Omega$  为最大时, 则

$$\delta \ln \Omega = - \sum_i (\delta n_i \ln n_i) = 0 \quad (2-25)$$

求最可几分布时, (2-22), (2-23) 及 (2-25) 式需同时满足。

以拉格朗日乘法, 或将(2-22)式乘  $\beta$ ,  $\beta$  为能量的倒数。

$$\sum \beta \epsilon_i \delta n_i = 0 \quad (2-26)$$

将(2-23)式乘  $\alpha$ ,  $\alpha$  为无量纲的常数,

$$\sum \alpha \delta n_i = 0 \quad (2-27)$$

(2-25), (2-26) 及 (2-27) 式相加, 得

$$\sum_{i=0}^{i=r} (\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i) \delta n_i = 0 \quad (2-28)$$

即

$$(\ln n_0 + \alpha + \beta \epsilon_0) \delta n_0 + (\ln n_1 + \alpha + \beta \epsilon_1) \delta n_1 + (\ln n_2 + \alpha + \beta \epsilon_2) \delta n_2 \\ + (\ln n_3 + \alpha + \beta \epsilon_3) \delta n_3 + \cdots + (\ln n_r + \alpha + \beta \epsilon_r) \delta n_r = 0$$

(2-28)式的解, 需每个括号内的因子分别为零, 即

$$\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \quad (2-29)$$

$$n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$\sum_{i=0}^{i=r} n_i = n = e^{-\alpha} \sum_{i=0}^{i=r} e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$e^{-\alpha} = \frac{n}{\sum e^{-\beta \epsilon_i}}$$

$$\sum e^{-\beta \epsilon_i} = e^{-\beta \epsilon_0} + e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} + \dots e^{-\beta \epsilon_r} = p.$$

其中  $p$  为配分函数,得

$$e^{-\beta \epsilon_i} = \frac{n_i}{p}$$

因此

$$n_i = \frac{ne^{-\beta \epsilon_i}}{p} \quad (2-30)$$

其中,  $\beta \propto \frac{1}{T}$ , 又为能量的倒数, 则  $\beta = \frac{1}{kT}$ 。

当体系内粒子总数很多时, 最可几分布中的排列数  $\Omega_{\text{最大}}$  与总排列数  $\Omega_{\text{总}}$  相近, 可使

$$\ln \Omega_{\text{最大}} = \ln \Omega_{\text{总}} = n \ln n - \sum n_i \ln n_i$$

$n_i$  可由 (2-30) 式代入, 则得

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\text{总}} &= n \ln n - \sum \frac{n}{p} e^{-\epsilon_i/kT} \ln \left( \frac{n}{p} e^{-\epsilon_i/kT} \right) \\ &= n \ln n - \frac{n}{p} \sum \left[ e^{-\epsilon_i/kT} \left( \ln n - \ln p - \frac{\epsilon_i}{kT} \right) \right] \\ &= n \ln n - \frac{n}{p} (\ln n - \ln p) \sum e^{-\epsilon_i/kT} + \frac{n}{pkT} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT} \end{aligned}$$

但

$$U = \sum n_i \epsilon_i = \sum \frac{n}{p} \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT} = \frac{n}{p} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

因此

$$\sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT} = \frac{U}{n}$$

所以

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= n \ln p + \frac{U}{kT} \\ \delta \ln \Omega &= \frac{\delta U}{kT} \end{aligned}$$

由于  $V$  为常数, 故有

$$\delta U = \delta Q \quad \delta \ln \Omega = \frac{\delta Q}{kT} \quad \frac{\delta Q}{T} = \delta S$$

所以

$$\delta S = k \delta \ln \Omega \quad (2-31)$$

由于  $S$  和  $\Omega$  都为状态函数, 故 (2-31) 式可写成

$$S = k \ln \Omega \quad (2-32)$$

(2-32) 式称为玻尔兹曼公式, 表达了体系的熵值和它内部粒子混乱度之间的定量关系。在一定的  $U, V$  和  $n$  时, 体系的混乱度愈大 (微观组态数  $\Omega$  愈多), 熵值愈大。当呈最可几状态, 就是  $\Omega_{\text{最大}}$  的状态时, 则熵值也达最大, 即体系的平衡态。

## 2-5 配置熵 (组态熵、混合熵)

(2-32) 式为熵的一般表达式。当体系进行吸热或放热过程时, 使内部粒子的能级分布改变 ( $\Omega$  的改变) 而引起熵的改变。此外, 当体系内部粒子在空间有效位置间进行不同配

置(混合)时,也会出现组态的改变( $\Omega$ 的改变)而引起熵的改变。

设想在一定温度和压强下,一个由 A 原子所组成的晶体和另一个由 B 原子所组成的晶体互相接触形成一个体系,则不同晶体内的原子便会自发地进行扩散,A 原子将进入晶体 B,而 B 原子将进入晶体 A。由于这个过程是自发不可逆地进行的,则体系的熵值应增加。当不计混合热(溶解热)时,这部分熵值的增加是由于不同原子互相配置(混合)出现不同组态而引起的,称为配置熵、组态熵或混合熵。不同原子互相混合时使体系的熵值增加,一直到体系不存在浓度梯度,即熵值达最大值时,达到平衡态。

若 A,B 两个晶体各由四个原子所组成,原始状态为 XY 之左位有 4 个 A 原子,XY 之右位有 4 个 B 原子,如图 2-5 所示。实现这种排列的途径只有一种,因为 XY 之左的 A 原子之间,以及 XY 之右 B 原子之间的任何互换位置并不改变配置的组态。这种排列可记作

$$\Omega_{4,0} = 1$$

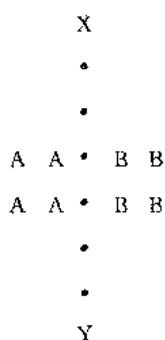


图 2-5 XY 左边 4 个 A 原子、右边 4 个 B 原子的配置( $\Omega_{4,0}$ )示意图

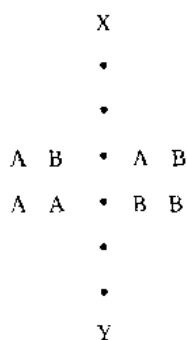


图 2-6 XY 左边 3 个 A 原子、右边 1 个 A 原子的配置( $\Omega_{3,1}$ )示意图

$\Omega$  的脚标 4:0 表示 4 个 A 原子在 XY 之左,0 个 A 原子在 XY 之右。

当一个 A 原子和一个 B 原子穿过 XY 进行扩散(互换)时,如图 2-6 所示,B 原子可位于 XY 左边四个位置中的任一位置,因此可能出现的不同途径为 4。同样 A 原子可位于 XY 左首的四个位置之一,其不同途径也为 4。左边 4 种之任一种排列还可能与右边 4 种之任一种排列形成不同的组合,因此体系内可能出现可加区分的总配置数为  $4 \times 4 = 16$ ,即

$$\Omega_{3,1} = 16$$

当第二个 A 原子和第二个 B 原子穿过 XY 互换时,第一个 B 原子在 XY 之左已居有四个位置之一,第二个 B 原子可位于留下的三个位置的任一位置,则有  $4 \times 3 = 12$  种配置组态,但这 12 种配置中包括两个同类 B 原子之间的互换位置,由于同类 B 原子之间是不可区分的,因此同类原子之间的互换位置不构成不同的组态,这种可能配置应予剔除,则配置数应为  $4 \times 3 / 2! = 6$ 。同样,在 XY 之右也有六个配置态,因此总的配置数为  $6 \times 6 = 36$ ,即

$$\Omega_{2,2} = 36$$

当第三个 A 原子和第三个 B 原子穿过 XY 互换时,XY 之左第一个 B 原子可占四个位置之任一位置,第二个 B 原子可占有留下三个位置之一,第三个原子可占留下两个位置之一,则 XY 之左的配置数为  $4 \times 3 \times 2 / 3! = 4$ 。XY 之右同样也有四种配置组态,故

$$\Omega_{1,3} = 16$$

当最后的 A 和 B 原子穿过 XY 互换时,则 XY 之左都为 B 原子,XY 之右都为 A 原

子,此时

$$\Omega_{0,4} = \frac{4 \times 3 \times 2}{4!} \times \frac{4 \times 3 \times 2}{4!} = 1$$

上述体系有效空间的总配置数 $=1+16+36+16+1=70$ ,这表示当4个同类粒子和四个另一类粒子在8个位置上作可区分的可能排列途径总数为70,即

$$\text{排列途径的总数} = \frac{8!}{4!4!} = 70$$

体系内这70个途径的每一途径都可能实现,但几率不同。找到4:0排列的几率为 $1/70$ ,出现3:1排列的几率为 $16/70$ ,2:2排列的几率为 $36/70$ ,1:3排列的几率为 $16/70$ ,0:4排列的几率为 $1/70$ ,可见其中2:2排列是最可几的排列,相当于平衡态的排列,也相当于消除浓度梯度的排列。

上述特例可推广为一般形式。设由 $N$ 个原子所组成的二元体系,含 $n$ 个A原子,含 $(N-n)$ 个B原子,则总的可能排列组态数 $\Omega$ 为

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2-33)$$

由(2-32)式

$$S = K \ln \Omega$$

当A和B原子混合接触后,由于配置数增加使配置熵 $S_{\text{配置}}$ 增加,其混合过程可写成:  
状态1: A+B(未混合) $\rightarrow$ 状态2:A+B(混合)

当 $U, V$ 和 $n$ 恒定,由状态1变为状态2时,配置数的增加 $\Delta S_{\text{配置}}$ 应为

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{配置}} &= S_{\text{配置}(2)} - S_{\text{配置}(1)} = k \ln \Omega_{\text{配置}(2)} - k \ln \Omega_{\text{配置}(1)} \\ &= k \ln [\Omega_{\text{配置}(2)} / \Omega_{\text{配置}(1)}] \end{aligned}$$

在本例中,A和B混合后

$$\Omega_{\text{配置}(2)} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

而原始态时

$$\Omega_{\text{配置}(1)} = 1$$

则

$$\Delta S_{\text{配置}} = k \ln \Omega_{\text{配置}(2)} = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2-34)$$

## 2-6 固溶体的混合熵

设合金(固溶体)晶体中的原子总数为 $N$ ,其中A类原子占 $n$ 个,B类原子占 $(N-n)$ 个,则组成合金(固溶体)的混合熵 $\Delta S$ 按(2-34)式为

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

利用 Stirling 近似,

$$\begin{aligned} \Delta S &= k [\ln N! - \ln n! - \ln (N-n)!] \\ &= k [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)] \end{aligned}$$

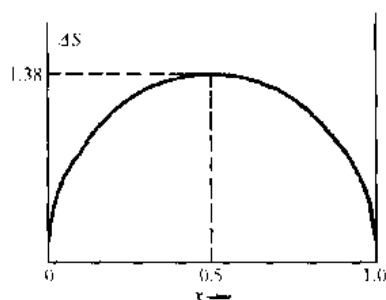


图2-7 理想固溶体的配置熵

当以摩尔分数表示时,设 A 的浓度为  $x$ , B 的浓度为  $(1-x)$ , 则

$$x = n/N$$

$$(1-x) = \frac{N-n}{N}$$

$$\Delta S = -Nk[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (2-35)$$

(2-35) 式内  $x$  和  $(1-x)$  都为分数, 其对数为负值, 因此配置熵  $\Delta S$  为正值, 可见异类原子相遇组成固溶体应是自发的过程。对一摩尔的固溶体晶体, 则有

$$\Delta S = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (2-36)$$

将(2-36)式作  $\Delta S$  和  $x$  的关系图, 如图2-7所示。可见, 当  $x=0.5$  时,  $\Delta S$  最大, 曲线以此为中心呈对称性。当  $x=0.5$  时,

$$\Delta S = -1.987[0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5] = 1.38 \text{ c. u.}$$

在  $x=0$  及  $x=1$  附近, 曲线的斜率特别大, 这表示在纯组元中加入极少量的合金元素将使固溶体的配置熵极大地增加, 因此要获得高纯度的金属是很困难的, 这就是“金无足赤”的理论依据。

组成固溶体时往往还放出(或吸收)热量, 即不同原子混合时还产生能级组态的改变, 引起熵的改变。因此体系总的熵变为

$$\Delta S = k \ln(\Omega_{\text{混}(2)} \Omega_{\text{配置}(2)} / \Omega_{\text{混}(1)} \Omega_{\text{配置}(1)})$$

当两个封闭体系或两个化学组成相同的体系进行接触混合后, 由于

$$\Omega_{\text{配置}(1)} = \Omega_{\text{配置}(2)} = 1$$

故

$$\Delta S = k \ln(\Omega_{\text{混}(2)} / \Omega_{\text{混}(1)}) = \Delta S_{\text{混}}$$

当 A 和 B 原子混合, 如在能级上没有影响时, 即

$$\Omega_{\text{混}(1)} = \Omega_{\text{混}(2)}$$

故

$$\Delta S = k \ln(\Omega_{\text{混}(2)} / \Omega_{\text{配置}(1)}) = \Delta S_{\text{配置}}$$

这种混合称为理想混合, 一般  $\Omega_{\text{混}(1)} \neq \Omega_{\text{混}(2)}$ , 因此不同原子不可能存在完全的混乱排列, 而往往产生异类原子的偏聚态或有序态(倾向形成化合物), 或同类原子的偏聚(减小溶解度), 此时当其他参数为恒值时, 混合体系的平衡态为  $\Omega_{\text{混}} \times \Omega_{\text{配置}}$  的最大值。

## 2-7 振动熵和磁性熵

### 1. 振动熵

晶体内每个原子以一定结点为中心进行振动。当原子位置改变时, 就会引起振动的混乱度的增大。考虑每一个原子在一定容积内运动, 则容积愈大, 原子振动的振幅愈大, 引起振动的混乱程度也就愈大, 即振动熵愈大。因此在不完整的晶体中需引入振动熵的概念。

按统计力学, 谐振子以不同几率在不同能级上分布。按(2-32)式, 振动熵即为谐振子



放置在不同能级上所出现途径数的结果。在0K时振子在基能级,仅一种途径,其振动熵为零。在较高温度时,振动熵决定于振子振动频率的改变。

当两种大小不同的原子相互混合时,除因出现各种排列组态引起配置熵外,还由于排列不很紧密,因而增加振幅而引起振动熵。晶体内存在缺陷,如空位时,振子在其附近的振动频率往往减小,因而增大了振动熵。

对lg原子晶体,具有 $3N$ 个振动粒子,其摩尔振动熵 $\Delta S_V$ 可表述为

$$\Delta S_V = 3R \left( \ln \frac{kT}{h\nu} + 1 \right)$$

假如振动频率由 $\nu$ 改变为 $\nu'$ 时,则振动熵的变值为

$$\Delta S_V = 3R \left( \ln \frac{\nu}{\nu'} \right)$$

## 2. 磁性熵

铁磁性材料在低于Curie温度,反铁磁材料在低于Néel温度时须考虑磁性熵——由自旋电子引起的混乱度或熵。Zener及以后Weiss和Tauer认为磁熵在 $KT_c$  ( $T_c$ 为Curie温度)的数量级,在熔点时磁熵接近理论值 $R \ln(2\beta+1)$ ,其中 $\beta$ 为以Bohr磁子数表示的平均磁矩。

Inden进一步得出在铁磁性金属中,由于磁性的作用,其比热的表达式为

$$C_A^{\alpha} = K_A^{\alpha} R \ln \frac{1 + \tau^2}{1 - \tau^2}, \text{当 } \tau < 1 \quad (2-37)$$

$$C_A^{\beta} = K_A^{\beta} R \ln \frac{\tau^5 + 1}{\tau^5 - 1}, \text{当 } \tau > 1 \quad (2-38)$$

其中, $\tau$ 定义为 $T/T_c$ ,  $T_c$ 是Curie温度,  $K_A^{\alpha}$ 和 $K_A^{\beta}$ 是组元A在铁磁性状态( $\alpha$ )和顺磁性状态( $\beta$ )时的常数,各作者有不同的数值。(2-37)和(2-38)式能够较精确地表达出磁性与比热的关系,将其除以温度变量 $T$ 再积分,就可求得磁性熵。但其最终的表达式过于复杂,不便于计算。Hillert和Jarl将(2-37)和(2-38)式先展开成级数并截去部分尾项再积分得到

$$C_A^{\alpha} = 2K_A^{\alpha} R (\tau^2 + \tau^6/3 + \tau^{10}/5) \quad \text{当 } \tau < 1 \quad (2-39)$$

$$C_A^{\beta} = 2K_A^{\beta} R (\tau^{-5} + \tau^{-13}/3 + \tau^{-21}/5) \quad \text{当 } \tau > 1 \quad (2-40)$$

将(2-39)和(2-40)式分别除以温度变量 $T$ 后积分得到的磁性熵为

$$S_A^{\alpha}(\infty) - S_A^{\alpha}(0) = \int_0^{T_c} \frac{C_A^{\alpha}}{T} dT + \int_{T_c}^{\infty} \frac{C_A^{\beta}}{T} dT = \frac{518}{675} R (K_A^{\alpha} + 0.6 K_A^{\beta}) \quad (2-41)$$

## 2-8 热力学第三定律

由

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{可逆}}}{T}$$

则对等压的可逆过程有

$$dS = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p = C_p \frac{dT}{T}$$

如一定成分的封闭体系在恒压下,温度由 $T_1$ 升至 $T_2$ ,则1摩尔体系熵的增值 $\Delta S$ 为

$$\begin{aligned}\Delta S &= S(T_2, p) - S(T_1, p) \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T\end{aligned}$$

当状态改变时,可由(1) $C_p/T$ 对 $T$ 所作曲线中, $T_2-T_1$ 之间的面积,或(2) $C_p$ 对 $\ln T$ 所作曲线中,在 $\ln T_2$ 和 $\ln T_1$ 之间的面积求得 $\Delta S$ 。

在任何温度下的熵值一般可写成

$$S_T^{1/2} = S_0 + \int_0^T C_p d \ln T \quad (2-42)$$

式中, $S_0$ 为0K时1摩尔体系的熵值。

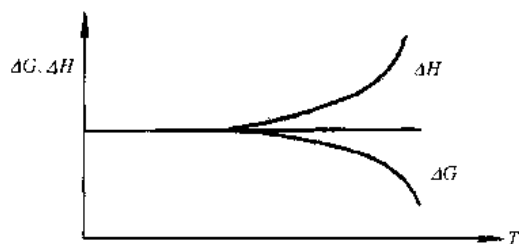


图2-8  $\Delta G, \Delta H$  与  $T$  的关系图

1906年 Nernst 提出当纯固体或液体的状态改变,且  $T \rightarrow 0K$  时,则  $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$  和  $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$  两项都趋向于零值。例如在恒温  $T$  状态改变时,

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (2-43)$$

由(2-43)式作  $\Delta G$  和  $T$  的关系图(见图2-8),在任何温度下斜率都等于  $-\Delta S_T$ ,斜率切

线交于  $T=0$  时为

$$\Delta G = \Delta H$$

即当  $T \rightarrow 0$ ,则  $\Delta S \rightarrow 0$  即  $\Delta C_p \rightarrow 0$ 。

对(2-43)式微分得

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p - \Delta S$$

而

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

因此

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$$

这样,当  $T \rightarrow 0$  时,  $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$  及  $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p \rightarrow 0$ ; 因此当  $T \rightarrow 0$  时,  $\Delta S$  和  $\Delta C_p \rightarrow 0$  (在  $T=0$  时,  $\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p \neq \infty$  条件下)。

Nernst 提出,对凝聚状态所有物质的一切反应,在绝对零度温度时,其熵值为零。这称为 Nernst 定理或热力学第三定律。

Nernst 的说法并不完善,应改为“任何均匀物质在内部完全平衡的条件下,在0K时熵值可取为零”。这是因为在0K下当内部不完全平衡时,体系的熵值未必为零。例如:

(1)玻璃及非晶质为过冷液体,其液态的原子无序排列,经冻结至固态。玻璃物质在液态具有复杂的原子、离子或分子结构,至转变为固态时将进行广泛的原子重新排列,使呈均匀的周期结构。但由于在凝固温度时没有能力进行原子重新排列,在冷却中只单纯地增加粘度,最后变为固态。因此固态玻璃结晶时,它的  $H, u$  和  $S$  都将减小。在热力学的凝固

温度以下,玻璃态相对结晶态来说是亚稳的,而玻璃当未达到完全内部平衡时,在0K 时熵值仍大于零,其值由原子的无序度决定。

(2)溶液的配置熵(混合熵)在0K 时未必为零。如50%A 及50%B 原子组成完全的有序合金时,在 A 原子的周围只有 B 原子,在 B 原子的周围只有 A 原子时,其有序度等于1。当合金完全无序时,平均来说每个原子的邻原子有50%为 A 原子、50%为 B 原子,其有序度为零。由于原子的活动能力因温度的降低呈指数地减小,因此一个不平衡的有序固溶体凝固至0K 时,其配置熵并不为零值。

(3)即使化学纯的元素,如氯,还含有不同的同位素分子,如  $\text{Cl}^{35}-\text{Cl}^{35}$ ,  $\text{Cl}^{35}-\text{Cl}^{37}$  及  $\text{Cl}^{37}-\text{Cl}^{37}$  分子,呈完全无序地混和,因此在0K 时其混合熵并不为零。

(4)在任何温度下,纯晶体含有一定平衡数目的点缺陷,如空位,它们在晶体中的无序分布就会引起配置熵(混合熵)。当保持内部平衡时,缺陷数目因温度下降而减少——缺陷由内部扩散至晶体表面而消失。但扩散率因温度下降而减小,非平衡浓度的缺陷往往会冻结至0K,使0K 时熵值并不为零。

因此热力学第三定律应表述为:均匀相在内部完全平衡时,0K 的熵值为零。

热力学第三定律可由实验结果验证。如纯金属在同素异构相变时,



设  $T_c$  为平衡相变温度,在1大气压及  $T_c$  时  $\alpha$  和  $\beta$  相形成平衡。由于熵为状态函数,则如图2-9所示,有

$$\Delta S_N = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

按热力学第三定律,  $\Delta S_N = 0$ , 则

$$\Delta S_1 = -(\Delta S_2 + \Delta S_3)$$

其中,

$$\Delta S_1 = \int_0^{T_c} C_p(\alpha) d\ln T$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T_c}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_c}^0 C_p(\beta) d\ln T$$

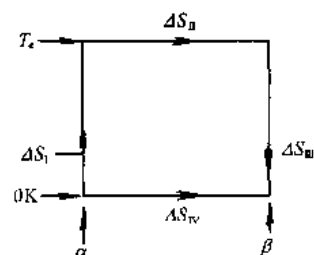


图2-9 熵变示意图

$\Delta S_1$  称为实验熵变,可由实验测得  $\Delta H$  及  $T_c$  求得;  $-(\Delta S_2 + \Delta S_3)$  称为第三定律熵变,可由第三定律求得;如第三定律成立,则实验熵变应等于第三定律熵变。

例如硫,已知菱方硫  $\xrightarrow{368.5\text{K}}$  单斜硫 + 96cal/mol,

$$\Delta S_1 = \int_0^{368.5} C_{p,\text{菱方}} d\ln T = 8.810 \text{ e. u.}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T_c} = \frac{96}{368.5} = 0.261 \text{ e. u.}$$

$$\Delta S_3 = \int_{368.5}^0 C_{p,\text{单斜}} d\ln T = -9.04 \text{ e. u.}$$

则

$$\Delta S_1 + \Delta S_3 = 8.810 - 9.04 = -0.23 \text{ e. u.}$$

而

$$\Delta S_{\text{I}} = +0.261 \text{ e. u.}$$

$$\Delta S_{\text{I}} + [(\Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}})] = 0.261 - 0.23 = 0.03 \text{ e. u.}$$

可见两者相差很小,差值在实验误差范围以内。

由 Nernst 定理,在任何温度  $T$  时的熵值  $S_T$  为

$$S_T = \int_0^T C_p d\ln T$$

当  $T=298\text{K}$  时,

$$S_{298} = \int_0^{298} C_p d\ln T$$

当  $T=TK$  时,

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T C_p d\ln T \quad (2-44)$$

由

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

$$S_T = S_{298} + a \ln \left( \frac{T}{298} \right) + b(T - 298) - \frac{1}{2}c \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \quad (2-45)$$

## 2-9 Richard 和 Trouton 规则

按(2-45)式可由  $C_p$  的  $a, b$  和  $c$  常数值得任何温度下的熵值。但当温度范围超过熔点  $T_m$ ,而有液相存在时,则熵值  $S_T$  为

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^{T_m} C_{p(s)} d\ln T + \Delta S_m + \int_{T_m}^T C_{p(l)} d\ln T \quad (2-46)$$

式中,  $\Delta S_m$  为熔化熵,设熔化热为  $\Delta H_m$ ,则

$$\Delta S_m = \Delta H_m / T_m$$

元素的  $S_{298}$ ,  $\Delta H_m$  及  $T_m$  均可由热力学数据查得。表2-1列出一些元素的数据。

表2-1 一些元素的  $S_{298}$ ,  $\Delta H_m$ ,  $T_m$  及  $\Delta S_m$  值

元 素	$S_{298}(\text{e. u.})$	$\Delta H_m(\text{cal/mol})$	$T_m(\text{K})$	$S_m(\text{e. u.})$
Al	6.77	2500	932	2.68
Au	11.32	3050	1336	2.28
Cu	7.97	3100	1356	2.29
Fe	6.49	3300	1808	1.82
Pb	15.5	1150	600	1.91
C(石墨)	1.361			
C(金刚石)	0.583			
O <sub>2</sub>	49.0			

对一些金属作  $\Delta H_m$  及  $T_m$  的关系图(如图2-10所示),得  $\Delta H_m/T_m$  在  $2\text{cal/K}$  附近,如表2-1所列。

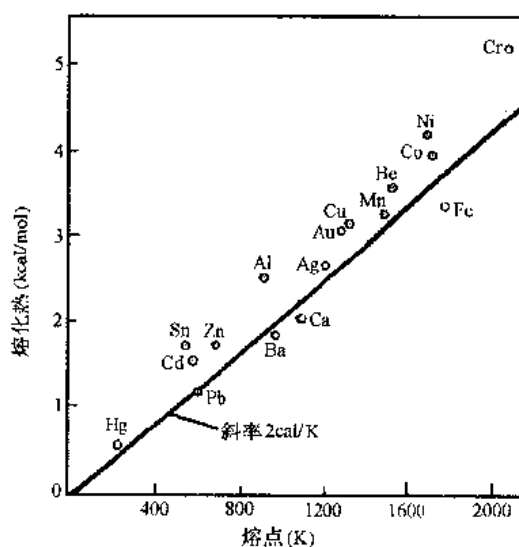


图2-10 一些金属的熔化热与熔点之间的关系

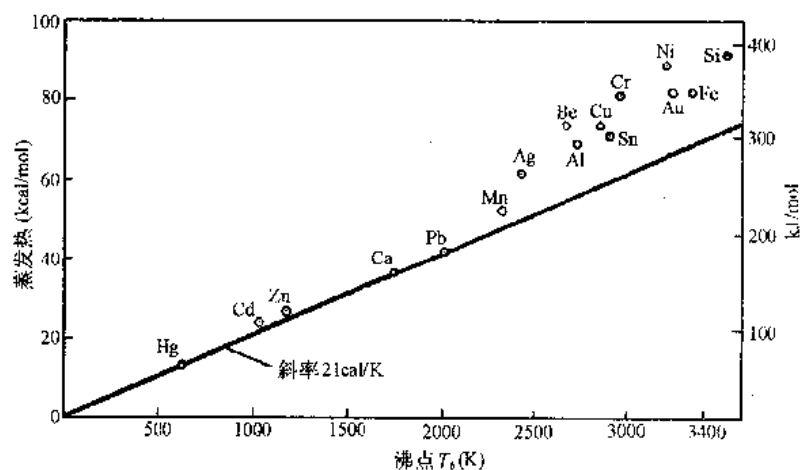


图2-11 一些金属的沸化热与沸点之间的关系

Richard 指出,

$$\frac{\Delta H_m}{\Delta T_m} = \Delta S_m \approx 2 \sim 4 \text{ cal/K}$$

称为 Richard 规则。

同样,作一些金属的蒸发热  $\Delta H_v$  (在沸点  $T_b$  时的克分子沸化热)与沸点  $T_b$  的关系图,如图2-11,也可得一直线,其斜率为21cal/K。

Trouton 指出,

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = \Delta S_v = 21 \text{ cal/K}$$

称为 Trouton 规则。

可见,各种固体金属的熔化熵大致相等,各种液体金属的沸化熵也相等。当已知沸化热  $\Delta H_v$  后可利用 Trouton 规则来估算物质的沸点。

## 2-10 例 题

1. 铅的熔点为600K,凝固热为4811.6 J/mol,求铅在600K 凝固时熵值的变化(在1大气压下)。

【解】铅凝固时放热4811.6 J/mol,考虑铅和环境组成整个隔离体系,则环境吸收热量4811.6 J/mol。

$$\Delta S_{\text{Pb}} = \frac{-4811.6}{600} = -8.02 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{4811.6}{600} = 8.02 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Pb}} + \Delta S_{\text{环境}} = 0$$

这说明铅在600K 时保持平衡态。

2. 求液体铅过冷至590K 凝固时熵值的变化(在1大气压下)。

【解】对于铅,见图1-2, a→b 为590K 的过冷液体可逆加热至600K 的过程; b→c 表示600K 液体可逆凝固的过程; c→d 表示600K 固态可逆冷却至590K 的过程。

$$\begin{aligned} \Delta S_{(a \rightarrow b)} &= \int_a^b \frac{\delta Q_{\text{可逆}}}{T} = \int_a^b \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{590}^{600} \frac{C_{p(l)} dT}{T} \\ &= \int_{590}^{600} \left[ \frac{32.43}{T} - 3.10 \times 10^{-3} \right] dT = 0.59 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

$$\Delta S_{(b \rightarrow c)} = \frac{-4811.6}{600} = -8.02$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{(c \rightarrow d)} &= \int_c^d \frac{\delta Q_{\text{可逆}}}{T} = \int_c^d \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{600}^{590} \frac{C_{p(s)} dT}{T} \\ &= \int_{600}^{590} \left[ \frac{23.56}{T} + 9.75 \times 10^{-3} \right] dT = -0.57 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{Pb}} = \Delta S_{(a \rightarrow d)} = (0.59 - 8.02 - 0.57) \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = -8.00 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

考虑热源(590K)吸收热量,已知  $\Delta H_{(a \rightarrow d)} = -4799 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。因此

$$\Delta S_{\text{热源}} = \frac{4799}{590} = 8.13 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Pb}} + \Delta S_{\text{环境}} = (-8.00 + 8.13) \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$= 0.13 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = \Delta S_{\text{不可逆}} (> 0)$$

可以计算得到,过冷液体温度愈低,  $\Delta S_{\text{不可逆}}$  愈大,表示凝固过程的不可逆程度愈大。

## 第三章 自由能

### 3-1 自由能函数

热力学第一定律指出：一个封闭体系当状态微量改变时，则

$$du = \delta Q + \delta W$$

在恒温、恒压条件下，令

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (3-1)$$

即

$$dG = dH - TdS$$

或

$$dG = du + pdV - TdS$$

$G$  称为热力势、吉布斯自由能、等压位或自由焓。由于  $H$  和  $S$  都是状态函数，显然  $G$  也是状态函数。

在恒温、恒容条件下，令

$$\left. \begin{aligned} F &= u - TS \\ dF &= du - TdS \end{aligned} \right\} \quad (3-2)$$

$F$  称为 Helmholtz 自由能、等容位或简称自由能。它也是状态函数。一般书刊及文献中往往把  $G$  和  $F$  统称自由能，只在严格处理时才将它们分开。

对(3-1)和(3-2)式全微分后并运用式(2-13)，可得

$$dF = -SdT - pdV \quad (3-3)$$

及

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3-4)$$

容易证明：

$$(\delta Z)_{T,V} = (\delta U - T\delta S)_{T,V} = (\delta F)_{T,V} \quad (3-5)$$

及

$$(\delta Z)_{T,p} = (\delta U - T\delta S + p\delta V)_{T,p} = (\delta G)_{T,p} \quad (3-6)$$

平衡判据同理可写为

$$(\delta F)_{T,V} \geq 0 \quad (3-7)$$

或

$$(\delta G)_{T,p} \geq 0 \quad (3-8)$$

式(3-8)表明在恒温恒压条件下，不导致不可逆状态变化的唯一可能的改变是体系自由能的升高。简言之，平衡时体系自由能处于最低值，即

$$\left. \begin{aligned} dF &= 0 \\ dG &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-9)$$

该式对应了平衡态的可逆过程，而恒温恒压下的自发的转变必伴随体系自由能的降

低,即

$$\left. \begin{aligned} dF &< 0 \\ dG &< 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-10)$$

该式表示体系自发进行不可逆过程。

利用自由能判据来考察过程,运用较为方便;而且  $G, F$  和  $T, P, V, u, H, S, Q, C_p$  (以及化学势)等参数之间能建立521631180个关系式<sup>1)</sup>,以便于运算。

体系在准静态的恒温、恒容过程中,除不计膨胀功外还作功  $\delta W$ ,则

$$\begin{aligned} du &= TdS + \delta W \\ TdS &= du - \delta W \\ TdS + SdT &= du + SdT - \delta W \\ -du + d(TS) &= SdT - \delta W \end{aligned}$$

而

$$dT=0$$

则

$$-d(u-TS)=-\delta W$$

根据定义  $F=u-TS$ ,则

$$-dF=-\delta W \quad (3-11)$$

可见,在准静态等温、定容过程中,体系自由能的减少等于作出的功(不计膨胀功)。

同样,在恒温、恒压过程中,除作膨胀功  $PdV$  外还作功  $\delta W'$  时,则

$$\begin{aligned} du &= TdS - pdV + \delta W' \\ -du + d(TS) - d(pV) &= SdT - Vdp - \delta W' \\ -d(u-TS+pV) &= SdT - Vdp - \delta W' \end{aligned}$$

当  $dT=0, dP=0$  时,

$$\begin{aligned} -d(H-TS) &= -\delta W' \\ -dG &= -\delta W' \end{aligned} \quad (3-12)$$

可见在准静态等温、等压过程中,体系热力势的减少等于作出的功(膨胀功除外)。

在非准静态时,由于

$$TdS > du - \delta W'$$

可得到

$$-dG > \delta W' \quad (3-13)$$

因此在非准静态时,热力势(及自由能)的降低大于所作的功。

由热力势的定义

$$G \equiv u - TS + pV$$

则

$$dG = du - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

根据(2-13)式

1) C. Slater, Introduction to Chemical Physics, 1939, 24.



$$TdS = du + pdV$$

因此

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3-14)$$

又由

$$G = G(T, p)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (3-15)$$

对照(3-14)式和(3-15)式,可见

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (3-16)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (3-17)$$

## 3-2 自由能和温度的关系

根据

$$G = H - TS$$

得(3-16)式

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

可见自由能因温度而改变的斜率即为熵的负值,而熵恒为正值,因此随温度升高,体系的自由能值下降。熵值愈大,自由能变化的斜率愈大。已知金属液体态时的熵值大于在固态时的熵值,因此呈液相时自由能变化的斜率恒大于固相时的斜率。又由于

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

即

$$\frac{dS}{dT} = \frac{C_p}{T}$$

而

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

则

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} < 0$$

因此自由能的温度曲线不但斜率呈负值,而且曲线呈下凹,如图3-1所示。在图3-1中,当  $T = T_m$  时,两相的自由能相等,即

$$\Delta G = 0$$

因此在熔点  $T_m$  时,液相和固相形成平衡。当  $T > T_m$  时,固体转变为液相,才使

$$\Delta G < 0$$

此时进行固相转变为液相的熔化过程为自发的不可逆过程。温度愈高,即  $\Delta T = (T -$

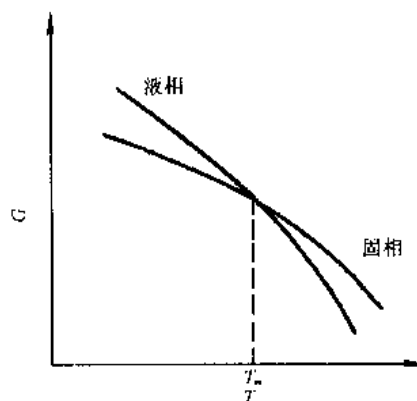


图3-1 自由能-温度曲线

$T_m$ )愈大,熔化熵(熔化的自发不可逆程度)也就愈大。当  $T < T_m$  时,液相转变为固相(凝固),才使  $\Delta G < 0$ ,因此进行自发不可逆的凝固过程,温度愈低,即  $\Delta T = (T_m - T)$  愈大,或者说冷度愈大,则凝固熵(自发凝固的不可逆程度)也就愈大。

自由能随温度的变化,还能和焓的变化相联系。

由(3-16)式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

则在恒压时,将(3-16)式代入(3-1)式,可得

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

即

$$GdT = HdT + TdG$$

每项除以  $T^2$ ,得

$$\frac{TdG - GdT}{T^2} = -\frac{HdT}{T^2} \quad (3-18)$$

与一般式  $d(x/y) = (ydx - xdy)/y^2$  作比较,可将(3-18)式写成

$$\frac{d(G/T)}{dT} = -\frac{H}{T^2} \quad (3-19)$$

(3-19)式为 Gibbs-Helmholtz 方程的一种形式,适用于一定成分封闭体系的等压过程。对一定成分封闭体系任何等压的状态变化,则有

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (3-20)$$

由  $d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{dT}{T^2}$ ,得

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)}\right]_p = \Delta H \quad (3-21)$$

(3-19), (3-20), (3-21)式都是 Gibbs-Helmholtz 方程的形式。由(3-21)式可见,当以  $(\Delta G/T)$  对  $(1/T)$  作图,则曲线的斜率即为  $\Delta H$ 。因此,当知道自由能因温度的变化时,就可求出焓的变化  $\Delta H$  值。或者当测得状态变化时焓的变化值  $\Delta H$  值时,就可求得自由能的变化  $\Delta G$  值。以  $(\Delta G/T)$  对  $1/T$  作图,曲线的斜率即为  $\Delta H$ ; 依此推论,若作  $\Delta G$  对压力  $p$  的关系图,则曲线的斜率即为体积变化。

相应地,在恒容情况下则有

$$F = u - TS$$

$$F = u + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v$$

$$\frac{d(F/T)}{dT} = -\frac{u}{T^2} \quad (3-22)$$

$$\frac{d(\Delta F/T)}{dT} = -\frac{\Delta u}{T^2} \quad (3-23)$$

$$\frac{\partial(\Delta F/T)}{\partial \frac{1}{T}} = \Delta u \quad (3-24)$$

(3-21)式还可按下列途径推导求得

$$G = H - TS$$

$$G/T = \frac{H}{T} - S$$

恒压下,对  $T$  微分

$$\left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = \left[ \frac{\partial(H/T)}{\partial T} \right]_p - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

将右首第一项展开

$$\left[ \frac{\partial(H/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + H \left[ \frac{\partial(1/T)}{\partial T} \right]_p$$

则

$$\left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + H \left[ \frac{\partial(1/T)}{\partial T} \right]_p - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (3-25)$$

根据定义

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \equiv C_p/T \quad (3-26)$$

并有

$$\left[ \frac{\partial(1/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\frac{\partial T}{T^2}}{\partial T} = -\frac{1}{T^2} \quad (3-27)$$

由第二定律

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T}$$

则

$$C_p dT = T dS$$

或

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (3-28)$$

将(3-26), (3-27)及(3-28)式代入(3-25)式,得

$$\left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = H$$

当自由能变化时,可将上式写成(3-21)式

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = \Delta H$$

### 1. 求一定温度时的自由能值

根据第一定律

$$du = \delta Q + \delta W$$

而

$$\delta Q = C_p dT$$

$$\delta W = -p dV$$

则

$$du = C_p dT - p dV$$

对固体体系来说,因体积变化所作的功很小, $p dV$  与  $C_p dT$  相比可略而不计,因此

$$du \approx C_p dT$$

由于热量(温度)变化而导致的熵变

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

当温度由  $T$  升高到  $T+dT$  时,自由能的变化为

$$dF = du - T dS - S dT$$

$$dF = C_p dT - T(C_p dT/T) - S dT = -S dT \quad (3-29)$$

(3-29)式中  $S$  为体系在温度为  $T$  时的熵值,在  $T$  时,

$$F = F^0 - \int_0^T S dT$$

其中  $F^0(=u^0)$  为在 0K 时的自由能, $S$  可写成

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

因此温度为  $T$  时的自由能  $F$  为

$$F = u^0 - \int_0^T \left( \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT \quad (3-30)$$

同样

$$G = H^0 - \int_0^T \left( \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT \quad (3-31)$$

(3-30)和(3-31)式指出,升温时自由能降低,比热愈大,其降低值愈大。

吉布斯自由能  $G(H-TS)$  和 Helmholtz 自由能  $F(u-TS)$  中的熵( $S$ )有其绝对值,一般将 0K 时的熵定义为零,但不能将焓( $H$ )和内能( $u$ )定义为一个确定的数值,它们的差值才具有物理意义。因此,吉布斯自由能和 Helmholtz 自由能也不具有确定的数值。为了求解这些值,可将(3-30)式中的  $u^0$  和(3-31)式中的  $H^0$  移项到左边,就会得到

$$F - u^0 = - \int_0^T \left( \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT \quad (3-32)$$

$$G - H^0 = - \int_0^T \left( \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT \quad (3-33)$$

这样,通过上述二式就可以求出不同温度下的  $F-u^0$  和  $G-H^0$ ,改写后可以得到  $(u-u^0)-TS$  和  $(H-H^0)-TS$ ,也即以 0K 时纯物质为标准态的 Helmholtz 自由能和吉布斯自由能。

近年来 SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) 组织建议使用一种 SER (Stable Element Reference) 标准态,即规定以在  $10^5$  Pa 压力下, 298.15K 时元素的稳定结构为标准态,若采用这种标准态,吉布斯自由能实际是下式:

$$G(T) - H^{\text{SER}}(298.15\text{K})$$

的一种简略。

## 2. 求状态改变时的 $\Delta G$ 值

(1) 利用  $C_p$  及 Gibbs-Helmholtz 方程求  $\Delta G$

由实验求得的  $C_p$  值以下式表示:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}$$

当状态改变时,

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT - \Delta cT^{-2}$$

由  $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$  式, 得

$$d\Delta H = \Delta C_p dT$$

则

$$d\Delta H = \Delta a dT + \Delta b T dT - \Delta c T^{-2} dT$$

积分得

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta a T + 1/2 \Delta b T^2 + \Delta c / T \quad (3-34)$$

其中,  $\Delta H_0$  为积分常数, 可由实验所得临界温度时的焓值变化  $\Delta H$  代入 (3-34) 式求得。临界温度时的  $\Delta H$  值及一定温度范围的  $C_p(a, b, c)$  值都可由现有的热力学数据查得。

由 Gibbs-Helmholtz 方程的 (3-21) 式

$$\frac{d(\Delta G/T)}{d(1/T)} = \Delta H$$

以 (3-34) 式代入 (3-21) 式, 而  $d(1/T) = -dT/T^2$ , 得

$$d(\Delta G/T) = \Delta H_0 d(1/T) - \Delta a dT/T - \Delta b/2 dT - \Delta c dT/T^3$$

积分得

$$\Delta G/T = \Delta H_0/T - \Delta a \ln T - (\Delta b/2)T + \Delta c/(2T^2) + I$$

其中  $I$  为积分常数, 将各项乘以  $T$ , 则有

$$\Delta G = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - (\Delta b/2)T^2 + \Delta c/(2T) + IT \quad (3-35)$$

一般以已知的  $\Delta H$  值求得  $\Delta H_0$ , 以  $\Delta H_0$  求得  $\Delta G=0$  温度时的  $I$  值, 再以  $\Delta H_0$  及  $I$  值代入 (3-35) 式求得  $\Delta G$  和  $T$  之间的关系式。

(2) 由  $\Delta H_{(1 \rightarrow 2)}$  及  $\Delta S_{(1 \rightarrow 2)}$ , 求  $\Delta G_{(1 \rightarrow 2)}$

由

$$\Delta G_{(1 \rightarrow 2)} = \Delta H_{(1 \rightarrow 2)} - T \Delta S_{(1 \rightarrow 2)}$$

当 1 相为固相、2 相为液相, 在熔化温度  $T_m$  时,

$$\Delta G_{(s \rightarrow l)} = 0$$

$$\Delta H_m = \Delta H_{(s \rightarrow l)} = T_m \Delta S_{(s \rightarrow l)}$$

例如对  $H_2O$ , 可由下列各式分别求得  $\Delta S_{(s \rightarrow l)}(T)$  及  $\Delta H_{(s \rightarrow l)}(T)$ :

$$H_{(l, T)} = H_{(l, 298)} + \int_{298}^T C_{p(l)} dT$$

$$H_{(s, T)} = \int_{298}^{273} C_{p(s)} dT - \Delta H_m + \int_{273}^T C_{p(s)} dT$$

$$S_{(l,T)} = S_{(l,298)} + \int_{298}^T C_{p(l)} d\ln T$$

$$S_{(s,T)} = S_{(s,298)} + \int_{298}^T C_{p(s)} d\ln T$$

经求得  $T\Delta S(T)$  及  $\Delta H(T)$  后即能求得  $\Delta G(T)$ , 因此由固相转变为液相时, 经求得  $T\Delta S_{(s \rightarrow l)}$  及  $\Delta H_{(s \rightarrow l)}$  后求出  $\Delta G_{(s \rightarrow l)}$ , 如图3-2所示。

(3) 简易的近似求法

设临界温度为  $T_c$ , 相变热为  $\Delta H(T_c)$ , 体系过冷至温度  $T$  进行相变时, 其自由能差值  $\Delta G(T)$  为

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S$$

$$\Delta S(T) = \left[ \int_{T_c}^T \frac{dH}{T} - \int_{T_c}^T \frac{dH}{T_c} - \frac{\Delta H_m}{T_c} \right]$$

或以下式简化表示:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \int_{T_c}^T \Delta H d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3-36)$$

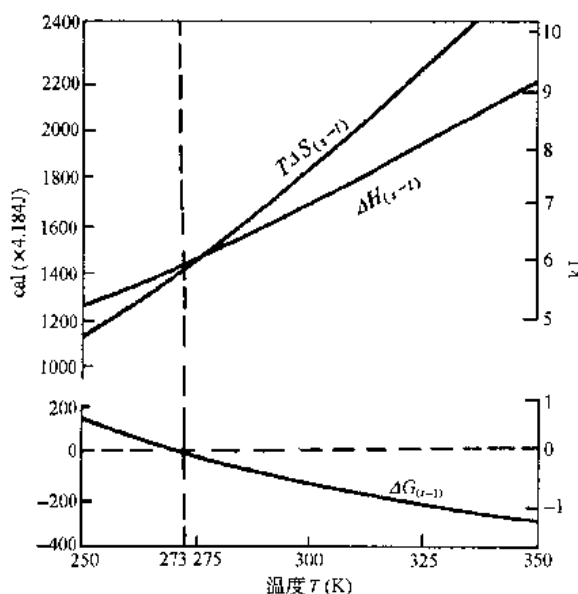


图3-2 1大气压下  $H_2O$  由固相→液相时的  $T\Delta S_{(s \rightarrow l)}$ ,  $\Delta H_{(s \rightarrow l)}$  及  $\Delta G_{(s \rightarrow l)}$

当过冷度  $(T_c - T)$  不大,  $\Delta H(T_c)$  值与  $\Delta H(T)$  值相差不大 ( $C_p$  改变甚小) 时, 可将 (3-36) 式作简化处理

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = \Delta H - T\Delta H/T_c \\ &= \frac{\Delta H(T_c - T)}{T_c} = \frac{\Delta H}{T_c} \Delta T \end{aligned} \quad (3-37)$$

(3-37) 式中,  $\Delta T = (T_c - T)$  为过冷度。以实验求得在临界温度时的热量变化  $Q$  值 (在恒压下  $Q_p = \Delta H$ ), 即可由 (3-37) 式求得  $\Delta G$  值。(3-37) 式中  $\Delta H$  为负值, 因此所求得的  $\Delta G$  为负值 (一般省略不冠负号)。

(4) 由  $\frac{G-H^0}{T}$  值求自由能

由(3-21)式

$$d(\Delta G/T) = \Delta H d(1/T)$$

设在0K 时状态变化时焓的变化值为  $\Delta H^0$  ( $\Delta H$  指在任一温度时焓的变化值, 即  $\Delta H(T)$ ,  $\Delta H_0$  则为积分常数), 而

$$-d\left(\frac{\Delta H^0}{T}\right) = -\Delta H^0 d\left(\frac{1}{T}\right)$$

则

$$d\left(\frac{\Delta G - \Delta H^0}{T}\right) = (\Delta H - \Delta H^0) d\left(\frac{1}{T}\right)$$

由0至 TK 积分,

$$\frac{\Delta G - \Delta H^0}{T} - \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta G - \Delta H^0}{T} \right) = \int_0^T (\Delta H - \Delta H^0) d\left(\frac{1}{T}\right)$$

由于

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta G - \Delta H^0}{T} \right) = -\Delta S^0$$

( $\Delta S^0$  为0K 时的熵变化值, 根据热力学第三定律  $\Delta S^0 = 0$ ), 则

$$\frac{\Delta G - \Delta H^0}{T} = \int_0^T (\Delta H - \Delta H^0) d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3-38)$$

和(3-38)式相似, 可有

$$\frac{G - H^0}{T} = \int_0^T (H - H^0) d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3-39)$$

当已知0K 至 TK 的  $C_p$  值时, 由于

$$C_p = d(H - H^0)/dT \quad (3-40)$$

即可求得  $\frac{G - H^0}{T}$  值, 再由  $H^0$  值求自由能随温度的变化  $\Delta G(T)$  值。以上述方法求得的自由能, 就是以0K 时纯物质为标准态的自由能。

### 3-3 例 题

1. 已知液体锌的  $C_{p(l)}$  为

$$C_{p(l)} = 29.66 + 4.81 \times 10^{-3}T \quad (419.5 - 850^\circ\text{C}) \quad \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

固体密排六方锌的  $C_{p(s)}$  为

$$C_{p(s)} = 22.13 + 11.05 \times 10^{-3}T \quad \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

锌的熔点为692.6K, 熔化热  $\Delta H = 6589.80 \text{ J/mol}$ , 求固、液相之间随温度变化的自由能差值  $\Delta G(T)$ 。

【解】  $\Delta C_p = 7.53 - 6.23 \times 10^{-3}T$

$$d\Delta H = 7.53dT - 6.23 \times 10^{-3}TdT$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + 7.53T - 0.5(6.23 \times 10^{-3})T^2$$

将  $T = 692.6\text{K}$ ,  $\Delta H = 6589.80 \text{ J/mol}$  代入上式, 得

$$\Delta H_0 = 2866.04$$

由此得

$$\Delta H = 2866.04 + 7.53T - 3.12 \times 10^{-5} T^2$$

利用(3-35)式,得

$$\Delta G = 2866.04 - 7.53T \ln T + 3.12 \times 10^{-5} T^2 + IT$$

在熔点(692.6K)时,

$$\Delta G|_{T=692.6} = 0$$

得

$$I = 42.97$$

则得固、液相之间随温度变化的自由能差值为

$$\Delta G = 2866.04 - 7.53T \ln T + 3.12 \times 10^{-5} T^2 + 42.97T$$

2. 锡在292K以上为正方 $\beta$ Sn(白锡),292K以下为立方 $\alpha$ Sn(灰锡),它们的 $C_p$ 值分别如图3-3中所示,当 $\alpha$ Sn $\xrightarrow{292K}$  $\beta$ Sn时, $\Delta H_{292} = 2184.05 \text{ J/mol}$ ,求 $\alpha$ Sn $\rightarrow$  $\beta$ Sn时 $\Delta G(T)$ 值。

【解】以 $\Delta S = \int_0^T \Delta C_p d \ln T$ 求出 $\Delta S(T)$ ,如图3-3中所示。由 $\Delta H = \int \Delta C_p dT$ 求出 $\Delta H(T)$ ,由 $\Delta S(T)$ 求出 $T\Delta S$ ,利用 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 求出 $\Delta G(T)$ ,如图3-4所示。

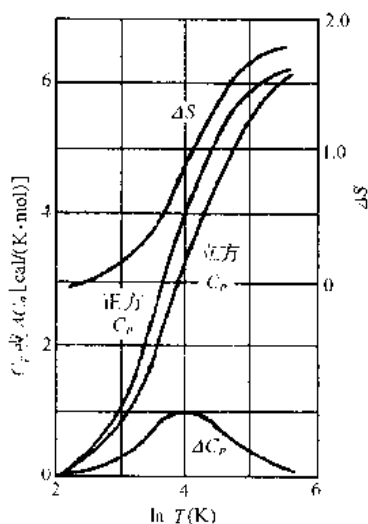


图3-3  $\alpha$ Sn及 $\beta$ Sn的 $C_p$ , $\alpha$ Sn $\rightarrow$  $\beta$ Sn时的 $\Delta C_p$ 及 $\Delta S$ 值

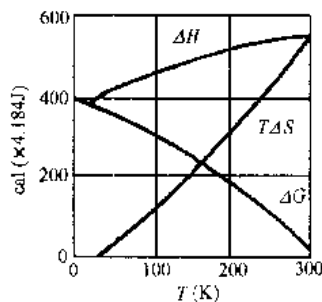


图3-4  $\alpha$ Sn $\rightarrow$  $\beta$ Sn时的 $\Delta H$ , $T\Delta S$ 及 $\Delta G(T)$ 值

3. 选用1-6节中例题1及2-10节中例题2的数据,求铅在590K(过冷10K)凝固时的自由能变化值 $\Delta G(590\text{K})$ ,并与简易近似求法的结果相比较(铅在熔点600K凝固时, $\Delta H = -4811.60 \text{ J/mol}$ )。

【解】由1-6节中例题1求出铅在590K凝固时焓的变化值 $\Delta H = -4799 \text{ J/mol}$ ;由2-10节中例题2求得590K凝固时铅的熵变值 $\Delta S = -8.00 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$

由

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

则

$$\Delta G(590\text{K}) = -4799 + (590 \times 8) = -79 \text{ J/mol}$$

由

$$\Delta G = (\Delta H/T_c)\Delta T$$

其中, $\Delta H = -4811.6 \text{ J/mol}$ , $T_c = 600\text{K}$ , $\Delta T = 10\text{K}$ ,则



$$\Delta G(590\text{K}) = -4811.6 \times 10/600 = -80.2 \text{ J/mol}$$

可见,过冷10K时,两种求法所得结果甚为接近,以简易近似法所得结果仅略为偏低(低于1.2 J/mol)。

4. 已知  $\gamma\text{Fe}$ ,  $\delta\text{Fe}$  及液体 Fe 的  $C_p$  分别为

$$C_p(\gamma) = 7.70 + 19.50 \times 10^{-3}T \text{ J/mol}$$

$$C_p(\delta) = 43.93 \text{ J/mol}(1674 \sim 1809\text{K})$$

$$C_p(l) = 41.84 \text{ J/mol}(1809 \sim 1873\text{K})$$

$\gamma\text{Fe} \xrightarrow{1400^\circ\text{C}} \delta\text{Fe}$  的  $\Delta H_{(\gamma \rightarrow \delta)} = 878.64 \text{ J/mol}$ ,  $\delta\text{Fe} \xrightarrow{1536^\circ\text{C}} L$  的  $\Delta H_{(\delta \rightarrow l)} = 13807.20 \text{ J/mol}$ , 求  $\Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)}(T)$ ,  $\Delta G_{(\delta \rightarrow l)}(T)$  及  $\gamma \rightarrow L$  的理论熔点。

【解】由于  $S_\gamma < S_\delta < S_L$ , 因此自由能  $G$  与温度之间的关系可由图3-5示意。

$$\text{在 } 1809\text{K}, G_l = G_\delta, \Delta G_{(\delta \rightarrow l)} = 0$$

$$\text{在 } 1673\text{K}, G_\gamma = G_\delta, \Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)} = 0$$

在  $G_\gamma$  与  $G_l$  的交点, 即为亚稳的  $\gamma$  和  $L$  相之间的理论平衡温度, 即  $\gamma\text{Fe}$  的理论熔点。在此理论熔点时,

$$\Delta G_{(\gamma \rightarrow l)} = \Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)} + \Delta G_{(\delta \rightarrow l)} = 0$$

(1) 计算  $\Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)}(T)$  值

$$\Delta C_p = C_{p(\delta)} - C_{p(\gamma)} = 36.23 - 19.50 \times 10^{-3}T$$

$$\Delta H_\gamma = \Delta H_0 + 36.23T - 9.75 \times 10^{-3}T^2$$

其中,  $\Delta H_0$  为积分常数, 在  $1400^\circ\text{C}$  ( $1673\text{K}$ ) 时,  $\gamma\text{Fe} \rightarrow \delta\text{Fe}$  的相变潜热  $\Delta H = 878.64 \text{ J/mol}$ , 则

$$\Delta H_0 = -(36.23 \times 1673) + (9.75 \times 10^{-3} \times 1673^2) + 878.64 = -32455.29 \text{ J/mol}$$

由(3-35)式得

$$\Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)}(T) = IT - 32455.29 - 36.23T \ln T + 9.75 \times 10^{-3}T^2 \text{ J/mol}$$

在  $1673\text{K}$  时  $\gamma\text{Fe}$  和  $\delta\text{Fe}$  两相平衡, 即

$$\Delta G_{1673} = 0$$

则

$$I = 32455.29/1673 - (36.23 \times 2.303 \log 1673) - (9.75 \times 10^{-3} \times 1673) = 272.09$$

因此得

$$\Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)}(T) = 272.09T - 32455.29 - 36.23T \ln T + 9.75 \times 10^{-3}T^2 \text{ J/mol}$$

(2) 求  $\Delta G_{(\delta \rightarrow l)}(T)$  值

$$\Delta C_p = -2.092 \text{ J/mol}$$

则

$$\Delta H_{(\delta \rightarrow l)}(T) = \Delta H_0 - 2.092T$$

其中,  $\Delta H_0$  为积分常数。在  $1536^\circ\text{C}$  ( $1809\text{K}$ ) 时  $\delta$  相熔化时的熔化热  $\Delta H = 13807.20 \text{ J/mol}$ , 因此得

$$\Delta H_0 = 13807.20 + (2.092 \times 1809) = 17593.72 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{(\delta \rightarrow l)} = 17593.72 - 2.092T \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{(\delta \rightarrow l)} = IT + 17593.72 + 2.092T \ln T \text{ J/mol}$$

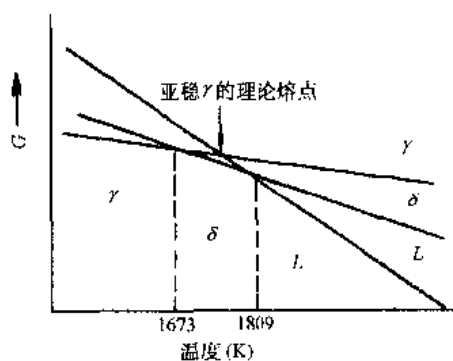


图3-5  $\gamma\text{Fe}$ ,  $\delta\text{Fe}$  及液态 Fe 在不同温度下的自由能( $G$ )值

在1809K时  $\delta\text{Fe}$  和液相平衡,即

$$\Delta G_{1809} = 0$$

则

$$I = -17593.72/1809 - 2.092 \times 2.303 \log 1809 = -25.42$$

因此得

$$\Delta G_{(\delta \rightarrow l)}(T) = -25.44T + 17593.72 + 2.092T \ln T \quad \text{J/mol}$$

(3)求  $\gamma\text{Fe}$  的理论熔点

由于

$$\Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)} + \Delta G_{(\delta \rightarrow l)} = 0$$

即

$$246.65T - 14861.57 - 34.14T \ln T + 9.75 \times 10^{-3} T^2 = 0$$

因此,得  $\gamma\text{Fe}$  的理论熔点  $T$  为

$$T = 1796\text{K} (1523^\circ\text{C})$$

或作  $(14861.57 - 246.65T)$  对  $T$  的曲线和  $(9.35 \times 10^{-3} T^2 - 34.14T \ln T)$  对  $T$  的曲线,得两曲线的交点,即为理论熔点—1796K。

5. 求含  $N$  个原子的金属晶体在一定温度  $T$  时的平衡空位数目。

【解】设在完整晶体中形成一个空位(在点阵中移去一个原子至晶体表面)所需的能量为空位形成能  $E_f$ ,则晶体中加入  $n$  个空位时,  $\Delta\mu = nE_f$ 。

假定空位之间不存在交互作用,空位分布是混乱的,则由(2-33)式可求得  $N$  个金属原子和  $n$  个空位在晶体中的排列组态总数  $\Omega$

$$\Omega = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

由(2-34)式得

$$\Delta S = k \ln \Omega$$

由于

$$\Delta G = \Delta u - T \Delta S$$

$$\Delta G = nE_f - kT \ln \Omega = nE_f - kT \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

在平衡时,

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$$

则

$$\frac{E_f}{kT} = \frac{\partial}{\partial n} \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

利用 Stirling 近似,可得

$$\frac{E_f}{kT} = \ln[(N+n)/n]$$

则

$$\frac{n}{n+N} = \exp\left[-\frac{E_f}{kT}\right] \quad (3-41)$$

表3-1中列出一些金属的空位形成能。由金属的  $E_f$  可求得在室温(300K)时的空位浓

度约 $10^{-4}$ 数量级。

表3-1 一些金属的空位形成能

金 属	$E_f(\text{kJ/mol})$	金 属	$E_f(\text{kJ/mol})$
Al	62.76	Ag	105.02
Cu	90.37	Au	110.88

在严格处理时, (3-41)式中还应考虑空位形成时振动熵变  $S_v$  及体积改变  $V_f$ , 应写成

$$\Delta G = n(E_f + PV_f - TS_v) - kT \ln \Omega$$

在平衡时,

$$\frac{n}{n+N} = \exp[S_v/k] \exp[-(E_f + PV_f)/kT] \quad (3-42)$$

当  $S_v/k \approx 1$  及当  $p=1$ ,  $pV_f$  可忽略不计时, (3-42)式可由(3-41)式代替, 否则按(3-42)

式在  $T=0$  时晶体内仍存在空位。由于  $N \gg n$ ,  $\frac{n}{n+N}$  可由原子浓度  $x = \frac{n}{N}$  代替。

### 3-4 蒸气压与自由能

液相或固相与其气相形成平衡时的压强称为饱和蒸气压或简称为蒸气压。液体在封闭容器中, 因蒸发过程使蒸气浓度增加, 而冷凝过程又使蒸气冷凝成为液体(蒸气分子被液体所吸收), 当这两个过程以同样速度进行时即达到平衡态, 这时蒸气浓度达到一定值, 此时的蒸气压就为饱和蒸气压。

固体金属的蒸气压很低, 即使易挥发的金属, 如 Zn, Mg 和 Bi 等, 它们的蒸气压也还是很低的。表3-2示固体锌的蒸气压, 表3-3示固体镁的蒸气压。固体蒸气压可由  $C_p$  值计算求得, 也可由实验测定。

表3-2 固体锌的蒸气压

$T$	$-\log_{10} p$	$T(6.006 - \log_{10} p)$	$T$	$-\log_{10} p$	$T(6.006 - \log_{10} p)$
575.3	5.704	6736	613.4	4.896	6748
575.5	5.700	6736	618.1	4.889	6734
590.0	5.405	6732	628.7	4.688	6724
596.4	5.273	6726	628.7	4.705	6734
597.9	5.272	6743	629.1	4.693	6730
612.5	4.986	6732			

表3-3 固体镁的蒸气压

$T$	$T(5.779 - \log_{10} p)$	$T$	$T(5.779 - \log_{10} p)$
738.4	7582	717.8	7576
736.3	7588	705.2	7577
734.7	7573	705.1	7576
734.6	7556	699.9	7574

经计算得600K时固体锌的蒸气压为 $0.35 \times 10^{-6} \text{ atm}$ ,测定值为 $6.07 \times 10^{-6} \text{ atm}$ 。

金属的蒸气压除少数(如Bi)有极低浓度的双原子外大多为单原子气体,原子间的结合力可忽略不计,近似于理想气体。

由(3-14)式

$$dG = -SdT + Vdp$$

同样由

$$F = U - TS$$

可得

$$dF = -SdT - pdV \quad (3-43)$$

当恒温( $dT=0$ )并只做膨胀功时,则

$$\Delta F = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$\Delta G = - \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

对理想气体,

$$PV = nRT$$

因此

$$\Delta F = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V}$$

$$\Delta G = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{P} dp$$

恒温时,积分得

$$\Delta F = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3-44)$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3-45)$$

比较(3-44)式及(3-45)式可见,理想气体在恒温过程中,

$$\Delta F = \Delta G$$

对1摩尔理想气体,在恒温时常把(3-44)和(3-45)式分别以不定积分的形式表示为

$$F = F^0 - RT \ln V \quad (3-46)$$

$$G = G^0 + RT \ln p \quad (3-47)$$

其中, $F^0$ 及 $G^0$ 为积分常数。用(3-44),(3-45)及(3-47)式可由蒸气压的变化求出体系自由能的变化。

## 3-5 界面自由能

### 1. 表面能

表面能一般定义为产生单位表面面积  $dA$  所需作的可逆功  $\delta W$ ,即

$$\sigma = \frac{\delta W}{dA}$$

表面能是由作用于表平面(垂直界面)的单位长度的力  $F$  所造成的,由于

$$Fdx = \delta W$$

则

$$\delta W = (F/l)(l + dx) = (F/l)dA = \sigma dA$$

$$\sigma = \frac{F}{l}$$

与蒸气或液体接触的固相,其表面原子失去平衡位置,原子排列比内部较为不规则,原子离开平衡位置,必须作功

$$\delta W = + \sigma dA$$

因而使体系内能增高,形成表面自由能,由第一定律:

$$du = \delta Q + \delta W$$

对可逆过程:

$$\delta Q = TdS$$

而

$$\delta W = + \sigma dA$$

则

$$du = TdS + \sigma dA \quad (3-48)$$

由  $G = H - TS$ , 有

$$dG = dH - TdS - SdT$$

在恒压、恒容并恒温时,

$$dH = du$$

$$dT = 0$$

以(3-48)式代入,得

$$dG = TdS + \sigma dA - TdS = \sigma dA \quad (3-49)$$

当  $T, p, V$  为常数时,如  $\sigma$  不是  $A$  的函数,则将(3-49)式积分得

$$G = \sigma A$$

$$\sigma = \frac{G}{A} \quad (3-50)$$

由  $\sigma = F/l$  及(3-50)式,可见表面能和表面张力(或面际张力)在数值上相同,只是量纲不同,如表面张力为  $500 \text{ dyn/cm}$ , 表面能即为  $500 \text{ erg/cm}^2$ 。

## 2. 内界面(面际)自由能

单相固体金属或合金中的内界面主要为晶界、亚晶界和孪晶界。

### (1) 多晶体的晶粒长大

对多晶体,在简单情况下,如不考虑晶粒取向对面际张力的影响时,应用(3-49)式

$$dG = \sigma dA$$

为减低面际自由能——晶界能,必须减少晶界的面际。因此在热力学上,晶粒长大是自发的不可逆过程,它使  $dG < 0$ 。在适当高的温度下,晶界原子具有足够的活动能力使晶界迁动时,将逐渐吞并邻近晶粒而长大,因为在理论上,以晶界面际的减少而论,单晶体是

最稳定的。

晶粒长大时晶界迁动的驱动力为面际自由能的降低

$$dG = \sigma dA < 0$$

设晶粒的直径为  $D$ , 由于

$$dA \propto 1/dD$$

则(3-49)式可写成

$$dG = \frac{k\sigma}{dD}$$

晶界迁动的速率  $v$  应与驱动力成正比, 因此有

$$v = \frac{dD}{dt} = M \left( \frac{\sigma k}{D} \right)^n$$

其中,  $M, k$  和  $n$  均为常数, 视不同金属材料而异。当晶粒长大过程中  $\sigma$  保持不变, 则

$$v = \frac{dD}{dt} = \frac{k'}{D^n} \quad (3-51)$$

(3-51)式中  $k'$  为常数。对(3-51)式积分, 得

$$D^{n+1} - D_0^{n+1} = k't$$

其中,  $D_0$  为  $t=0$  时的原始晶粒直径。当  $D_0$  小至能够忽略不计时, 则

$$D = k't^{\frac{1}{n}} \quad (3-52)$$

一般材料的  $N$  为 0.3, (3-52)式符合多数实验的结果。

晶粒长大时晶界的迁动应移向晶粒的曲率中心, 可论证如下。

设呈平面表面的大块晶体的蒸气压为  $p$ , 半径为  $r_1$  粒子的蒸气压为  $p_1$ , 半径为  $r_2$  粒子的蒸气压为  $p_2$ , 粒子的原子量为  $M$ , 密度为  $\rho$ 。现将质量为  $\delta g$  的部分从大块晶体移向半径为  $r_1$  的粒子使半径增加  $dr_1$ ; 移向半径为  $r_2$  的粒子使半径的增量为  $dr_2$ ; 表面积增量分别为  $dA_1$  及  $dA_2$ ; 体积增量分别为  $dV_1$  及  $dV_2$ 。则按(3-47)式, 有

$$dG_1 = \frac{\delta g}{M} (G^0 + RT \ln p_1) - \frac{\delta g}{M} (G^0 + RT \ln p) = \frac{\delta g}{M} RT \ln \frac{p_1}{p} \quad (3-53)$$

$$dG_2 = \frac{\delta g}{M} RT \ln \frac{p_2}{p} \quad (3-54)$$

$$dV_1 = 4\pi r_1^2 dr_1 = \frac{\delta g}{\rho} \quad (3-55)$$

$$dA_1 = 8\pi r_1 dr_1 \quad (3-56)$$

以(3-55)式代入(3-56)式, 得

$$dA_1 = \frac{2\delta g}{r_1 \rho} \quad (3-57)$$

相应地有

$$dA_2 = \frac{2\delta g}{r_2 \rho} \quad (3-58)$$

由于

$$dG = \sigma dA$$

则

$$dG_1 = \sigma dA_1 = \frac{2\sigma\delta g}{r_1\rho} \quad (3-59)$$

$$dG_2 = \sigma dA_2 = \frac{2\sigma\delta g}{r_2\rho} \quad (3-60)$$

(3-53)与(3-59)式相等,(3-54)与(3-60)式相等,因此

$$dG_1 = \frac{2\sigma\delta g}{r_1\rho} = \frac{\delta g}{M} RT \ln \frac{p_1}{p}$$

$$dG_2 = \frac{2\sigma\delta g}{r_2\rho} = \frac{\delta g}{M} RT \ln \frac{p_2}{p}$$

$$\ln \frac{p_1}{p} = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \times \frac{1}{r_1} \quad (3-61)$$

$$\ln \frac{p_2}{p} = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \times \frac{1}{r_2} \quad (3-62)$$

(3-61)式减去(3-62)式,得

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \times \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (3-63)$$

(3-61),(3-62)及(3-63)式均为 Gibbs-Thompson 公式。

当  $r_2 < r_1$  时,由(3-63)式可见,  $p_2 > p_1$ ,而按(3-47)式,有

$$G = G^0 + RT \ln p$$

因此,较小的粒子具有较大的蒸气压,因而具有较大的表面自由能。粒子愈小,其曲率半径愈小,也即曲率愈大,则蒸气压愈大,它的表面自由能愈高。晶粒长大以及减小曲率,使晶界平直化,都使面际自由能降低。

由(3-61)或(3-62)式可见,平面表面粒子的蒸气压恒小于凸面的蒸气压。凹面粒子的半径可视作负值,其蒸气压恒小于平面表面的蒸气压。因此当晶粒长大及晶界平直化时,晶粒的凸面晶界移向曲率中心,晶粒的一部分为邻近晶粒所吞并;具有凸面晶界的小晶粒将为邻近晶粒长大时所吞并。

## (2)平衡时晶界的形态

当只考虑面际张力时,如图3-6,晶粒1和2之间的晶界具有面际张力  $\sigma_{1,2}$ ,这张力的作用使晶粒1和2之间的界面长度减小;同样在晶粒1和3以及2和3之间的晶界分别具有面际张力  $\sigma_{1,3}$  和  $\sigma_{2,3}$ ,它们分别使晶粒1和3以及晶粒2和3之间的界面长度减小。晶界之间的夹角  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  则对应于这些张力之间的平衡,在平衡时,我们有

$$\frac{\sigma_{1,2}}{\sin \gamma} = \frac{\sigma_{1,3}}{\sin \beta} = \frac{\sigma_{2,3}}{\sin \alpha} \quad (3-64)$$

或见图3-7,有

$$\sigma_{1,2} - \sigma_{1,3} \cos \phi - \sigma_{2,3} \cos \theta = 0 \quad (3-65)$$

在特殊情况下:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{1,2} &= \sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} \\ \alpha &= \beta = \gamma = 120^\circ \end{aligned} \right\} \quad (3-66)$$

这时晶界张力所达到的平衡态在能量上还是准平衡态(内能尚未减至最低)。如图3-8

所示, (a) 为准平衡态, (c) 为稳定平衡, (b) 示由 (a) 过渡到 (c) 的中间态, 其中  $\theta$  角与势能之间的关系如 (d)。  $\theta$  增大至势能达最大值以后,  $\theta$  继续增大使势能下降, 逐渐达到稳定平衡态。因此当形成图 3-9 时的准平衡态时, 在适当条件下晶界还将迁动, 晶粒 A 将吞并邻近晶粒 B 和 C 而长大, 如图 3-9 中虚线所示。

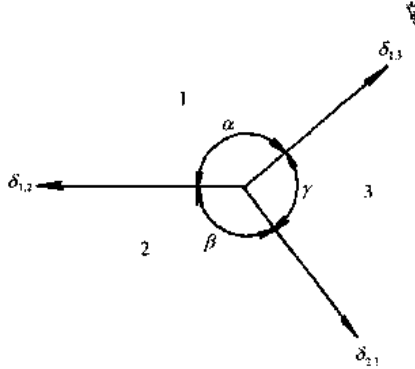


图 3-6 晶界的面张力

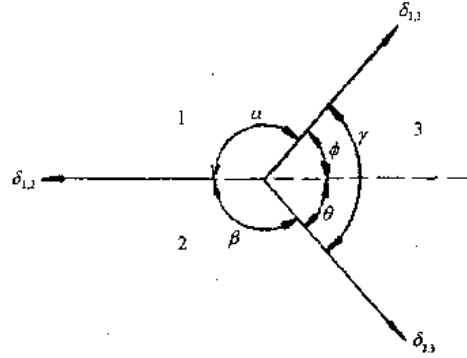


图 3-7 面张力控制夹角

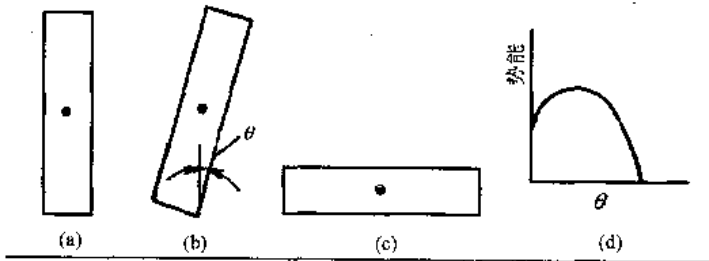


图 3-8 准平衡态至稳定平衡态的过渡

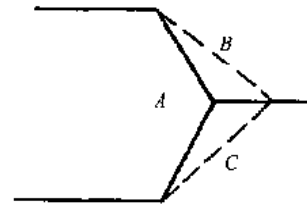


图 3-9 准平衡态晶界继续迁动示意图

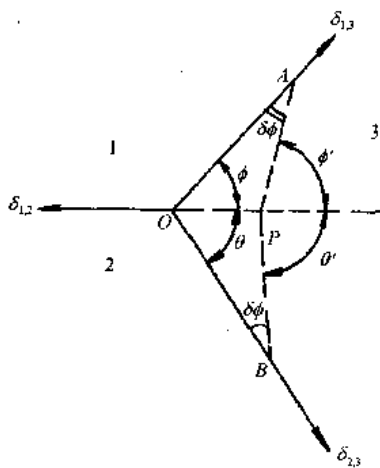


图 3-10 晶界迁动使适合晶粒的  
一定位向以减低能量

除了考虑晶界面张力影响晶界夹角外, 往往为适合晶粒一定位向使夹角改变以降低能量, 则需移动晶界如图 3-10 所示。设位移  $\overline{AP}$ ,  $\overline{BP}$  和  $\overline{OP}$  很小, 而  $\overline{OP} \ll \overline{AP}$  及  $\overline{OP} \ll \overline{BP}$ , 晶粒在垂直图面上的高度为  $L$ , 则晶界 1, 2 位移造成的面积增量为  $\overline{OP} \times L$ , 与此相抗衡的作用力为  $(\sigma_{1,2} - \sigma_{1,3} \cos \phi - \sigma_{2,3} \cos \theta)$ , 则晶界 1, 2 由于位向改变使自由能的改变值  $dG_1$  为

$$dG_1 = (\sigma_{1,2} - \sigma_{1,3} \cos \phi - \sigma_{2,3} \cos \theta) \times (\overline{OP} \times L) \quad (3-67)$$

同样, 晶界 1, 3 及晶界 2, 3 由于位向改变使自由能改变值分别为  $dG_2$  及  $dG_3$

$$dG_2 = \left( \frac{\partial \sigma_{1,3}}{\partial \phi} \delta \phi \right) \overline{AP} \times L \quad (3-68)$$

$$dG_3 = \left( \frac{\partial \sigma_{2,3}}{\partial \theta} \delta \theta \right) \overline{BP} \times L \quad (3-69)$$

由图 3-10, 得

$$\delta \phi = \phi' - \phi$$

$$\delta \theta = \theta' - \theta$$



为消去 $\overline{AP}$ 和 $\overline{BP}$ ,代之以 $\overline{OP}$ ,作如下处理(见图3-10):

$$\angle OPA = 180 - \phi'$$

则

$$\begin{aligned}\angle OAP &= \delta\phi \\ \frac{\sin(\delta\phi)}{\overline{OP}} &= -\frac{\sin\phi}{\overline{AP}}\end{aligned}\quad (3-70)$$

由于 $\delta\phi$ 很小, $\sin(\delta\phi) \approx \delta\phi$ ,将(3-70)式重新整理成

$$\delta\phi = \overline{OP} \frac{\sin\phi}{\overline{AP}} \quad (3-71)$$

同样

$$\begin{aligned}\angle OBP &= \delta\theta \\ \delta\theta &= \overline{OP} \frac{\sin\theta}{\overline{BP}}\end{aligned}\quad (3-72)$$

将(3-71)及(3-72)式分别代入(3-68)及(3-69)式,得

$$dG_2 = \frac{\partial\sigma_{1,3}}{\partial\phi} \sin\phi \overline{OP} \times L \quad (3-73)$$

$$dG_3 = \frac{\partial\sigma_{2,3}}{\partial\theta} \sin\theta \overline{OP} \times L \quad (3-74)$$

总的自由能变化值 $dG$ 为 $dG_1$ , $dG_2$ 和 $dG_3$ 之和

$$dG = L[(\sigma_{1,2} - \sigma_{1,3}\cos\phi - \sigma_{2,3}\cos\theta) \overline{OP} + \frac{\partial\sigma_{1,3}}{\partial\phi} \sin\phi \overline{OP} + \frac{\partial\sigma_{2,3}}{\partial\theta} \sin\theta \overline{OP}]$$

在平衡时, $\Delta G=0$ ,则

$$\sigma_{1,2} - \sigma_{1,3}\cos\phi - \sigma_{2,3}\cos\theta + \frac{\partial\sigma_{1,3}}{\partial\phi} \sin\phi + \frac{\partial\sigma_{2,3}}{\partial\theta} \sin\theta = 0 \quad (3-75)$$

当位向对晶界形态无关时,

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\theta} = 0, \quad \frac{\partial\sigma}{\partial\phi} = 0$$

则(3-75)式即为(3-65)式。在多数情况下, $\left[\frac{\partial\sigma}{\partial\alpha}\right]$ 项数值较小,因此(3-65)式能近似地应用。在特殊情况下,如共格孪晶界,其面能能量很小,位向差对 $\sigma$ 就具有很大的影响。

### (3) 金属薄膜中的相平衡

在大块金属中,体积自由能最小的相将是最稳定的相,也即当 $F_1 < F_2$ 时,1相比2相更稳定(其中, $F$ 为亥姆霍兹自由能)。但在薄膜金属情况中,上述结论未必正确。

设薄膜厚度为 $l$ ,则金属单位体积的总表面为 $1/l \times 2$ ,单位体积的总自由能为

$$f = F + \frac{2\sigma}{l} \quad (3-76)$$

当 $l$ 足够小时, $\frac{2\sigma}{l}$ 的值可增长到与 $F$ 值相近的程度,因而在考虑相平衡时,经引入 $f_1, f_2$ 的关系,也即

$$f_1 = f_2$$

或

$$F_1 + \frac{2\sigma_1}{l} = F_2 + \frac{2\sigma_2}{l} \quad (3-77)$$

可得相平衡时的厚度  $l^*$  为

$$l^* = \frac{2(\sigma_1 - \sigma_2)}{F_1 - F_2} \quad (3-78)$$

采用最近邻原子相互作用模型,可导出

$$l^* = \frac{d_2(1 - Z_2^S/Z_2^0) - d_1(1 - Z_1^S/Z_1^0) + \epsilon d_2(1 - Z_2^S/Z_2^0)}{\epsilon(1 - T/T^*)} \quad (3-79)$$

其中,  $d_1, d_2$  分别为1相和2相的一层原子的厚度, 约为  $10^{-8}\text{cm}$ 。  $Z_1^0, Z_1^S, Z_2^0, Z_2^S$  分别为1相和2相原子的体积配位数和表面配位数, 对于最密排金属的密排面,  $Z^0=12, Z^S=6, \epsilon$  为常数, 约为  $10^{-2}$ ,  $T^*$  为相平衡温度。由此可估算出,  $l^*$  的数量级约在  $10^{-6}\text{cm}$ 。

曾有人发现, 在钚的薄膜中, 当厚度  $l$  小于  $5 \times 10^{-7}\text{cm}$  时, 出现了体心立方结构向面心立方的转变。而大块的金属钚中, 只有体心立方结构。

### 3-6 磁性自由能

Weiss 和 Tausen 曾指出, 磁性熵可以下式表示:

$$S_A^m(\infty) - S_A^m(0) = R \ln(^0\beta_A + 1) \quad (3-80)$$

其中,  $^0\beta_A$  为以玻尔磁子数表示的原子平均磁矩。

Hillert 和 Jarl 将(3-80)式与(2-41)式合并, 得出

$$K_A^a + 0.6K_A^b = \frac{675}{518} \ln(^0\beta_A + 1) \quad (3-81)$$

由比热的表达式(2-39)和(2-40)还可以导出磁性焓的表达式为

$$H_A^m(\infty) - H_A^m(T_c) = \int_{T_c}^{\infty} C_A^{ms} dT = \frac{79}{140} RT_c K_A^b \quad (3-82)$$

$$H_A^m(T_c) - H_A^m(0) = \int_{T_0}^{T_c} C_A^{ms} dT = \frac{71}{120} RT_c K_A^a \quad (3-83)$$

若设定  $f$  为 Curie 温度以上磁性焓的贡献占总磁性焓的分数, 则结合上二式可得

$$K_A^a = \frac{474}{497} \left( \frac{1}{f} - 1 \right) K_A^b \quad (3-84)$$

经过对比热数据的分析, Inden 建议对 b. c. c. 金属, 可取  $f=0.4$ ; 对 f. c. c. 金属,  $f=0.28$ 。将(3-81)式与(3-78)式结合, 对于 b. c. c. 金属 ( $f=0.4$ ), 可得

$$K_A^b = 0.6417 \ln(^0\beta_A + 1) \quad (3-85)$$

$$K_A^a = 0.9180 \ln(^0\beta_A + 1) \quad (3-86)$$

对于 f. c. c. 金属 ( $f=0.28$ ), 同理可得

$$K_A^b = 0.4269 \ln(^0\beta_A + 1) \quad (3-87)$$

$$K_A^a = 1.0469 \ln(^0\beta_A + 1) \quad (3-88)$$

不同金属不同结构的  $^0\beta_A$  可在 SGTE 的数据库中查到。例如, 对于 b. c. c. 铁, 可查到  $^0\beta_A=2.22$ ; 对于 f. c. c. 铁,  $^0\beta_A=0.7$ 。

为导出磁性自由能的计算式, 须设定在  $T=\infty$  时该值为零, 则在  $T_c$  温度以上时, 磁性自由能可由下得出:

$$G_A^{m\beta} = \int_{\infty}^T \frac{t-T}{t} C_A^{m\beta} dt \quad (3-89)$$

将(2-40)式代入上式,得出

$$G_A^{m\beta} = -K_A^{\beta} RT_c [1/10\tau^{-4} + 1/315\tau^{-14} + 1/1500\tau^{-24}] \quad (3-90)$$

其中,  $\tau = T/T^*$ ,  $T^*$  为 Curie 温度(对铁磁材料), 或 Neel 温度(对反铁磁性材料)。对铁磁性状态的磁性自由能, 可将积分域延长至  $T_c$  以下, 即

$$G_A^{ma} = \int_{\infty}^{T_c} \frac{t-T}{t} C_A^{m\beta} dt + \int_{T_c}^T \frac{t-T}{t} C_A^{ma} dt \quad (3-91)$$

将(2-39)与(2-40)式代入上式, 可得

$$^0G_A^{ma} = -K_A^{\beta} RT_c \left[ \frac{79}{140} - \frac{518\tau}{1125} \right] - K_A^a RT_c \left[ \frac{\tau^4}{6} - \frac{\tau^0}{135} + \frac{\tau^{16}}{600} + \frac{71}{120} - \frac{518\tau}{675} \right] \quad (3-92)$$

Dinsdale 将 Hillert 和 Jarl 的上述工作收进其编辑的 SGTE 数据库中, 并概括成以下形式:

$$G_{mag} = RT \ln(B_0 + 1) g(\tau) \quad (3-93)$$

表示  $T$  温度时材料的磁性能, 其中  $g(\tau)$  是多项式

$$g(\tau) = 1 - \left\{ \frac{79\tau^{-1}}{140P} + \frac{474}{479} \left[ \frac{1}{P} - 1 \right] \left[ \frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right] \right\} / D \quad \tau \leq 1 \quad (3-94)$$

$$g(\tau) = - \left[ \frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] / D \quad \tau > 1 \quad (3-95)$$

$$D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \quad (3-96)$$

其中,  $p=0.4$  (对于 b. c. c. 相) 或  $p=0.28$  (非 b. c. c. 相的其它相)

用(3-93), (3-94), (3-95)及(3-96)式及 SGTE 中给出的  $\beta_0$  值可方便地求出材料的磁性能。

## 第四章 麦克斯韦方程及其应用

### 4-1 一些有用的关系式

从(2-13), (2-14), (3-3)及(3-4)式可推出许多有用的关系式。例如在恒压的条件下, 将(2-14)式除以  $dT$ , 可得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (4-1)$$

或

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (4-2)$$

上式中  $C_p$  是恒压下的比热, (4-2)式还可写成

$$(S)_{T_2} - (S)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d\ln T \quad (4-3)$$

同理, 由于  $du, dH, dA$  和  $dG$  是全微分, 它们也可由麦克斯韦方程来表达, 例如由式(3-4)可推出

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \quad (4-4)$$

类似的结果被列于表4-1中, 并且

表4-1 绝热体系中的一些重要的热力学公式

热力学限制条件	相关的热力学函数	微分	平衡判据 $\delta Z = (\delta u - T\delta s + p\delta v) \geq 0$	麦克斯韦关系式
恒容恒内能	$S$	$ds = q_{rev}/T$	$(\delta s)_{E,V} \leq 0$	
恒容恒嫡	$u$	$du = Tds - pdv$	$(\delta u)_{S,V} \geq 0$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial^2 u}{\partial S \partial V}$
恒压恒嫡	$H \equiv u + pv$	$dH = Tds + Vdp$	$(\delta H)_{S,p} \geq 0$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}$
恒温恒容	$A \equiv u - TS$	$dA = -SdT - pdv$	$(\delta A)_{T,V} \geq 0$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}$
恒温恒压	$G \equiv H - TS$	$dG = -SdT + Vdp$	$(\delta G)_{T,p} \geq 0$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\alpha V \quad (4-5)$$

式中,  $\alpha$  是材料的膨胀系数, 其值为  $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 。

如在恒温的条件下将(2-14)式除以  $dp$ , 可得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = V(1 - \alpha T) \quad (4-6)$$

当推导或应用上述热力学的公式时,可用量纲法来检验它们是否正确,如一个压强 $\times$ 体积的项就可被另外的一些能量项来平衡,这些能量项可以是温度 $\times$ 熵,或温度 $\times$ 热容。

上述所有各性质适用于压强极小的各种气体。(在统计力学中,理想气体的特征是:分子之间无交互作用。对真实气体而言,压强须减小至分子间交互作用可忽略不计的程度)。

将实验测得的  $pV$  作图并外推至  $p=0$  时,可得到1大气压下273.15K 时1摩尔理想气体的体积为22414cm<sup>3</sup>,并由此可求得  $R$  得为82.06cm<sup>3</sup>·atm/(mol·K)或8.314J/(mol·K)。

## 4-2 理想气体的内能和焓

对1mol 的理想气体,存在下式:

$$pV = RT \quad (4-7)$$

而从第一定律

$$du = TdS - pdV \quad (4-8)$$

可得到

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (4-9)$$

对(4-7)式采用麦克斯韦的二次导数关系式,可得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \quad (4-10)$$

则(4-9)式可变为

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V} - p = 0 \quad (4-11)$$

可见,理想气体的内能与体积无关。

在一定成分的封闭体系中,有

$$dH = TdS + Vdp \quad (4-12)$$

则

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (4-13)$$

对上式采用麦克斯韦的二次导数的关系式,可得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(-\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = T \frac{-R}{P} + V = 0 \quad (4-14)$$

这说明理想气体的焓与压强无关。

## 4-3 应用麦克斯韦关系式求 $dS$

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

而

$$C_V = \frac{TdS}{dT}$$

由

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ TdS &= C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \end{aligned} \quad (4-15)$$

由

$$\begin{aligned} T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T + p \\ TdS &= C_V dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T + p\right]dV \\ S &= S(T, p) \\ TdS &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned} \quad (4-16)$$

利用 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 式,得

$$TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (4-17)$$

#### 4-4 求 $du$ 及 $dH$

$$du = TdS - pdV$$

由(4-15)式可得

$$du = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV \quad (4-18)$$

$$u = u(T, V)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV$$

$$du = C_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV \quad (4-19)$$

比较(4-18)与(4-19)式,得

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

或

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

同样可求得  $dH$  为

$$dH = C_p dT + \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right]dp \quad (4-20)$$

#### 4-5 求 $C_p - C_V$

由(1-9)式,可得  $C_p$  和  $C_V$  的关系

$$C_p - C_v = \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

前已述及,测得  $p$  及  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  十分容易,而测得等温时内能随体积的变化  $\left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T$  却是困难的,宜将它转换成  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  以便测定。

将(4-9)式移项后代入上式,并应用麦克斯韦的二次导数关系式,有

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4-21)$$

由微分转换公式<sup>1)</sup>,对参数  $p, V$  和  $T$  可得到

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4-22)$$

将(4-22)式代入(4-21)式,得

$$C_p - C_v = - T \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2 \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (4-23)$$

等压膨胀时,设膨胀系数为  $\alpha$ ,且

$$\alpha = 1/V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4-24)$$

等温压缩时,设压缩系数为  $\beta$ ,且

$$\beta = - 1/V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4-25)$$

式  $\beta$  中应用负号,使  $\beta$  呈正值。

将(4-24)及(4-25)式代入(4-23)式,可得

$$C_p - C_v = \frac{VT\alpha^2}{\beta} \quad (4-26)$$

(4-26)式中  $V$  为摩尔体积,式子右首几项都能由实验测定,固体物质的  $C_v$  值在实验测定上较其它物理参数更为困难,如测得  $C_p$  值后利用(4-26)式可求得  $C_v$ 。

## 4-6 热弹性效应

在绝热条件下,对金属施加应力(压应力或拉应力)将使金属的温度改变。

由(4-9)及(4-10)式,得

$$p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{du}{dV}$$

1)转换公式:

设  $X = X(y, z)$ , 且有

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_z dy + \left( \frac{\partial X}{\partial z} \right)_y dz$$

当  $X$  为恒值时,  $dX = 0$ , 状态的变化

$$\left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_z dy = - \left( \frac{\partial X}{\partial z} \right)_y dz,$$

也即

$$\left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial X} \right)_y = -1$$

即

$$du = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + p dV$$

与第一定律的方程

$$du = \delta Q + p dV$$

作比较,得  $\delta Q = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$

则

$$\left( \frac{\delta Q}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

或

$$\left( \frac{\delta Q}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4-27)$$

根据一般关系式

$$\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y / \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

应用于  $\left( \frac{\delta Q}{\partial p} \right)_T$  及  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ , 则(4-27)式成为

$$\left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_Q \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4-28)$$

将(4-28)式整理,并以  $C_p = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p$  及  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V$  代入,则有

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_Q = \frac{T \alpha V}{C_p} \quad (4-29)$$

设  $M$  为摩尔量,  $\rho$  为密度, 则

$$V = \frac{M}{\rho}$$

对单向拉应力  $\sigma$ , 由(4-29)式可近似地写成

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \sigma} \right)_Q = - \frac{T \alpha V}{3 C_p}$$

其中,  $\alpha/3$  为线热膨胀系数

$$\Delta \sigma = \frac{3 C_p \Delta T_p}{M T \alpha} \quad (4-30)$$



## 第五章 单元系中的相平衡

### 5-1 吉布斯自由能函数

在第三章的自由能函数一节中,曾引入了吉布斯自由能,其定义式为

$$G = H - TS \quad (5-1)$$

并指出在等温等压下,平衡态体系的自由能处于最低值,因此在恒温恒压下,如一个物质可能具有  $\alpha$  和  $\beta$  两种结构(或相),则较稳定的结构必对应了更低的吉布斯自由能。

应该指出,如在  $T, p$  时,  $\alpha$  相的吉布斯自由能小于  $\beta$  相的吉布斯自由能,即  $G_\alpha < G_\beta$ 。这一不等式在  $T', p'$  时也可能会反向。因此,了解和掌握各相的吉布斯自由能对温度和压力的关系是重要的。图5-1阐明了1大气压下锌的各种相结构的吉布斯自由能与温度的关系,从该图中可以看出,自由能曲线处处连续,在熔点处  $G^s = G^l$ ,在沸点处,  $G^l = G^g$ ,曲线斜率始终为负,由于

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S < 0 \quad (5-2)$$

曲线的斜率也始终为负,由于

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} < 0 \quad (5-3)$$

在相变温度点,吉布斯自由能曲线的斜率的变化对应了相应的熵变  $\Delta S$ 。由图5-1可见,在  $T_f$  点的斜率的不连续程度远小于在  $T_b$  点的不连续。

在1-5节曾阐述过,焓的绝对值在传统的热力学的范畴内毫无意义,仅其相对值才被测量和记录下来。这条原则对吉布斯自由能  $G = H - TS$  也适用。因而在图5-1中,表征吉布斯自由能的是  $G^\circ - H_{298}^\circ$ ,而不是  $G^\circ$ 。

在给定压力下的某一相变温度  $T^{\alpha \rightarrow \beta}$ ,有

$$G^\alpha = G^\beta \quad (5-4)$$

或

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta} = G^\beta - G^\alpha = 0 \quad (5-5)$$

因此

$$H^\alpha - T^{\alpha \rightarrow \beta} S^\alpha = H^\beta - T^{\alpha \rightarrow \beta} S^\beta \quad (5-6)$$

即

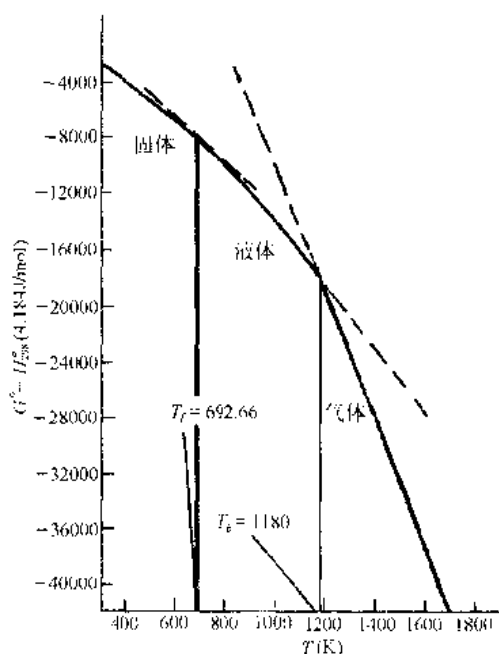


图5-1 锌的固相(scp),液相和汽相的吉布斯自由能和温度的关系,实线表示稳定相而虚线表示亚稳相

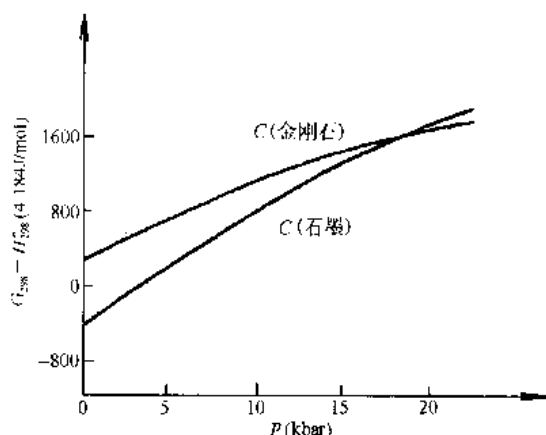


图5-2 碳的石墨及金刚石结构的  
吉布斯自由能与压力的关系

图5-2示出了  $G$  与  $p$  之间的关系,该曲线的曲率是负的,但曲线的斜率是正的。高压有利于低摩尔体积,即高密度相的存在。在室温下,当压力大于20kbar 时,金刚石比石墨相更稳定。

## 5-2 一级相变和二级相变

体系自一相变为另一相时,如两相的化学势相等但化学势的一级偏微商(一级导数)不相等,则称为一级相变,即

$$u_1 = u_2$$

$$\left(\frac{\partial u_1}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial u_2}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial u_1}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial u_2}{\partial p}\right)_T$$

但

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = S \quad \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = V$$

因此在一级相变时熵及体积有不连续的变化,如图5-3所示,即相变时有相变潜热,并体积改变,即  $S_1 \neq S_2, V_1 \neq V_2, T(S_2 - S_1) \neq 0$ , 或  $\Delta H = Q_p \neq 0$ 。

单元系的凝固、熔化、凝聚和升华都属于一级相变。由于

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S < 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T} < 0$$

因此在一级相变中,相的自由能-温度曲线如图5-4所示。

二级相变的特点是:相变时两相的化学势相等,其一级偏微商也相等,但二级偏微商不等,即

$$u_1 = u_2 \quad \left(\frac{\partial u_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u_2}{\partial T}\right)_p$$

$$H^\beta - H^\alpha = T^\alpha - T^\beta (S^\beta - S^\alpha) \quad (5-7)$$

可写成

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta} = T^{\alpha \rightarrow \beta} \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} \quad (5-8)$$

由于熔化熵及沸化熵易于被估算(见2-9节),当已知熔点或沸点时,(5-8)式可被用来估算熔化热及沸化热。

为考虑吉布斯自由能与压力的关系,可引入

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (5-9)$$

结合(4-25)式,有

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta V \quad (5-10)$$

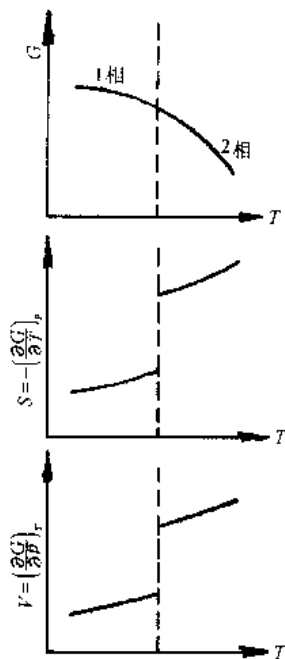


图5-3 一级相变时两相的  
自由能、熵及体积的变化

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u_1}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial u_2}{\partial p}\right)_T & \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial T^2}\right)_p &\neq \left(\frac{\partial^2 u_2}{\partial T^2}\right)_p \\ \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial p^2}\right)_T &\neq \left(\frac{\partial^2 u_2}{\partial p^2}\right)_T & \frac{\partial^2 u_1}{\partial p \partial T} &\neq \frac{\partial^2 u_2}{\partial p \partial T} \end{aligned}$$

由于

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p &= -S \\ \left(\frac{\partial^2 u}{\partial T^2}\right)_p &= -\frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 u}{\partial p^2}\right)_T &= \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\beta \\ \frac{\partial^2 u}{\partial p \partial T} &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = Va \end{aligned}$$

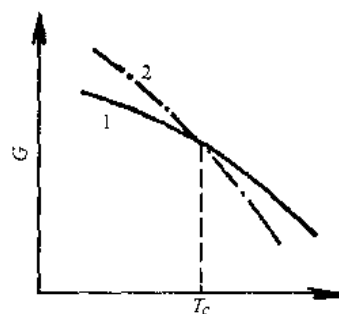


图5-4 一级相变时两相的自由能-温度曲线

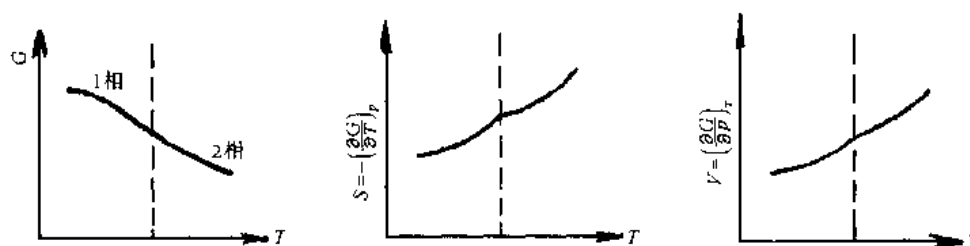


图5-5 二级相变时的自由能、熵及体积的改变

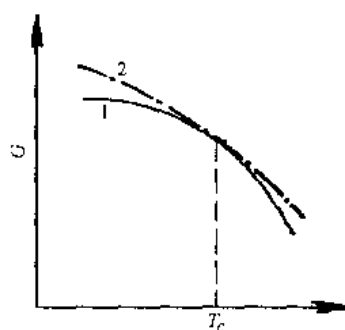


图5-6 二级相变时的自由能-温度曲线

$\alpha$  和  $\beta$  分别为等压膨胀系数和等温压缩系数。可见二级相变在相变温度时,  $S_1 = S_2$ ,  $V_1 = V_2$ ,  $C_{p(1)} \neq C_{p(2)}$ ,  $\beta_1 \neq \beta_2$ ,  $\alpha_1 \neq \alpha_2$ 。即二级相变时无相变潜热, 没有体积的不连续改变, 如图5-5所示, 只有两相热容量的不连续变化, 以及压缩系数和膨胀系数的改变。金属的磁性改变、超导态、部分合金的无序-有序相变以及  $\text{He}_2 \rightarrow \text{He}_1$  等相变属于二级相变。二级相变的自由能-温度曲线如图5-6所示。

当相变时两相的化学势相等, 其一级和二级的偏微商也相等, 但三级偏微商不等时称为三级相变。依此类推, 化学势的  $(n-1)$  级偏微商相等,  $n$  级偏微商不等时称为  $n$  级相变。量子统计爱因斯坦玻色凝结现象为三级相变。

设相变温度为  $T_c$ , 则当  $T = T_c$  时两相的自由能差为零, 现以此点作泰勒级数展开为

$$\begin{aligned} \Delta T &= T - T_c = 0 \\ \Delta G &= -(\Delta S)(\Delta T) + (1/2) \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) (\Delta T)^2 \\ &\quad + (1/6) \left( \frac{\partial^3 G}{\partial T^3} \right) (\Delta T)^3 + \dots \end{aligned} \quad (5-11)$$

(5-11)式中的  $\Delta$  表示两相函数值之差, 式子中右首第一项不为零的就是一级相变, 第二项不为零的就是二级相变, 依此类推。在一级相变情况下, (5-11)式右首第一项与  $\Delta T$  成比例; 在二级相变情况下, 第三项与  $(\Delta T)^3$  成正比例。这样, 当温度在  $T_c$  以上时这项数

值的符号和  $T_c$  以下的恰恰相反;因此如图5-4所示,当温度低于  $T_c$  时,1相为稳定相;当温度高于  $T_c$  时,2相为稳定相。但对于二级相变,(5-11)式右首第二项与  $(\Delta T)^2$  成比例,不管温度在  $T_c$  以上或在  $T_c$  以下,这项数值的符号相同。因此二级相变时两相的自由能-温度曲线如图5-6所示,看起来1相在  $T_c$  温度以上或以下都是稳定的,好像二级相变不可能发生。事实上在  $T_c$  温度时,相的内部情况迅速地改变,使在  $\left[\frac{\partial G}{\partial T^2}\right]_p$  上产生奇点,因此不能以(5-11)式作出外推。

### 5-3 Clausius-Clapeyron 方程

如将吉布斯自由能作为压力和温度的函数作出其三维立体图(示于图5-7), $\alpha$ 相和 $\beta$ 相的吉布斯自由能即被表示为二个曲面,二曲面的交线就是二相共存的温度、压力条件。例如,某一物质的沸点(液、气平衡)就由压力决定。上述交线的方程可由以下方法导出。

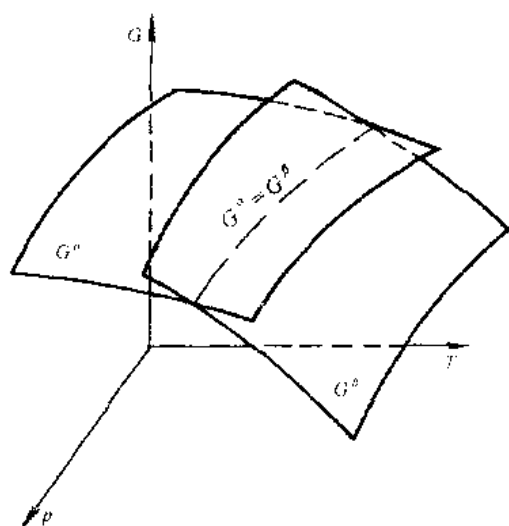


图5-7 二相平衡共存的示意图,其中二自由能曲面的交线示出了  $G^\alpha = G^\beta$  的条件

当  $\alpha$  和  $\beta$  二相共存时,

$$G^\alpha = G^\beta \quad (5-12)$$

在二曲面的交线上, $G^\alpha$ 的任何微小的变化必然伴随了  $G^\beta$  的相应改变,即

$$dG^\alpha = dG^\beta \quad (5-13)$$

也即

$$-S^\alpha dT + V^\alpha dp = -S^\beta dT + V^\beta dp \quad (5-14)$$

移项后有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (5-15)$$

由(5-8)式,有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (5-16)$$

(5-16)式称为 Clausius-Clapeyron 方程。

Clausius-Clapeyron 方程的积分解,可由

两种途径获得。

第一种途径:假定(1)在液气相变时,气相的摩尔体积比液相的大得多,如液态铁的体积为10mL/mol,而气态铁则为22400mL/mol,因此液态体积可忽略不计。(2)将金属蒸气作为理想气体。(3)在压强及温度改变范围内相变潜热为恒量。利用(1)的假定,可将(5-16)式写成

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_g}$$

根据(2),

$$V_g = \frac{RT}{p_g}$$

则

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H p^*}{RT^2} \quad (5-17)$$

由(3)得

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

积分,得

$$\begin{aligned} [\ln p]_{p_1}^{p_2} &= -\frac{\Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \\ \ln \frac{p_2}{p_1} &= \frac{\Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] = \frac{\Delta H}{R} \left[ \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right] \end{aligned} \quad (5-18)$$

(5-17)式可用来计算:(1)当已知  $p_2, p_1$  及  $T_2, T_1$  时求  $\Delta H$ ; (2)当  $p_1, p_2$  及  $T_1$  已知时求蒸气压改变对沸点的改变, 和(3)当已知  $T_2, T_1$  及  $\Delta H$  时求  $T_1 \sim T_2$  范围内的  $p_2$ 。

(5-17)式可写成

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} &= \frac{\Delta H}{RT^2} dT \\ \frac{d \ln p}{d(1/T)} &= -\frac{\Delta H}{R} \end{aligned}$$

或

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5-19)$$

积分,得

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln A \quad (5-20)$$

其中,  $\ln A$  为积分常数。(5-20)式也可用于固体的升华。由(5-20)式可得  $p$  随  $1/T$  的变化, 其斜率为  $-\Delta H_s/R$  ( $\Delta H_s$  表示升华热)。(5-20)式也可写成

$$p = A \exp \left[ -\frac{\Delta H_s}{RT} \right] \quad (5-21)$$

可见金属固体的蒸气压随温度呈指数关系而变化。

(5-16)式的第二种积分途径。假定(1)气相的体积  $\gg$  液态或固态的体积; (2)相变热  $\Delta H$  因温度而改变。利用 Kirchhoff 方程,

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$$

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT$$

或

$$\Delta H = \Delta C_p T + A$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T^2 R} p$$

或

$$\int \frac{dp}{p} = \int \frac{\Delta H}{T^2 R} dT$$

则

$$\int \frac{dp}{p} = \int \left( \frac{\Delta C_p T}{T^2 R} + \frac{A}{T^2 R} \right) dT$$

积分,得

$$\ln p = \Delta C_p \ln T - \frac{A}{RT} + C \quad (5-22)$$

其中,  $C$  为常数。(5-22)式为 Clausius-Clapeyron 方程的又一形式,用于  $C_p$  不因温度而改变的情况。

Clausius-Clapeyron 方程用于一级相变。

如冰在熔化时  $\Delta V < 0$ , 而  $\Delta H > 0$ , 按(5-16)式的 Clausius-Clapeyron 方程,  $\frac{dp}{dT} < 0$ , 可见增加压强使冰的熔点降低, 溜冰时加压使冰在较低温度熔化用以增加润滑作用。一般金属(Bi, Sb 等除外)凝固时  $\Delta V < 0, \Delta H < 0$ , 按 Clausius-Clapeyron 方程,  $\frac{dp}{dT} > 0$ , 可见增加压强可使金属的凝固点升高。对于铋, 由于熔化时体积减小, 增加压强使熔点降低。

由(5-21)式可求得金属的蒸气压与温度的关系, 一些金属的蒸气压与温度的关系如图5-8所示。

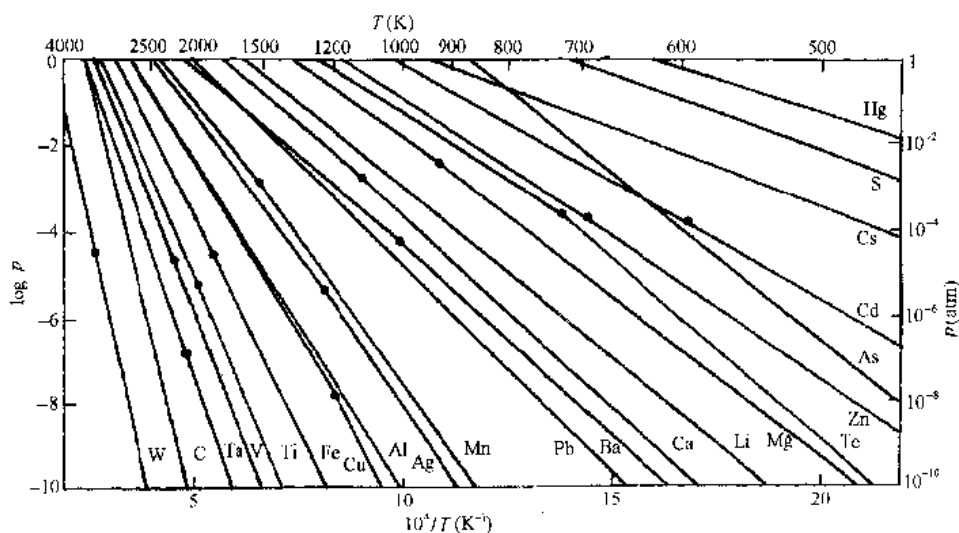


图5-8 金属的蒸气压与温度的关系  
黑点为熔点

## 5-4 Ehrenfest 方程

二级相变时  $\frac{dp}{dT}$  由 Ehrenfest 方程求得。

由于二级相变时,

$$\partial u_1 = \partial u_2$$

则

$$\left( \frac{\partial u_1}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial u_2}{\partial T} \right)_p$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial u_1}{\partial T} \right) \right]_p dT + \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial u_1}{\partial T} \right) \right]_p dp = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial u_2}{\partial T} \right) \right]_p dT + \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial u_2}{\partial T} \right) \right]_p dp$$

而

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right) \right]_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial u}{\partial p} \right) = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right) = \alpha V$$

$$- \left( \frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_p dT + \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial u_1}{\partial p} \right) dp = - \left( \frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_p dT + \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial u_2}{\partial p} \right) dp$$

即

$$-\frac{\Delta C_{p(1)}}{T} dT + (\alpha_1 V) dp = -\frac{\Delta C_{p(2)}}{T} dT + (\alpha_2 V) dp$$

因此,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{p(2)} - C_{p(1)}}{TV(\alpha_2 - \alpha_1)} \quad (5-23)$$

(5-23)式称为 Ehrenfest 方程,是二级相变的基本方程。这方程还可由  $V_2=V_1$  及  $S_2=S_1$  出发求导。

当压强为  $p$ , 温度为  $T$  达到平衡时,  $V_2=V_1=V$ , 而在  $p+dp$  和  $T+dT$  的情况下达到平衡时, 应有

$$V_1 + dV_1 = V_2 + dV_2$$

即

$$dV_1 = dV_2$$

但因

$$dV_1 = \frac{\partial V_1}{\partial T} dT + \frac{\partial V_1}{\partial p} dp = \alpha_1 V_1 dT - \beta_1 V_1 dp$$

$$dV_2 = \frac{\partial V_2}{\partial T} dT + \frac{\partial V_2}{\partial p} dp = \alpha_2 V_2 dT - \beta_2 V_2 dp$$

而  $V_1=V_2$ , 故

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\beta_2 - \beta_1} \quad (5-24)$$

(5-24)式是 Ehrenfest 方程的另一表示形式。

## 5-5 纯组元中相平衡

纯组元相平衡包括固-液相之间、固-气相之间、液-气相之间以及同素异构固相之间的平衡。图5-9示出硫系的相图, 可见固相硫有菱方硫和单斜硫的同素异构转变。 $DF$  线表示这两相平衡线, 两相平衡服从(5-16)式。由于  $V_{\text{单斜}} > V_{\text{菱方}}$ , 在恒温下增加压强将促使单斜硫转变为菱方硫。 $D, B, F$  为平衡的三相点, 而  $A$  点为亚稳的三相点。根据相律, 在以  $p, T$  为独立参数的单元系中不可能存在四相平衡。

金属的铸造通过液-固相的平衡, 气相沉积则包括气-固相的平衡。金属熔化、凝固、升华、凝结以及气化和凝聚都属于一级相变, 金属中的同素异构相变也属于一级相变。

一般金属由液相→固相时  $\Delta V < 0, dp/dT > 0$ ; 纯金属的相图可由5-10示意地阐明。

当纯金属的固体具有同素异构相变时, 两固相平衡时的  $dp/dT$  视体积变化而定, 如  $\delta\text{Fe} \rightarrow \gamma\text{Fe}$  时,  $\Delta V < 0$ ; 而  $\gamma\text{Fe} \rightarrow \alpha\text{Fe}$  时  $\Delta V > 0$ ; 因此  $\delta\text{Fe} \rightarrow \gamma\text{Fe}$  平衡线的  $dp/dT > 0$ , 而  $\gamma\text{Fe}$

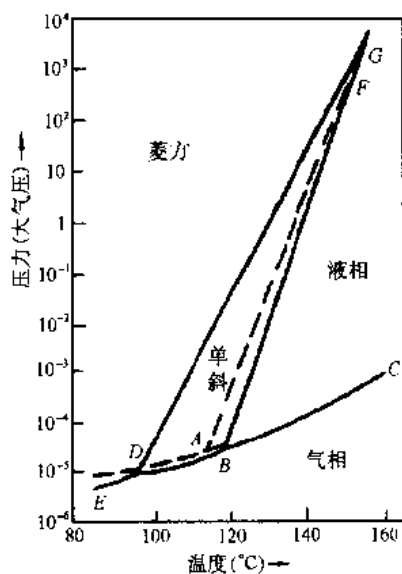


图5-9 硫系的相图

→ $\alpha\text{Fe}$  平衡线的  $dp/dT < 0$ , 示意图如图5-11。

具有  $\epsilon$  相的纯铁相图如图5-12所示。

在120~130kbar 压强下,  $\alpha\text{Fe} \rightarrow \epsilon\text{Fe}$ 。经穆斯堡尔谱分析, 在室温时  $\epsilon\text{Fe}$  不为磁性有序,  $\alpha\text{-}\gamma\text{-}\epsilon$  三相平衡的压强为  $110 \pm 3\text{kbar}$ , 温度为  $490 \pm 10^\circ\text{C}$ <sup>1)</sup>, 三相点上摩尔体积变化为

$$\Delta V(\alpha, \epsilon) = -0.275\text{cm}^3/\text{mol} (\text{Bundy 数据})$$

$$\Delta V(\alpha, \epsilon) = -0.34\text{cm}^3/\text{mol} (\text{MaO 等数据})$$

$$\Delta V(\epsilon, \gamma) = +0.135\text{cm}^3/\text{mol} (\text{Bundy 数据})$$

$$\Delta V(\epsilon, \gamma) = +0.13\text{cm}^3/\text{mol} (\text{MaO 数据})$$

$$\Delta V(\gamma, \alpha) = +0.140\text{cm}^3/\text{mol} (\text{Bundy 数据})$$

$$\Delta V(\gamma, \alpha) = +0.21\text{cm}^3/\text{mol} (\text{MaO 等数据})$$

在三相点, 相应的  $dT/dP$  值分别为  $-22$ ,  $+2.8$  和  $-2.3^\circ\text{C}/\text{kbar}$ 。

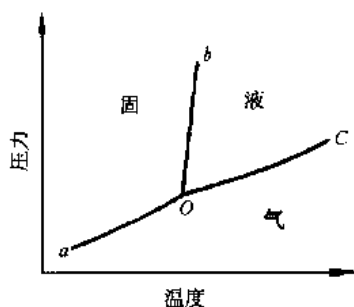


图5-10 纯金属的相图(示意图)

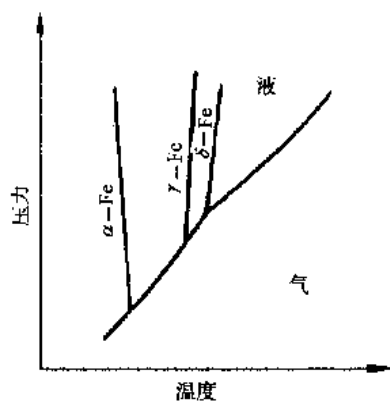


图5-11 纯铁的的相图(示意图)

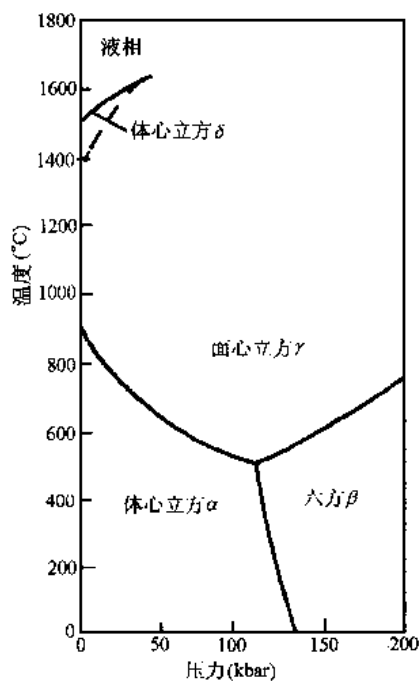


图5-12 纯铁的相图 (A. Jayaraman L. H. Cohen, Phase Diagrams, Vol. 1. 1970, p. 245)

1) F. P. Bundy, J. Appl. Phys., 36(1965), 616.



## 5-6 超导态、磁性转变及 $\lambda$ 相变

### 1. 超导态转变

超导材料在降低到一定温度(一般为绝对温度几度)时,其电阻突然消失,这被称为超导态转变。由普通状态转变为超导态时,没有潜热释放,但两种状态的比热不同,应属于二级相变。如锡在  $T_c=3.69\text{K}$  时,由普通状态转变为超导态

$$\frac{dp}{dT} = -1.69 \times 10^{10} \text{dyn}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$$

$$C_p(\text{普通态}) - C_p(\text{超导态}) = -0.0121 \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

将锡的上列数据代入(5-23)式所示的 Ehrenfest 方程,计算得

$$\alpha(\text{普通态}) - \alpha(\text{超导态}) = 0.120 \times 10^{-6}/\text{K}$$

两者相差甚微。

对处于超导态的材料,保持温度不变时,则当施加外磁场达到临界强度值  $H_T$  时,便由超导态转变为正常态。 $H_T$  为温度的函数,其近似关系式为:

$$H_T = H_0 \left( 1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \quad (5-25)$$

其中  $H_0$  为绝对零度时破坏超导态所需施加的磁场强度。图5-13表示一些金属超导态转变的  $H-T$  关系。当  $T < T_c$  发生转变时,有潜热释出,为一级相变; $T=T_c$  的转变二级相变。

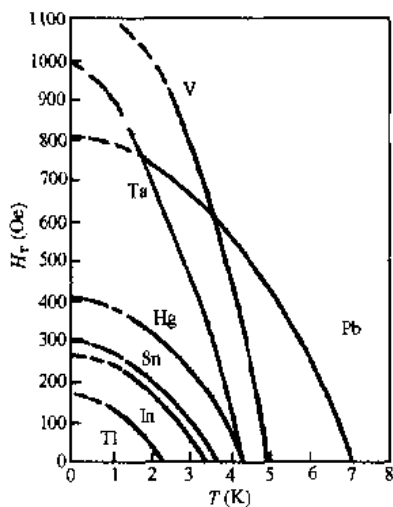


图5-13 一些金属超导态转变的磁场强度与温度的关系  
( $1\text{Oe} \triangleq (1000/4\pi)\text{A}/\text{m}$ )

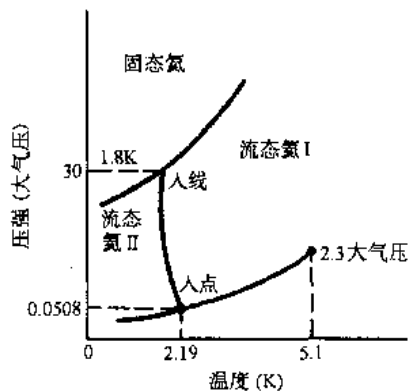


图5-14 氮的相图(部分)

### 2. 磁性转变

金属的顺磁性 $\rightleftharpoons$ 铁磁性的转变中没有潜热和体积的变化,只有比热的变化,因此为二级相变。在顺磁体中,各个分子的磁矩方向完全没有规则,因此当不存在外磁场时,总磁矩为零。在铁磁体中磁畴内分子磁矩具有相同的方向,但不同磁畴之间磁矩方向不同,因此当不存在外磁场时,总磁矩也为零。具有铁磁性的金属,如铁、钴和钕当温度高至  $T_c$  以上

时,磁畴被破坏,变为顺磁体;当温度低至  $T_c$  时顺磁体内形成磁畴,具有铁磁性,这个临界温度称为居里点。居里点可由比热的突变加以测定。

### 3. $\lambda$ 相变

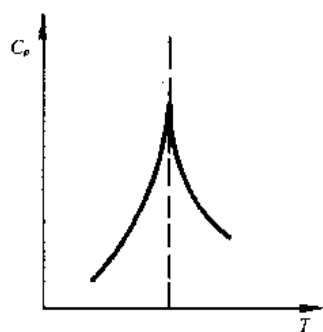


图5-15  $\lambda$ 相变的  $C_p$  值变化

液态氮在一定温度和压强下(如  $T=2.19\text{K}$ ,  $p=38.65\text{mmHg}$ ),由液态氮 I 转变为具有不同特殊性质的液氮 II,氮 II 的主要特性为超流动性,氮 I 到氮 II 的相变为二级相变,称为  $\lambda$  相变。氮的相图如图5-14所示。当  $T=2.19\text{K}$ ,  $p=0.0508\text{大气压}=38.61\text{mmHg}^{1)}$  的点称为  $\lambda$  点。当  $T=2.19\text{K}$  时,  $V=6.84\text{cm}^3/\text{g}$ ,  $C_{p(1)}=5.02\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$ ,  $C_{p(2)}=12.13\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$ ,  $\alpha_1=0.02/^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_2=-0.04/^\circ\text{C}$ ,以这些数据代入(5-23)式的 Ehrenfest 方程求得

$$\frac{dp}{dT} = -78 \text{ 大气压}/^\circ\text{C}$$

和实验测定值  $dp/dT=-81\text{大气压}/^\circ\text{C}$  符合得很好。

$\lambda$  相变的  $C_p$  变化如图5-15所示。

## 5-7 曲面相界面热力学

### 1. 液-气相间的界面

当液相之间或液相和气相(蒸气)之间的界面为曲面而不为平面时,求其力学平衡的条件、化学势及相平衡的条件。

假定具有曲面的液相为  $\alpha$  相,这相被另一气相  $\beta$  所包围,两相间的界面为  $\gamma$  相,则  $\alpha$ ,  $\beta$  和分界面  $\gamma$  相的热力学方程分别为

$$d\mu^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha$$

$$d\mu^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta$$

$$d\mu^\gamma = T^\gamma dS^\gamma + \sigma dA$$

其中,  $\sigma$  为表面张力,  $A$  为界面面积。已知

$$dF = du - TdS - SdT$$

故

$$\delta F^\alpha = -S^\alpha \delta T^\alpha - p^\alpha \delta V^\alpha$$

$$\delta F^\beta = -S^\beta \delta T^\beta - p^\beta \delta V^\beta$$

$$\delta F^\gamma = -S^\gamma \delta T^\gamma + \delta \sigma A$$

当热平衡时,三相的温度相等,即  $T^\alpha = T^\beta = T^\gamma$ ,且体系总体积不变,即  $\delta V = 0$  时,利用自由能判据,在平衡时

$$\delta F = 0$$

即

$$\delta F = \delta F^\alpha + \delta F^\beta + \delta F^\gamma = -p^\alpha \delta V^\alpha - p^\beta \delta V^\beta + \delta \sigma A = 0 \quad (5-26)$$

1)  $1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$ ,下同。

其中,  $\delta V^\alpha$  和  $\delta V^\beta$  为液相和气相体积的改变量,  $\delta A$  是液体表面积的改变量。当  $\alpha$  相表面的面元  $dA$  外移  $\delta\epsilon$  距离(图5-16)时, 则  $\alpha$  和  $\beta$  相的体积改变量分别为  $\delta V^\alpha$  和  $\delta V^\beta$ ,  $\alpha$  相表面积的改变为  $\delta A$ , 由于总体积不变, 故

$$\delta V^\alpha = -\delta V^\beta = \int \delta\epsilon dA \quad (5-27)$$

现先求  $\delta A$ 。在图5-16中,  $R_1$  和  $R_2$  分别为面元  $dA$  的两个主曲率半径, 则

$$dA = R_1 d\phi_1 \times R_2 d\phi_2$$

$$dA + \delta dA = (R_1 + \delta\epsilon) d\phi_1 \times (R_2 + \delta\epsilon) d\phi_2$$

略去二级小量, 得

$$d(\delta A) = (R_1 + R_2) \delta\epsilon d\phi_1 d\phi_2 = \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) R_1 R_2 \delta\epsilon d\phi_1 d\phi_2 = \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) dA \delta\epsilon$$

故

$$\delta A = \int \delta\epsilon \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) dA \quad (5-28)$$

将(5-27)和(5-28)式代入(5-26)式, 得

$$\int \delta\epsilon \left[ \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \sigma - p^\alpha + p^\beta \right] dA = 0$$

由于  $\delta\epsilon$  是任意的, 不等于零, 故平衡时必须

$$\left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \sigma - p^\alpha + p^\beta = 0$$

即

$$p^\beta - p^\alpha = \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \sigma$$

若界面为球面, 则  $R_1 = R_2 = r$ ,

$$p^\beta - p^\alpha = \frac{2\sigma}{r} \quad (5-29)$$

若界面为平面, 则  $R \rightarrow \infty$ ,  $p^\alpha = p^\beta$ 。

可见, 当液-气相间的界面为平面时, 两相平衡时的压强相等, 若界面为曲面时, 两相平衡时的压强不相等, 如界面为球面, 那么呈球形的相具有较大的压强。因此球状液滴, 其压强大于气相的压强。

在恒温下,

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

对  $\alpha$  相来说

$$d\mu^\alpha = v^\alpha dp^\alpha$$

其中,  $v^\alpha$  为  $\alpha$  相的摩尔体积;  $\mu^\alpha$  为摩尔化学势。设  $\mu_r^\alpha$  为具有曲率半径  $r$  的  $\alpha$  相的化学势,  $p_r^\alpha$  为其压强;  $\mu_\infty^\alpha$  为具有平面相界的  $\alpha$  相的化学势,  $p_\infty^\alpha$  为其压强, 则

$$\mu_r^\alpha = \mu_\infty^\alpha + \int_{p_\infty^\alpha}^{p_r^\alpha} v^\alpha dp^\alpha$$

由(5-29)式

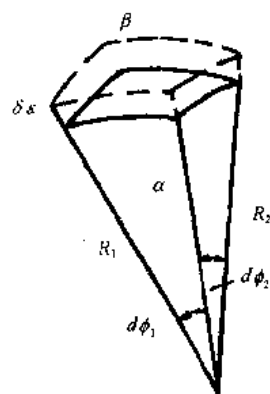


图5-16  $\alpha$ - $\beta$  相间曲面  
界面的移动

$$p_r^{\alpha} = \frac{2\sigma}{r} + p_r^{\beta}$$

则

$$\mu_r^{\alpha} = \mu_{\infty}^{\beta} + v^{\alpha} \left( \frac{2\sigma}{r} + p_r^{\beta} - p_{\infty}^{\beta} \right) \quad (5-30)$$

在大多数情况下,有

$$p_r^{\beta} - p_{\infty}^{\beta} \ll \left( \frac{2\sigma}{r} \right)$$

故(5-30)式可近似写成

$$\mu_r^{\alpha} = \mu_{\infty}^{\beta} + v^{\alpha} \left( \frac{2\sigma}{r} \right) \quad (5-31)$$

这就是具有曲率半径为  $r$  的  $\alpha$  相的化学势。

现求界面为曲面时的相变平衡条件。设  $\alpha$  相改变摩尔数为  $\delta N^{\alpha}$ ,  $\beta$  相改变摩尔数为  $\delta N^{\beta}$ , 但

$$\delta N^{\alpha} + \delta N^{\beta} = 0 \quad (5-32)$$

$\alpha$  和  $\beta$  相和界面  $\gamma$  的自由能改变分别为

$$\begin{aligned} \delta F^{\alpha} &= -S^{\alpha} dT^{\alpha} - p^{\alpha} \delta V^{\alpha} + \mu^{\alpha} dN^{\alpha} \\ \delta F^{\beta} &= -S^{\beta} dT^{\beta} - p^{\beta} \delta V^{\beta} + \mu^{\beta} dN^{\beta} \\ \delta F^{\gamma} &= \sigma \delta A \end{aligned}$$

平衡条件为

$$\delta F = \delta F^{\alpha} + \delta F^{\beta} + \delta F^{\gamma} = 0$$

在恒温下:

$$\delta F = -p^{\alpha} \delta V^{\alpha} - p^{\beta} \delta V^{\beta} + \sigma \delta A + \mu^{\alpha} dN^{\alpha} + \mu^{\beta} dN^{\beta} = 0 \quad (5-33)$$

以(5-33)式减去(5-26)式,得

$$\mu^{\alpha} \delta N^{\alpha} + \mu^{\beta} \delta N^{\beta} = 0$$

由(5-33)式

$$\begin{aligned} \delta N^{\alpha} + \delta N^{\beta} &= 0 \\ (\mu^{\beta} - \mu^{\alpha}) \delta N^{\beta} &= 0 \end{aligned}$$

由于相间有粒子交换,  $\delta N^{\beta}$  不等于零, 故相变平衡条件仍为  $\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$ , 但此时两相的压强不相等, 即

$$\mu^{\alpha} \left( p + \frac{2\sigma}{r}, T \right) = \mu^{\beta} (p, T) \quad (5-34)$$

## 2. 液-固相间的平衡

当在  $\beta$  液相中形成  $\alpha$  的小晶体时, 若这晶体的表面张力在各方向相同, 则  $\alpha$  相形成球状, 它的化学势和上节中(5-30)式的近似式相同, 即

$$\mu_r^{\alpha} = \mu_{\infty}^{\alpha} + \frac{2\sigma}{r} v^{\alpha}$$

实际上, 具有多面体的晶体, 其各面的表面张力不同。当晶体具有尺寸为  $l$  的表面时, 其化学势  $\mu_l^{\alpha}$  为

$$\mu_l^{\alpha} = \mu_{\infty}^{\alpha} + \left( \frac{d \Sigma \sigma A}{dV^{\alpha}} \right) v^{\alpha}$$

其中,  $\mu^\infty$  为具有  $l=\infty$  时的化学势;  $V^\infty$  为晶体体积;  $v^\infty$  为晶体的摩尔体积。

小晶体和液相之间的相平衡条件, 同样为

$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

## 5-8 例 题

1. 在286K时  $\alpha\text{Sn} \rightleftharpoons \beta\text{Sn}$  的  $\Delta H = 2092 \text{ J/mol}$ , 锡的  $M = 118.7$ ,  $\rho_{\alpha\text{Sn}} = 5.75 \text{ g/mL}$ ,  $\rho_{\beta\text{Sn}} = 7.28 \text{ g/mL}$ . 计算在100大气压下  $\alpha\text{Sn} \rightleftharpoons \beta\text{Sn}$  相变温度的改变。

【解】

$$\Delta V = M \left( \frac{1}{\rho_{\beta\text{Sn}}} - \frac{1}{\rho_{\alpha\text{Sn}}} \right) = -4.35 \text{ mL/mol} = -4.35 \times 10^{-3} \text{ L/mol}$$

1L·大气压 = 101.2528J, 当温度变化较小时, (5-16)式可写成

$$\Delta T = \left( \frac{T \Delta V}{\Delta H} \right) \Delta p$$

$$\Delta T = [286 \times (-4.36 \times 10^{-3}) (100 - 1) \times 101.2528] / 2092 = -5.06 \text{ K}$$

2. 在95.5°C单斜硫  $\rightleftharpoons$  菱方硫时,  $\Delta V = 0.01395 \text{ mL/g}$ ,  $\Delta H = 13.05 \text{ J/g}$ , 求压强对相变温度的影响。

【解】

$$1\text{J} = 9.876 \text{ mL} \cdot \text{大气压}$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\Delta H} = \frac{368.5 \times 0.01395}{13.05 \times 9.876} = 0.04 \text{ K/大气压}$$

3. 固体锌的蒸气压随温度变化的关系式为

$$\log p(\text{mmHg}) = -6850/T - 0.755 \log T + 11.24$$

液态锌的蒸气压随温度变化的关系式为

$$\log p(\text{mmHg}) = -6620/T - 1.255 \log T + 12.34$$

求: (1) 在一大气压时液态锌的沸点; (2) 三相点温度; (3) 一大气压沸点时的蒸发热; (4) 三相点时的熔化热; (5) 固体锌和液态锌之间的  $\Delta C_p$ 。

【解】锌的相图示意图如图5-17所示。

(1) 由液态锌的蒸气压:

$$\log p(\text{mmHg}) = -6620/T - 1.255 \log T + 12.34$$

把上式写成  $p$ (大气压):

$$\log p(\text{大气压}) = -6620/T - 1.255 \log T + 12.34 - \log 760$$

当  $p=1$  大气压时,  $\log p=0$ , 则

$$-6620/T + 9.459 = 1.255 \log T$$

由上式求出的  $T$  即为1大气压时液态锌的沸点  $T_b$ , 得

$$T = T_b = 1181 \text{ K}$$

(2) 设三相点为  $T_p$ . 当  $T=T_p$  时, 固相、液相和气相形成三相平衡, 液相和固相的蒸气压

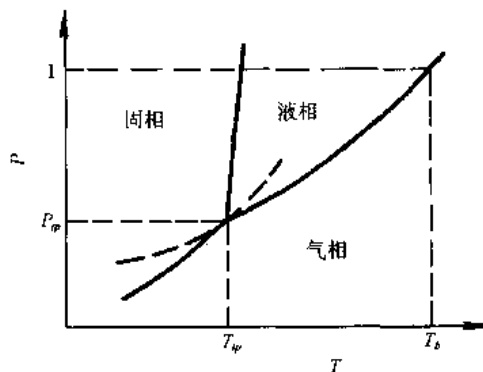


图5-17 锌的相图(示意图)

曲线交于三相点,即

$$\begin{aligned} & -6850/T - 0.755\log T + 11.24 \\ & = -6620/T - 1.255\log T + 12.34 \end{aligned}$$

或

$$230/T + 1.1 = 0.5\log T$$

此时的  $T$  即为  $T_{tp}$

$$T = T_{tp} = 708\text{K}$$

(3) 液相蒸发为气相时形成液-气两相平衡,由液态锌的蒸气压随温度的改变式

$$\log p(\text{mmHg}) = -6620/T - 1.255\log T + 12.34$$

或

$$\ln p(\text{大气压}) = -2.303 \times 6620/T - 1.255\ln T + 2.303 \times 12.34 - \ln 760$$

由(5-19)式,

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{T^2 R} = 2.303 \times 6620/T^2 - 1.255/T$$

则

$$\Delta H_{\text{蒸发}} = (2.303 \times 8.314 \times 6620) - (1.255 \times 8.314)T = 126754.08 - 10.43T$$

由(1)已知当  $p=1$  大气压时,  $T=T_b=1181\text{K}$ , 因此, 在1大气压沸点时,

$$\Delta H_{\text{蒸发}} = 126754.08 - 10.43 \times 1181 = 114436.25 \text{ J/mol}$$

(4) 在三相点形成固相、气相和液相平衡,在任何温度下,

$$\Delta H_{(s \rightarrow l)} + \Delta H_{(l \rightarrow v)} = \Delta H_{(s \rightarrow v)}$$

由固-气平衡时,

$$\ln p(\text{大气压}) = -2.303 \times 6850/T - 0.755\ln T + 2.303 \times 11.24 - \ln 760$$

则

$$\begin{aligned} \Delta H_{(s \rightarrow v)} &= (2.303 \times 8.314 \times 6850) - (0.755 \times 8.314)T \\ &= 131157.92 - 6.28T \text{ J/mol} \end{aligned}$$

由(3)已知  $\Delta H_{(l \rightarrow v)} = 126754.08 - 10.43T$ , 因此,

$$\Delta H_{(s \rightarrow l)} = \Delta H_{(s \rightarrow v)} - \Delta H_{(l \rightarrow v)} = 4403.84 + 4.15T \text{ J/mol}$$

由(2)已知三相点温度  $T_{tp}=708\text{K}$  时, 则在  $T=708\text{K}$  时,

$$\Delta H_{(s \rightarrow l)} = 4403.84 + 4.15 \times 708 = 7342.04 \text{ J/mol}$$

(5) 由(4)已知

$$\Delta H_{(s \rightarrow l)} = 4403.84 + 4.15T$$

而

$$\Delta C_p = d\Delta H/dT$$

则

$$\Delta C_p = 4.15 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

4. 锌在610K的蒸气压为 $10^{-5}\text{mmHg}$ , 计算镉的蒸气压也为 $10^{-5}\text{mmHg}$ 时的温度。

**【解】**按 Duhrings 规则: 两种类似物质蒸气压相同时的温度(K)的比率恒为常数。锌的沸点为1181K, 镉的沸点为1038K, 在沸点时类似物质的蒸气压相同, 因此蒸气压相同时速度的比率为1038/1181, 设镉的蒸气压为 $10^{-5}\text{mmHg}$  的温度为  $T_{Cd}$ , 则

$$T_{\text{Cd}}/610 = 1038/1181$$

$$T_{\text{Cd}} = 536\text{K}$$

5. 碳在1大气压、25℃时以石墨为稳定相。试求在25℃由石墨转变为金刚石所需的压强。

【解】经查得

$$H_{298(\text{石墨})} - H_{298(\text{金刚石})} = -1899.55 \text{ J/mol}$$

$$S_{298(\text{石墨})} = 5.73 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$S_{298(\text{金刚石})} = 2.43 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

在25℃时,石墨的密度为2.22g/cm<sup>3</sup>,金刚石的密度为3.515g/cm<sup>3</sup>,碳的原子量为12,

在  $p=1$  大气压,  $T=25+273=298\text{K}$  时石墨→金刚石的  $\Delta G$  为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 1899.55 - 298(2.43 - 5.73) = 2882.95 \text{ J/mol}$$

在 TK 相变时,

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V$$

在298K 时,

$$V_{\text{石墨}} = 12/2.22 = 5.405 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_{\text{金刚石}} = 12/3.515 = 3.415 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta V = V_{\text{金刚石}} - V_{\text{石墨}} = -1.99 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

现计算在298K,  $\Delta G_{\text{石墨} \rightarrow \text{金刚石}} = 0$  时的压强。由于

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V$$

则

$$\Delta G(p, T=298) = \Delta G(p=1, T=298) + \int_{p=1}^p \Delta V dp$$

如忽略两相的等温压缩性,即假定  $\Delta V$  不为压强的函数,并且  $1\text{cal}=4.184\text{J}=41.3\text{cm}^3$  大气压,则以

$$\Delta G(p, T=298) = 2882.95 + (-1.99)(p-1) \times 4.184/41.3 = 0$$

求  $p$ 。

$$p \approx p-1 = 2882.95 \times 41.3/(1.99 \times 4.184) = 14300 \text{ 大气压}$$

## 第六章 溶 液

凡两种或两种以上物质组成的均匀体系称为溶液。混合的均匀气体、均匀的液体溶液及单相的固溶体都属于单相溶液。

对合金体系来说,组成体系的物质即为组元。溶液中含量较高的组元称为溶剂,含量较低的组元称为溶质。

### 6-1 溶液中组元浓度的表示法

#### 1. 重量百分数

工业上一般用重量百分数来表示溶液中各组元的浓度。设在  $k$  个组元所组成的溶液中,各组元的重量分别为  $g_1, g_2, \dots, g_k$ , 则组元  $i$  所占的重量百分数  $W_i\%$  为

$$W_i\% = \frac{g_i}{g_1 + g_2 + \dots + g_k} \times 100\%$$

#### 2. 原子百分数

在  $k$  个组元所组成的溶液中,各组元的重量百分数分别为  $W_1, W_2, \dots, W_k$ , 对应各组元的克原子量分别为  $M_1, M_2, \dots, M_k$ , 则  $i$  组元所占的原子百分数  $a/o$  为

$$N_i a/o = \frac{W_i/M_i}{W_1/M_1 + W_2/M_2 + \dots + W_k/M_k} \times 100\%$$

已知溶液中各组元的原子百分数分别为  $N_1, N_2, \dots, N_k a/o$ , 则可分别求得组元的重量百分数,如下式:

$$W_i\% = \frac{N_i M_i}{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \dots + M_k N_k} \times 100\%$$

#### 3. 克原子分数

热力学计算中,组元的浓度常以克原子分数来表示。以  $n_1, n_2, \dots, n_k$  表示溶液中各组元的克原子数,则  $n_1 = W_1/M_1, n_2 = W_2/M_2, \dots, n_k = W_k/M_k$ ,  $n_i$  表示组元  $i$  的克原子数,则组元  $i$  的克原子分数  $x_i$  为

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_k}$$

#### 4. 分压

对理想气体,可用各组元  $i$  的分压  $p_i$  和混合气体的总压强  $p (p = p_1 + p_2 + \dots + p_k)$  之比来表示摩尔分数  $x_i$ , 即

$$x_i = \frac{p_i}{p_1 + p_2 + \dots + p_k} = \frac{p_i}{p}$$



## 6-2 偏摩尔量(偏克分子量)

为了测定和表示某一组元浓度的改变对溶液性质的影响,引入一个热力学参数——偏摩尔量。往往在极大量的溶液中加入1摩尔量的某一组元(使其他组元的摩尔分数保持不变),测定溶液性质的变量,这个性质的变量称为偏摩尔量。设溶液中各组元的浓度分别为  $n_1, n_2, \dots, n_k$  摩尔,  $G'$  为整个任意量溶液的容量性质,则  $i$  组元的偏摩尔量  $\bar{G}_i$  可由下式定义:

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_k/n_i} \quad (6-1)$$

由  $G' = G'(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$

当  $dT=0$  及  $dp=0$  时,则

$$dG' = \left( \frac{\partial G'}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \dots, n_k/n_1} dn_1 + \left( \frac{\partial G'}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, \dots, n_k/n_2} dn_2 + \dots + \left( \frac{\partial G'}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_{k-1}/n_k} dn_k \quad (6-2)$$

由于  $G'$  为整个任意量溶液的容量性质,故

$$G' = \sum n_i \bar{G}_i \quad (6-3)$$

对二元系, (6-2) 式成为

$$dG' = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 \quad (6-4)$$

(6-3) 式成为

$$G' = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 \quad (6-5)$$

对(6-5)式微分

$$dG' = n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 \quad (6-6)$$

比较(6-4)式和(6-6)式,得

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (6-7)$$

设  $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ , 则由(6-7)式可得

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (6-8)$$

(6-8) 式也可写成

$$x_1 \frac{d\bar{G}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\bar{G}_2}{dx_2} = 0$$

而  $x_1 + x_2 = 1, dx_1 = -dx_2$ , 则

$$x_1 \left( \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x_1} \right)_{T, p} = x_2 \left( \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_2} \right)_{T, p} \quad (6-9)$$

(6-8) 式及(6-9)式均称为 Gibbs-Duhem 公式(对二元系)。利用这公式可由一个组元的偏摩尔量求得另一组元的偏摩尔量。

对1摩尔量的任何容量性质  $G(G = G'/(n_1 + n_2))$ , 根据(6-5)式, 有

$$G = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 \quad (6-10)$$

对(6-10)式微分得

$$dG = x_1 d\bar{G}_1 + dx_1 \bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 + dx_2 \bar{G}_2 \quad (6-11)$$

将(6-8)式与(6-11)式合并,则有

$$dG = \bar{G}_1 dx_1 + \bar{G}_2 dx_2 \quad (6-12)$$

将(6-12)式各项乘以  $x_1/dx_2$ , 而  $dx_1 = -dx_2(x_1 + x_2 = 1)$ , 则

$$x_1 \frac{dG}{dx_2} = -x_1 \bar{G}_1 + x_1 \bar{G}_2$$

或

$$x_1 \bar{G}_1 = x_1 \bar{G}_2 - x_1 \frac{dG}{dx_2}$$

代入(6-10)式,得

$$\begin{aligned} G &= x_1 \bar{G}_2 - x_1 \frac{dG}{dx_2} + x_2 \bar{G}_2 \\ \bar{G}_2 &= G + x_1 \frac{dG}{dx_2} = G + (1 - x_2) \frac{dG}{dx_2} \end{aligned} \quad (6-13)$$

同样,对  $\bar{G}_1$  则有

$$\bar{G}_1 = G + (1 - x_1) \frac{dG}{dx_1} = G - x_2 \frac{dG}{dx_2} \quad (6-14)$$

对多元系的容量性质吉布斯自由能,引入  $G'$  和  $G_m$ , 前者表示体系的吉布斯自由能,后者表示体系中的摩尔自由能,如体系中共有  $n$  摩尔物质,则有

$$G' = nG_m$$

组元  $i$  的偏摩尔吉布斯自由能为

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{n_k} = \left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_k} G_m + n \left( \frac{\partial G_m}{\partial n_i} \right)_{n_k}$$

由于  $n = \sum n_j, x_j = n_j/n$ ; 又由于  $G_m$  常以摩尔分数来表示,所以应施行以下变换:

$$(n_1, n_2, \dots, n_r) \rightarrow (n, x_2, \dots, x_r)$$

$$\bar{G}_i = G_m + n \left( \frac{\partial G_m}{\partial n} \right)_{x_j} \left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_k} + n \sum_{j=2}^r \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_j} \right)_{n, x_k} \left( \frac{\partial x_j}{\partial n_i} \right)_{n_k}$$

由于  $G_m$  仅依赖成分而与体系的大小无关,

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial n} \right)_{x_j} = 0$$

且

$$\left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_k} = 1, \left( \frac{\partial x_j}{\partial n_i} \right)_{n_k} = \frac{\delta_{ij} - x_j}{n}$$

其中,  $\delta_{ij}$  是 Kronecker 记号(当  $i \neq j$  时,  $\delta_{ij} = 0$ ; 当  $i = j$  时,  $\delta_{ij} = 1$ )。

因此,

$$\bar{G}_i = G_m + \sum_{j=2}^r (\delta_{ij} - x_j) \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_j} \right) \quad (6-15)$$

对三元系溶液,由(6-15)式可写出

$$\bar{G}_1 = G_m - x_2 \frac{\partial G_m}{\partial x_2} - x_3 \frac{\partial G_m}{\partial x_3} \quad (6-16)$$

$$\bar{G}_2 = G_m - (1 - x_2) \frac{\partial G_m}{\partial x_2} - x_3 \frac{\partial G_m}{\partial x_3} \quad (6-17)$$

$$\bar{G}_3 = G_m - x_2 \frac{\partial G_m}{\partial x_2} + (1 - x_3) \frac{\partial G_m}{\partial x_3} \quad (6-18)$$

若以等边三角形来表示成分,三角形的三个顶点分别表示三个组元,以垂直于该平面的轴来表示体系的摩尔吉布斯自由能(见图6-1),则式(6-16), (6-17)和(6-18)分别表示过自由能曲面上  $M$  点的切平面在  $A, B, C$  轴上的截距,即  $\bar{G}_1, \bar{G}_2$  和  $\bar{G}_3$ 。

上述方法适用于所有的容量性质。

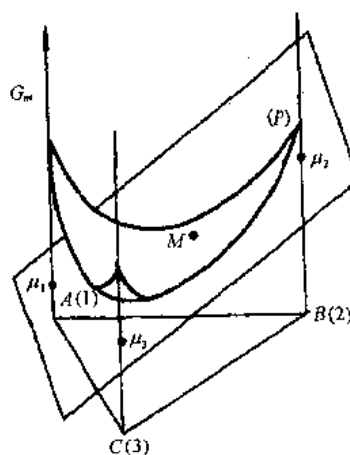


图6-1 以图解法求三元系偏摩尔性质。平面  $P$  与自由能曲面相切在  $M$  点,并与各垂直轴相截在  $\mu_1, \mu_2$  和  $\mu_3$  (即  $\bar{G}_1, \bar{G}_2$  和  $\bar{G}_3$ )

### 6-3 化学势(化学位)

体系的吉布斯自由能为容量性质,其偏摩尔量(偏克分子量)称为化学势或化学位,对任意量溶液的热力学势  $G'$ ,有

$$G' = G'(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dG' = \left( \frac{\partial G'}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots, n_k} dT + \left( \frac{\partial G'}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_k} dp + \sum \left( \frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_k/n_i} dn_i \quad (6-19)$$

其中

$$\left( \frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_k/n_i} = \mu_i$$

其中,  $\mu_i$  表示组元  $i$  的偏摩尔自由能,或称为  $i$  组元的化学势,即在恒温、恒压情况下,在溶液中改变1摩尔  $i$  引起溶液吉布斯自由能的变化。

显然,对纯组元来说,在恒温、恒压时组元的化学势即为摩尔自由能。

对二元系的摩尔吉布斯自由能,由(6-10)式得

$$G = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 \quad (6-20)$$

对多元系,则有

$$G = \sum x_i \mu_i \quad (6-21)$$

对二元系,由(6-12)式得

$$dG = \mu_1 dx_1 + \mu_2 dx_2 \quad (6-22)$$

对多元系,则有

$$dG = \sum \mu_i dx_i \quad (6-23)$$

由(6-8)式的 Gibbs-Duhem 公式,对二元系有

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (6-24)$$

对多元系,则有

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad (6-25)$$

由于  $dG=0$  为体系平衡的条件,则由(6-23)式,  $\sum \mu_i dx_i = 0$  为体系的平衡条件。

由于  $dG < 0$  为体系进行不可逆过程的条件,则由(6-23)式,  $\sum \mu_i dx_i < 0$  为体系进行自发不可逆过程的条件。

化学势可视为某一组元从某一相中逸出的能力。某一组元在一相内的化学势愈高,它从这一相转移至另一相的倾向愈大;当组元  $i$  在两相中的化学势相等(转移成为可逆过程)时,即处于平衡状态。

因此,化学势可作为相变或化学变化是否平衡或不可逆过程的一个判据。当二元系中存在  $\alpha$  和  $\beta$  相的自由能变化

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta$$

假如只是组元1自  $\alpha$  相转移至  $\beta$  相,则引起  $\alpha$  和  $\beta$  相的自由能变化

$$dG^\alpha = \mu_1^\alpha dx_1^\alpha$$

而

$$dG^\beta = \mu_1^\beta dx_1^\beta$$

$$dx_1^\alpha = -dx_1^\beta$$

因此,

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_1^\alpha dx_1^\alpha + \mu_1^\beta dx_1^\beta = (\mu_1^\beta - \mu_1^\alpha) dx_1^\beta$$

由于  $dx_1^\beta \neq 0$ ,因此在二元系中两相的平衡条件为

$$\mu_1^\beta = \mu_1^\alpha \quad (6-26)$$

对于组元2,可同样得  $\alpha$  和  $\beta$  两相平衡时,

$$\mu_2^\beta = \mu_2^\alpha$$

对理想气体,由(3-47)式

$$G = G^0 + RT \ln p$$

因此,在混合气体中对每个组元  $i$  也可写成

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (6-27)$$

(6-27)式中  $p_i$  为组元  $i$  在混合气体内的分压,  $\mu_i^0$  为积分常数,它是温度的函数,由(6-27)式可见  $\mu_i^0$  为  $p_i=1$  时的化学势。当有多相存在时,任一组元的饱和蒸气压的分压在各相中相等时,体系达到平衡态。

## 6-4 亨利定律和拉乌尔定律

当一种溶质溶解在溶剂内,若溶液足够稀释,则溶质从溶液中逸出的能力正比于它的摩尔分数,即

$$p_2 = K \cdot X_2 \quad (6-28)$$

其中,  $p_2$  为溶质的蒸气压,  $X_2$  为溶质在溶液中的溶解度,  $K$  为常数。上式是亨利在1803年测定压力对溶质在溶液中的溶解度的影响时得出的,故称为亨利定律。

拉乌尔在1887年根据实验又得到

$$p_1 = p_1^0 \cdot X_1 \quad (6-29)$$

其中,  $p_1$  为溶液内溶剂的蒸气压,  $p_1^0$  为同温度下纯溶剂的蒸气压,  $X_1$  为溶液内溶剂的摩尔分数。(6-29)式又称为拉乌尔定律。

但由于当时尚未引入活度概念,使上述两定律的实际应用受到限制,且在概念上也会导致含混。

## 1. 活度

按(6-27)式,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$

如溶液服从拉乌尔定律,以  $p_i = p_i^0 \cdot X_i$  代入(6-27)式,得

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i^0 + RT \ln X_i \quad (6-30)$$

设  $\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln p_i^0$ , 则(6-30)式可写成

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln X_i \quad (6-31)$$

在一定温度下  $p_i^0$  为常数,因此  $\mu_i^*$  应为温度的函数,并与组元  $i$  的特性有关。当  $X_i = 1$  时,  $\mu_i^* = \mu_i$ ,  $\mu_i^*$  即为纯组元的化学势或摩尔自由能。

但一般溶液偏离 Raoult 定律,为使(6-31)式适用于一般溶液,引入活度  $a_i$  代替  $x_i$  来求得  $\mu_i$ 。

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (6-32)$$

或使

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i$$

即

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (6-33)$$

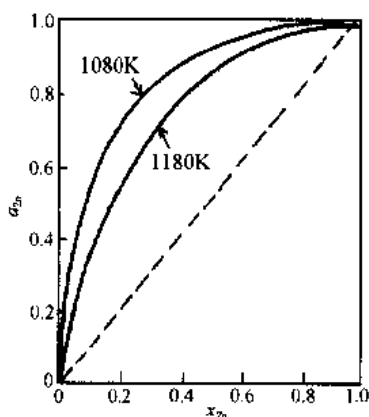


图6-2 Pb-Zn 溶液中 Zn 的活度(Kubaschewski, Evans and Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 1967)

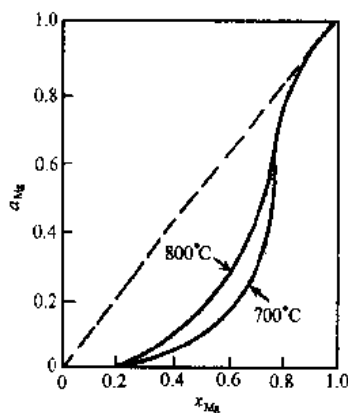


图6-3 Mg-Si 溶液中 Mg 的活度(Kubaschewski, Evans and Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 1967)

$\gamma_i$  称为活度系数,可视作对偏离 Raoult 定律的浓度校正系数。显然,当  $\gamma_i = 1$  时,  $a_i = x_i$ , 溶液服从 Raoult 定律,如 Bi-Sn,图6-2示正偏差的 Pb-Zn 溶液中 Zn 的活度。图6-3表示负偏差的 Mg-Si 溶液中 Mg 的活度。图6-4表示负偏差的 Fe-Ni 溶液中 Ni 的活度。 $\gamma_i > 1$  表示对拉乌尔定律呈正偏差,组元之间互斥,  $\gamma_i < 1$  表示对拉乌尔定律呈负偏差,组元之间互相吸引。

(6-32)式就是对活度的定义式,其中  $\mu_i^*$  相当于  $a_i = 1$  时的化学势,选择这个状态作为标准状态能方便地表征其他状态时的活度值。在任何温度下,处于1大气压的纯固体或液体,  $a = 1$ ; 选择纯组元作为活度的标准状态当较为方便,此时  $\mu_i^* = \mu_i$ 。当然也可以选择其

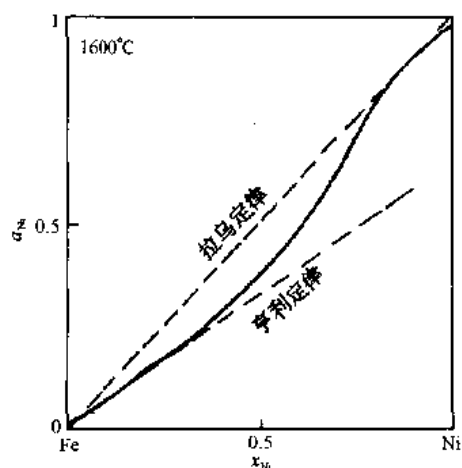


图6-4 Fe-Ni 合金在1600℃时Ni的活度

他的标准状态,如以服从亨利定律的稀溶液作为标准态。

## 2. 逸度

对理想气体,由(3-47)式自由能与蒸气压的关系为

$$G = G^0 + RT \ln p$$

对非理想气体,上式不能应用,需以逸度  $f$  来代替上式的  $p$ ,即

$$G = C + RT \ln f \quad (6-34)$$

在实际混合气体中, $i$  组元的偏摩尔自由能

$$u_i = k_i + RT f_i \quad (6-35)$$

(6-34), (6-35) 式中的  $C$  和  $k_i$  均为常数,与温度及物质的特性有关。

设  $f/p = \gamma'$ ,  $\gamma'$  称为逸度系数,当压强很低,接近于零时,实际气体近于理想气体,则

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1$$

对理想气体,  $f = p$ , 即  $\gamma' = 1$ 。

由(3-14)式已知

$$dG = -SdT + Vdp$$

当恒温时,  $dT = 0$ , 则

$$dG = Vdp$$

而由(6-34)式

$$dG = RT \ln f$$

设理想气体的  $V$  为  $V_{\text{理想}}$ , 实际气体的  $V$  为  $V_{\text{实际}}$ ; 又设

$\alpha = V_{\text{理想}} - V_{\text{实际}} = RT/p - V_{\text{实际}}$ , 则

$$RT \ln f = V_{\text{实际}} dp = (RT/p - \alpha) dp = RT \ln p - \alpha dp$$

积分, 得

$$\begin{aligned} \ln \frac{f}{p} &= -\frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp \\ f &= p \exp \left[ -\frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp \right] \end{aligned} \quad (6-36)$$

当压强不太大时, (6-36) 式可简化为

$$f = p \exp(-\alpha p / RT) \approx p(1 - \alpha p / RT) \quad (6-37)$$

以  $\alpha = \frac{RT}{p} - V_{\text{实际}}$  代入, 得

$$f = p(pV_{\text{实际}} / RT) = (p^2 V_{\text{实际}} / RT) \quad (6-38)$$

由(6-32)式得出,  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ 。

对实际气体, 以纯组元为标准态, (6-34) 式可写成

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (6-39)$$

当实际气体与溶液形成平衡时,

$$\mu_i(\text{溶液}) = \mu_i(\text{实际气相}) = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (6-40)$$

在标准状态的溶液中,则有

$$\mu_i^{\#}(\text{溶液}) = \mu_i^{\#}(\text{气相}) = \mu_i^0 + RT \ln f_i^{\#} \quad (6-41)$$

其中,  $f_i^{\#}$  表示标准状态下  $i$  组元的逸度。

由(6-40)式减去(6-41)式,则有

$$\mu_i = \mu_i^{\#} + RT \ln(f_i/f_i^{\#}) \quad (6-42)$$

(6-42)式与(6-32)式比较,可见

$$a_i = f_i/f_i^{\#} \quad (6-43)$$

当蒸气压不大,蒸气作为理想气体时,可写成

$$a_i = p_i/p_i^{\#} \quad (6-44)$$

此时,  $f_i = p_i$ ,  $p_i^{\#} = f_i^{\#} = 1$ , 而  $a_i = p_i$ 。

### 3. 定义

对于二元系稀溶液,常见有下面的叙述:如在给定的成分范围内溶剂的活度曲线符合理想混合,即  $a_1 = x_1$ ,则在此成分范围内的溶剂服从拉乌尔定律。以此种叙述来描述拉乌尔定律并不严格。实际上,这不过是理想混合行为的一种等同说法罢了。拉乌尔定律的实质在于当非理想溶液的溶剂成分趋于1,即纯态时,其行为也逼近了理想(图6-5)。在此基础上对拉乌尔定律的定义是:溶剂活度曲线在  $x_1=1$  处的斜率与理想混合一致时,拉乌尔定律成立,或

$$(da_1/dx_1)_{x_1 \rightarrow 1} = 1 \quad (6-45)$$

当采用活度系数时上式可写成

$$\left( \frac{d(r_1 x_1)}{dx_1} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = \left( r_1 + \frac{(x_1 dr_1)}{dx_1} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = 1 \quad (6-46)$$

由于  $(r_1)_{x_1 \rightarrow 1} = 1$

$$\left( \frac{dr_1}{dx_1} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = 0 \quad (6-47)$$

也即

$$\left( \frac{d \ln r_1}{dx_2} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = 0 \quad (6-48)$$

(6-48)式不仅是拉乌尔定律的必然结果,也是该定律的充分条件。

对亨利定律的通常叙述是:当溶液非常稀时,溶质的活度正比于其浓度。此种叙述的不尽人意之处即在

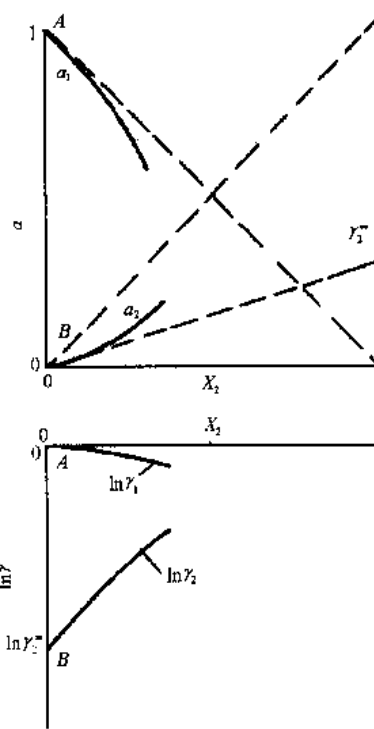


图6-5 拉乌尔定律在A点处实现。亨利定律在B点处实现。活度曲线在A点的切线与理想混合线相一致,而  $\ln r_1$  曲线的切线是水平的。活度曲线在B点处曲线既不水平也不垂直,其斜率为亨利定律常数  $r_2^{\infty}$  1)

1)  $r_2^{\infty} = \left( \frac{a_2}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = \left( \frac{da_2}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0}$

于所谓的正比率只不过是个近似而已,溶质在活度曲线上的值与曲线在零点处斜率可能并不相同,严格的说法应是:当溶液无限稀,即  $a_2 \rightarrow 0$  时,溶质2的活度曲线有一非零确定值:  $\left(\frac{da_2}{dx_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0}$ , 则溶质服从亨利定律,或由活度系数的定义为

$$r_2^\infty = (r_2)_{x_2 \rightarrow 0} = \left(\frac{a_2}{x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = \left(\frac{da_2}{dx_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (6-49)$$

可见  $r_2^\infty$  是非零的确定值,且因为

$$\left(\frac{da_2}{dx_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = \left(r_2 + \frac{x_2 dr_2}{dx_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (6-50)$$

比较(6-49)与(6-50)两式,可得

$$\left(x_2 \frac{d \ln r_2}{dx_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = 0 \quad (6-51)$$

(6-51)是亨利定律的必然结果(依本书设定的形式),但不是充分条件,因为从(6-51)不能导出  $\left(\frac{da_2}{dx_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0}$  为非零确定值。

## 6-5 Gibbs-Duhem 公式的积分和活度测定.

用电动势实验测得一个纯组元与这组元在溶液中两者之间的电动势  $\epsilon$ ,即可求得这组元的活度,如下列各式所示:

$$\Delta G = -n\epsilon F = \mu_i - \mu_i^\infty = RT \ln a_i \quad (6-52)$$

其中  $F$  为法拉第常数。由(6-52)式所求出的  $a_i$  值及已知浓度  $x_i$  即可求得  $r_i$ ,但由于高温时很难得到合适的电解液,电动势的测定只适用于低温。当溶液中一个组元的挥发性较大时,可测得这个组元的平衡蒸气分压  $p_i$ ,由  $p_i$  及  $p_i^0$  即可求得  $a_i (= p_i/p_i^0)$ 。

对二元系,由 Gibbs-Duhem 公式,(6-9)式可根据一个组元的化学势求出另一组元的化学势,也可由一个组元的活度或活度系数求出另一组元活度和活度系数。

由(6-24)式

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

同时由(6-32)式得

$$d\mu_i = RT d \ln a_i \quad (6-53)$$

设已测得组元1在整个成分范围内的活度,则上式可写成

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (6-54)$$

即

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 + x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = 0$$

由于  $x_1 + x_2 = 1, dx_1 + dx_2 = 0$ , 就有

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (6-55)$$

若选用符合拉乌尔定律的纯物质为标准态,  $(\ln \gamma_2)_{x_2=1} = 0$ , 有

$$\ln \gamma_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1 \quad (6-56)$$



若以  $-\ln\gamma_1$  作横坐标,  $x_1/x_2$  作纵坐标作图(见图6-6), 图中将出现一条渐近线(对应  $x_2 \rightarrow 0$ ,  $-\ln\gamma_1 = 0$ ,  $x_1/x_2 \rightarrow \infty$ ), 使  $x_2 \rightarrow 0$  时的积分值难以求解。因此, 将  $\ln\gamma_1$  在  $x_2 \rightarrow 0$  以 Taylor 级数展开

$$\ln\gamma_1 = (\ln\gamma_1)_{x_2 \rightarrow 0} + \left( \frac{d\ln\gamma_1}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} x_2 + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2\ln\gamma_1}{dx_2^2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} x_2^2 + \dots \quad (6-57)$$

因选取符合拉乌尔定律的纯物质为标准态,  $(\ln\gamma_1)_{x_2 \rightarrow 0} = 0$ 。由式(6-48),  $\left( \frac{d\ln\gamma_1}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = 0$ 。故式(6-57)包含  $x_2$  的最低项为二次项, 也即

$$\ln\gamma_1 = X_2^2(A_0 + A_1X_2 + A_2X_2^2 + \dots) \quad (6-58)$$

故可引入一参数  $\alpha_i$ ,

$$\alpha_i = \ln\gamma_i / [(1 - X_i)^2] \quad (i = 1 \text{ 或 } 2) \quad (6-59)$$

则

$$d\ln\gamma_1 = d(\alpha_1 X_2^2) = 2\alpha_1 x_2 dx_2 + X_2^2 d\alpha_1 \quad (6-60)$$

将上式代入(6-56)式,

$$\ln\gamma_2 = - \int_{X_2=1}^{X_2} 2\alpha_1 x_1 dx_2 - \int_{X_2=1}^{X_2} X_1 X_2 d\alpha_1 \quad (6-61)$$

对(6-61)的第二个积分式采用分部积分, 有

$$\ln\gamma_2 = - \alpha_1 x_1 x_2 - \int_{X_2=1}^{X_2} \alpha_1 dx_2 \quad (6-62)$$

$\alpha_1$  的值可根据不同的溶液模型求出。对于规则溶液(见第七章), 可得出  $\alpha_1 = \alpha_2 = \Omega/RT$ , 其中,  $\Omega$  为交互作用参数。

由(6-62)式还可求出

$$\ln\gamma_2^\infty = \int_{x_2=0}^{x_2=1} \alpha_1 dx_2, \text{ 也即 } \ln\gamma_2^\infty \text{ 在 } \alpha_1 \text{ 在整个成分区间的平均值。}$$

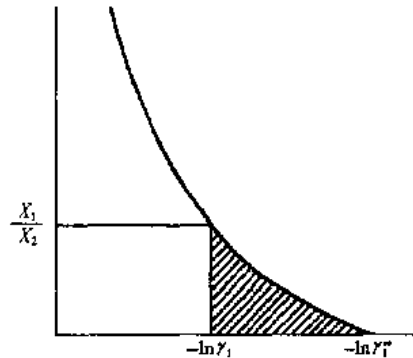


图6-6 Gibbs-Duhem 公式的积分示意图, 图中阴影区域显示了当成分为  $x_2$  时的  $\ln\gamma_2$  值

## 6-6 溶液的界面吸附

### 1. 界面的化学势

假设在  $\alpha$  和  $\beta$  相之间的不均匀区间内有一个几何表面  $\Sigma$ (见图6-7), 其上各点与邻近点所处位置处处相似。若以此平面的法线沿  $\Sigma$  内一封闭曲线运动, 则可得一个封闭表面  $\theta$

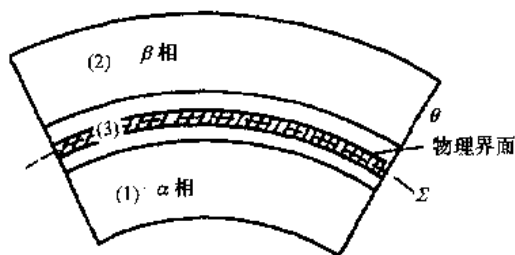


图6-7 物理界面和吉布斯几何表面

(见图6-7)。封闭表面  $\theta$  包括了几何表面, 物理界面(真实界面)及部分的  $\alpha$  和  $\beta$  相。该两相的表面虽然非常接近, 但仍为物理界面所隔开。故封闭表面将包括三个部分, 其中(1)和(2)代表  $\alpha$  和  $\beta$  相, (3)包括了几何表面  $\Sigma$  及不均匀的界面区域。

由(2-9)式, 体系的平衡判据式为

$$\delta u - T\delta S + p\delta V \geq 0$$

在恒熵恒容的封闭体系中

$$(\delta\mu)_{S,V,n_i} \geq 0 \quad (6-63)$$

当固定了(3)的边界后,

$$(\delta\mu^{(3)})_{S^{(3)},n_i^{(3)}} \geq 0 \quad (6-64)$$

正如第二章中所述,(6-64)式中等号表示了体系处于可逆平衡。如设定(3)经过可逆的变化,则其能量变化是

$$\delta\mu^{(3)} = A_0\delta S^{(3)} + \sum_{i=1}^m A_i\delta n_i^{(3)} \quad (6-65)$$

其中, $A_0$ 和 $A_i$ 是 $\mu$ 相对于 $S^{(3)}$ 和 $n_i^{(3)}$ 的偏导数。容易看出, $A_0$ 即为 $T^{(3)}$ ,即表面层的温度。而 $A_i$ 则可称为 $i$ 在界面的化学势(虽然化学势是定义在均匀相中的,但亦可外推至界面相)。因此,(6-65)式亦可写成

$$\delta E^{(3)} = T^{(3)}\delta S^{(3)} + \sum_{i=1}^m \mu_i^{(3)}\delta n_i^{(3)} \quad (6-66)$$

同理,在(1),(2)中,若固定了所有的表面,有

$$\delta E^{(1)} = T^{(1)}\delta S^{(1)} + \sum_{i=1}^m \mu_i^{(1)}\delta n_i^{(1)} \quad (6-67)$$

$$\delta E^{(2)} = T^{(2)}\delta S^{(2)} + \sum_{i=1}^m \mu_i^{(2)}\delta n_i^{(2)} \quad (6-68)$$

又由于是恒熵恒容体系

$$\delta S = \delta S^{(1)} + \delta S^{(2)} + \delta S^{(3)} = 0 \quad (6-69)$$

$$\delta n_i = \delta n_i^{(1)} + \delta n_i^{(2)} + \delta n_i^{(3)} = 0 \quad (6-70)$$

在由表面 $\theta$ 所包围的整个体系中,根据平衡判据

$$(\delta E^{(1)} + \delta E^{(2)} + \delta E^{(3)})_{S,V,n_i} \geq 0 \quad (6-71)$$

结合(6-66)至(6-71)式,并规定(1)~(3)之间仅有热和质的传导而无界面移动,平衡条件为

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} \quad (6-72)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} \quad (6-73)$$

因此,可得如下结论:相平衡时,组元 $i$ 在各相中(包括界面相)化学势和温度相等。

## 2. 表面吸附

设二元系在表面含溶剂组元1的摩尔数为 $n_1$ ,含溶质组元2的摩尔数为 $n_2$ ,这样表面相的自由能除表面能外应包括形成溶液的自由能,即

$$G' = \sigma A + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (6-74)$$

对上式微分,得

$$dG' = \sigma dA + A d\sigma + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \quad (6-75)$$

由于 $G' = G'(T, p, n)$ ,故

$$\begin{aligned} dG' &= \left( \frac{\partial G'}{\partial T} \right)_{p,n_1,n_2} dT + \left( \frac{\partial G'}{\partial p} \right)_{T,n_1,n_2} dp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \\ dG' &= -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \end{aligned} \quad (6-76)$$

对表面相,上式中应加  $\sigma dA$ , 则

$$dG' = -SdT + Vdp + \sigma dA + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (6-77)$$

比较(6-75)与(6-77)式,并在恒温( $dT=0$ )及恒压( $dp=0$ )时,则有

$$Ad\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (6-78)$$

设整体相在内部含两组元的摩尔数分别为  $n_1^0$  及  $n_2^0$ , 按 Gibbs-Duhem 公式, 则得

$$n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 = 0 \quad (6-79)$$

将(6-78)式减去[(6-79)式乘以  $n_1/n_1^0$ ], 则有

$$\begin{aligned} Ad\sigma + (n_2 - n_1 n_2^0/n_1^0) d\mu_2 &= 0 \\ (n_2 - (n_1 n_2^0/n_1^0))/A &= -d\sigma/d\mu_2 \end{aligned} \quad (6-80)$$

设  $(n_2 - n_1 n_2^0/n_1^0)/A = \Gamma$ ,  $\Gamma$  表示单位界面面积上溶质在表面的浓度和在整体的浓度之差, 即

$$\Gamma \approx \frac{n_2 - n_2^0}{A} \quad (\text{设 } n_1 \approx n_1^0)$$

将(6-80)式写成一般形式

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} \quad (6-81)$$

其中,  $\mu$  表示溶质的化学势。设溶质的活度为  $a$ , 则

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a$$

在恒温下,  $d\mu = RT d \ln a$

代入(6-81)式,

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a} = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da} \quad (6-82)$$

对理想溶液, (6-82)式可写成

$$\Gamma = -\frac{x}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dx} \right)_T \quad (6-83)$$

(6-82)和(6-83)式都称为 Gibbs 吸附公式。 $\left( \frac{d\sigma}{dx} \right)_T$  表示一定温度下表面张力随溶液浓度的改变。溶液中溶入的溶质如能降低面际表面能, 则溶质在面际的浓度较高于溶液内部(整体晶粒)的浓度, 呈现溶液的表面吸附现象<sup>1)</sup>。

## 6-7 其它偏摩尔量(偏克分子量)及其关系式

除吉布斯自由能的偏摩尔量为化学势外, 其它性质体积、焓和熵分别具有偏摩尔体积  $\bar{V}$ 、偏摩尔焓  $\bar{H}$  及偏摩尔熵  $\bar{S}$ 。与(6-21), (6-23)及(6-25)式相似, 可以写成下列关系式:

$$V = \bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2 + \dots \quad (6-84)$$

$$H = \bar{H}_1 x_1 + \bar{H}_2 x_2 + \dots \quad (6-85)$$

1) 对稀溶液,  $\Gamma$  应为:

$$\Gamma = -\frac{\gamma_{B^*}^0}{RT} \left( \frac{d\sigma}{d\gamma_{B^*}^0} \right)_T$$

其中,  $\gamma_{B^*}^0$  为溶质的亨利定律常数。

$$S = \bar{S}_1 x_1 + \bar{S}_2 x_2 + \cdots \quad (6-86)$$

$$dV = \bar{V}_1 dx_1 + \bar{V}_2 dx_2 + \cdots \quad (6-87)$$

$$dH = \bar{H}_1 dx_1 + \bar{H}_2 dx_2 + \cdots \quad (6-88)$$

$$dS = \bar{S}_1 dx_1 + \bar{S}_2 dx_2 + \cdots \quad (6-89)$$

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 + \cdots = 0 \quad (6-90)$$

$$x_1 d\bar{H}_1 + x_2 d\bar{H}_2 + \cdots = 0 \quad (6-91)$$

$$x_1 d\bar{S}_1 + x_2 d\bar{S}_2 + \cdots = 0 \quad (6-92)$$

对任意量的溶液,以  $G'$ ,  $H'$  及  $S'$  分别表示吉布斯自由能、焓及熵。在恒温、恒压时,则有

$$G' = H' - TS'$$

$$dG' = dH' - TdS'$$

两边除以  $dn_i$ , 当其它组元浓度保持不变及在恒温、恒压时,则有

$$\left( \frac{\partial G'}{\partial n_i} \right) = \left( \frac{\partial H'}{\partial n_i} \right) - T \left( \frac{\partial S'}{\partial n_i} \right)$$

或

$$\mu_i = \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (6-93)$$

因此,

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} = -\bar{S}_i \quad (6-94)$$

$$\left( \frac{\partial (\mu_i/T)}{\partial (1/T)} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} = \bar{H}_i \quad (6-95)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} = \bar{V}_i \quad (6-96)$$

以  $\mu_i^0, S_i^0, H_i^0$ , 及  $V_i^0$  分别表示纯组元  $i$  的吉布斯自由能、熵、焓及体积, 则可写成

$$\frac{\partial (\mu_i - \mu_i^0)}{\partial T} = -(\bar{S}_i - \bar{S}_i^0) \quad (6-97)$$

$$\frac{\partial [(\mu_i - \mu_i^0)/T]}{\partial (1/T)} = \bar{H}_i - \bar{H}_i^0 \quad (6-98)$$

$$\frac{\partial (\mu_i - \mu_i^0)}{\partial p} = \bar{V}_i - \bar{V}_i^0 \quad (6-99)$$

由(6-53)式

$$d\mu_i = RT d \ln a_i$$

对纯组元  $i, a_i = 1$ , 具有自由能  $\mu_i^0$ , 将(6-53)式积分, 得

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad (6-100)$$

则由(6-97), (6-98)及(6-99)式, 可分别得  $(\bar{S}_i - \bar{S}_i^0)$ ,  $(\bar{H}_i - \bar{H}_i^0)$  及  $(\bar{V}_i - \bar{V}_i^0)$  和  $a_i$  之间的关系式。

由电动势实验测得溶液中  $i$  组元的电动势  $\Xi$ , 则得

$$-(\bar{S}_i - \bar{S}_i^0) = -nF \left( \frac{\partial \Xi}{\partial T} \right) \quad (6-101)$$

$$(\bar{H}_i - \bar{H}_i^0) = -nF \frac{\partial(\Xi/T)}{\partial(1/T)} \quad (6-102)$$

## 6-8 例 题

1. 实验测得 Cd-Mg 合金的摩尔体积(厘米<sup>3</sup>/摩尔),如表6-1所示。(1)分别求  $x_{\text{Mg}} = 0.3$ 及0.6的合金中Cd及Mg的摩尔体积。(2)根据 Vegard 定律求出不同溶液合金的摩尔体积,并与实验值比较。(3)说明 Cd-Mg 溶液的性质。

表6-1 Cd-Mg 合金摩尔体积的实验值

$x_{\text{Mg}}$	$V_{\text{Cd-Mg}}(\text{cm}^3/\text{mol})$	$x_{\text{Mg}}$	$V_{\text{Cd-Mg}}(\text{cm}^3/\text{mol})$
0.1	13.05	0.6	12.77
0.2	12.91	0.7	12.88
0.3	12.74	0.8	13.07
0.4	12.65	0.9	13.31
0.5	12.65		

【解】由实验数据作 Cd-Mg 合金摩尔体积与  $x_{\text{Mg}}$  的关系图,如图6-8所示。

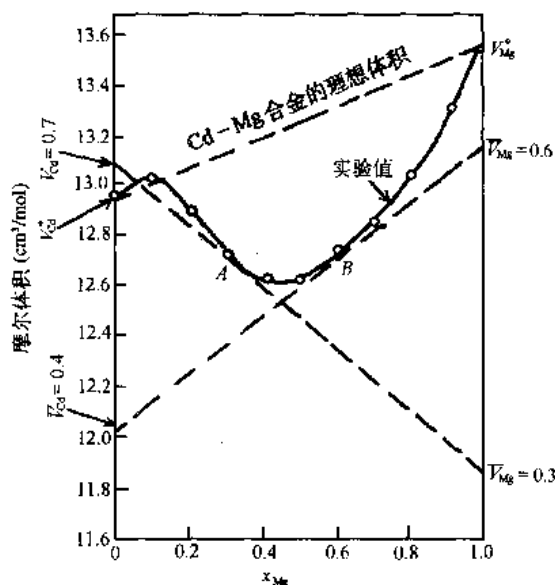


图6-8 Cd-Mg 合金的克原子体积

(1)作  $x = 0.3$ (图中曲线的 A 点)及  $x = 0.6$ (图中曲线的 B 点)的切线分别交于  $x_{\text{Mg}} = 0$ 的轴上,分别求得  $\bar{V}_{\text{Cd} = 0.7} = 13.1(\text{cm}^3/\text{mol})$ ,  $\bar{V}_{\text{Cd} = 0.4} = 12.05(\text{cm}^3/\text{mol})$ ;切线交于  $x_{\text{Mg}} = 1$ 的轴上分别求得  $\bar{V}_{\text{Mg} = 0.3} = 11.89(\text{cm}^3/\text{mol})$ ,  $\bar{V}_{\text{Mg} = 0.6} = 13.18(\text{cm}^3/\text{mol})$ 。

(2)对理想溶液,由 Vegard 定律

$$V_{\text{合金}} = x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0$$

求出 Cd-Mg 合金的理想摩尔体积如图6-8中虚线所示,不同合金与实验值比较所得的  $\Delta V$ ,如表6-2所示。

表6-2 Cd-Mg 合金理想与实际摩尔体积的差值

$x_{\text{Mg}}$	$\Delta V = V_{\text{理想}} - V_{\text{实际}}$	$x_{\text{Mg}}$	$\Delta V = V_{\text{理想}} - V_{\text{实际}}$
0.1	0	0.6	0.58
0.2	0.2	0.7	0.53
0.3	0.43	0.8	0.4
0.4	0.58	0.9	0.22
0.5	0.64		

(3)由以上结果可见,  $x_{\text{Mg}} < 0.1$  的 Cd-Mg 溶液近理想溶液,  $x_{\text{Mg}} > 0.1$  时的 Cd-Mg 溶液呈负偏差, Cd 和 Mg 之间具有较大的结合引力。

2. 已知一三元溶液的摩尔体积为

$$V_m = 7x_1 + 10x_2 + 12x_3 - 2x_1x_2 + 3x_1x_2x_3 \quad \text{cm}^3/\text{mol}$$

求出当  $x_1 = x_2 = x_3 = 1/3$  时各组元的偏摩尔体积。

【解】求偏导并代入各组元摩尔数可得

$$(V_m)_{x_1=x_2=x_3=1/3} = 7/3 + 10/3 + 12/3 - 2/9 + 3/27 = 9 \frac{5}{9}$$

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{x_2=x_3=1/3} = 3$$

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial x_3} \right)_{x_2=x_3=1/3} = 5 \frac{2}{3}$$

$$\bar{V}_1 = V_m - x_2 \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right) - x_3 \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_3} \right) = 9 \frac{5}{9} - \frac{1}{3} \times 3 - 5 \frac{2}{3} \times \frac{1}{3} = \frac{20}{3} (\text{cm}^3/\text{mol})$$

$$\bar{V}_2 = V_m + (1 - x_2) \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right) - x_3 \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_3} \right) = 9 \frac{5}{9} + \frac{2}{3} \times 3 - 5 \frac{2}{3} \times \frac{1}{3} = \frac{29}{3} (\text{cm}^3/\text{mol})$$

$$\bar{V}_3 = V_m - x_2 \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right) + (1 - x_3) \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_3} \right) = 9 \frac{5}{9} - \frac{1}{3} \times 3 + 5 \frac{2}{3} \times \frac{2}{3} = \frac{37}{3} (\text{cm}^3/\text{mol})$$

## 第七章 二元系的自由能

### 7-1 形成溶液时自由能的变化

纯组元  $i$  在凝聚状态、温度为  $T$  时其平衡蒸气压为  $p_i^0$ , 当在  $T$  温度时组元  $i$  成为凝聚的溶液时则具有较低的平衡蒸气压  $p_i$ , 可按以下三步骤求得由纯  $i$  成为  $i$  在溶液内的摩尔自由能变化值。

(1) 在  $p_i^0$  和  $T$  时 1 摩尔凝聚态纯  $i$  蒸发成为  $i$  蒸气。

(2) 在  $T$  时 1 摩尔  $i$  蒸气的蒸气压由  $p_i^0$  减至  $p_i$ 。

(3) 在  $T$  时, 具有蒸气压  $p_i$  的 1 摩尔  $i$  蒸气凝聚至溶液内。

因此, 溶解 1 摩尔  $i$  组元形成溶液时的自由能变化值  $\Delta G$  应为

$$\Delta G = \Delta G_{(1)} + \Delta G_{(2)} + \Delta G_{(3)}$$

其中,  $\Delta G_{(1)}$  及  $\Delta G_{(3)}$  都为蒸气相和凝聚相形成平衡, 因此,  $\Delta G_{(1)} = \Delta G_{(3)} = 0$ 。这样,

$$\Delta G = \Delta G_{(2)} = RT \ln(p_i/p_i^0)$$

由于  $a_i = (p_i/p_i^0)$ , 有

$$\Delta G = \Delta G_{(2)} = G_i(\text{在溶液中}) - G_i(\text{纯组元}) = RT \ln a_i$$

其中,  $G_i(\text{在溶液中})$  即为组元  $i$  在溶液中的偏摩尔自由能  $\mu_i$ ,  $G_i(\text{纯组元})$  即为  $\mu_i^0$ 。两者之差可表为  $\Delta \mu_i^M$  即溶解  $i$  组元时偏摩尔自由能的变化值。

$$\Delta \mu_i^M = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad (7-1)$$

当  $n_A$  摩尔 A 组元与  $n_B$  摩尔 B 组元混合组成二元溶液时, 在恒温、恒压条件下:

$$\text{混合前的自由能} = n_A G_A^0 + n_B G_B^0$$

$$\text{混合后的自由能} = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

混合所引起的自由能变化:

$$\Delta G^M = (n_A \mu_A + n_B \mu_B) - (n_A G_A^0 + n_B G_B^0) = n_A (\mu_A - G_A^0) + n_B (\mu_B - G_B^0)$$

将(7-1)式代入, 得

$$\Delta G^M = n_A \Delta \mu_A^M + n_B \Delta \mu_B^M$$

或

$$\Delta G^M = RT(n_A \ln a_A + n_B \ln a_B)$$

对摩尔吉布斯自由能, 由于混合所引起的变化为

$$\Delta G^M = x_A \Delta \mu_A^M + x_B \Delta \mu_B^M$$

$$\Delta G^M = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \quad (7-2)$$

显然, 当理想混合 ( $a_i = x_i$ ) 时自由能的变化  $\Delta G^{\text{理想混合}}$  应为

$$\Delta G^{\text{理想混合}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (7-3)$$

图 7-1 表示 Fe-Cu 及 Ni-Fe 合金按理想混合计算所得的  $\Delta G^{\text{理想混合}}$  与组成合金时实际混合引起的自由能变化  $\Delta G^M$  值相差颇大。

由(6-13)及(6-14)式

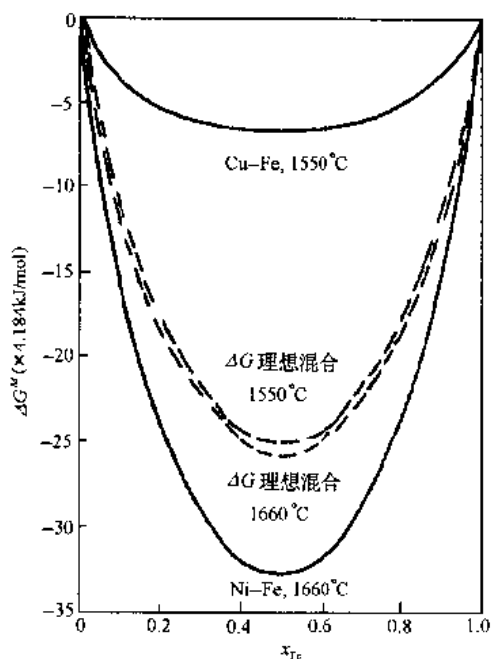


图 7-1 Ni-Fe 合金在 1660℃ 及 Fe-Cu 合金在 1550℃ 时的  $\Delta G^{\text{理想混合}}$  和  $\Delta G^M$  值

但  $\Delta\mu_A^M = RT \ln a_A$ , 则 A 和 B 混合组成混合溶液后总自由能的变化值可直接由  $a_A$  因成分的改变得到, 即

$$\Delta G^M = RT x_B \int_0^{x_A} \frac{\ln a_A dx_A}{x_B^2} \quad (7-6)$$

同样, 对其他外延量的热力学函数, 如  $\Delta H^M$  和  $\Delta S^M$ , 则有

$$\Delta H^M = x_B \int_0^{x_A} \frac{\Delta \bar{H}_A^M dx_A}{x_B^2} \quad (7-7)$$

$$\Delta S^M = x_B \int_0^{x_A} \frac{\Delta \bar{S}_A^M dx_A}{x_B^2} \quad (7-8)$$

## 7-2 理想溶液与非理想溶液性质的比较

### 1. 理想溶液

服从 Raoult 定律的溶液为理想溶液, 如图 7-2 所示, Fe-Cr 系溶液在 1600℃ 时的活度, 即  $a_i = x_i$ 。

对二元系, 由 (7-3) 式

$$\Delta G^{\text{理想混合}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

则

$$\Delta\mu_A^M = RT \ln x_A$$

$$\Delta\mu_B^M = RT \ln x_B$$

由于

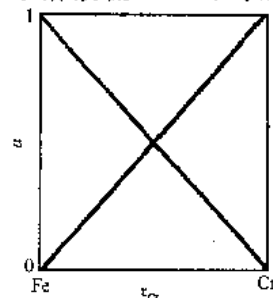


图 7-2 Fe-Cr 系溶液在 1600℃ 时的活度和浓度的关系



$$\left(\frac{\partial G'}{\partial p}\right)_{T, \text{成分}} = V'$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G'}{\partial p}\right)\right]_{T, \text{成分}} = \left(\frac{\partial V'}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}$$

按偏摩尔量的定义

$$\left(\frac{\partial V'}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = \bar{V}_i$$

热力学容量性质  $G'$  为状态函数, 则

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G'}{\partial p}\right)\right]_{T, p, n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i}\right)\right]_{T, p, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, \text{成分}}$$

因此

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right) = \bar{V}_i$$

即为(6-96)式。

对纯  $i$ , 则有

$$\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p}\right) = V_i^0$$

因此有

$$\left[\frac{\partial(\mu_i - \mu_i^0)}{\partial p}\right]_{T, \text{成分}} = (\bar{V}_i - V_i^0)$$

或

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_i^M}{\partial p}\right)_{T, \text{成分}} = \Delta \bar{V}_i^M$$

$\Delta \bar{V}_i^M$  表示组元  $i$  溶入溶液后的体积与纯态时体积之差, 即  $i$  组元经溶入溶液后体积的改变。

由(7-1),  $\Delta \mu_i^M = RT \ln a_i$ 。对理想溶液,  $a_i = x_i$ , 因此

$$\Delta \mu_i^M = RT \ln x_i$$

代入上式得

$$RT \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial p}\right) = \Delta \bar{V}_i^M$$

由于  $x_i$  不是压强  $p$  的函数, 因此,

$$RT \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial p}\right) = \Delta \bar{V}_i^M = 0 \quad (7-9)$$

(7-9)式指出,  $\Delta \bar{V}_i^M = 0$ , 即组元  $i$  在理想溶液中的体积和纯  $i$  时相同。

当形成含  $n_A$  摩尔 A 及含  $n_B$  摩尔 B 的二元合金后, 体积的改变应为

$$\begin{aligned} \Delta V^M &= (n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B) - (n_A V_A^0 + n_B V_B^0) \\ &= n_A (\bar{V}_A - V_A^0) + n_B (\bar{V}_B - V_B^0) \\ &= n_A \Delta \bar{V}_A^M + n_B \Delta \bar{V}_B^M \end{aligned}$$

由于理想溶液的  $\Delta \bar{V}_i^M = 0$ , 则  $\Delta V^{\text{理想溶液}} = 0$ 。

因此, 二元理想溶液的体积为

$$V = x_A V_A^0 + x_B V_B^0 \quad (7-10)$$

或者以固溶体的点阵常数  $a$  表示为

$$a = x_A a_A^0 + x_B a_B^0 \quad (7-11)$$

其中,  $a_A^0$  和  $a_B^0$  分别表示纯 A 和纯 B 的点阵常数。(7-11)式称为 Vegard 定律。

因此,对理想溶液,Vegard 定律适合整个成分范围。

由(7-10)式作  $V$  和  $x_B$  之间的关系图,根据由  $V'$  求  $\bar{V}_i$  的原理,作任何成分体积的切线交于纵轴即得  $\bar{V}_i$ ;显然,

$$\bar{V}_A = V_A^0 \quad \bar{V}_B = V_B^0$$

也可证明在理想溶液中任何组元的偏摩尔体积等于纯组元的体积。

由(6-98)式

$$\frac{\partial[(\mu_i - \mu_i^0)/T]}{\partial(1/T)} = \bar{H}_i - \bar{H}_i^0 = \Delta\bar{H}_i^M \quad (7-12)$$

而由(6-100)式

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i$$

对理想溶液,  $a_i = x_i$ , 则有  $\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln x_i$ , 代入(7-12)式, 得

$$R \left[ \frac{\partial \ln x_i}{\partial(1/T)} \right] = \Delta\bar{H}_i^M$$

当  $x_i \neq x(T)$ , 因此,

$$R \left[ \frac{\partial \ln x_i}{\partial(1/T)} \right] = \Delta\bar{H}_i^M = 0 \quad (7-13)$$

当  $n_A$  摩尔的组元 A 与  $n_B$  摩尔的组元 B 形成溶液时;

混合前的焓  $= n_A H_A^0 + n_B H_B^0$ ;

混合后的焓  $= n_A \bar{H}_A + n_B \bar{H}_B$ 。

混合形成理想溶液后焓的变化值  $\Delta H^M$  为

$$\begin{aligned} \Delta H^M &= (n_A \bar{H}_A + n_B \bar{H}_B) - (n_A H_A^0 + n_B H_B^0) \\ &= n_A (\bar{H}_A - H_A^0) + n_B (\bar{H}_B - H_B^0) \\ &= n_A \Delta\bar{H}_A^M + n_B \Delta\bar{H}_B^M \end{aligned}$$

由于形成理想溶液时,  $\Delta\bar{H}_i^M = 0$ , 则

$$\Delta H^{\text{理想溶液}} = \Delta H^M = 0 \quad (7-14)$$

而

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T \Delta S^M$$

$$\left( \frac{\partial \Delta G^M}{\partial T} \right)_{P, \text{成分}} = - \Delta S^M$$

同时,按(7-3)式,形成理想溶液时,

$$\Delta G^{\text{理想混合}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

则熵的变化  $\Delta S^{\text{理想混合}}$  为

$$\Delta S^{\text{理想混合}} = R \frac{-\partial G^{\text{理想混合}}}{\partial T} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (7-15)$$

按(2-36)式,溶液的配置熵为

$$\Delta S_{\text{配置}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

因此,理想混合的熵变值  $\Delta S^M$  即为按统计概念所得的配置熵  $\Delta S_{\text{配置}}$ 。

$\Delta S^M$  可写成

$$\Delta S^M = x_A \Delta \bar{S}_A^M + x_B \Delta \bar{S}_B^M$$

因此,在理想溶液中,

$$\Delta \bar{S}_A^M = -R \ln x_A$$

$$\Delta \bar{S}_B^M = -R \ln x_B$$

综上推导,理想溶液的性质有

$$a_i = x_i$$

$$\Delta \bar{H}_i^M = 0$$

$$\Delta \bar{V}_i^M = 0$$

$$\Delta S_i^M = -R \ln x_i$$

及

$$\Delta G_{\text{理想混合}} = -T \Delta S_{\text{理想混合}}$$

## 2. 非理想溶液

实际溶液往往偏离 Raoult 定律,这时,

$$\gamma_i = a_i/x_i \neq 1$$

活度系数  $\gamma_i$  随温度及成分而改变,可由实验测定。如  $\gamma_i > 1$ , 出现对 Raoult 定律的正偏差;  $\gamma_i < 1$ , 出现对 Raoult 定律的负偏差。由(7-12)式,可写成

$$\frac{\partial[(\mu_i - \mu_i^0)/T]}{\partial T} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{T^2} \quad (7-16)$$

而

$$\Delta \mu_i^M = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i$$

因此,可将(7-16)式写成

$$\frac{\partial(\Delta \mu_i^M/T)}{\partial T} = \frac{\partial(R \ln \gamma_i)}{\partial T} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{T^2} \quad (7-17)$$

当  $\gamma_i$  随温度而改变时,  $\Delta \bar{H}_i^M \neq 0$ , (7-17)式也可写成

$$\frac{\partial(R \ln \gamma_i)}{\partial(1/T)} = \Delta \bar{H}_i^M \quad (7-18)$$

(7-17)和(7-18)式为 Gibbs-Helmholtz 方程的另一形式。已知一个组元的溶解热,可由此式求得该组元在溶液中的活度系数(假定  $\Delta H$  不因温度及成分而改变)。

对呈正偏差的溶液,  $\gamma_i > 1$ ,  $\Delta H^M > 0$ ,  $\Delta \bar{H}_i^M > 0$ , 则由(7-17)式可见,升高温度使  $\gamma_i$  减小,即使溶液趋向理想性质。呈负偏差的溶液,  $\gamma_i < 1$ ,  $\Delta H^M < 0$ ,  $\Delta \bar{H}_i^M < 0$ , 则升高温度使  $\gamma_i$  增加,也使溶液趋向理想性质。

当  $\Delta H^M < 0$ , A-B 之间的结合引力大于 A-A 或 B-B, 使溶液趋向形成化合物或有序相; 当  $\Delta H^M > 0$ , A-B 之间的结合引力小于 A-A 或 B-B, 溶液趋向形成同类原子的偏聚, 而  $\Delta S^M$  则力图使溶液增加原子配置的混乱程度。因此溶液的平衡态是  $\Delta S^M$  和  $\Delta H^M$  两者矛盾的统一。

这样,对非理想溶液,有

$$a_i \neq x_i, a_i = \gamma_i x_i,$$

$$\ln a_i = \ln \gamma_i + \ln x_i$$

$$d \ln a_i / d(1/T) = \Delta H_i^M / R = d \ln \gamma_i / d(1/T)$$

$$\Delta H_i^M \neq 0$$

当  $\Delta H_i^M < 0, d\gamma_i/dT > 0$ ; 当  $\Delta H_i^M > 0, d\gamma_i/dT < 0$ 。因此当温度升高时, 溶液趋向理想性质。如  $\gamma_i < 1$ , 则  $d\gamma_i/dT > 0$ ; 如  $\gamma_i > 1$ , 则  $d\gamma_i/dT < 0$ 。

实际合金很少符合 Vegard 定律。符合得较好的有: Au-Pt, Au-Pd, Mo-W, Pt-Ir, Pt-Rh, Pb-Tl 以及可能 Bi-Sb。呈负偏差的有: Cu-Ni, Au-Ag, Ag-Pd, Ag-Pt, Co-Ni 及 Cr-Fe 等。呈正偏差的有: Cu-Au, Cu-Pd, Fe-Cr (富 Fe), Cu-Ag 及其它多种合金系。一般原子大小及电子结构相近的组元组成合金时大体遵照 Vegard 定律; 形成中间相的合金呈负偏差。几乎所有合金, 凡相图上的液相线上鼓的呈负偏差, 向下弯的呈正偏差。

Axon 和 Hume-Rothery 认为, 为了了解固溶体的点阵常数, 应考虑四个因素: (1) 晶体中溶剂和溶质的相对体积/价电子; (2) 溶剂和溶质的相对离子半径; (3) 布里渊区重叠的效应, 及 (4) 溶剂和溶质之间电化性的差别。

### 3. 稀溶液

如将 B 加入 A 组成二元溶液, 当含少量溶质 B 时形成稀溶液, 组元 B 服从亨利定律

$$a_B = k_B x_B$$

其中,  $k_B (\gamma_B^0)$  可称为亨利定律常数。

取对数形式, 有

$$\log a_B = \log k_B + \log x_B$$

微分, 得

$$d \log a_B = d \log x_B$$

代入 (6-54) 式的 Gibbs-Duhem 方程, 得

$$\begin{aligned} d \ln a_A &= - \frac{x_B}{x_A} \ln x_B = - \frac{x_B}{x_A} \frac{dx_B}{x_B} \\ &= - \frac{dx_B}{x_A} = \frac{dx_A}{x_A} = d \ln x_A \end{aligned}$$

积分, 得

$$\ln a_A = \ln x_A + \ln k$$

$$a_A = k x_A$$

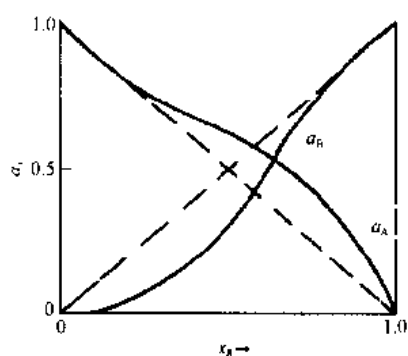


图 7-3 稀溶液中组元的活度

其中,  $k$  为积分常数。当  $x_i = 1$  时,  $a_A = 1$ , 因此积分常数等于 1, 即  $a_A = x_A$ , 这表明在整个成分范围内, 当溶质 B 服从亨利定律时, 则溶剂组元 A 服从 Raoult 定律, 如图 7-3 所示。

## 7-3 规则溶液

1895 年 M. Margules 提出, 在一定温度下, 由 A, B 组元所组成的二元溶液中  $\gamma_A$  和  $\gamma_B$  可由级数展开表示

$$\ln \gamma_A = \alpha_1 x_B + 1/2 \alpha_2 x_B^2 + 1/3 \alpha_3 x_B^3 - \dots \quad (7-19)$$

$$\ln \gamma_B = \beta_1 x_A + 1/2 \beta_2 x_A^2 + 1/3 \beta_3 x_A^3 + \dots \quad (7-20)$$

应用 Gibbs-Duhem 方程

$$x_A d \ln \gamma_A = -x_B d \ln \gamma_B$$

如在整个浓度范围遵守上列方程,则

$$\alpha_1 = \beta_1 = 0$$

当(7-19)和(7-20)式中只用二次项时,他证明  $\alpha_2 = \beta_2$ 。

1929 年, J. H. Hildebrand 提出,符合下列方程的溶液称为规则溶液<sup>1)</sup>。

或

$$\left. \begin{aligned} RT \ln \gamma_A &= \alpha' x_B^2 \\ RT \ln \gamma_B &= \alpha' x_A^2 \end{aligned} \right\} \quad (7-21)$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_A &= \alpha x_B^2 \\ \ln \gamma_B &= \alpha x_A^2 \end{aligned} \right\}$$

或

其中,  $\alpha'$  为常数,  $\alpha$  为  $(1/T)$  的函数,  $\alpha = \alpha' / RT$ 。

他指出, Ti-Sn 合金就属于规则溶液,并对规则溶液定义为:形成(混合)热并不为零,而混合熵为理想溶液的混合熵,即

$$\Delta H^M \neq 0$$

$$\Delta H_i^M \neq 0$$

$$\Delta S^M = \Delta S^{\text{理想混合}} = -R \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta \bar{S}_i^M = \Delta \bar{S}_i^{\text{理想混合}} = -R \ln x_i$$

为叙述方便,将溶液的热力学性质分为两部分——理想的部分和多余的部分。如  $G$  为溶液的热力学函数,  $G^{\text{理想}}$  为理想溶液的热力学函数,  $G^{\text{多余}}$  为实际溶液的热力学函数与理想溶液之间的差,这样可把实际溶液的  $G$  表为:

$$G = G^{\text{理想}} + G^{\text{多余}}$$

当组元混合成溶液时,热力学性质的改变  $\Delta G^M$  为

$$\Delta G^M = \Delta G^{\text{理想混合}} + G^{\text{多余}}$$

$$G^{\text{多余}} = \Delta G^M - \Delta G^{\text{理想混合}}$$

而

$$\Delta H^{\text{理想混合}} \equiv H^{\text{理想}} - (x_1 H_1^0 + x_2 \Delta H_2^0 + \dots) = 0$$

$$\Delta S^{\text{理想混合}} \equiv S^{\text{理想}} - (x_1 S_1^0 + x_2 S_2^0 + \dots) = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots)$$

$$\Delta G^{\text{理想混合}} \equiv G^{\text{理想}} - (x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0 + \dots) = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots)$$

对任何溶液

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T \Delta S^M$$

当理想混合时  $\Delta H^M = 0$ , 则

$$\Delta G^{\text{理想混合}} = -T \Delta S^{\text{理想混合}}$$

1) 对组元  $i$ , 令  $\alpha_i = \ln \gamma_i / (1 - x_i)^2$ , 如另一组元的  $\alpha$  对成分无关, 则

$$\ln \gamma_A = -x_B x_A \alpha_B - \int_{x_A=1}^{x_A=x_A} \alpha_B dx_A$$

$$\ln \gamma_A = -x_B x_A \alpha_B - \alpha_B (x_A - 1) = -x_B x_A \alpha_B + \alpha_B x_B = \alpha_B x_B (1 - x_A) = \alpha_B x_B^2$$

因此,

$$G^{\text{多余}} = \Delta G^M - \Delta G^{\text{理想混合}} = \Delta H^{\text{混合}} - T(\Delta S^M - \Delta S^{\text{理想混合}}) \quad (7-22)$$

对规则溶液  $\Delta S^M = \Delta S^{\text{理想混合}}$ , 则

$$\begin{aligned} G^{\text{多余}} &= \Delta H^M \\ G^{\text{多余}} &= \Delta G^M - \Delta G^{\text{理想混合}} = RT(x_1 \ln a_1 \\ &\quad + x_2 \ln a_2 + \cdots) - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \cdots) \\ G^{\text{多余}} &= RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 + \cdots) \end{aligned} \quad (7-23)$$

对二元系的规则溶液,

$$G^{\text{多余}} = RT(x_A \ln \gamma_A - x_B \ln \gamma_B) \quad (7-24)$$

由(7-21)式,  $RT \ln \gamma_B = a' x_A^2$ ,  $RT \ln \gamma_A = a' x_B^2$ ,  $\ln \gamma_A = \alpha x_B^2$ ,  $\ln \gamma_B = \alpha x_A^2$ , 代入(7-24)式, 则得

$$G^{\text{多余}} = \Delta H^M = a' (x_A x_B^2 + x_B x_A^2) = a' x_A x_B \quad (7-25)$$

或

$$G^{\text{多余}} = RT \alpha x_A x_B \quad (7-26)$$

多数低溶质合金服从(7-25)式的抛物线方程, 但还有很多溶液的  $\Delta S^M$  并不等于  $\Delta S^{\text{理想混合}}$ ,  $G^{\text{多余}}$  也显示抛物线形式, 如图 7-4 表示 1 摩尔熔溶 Cd-Sn 合金在 500℃ 形成时的

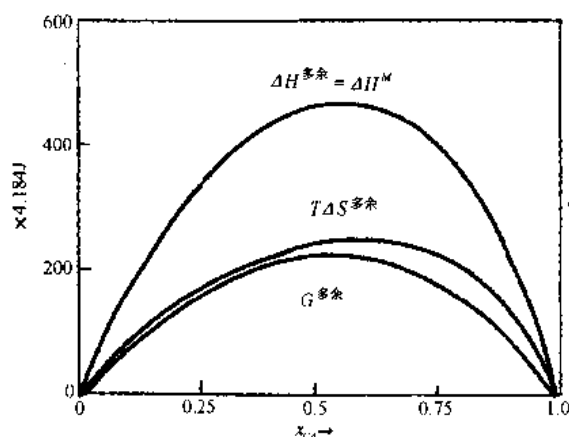


图 7-4 500℃ 时形成 1 摩尔熔溶 Cd-Sn 合金的多余热力学函数

的  $G^{\text{多余}}$ ,  $\Delta H^{\text{多余}}$  及  $T\Delta S^{\text{多余}}$ , 可见  $G^{\text{多余}}$  呈抛物线形式, 但其中  $G^{\text{多余}} \neq \Delta H^M$ , 则由(7-22)式可知 Cd-Sn 系中,  $\Delta S^M \neq \Delta S^{\text{理想混合}}$ , Cd-Sn 溶液为非规则溶液。

由(7-25)式可见, 规则溶液的  $G^{\text{多余}}$  和温度无关 ( $a'$  为常数,  $\alpha$  为温度的反函数)。由

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \text{成分}} = -S$$

可列出

$$\left( \frac{\partial G^{\text{多余}}}{\partial T} \right)_{p, \text{成分}} = -S^{\text{多余}}$$

则规则溶液的  $S^{\text{多余}} = 0$ , 因此也可得到

$G^{\text{多余}} (= \Delta H^M)$  和温度无关。

由(7-21)式, 对一定成分的规则溶液, 在不同温度下有下列关系:

$$RT_1 \ln \gamma_{A(T_1)} = RT_2 \ln \gamma_{A(T_2)} = a' x_B^2$$

因此, 对规则溶液, 有

$$\ln \gamma_{A(T_2 \text{ 温度})} / \ln \gamma_{A(T_1 \text{ 温度})} = T_1 / T_2 \quad (7-27)$$

由已知一个温度下的活度值可利用上式求出另一个温度时的活度值。

已知一个组元的活度系数随成分改变的(7-6)式, 可列出

$$G^{\text{多余}} = RT x_B \int_0^{x_A} \frac{\ln \gamma_A}{x_B^2} dx_A \quad (7-28)$$

当已知一个组元的活度系数值, 可由(7-28)式求出  $G^{\text{多余}}$  值。

## 7-4 多余偏摩尔量

已知

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i$$

对混合多余量来说,  $G_i^0$  可作为基态, 不予考虑。对理想溶液  $\gamma_i=1$ , 则  $\mu_i^{\text{理想}} = RT \ln x_i$   
多余偏摩尔自由能定义为

$$\mu_i^{\text{多余}} = \mu_i - \mu_i^{\text{理想}}$$

则

$$\mu_i^{\text{多余}} = RT \ln \gamma_i \quad (7-29)$$

则由(7-21)式,

$$\mu_A^{\text{多余}} = RT \ln \gamma_A = \alpha' x_B^2$$

二元系中混合多余自由能, 可由(7-24)式求得

$$G^{\text{混合多余}} = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$$

对混合多余焓, 可由  $(\Delta H^M - \Delta H^{\text{理想混合}})$  求得

$$\Delta H^{\text{理想混合}} = 0, \Delta \bar{H}_i^{\text{理想}} = 0$$

因此

$$\Delta H^{\text{混合多余}} = \Delta H^M \quad (7-30)$$

同样

$$\Delta \bar{H}_i^{\text{多余}} = \Delta \bar{H}_i^M \quad (7-31)$$

对混合多余体积, 可由  $(\Delta V^M - \Delta V^{\text{理想混合}})$  求得, 已知

$$\Delta V^{\text{理想混合}} = 0, \Delta \bar{V}_i^{\text{理想}} = 0$$

因此

$$\Delta V^{\text{混合多余}} = \Delta V^M \quad (7-32)$$

同样

$$\Delta \bar{V}_i^{\text{多余}} = \Delta \bar{V}_i^M \quad (7-33)$$

多余偏摩尔量可衡量偏离理想溶液的情况。当  $\gamma_i > 1$ ,  $\mu_i^{\text{多余}} > 0$ ,  $\Delta \bar{V}_i^{\text{多余}} > 0$ ,  $\Delta \bar{H}_i^{\text{多余}} > 0$ , 表示对 Raoult 定律呈正偏差, 组元之间相斥; 当  $\gamma_i < 1$ ,  $\mu_i^{\text{多余}} < 0$ ,  $\Delta \bar{V}_i^{\text{多余}} < 0$ ,  $\Delta \bar{H}_i^{\text{多余}} < 0$ , 表示对 Raoult 定律呈负偏差, 组元之间互相吸引。

## 7-5 非规则溶液的自由能

在非规则溶液中,  $\Delta H^M \neq 0$ , 同时  $\Delta S^M \neq \Delta S^{\text{理想混合}}$ , 其  $\Delta G^M$  曲线虽是抛物线形状, 但数值和规则溶液的不同, 图 7-5 表示 Sn-Tl 合金的  $\Delta H^M$ ,  $-T\Delta S^M$  ( $\Delta S^M \neq \Delta S^{\text{理想混合}}$ ) 及  $\Delta G^M$  曲线。

当  $\Delta H^M$  较大且在较低温度时非规则溶液的自由能曲线也出现拐点, 但最高凸突的浓度  $x_B$  未必为 0.5, 两个最低点的自由能也不相等, 如图 7-6 所示。

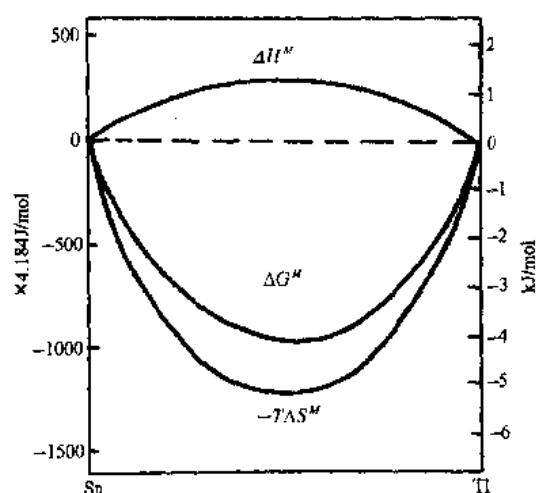


图 7-5 Sn-Tl 合金的  $\Delta H^M$ ,  $-T\Delta S^M$  ( $\Delta S^M \neq \Delta S^{\text{理想混合}}$ ) 及  $\Delta G^M$  曲线

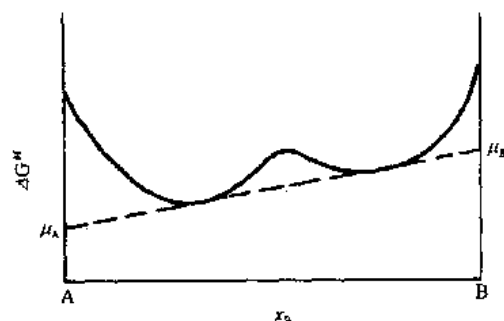


图 7-6  $\Delta H^M$  较大、温度较低时非规则溶液的自由能曲线

## 7-6 混合相的自由能

当一定成分的合金在一定温度下由两相混合物组成时,则这合金的自由能值和两个所混合的相的自由能值在一条直线上。如图 7-7,设合金的成分为  $x$ ,其摩尔自由能值为  $G$  (高度为  $bx$ ),它为两相的混合物,其中一相的成分为  $x_1$  (摩尔数为  $n_1$ ),摩尔自由能为  $G_1$  (高度为  $ax_1$ );另一相的浓度为  $x_2$  (摩尔数为  $n_2$ ),摩尔自由能为  $G_2$  (高度为  $cx_2$ ),则

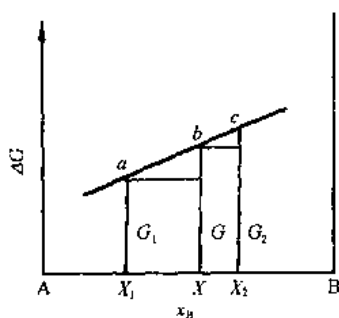


图 7-7 两相混合物的自由能

$$G' = n_1 G_1 + n_2 G_2$$

$$G = \frac{G'}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 G_1 + n_2 G_2}{n_1 + n_2} \quad (7-34)$$

$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2} \quad (7-35)$$

由(7-34)式可得

$$n_1(G - G_1) = n_2(G_2 - G)$$

由(7-35)式可得

$$n_1(x - x_1) = n_2(x_2 - x)$$

因此

$$\frac{G - G_1}{x - x_1} = \frac{G_2 - G}{x_2 - x} \quad (7-36)$$

(7-36)式证明  $a, b$  和  $c$  在一条直线上,因此  $a-b$  线倾角的正切和  $b-c$  线的相等。

## 7-7 例 题

1. 在 1423K 时,液体 Ag-Cu 溶液的摩尔多余焓和多余熵可表示为



$$\Delta H^E = (23000X_{\text{Cu}} + 16320X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} \quad (\text{J})$$

$$\Delta S^E = (5.98X_{\text{Cu}} + 1.35X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} \quad (\text{J/K})$$

试求出 Cu 的偏摩尔焓和偏摩尔熵并计算  $X_{\text{Cu}}=0.5$  时 Cu 的活度。

【解】由式(7-30)  $\Delta H^E = \Delta H^M$  可写出

$$\Delta H^E = \Delta H^M = X_{\text{Ag}}H_{\text{Ag}}^E + X_{\text{Cu}}H_{\text{Cu}}^E$$

由偏摩尔量定义

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{Cu}}^E &= \Delta H^M + X_{\text{Ag}} \frac{\partial(\Delta H^E)}{\partial X_{\text{Cu}}} \\&= (23000X_{\text{Cu}} + 16320X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} \\&\quad + X_{\text{Ag}} \frac{\partial[23000X_{\text{Cu}} + 16320X_{\text{Ag}}]X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}}}{\partial X_{\text{Cu}}} \\&= (23000X_{\text{Cu}} + 16320X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} + [(23000(2X_{\text{Cu}}X_{\text{Ag}} \\&\quad - X_{\text{Cu}}^2) + 16320(-2X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} + X_{\text{Ag}}^2)]X_{\text{Ag}} \\&= (46000X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} - 16320X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} + 16320X_{\text{Ag}}^2)X_{\text{Ag}} \\&= (16320 + 13360X_{\text{Cu}})X_{\text{Ag}}^2\end{aligned}$$

同理,

$$\begin{aligned}S_{\text{Cu}}^E &= \Delta S^E + X_{\text{Ag}} \frac{\partial(\Delta S^E)}{\partial X_{\text{Cu}}} \\&= (5.98X_{\text{Cu}} + 1.35X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} \\&\quad + X_{\text{Ag}} \frac{\partial[(5.98X_{\text{Cu}} + 1.35X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}}]}{\partial X_{\text{Cu}}} \\&= (5.98 \times 2X_{\text{Cu}} - 1.35X_{\text{Cu}} + 1.35X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}^2 \\&= (1.35 + 9.26X_{\text{Cu}})X_{\text{Ag}}^2\end{aligned}$$

由(7-29)式

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i = H_i^E - TS_i^E$$

当  $X_{\text{Cu}}=0.5, T=1423\text{K}$  时

$$\begin{aligned}\ln \gamma_{\text{Cu}} &= [(16320 + 13360 \times 0.5) \\&\quad - 1423(1.35 + 9.26 \times 0.5)] \times 0.5^2 / (8.314 \times 1423) \\&= 0.306\end{aligned}$$

也即

$$\gamma_{\text{Cu}} = 1.358, a_{\text{Cu}} = \gamma_{\text{Cu}} X_{\text{Cu}} = 1.358 \times 0.5 = 0.679$$

2. 选用碳溶于  $\gamma\text{Fe}$  的溶解热  $\Delta H_C^\gamma = 44685\text{J/mol}$  (Chipman 数据), 碳溶于  $\alpha\text{Fe}$  的溶解热  $\Delta H_C^\alpha = 83680\text{J/mol}$  (Smith 数据); 由 Fe-C 相图查得  $1073\text{K}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) 时, 有

$$x_c^{a/(a+\gamma)} = 0.00090$$

$$x_c^{\gamma/(a+\gamma)} = 0.0142$$

设  $\gamma_{\text{Fe}}^\gamma/\gamma_{\text{Fe}}^\alpha \approx 1$ , 求 Fe-C 合金奥氏体转变为相同成分铁素体时的自由能变化值。

【解】按(6-20)式,  $G = x_1\mu_1 + x_2\mu_2$ , 则可列出

$$G^\gamma = (1 - x_c^\gamma)\mu_{\text{Fe}}^\gamma + x_c^\gamma\mu_c^\gamma$$

$$G^\alpha = (1 - x_c^\alpha)\mu_{\text{Fe}}^\alpha + x_c^\alpha\mu_c^\alpha$$

由于  $x_c^a = x_c^\gamma = x_c$ ,  $x_{Fe}^a = x_{Fe}^\gamma = 1 - x_c$ , 所以

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow a} = (1 - x_c)[\mu_{Fe}^a - \mu_{Fe}^\gamma] + x_c[\mu_c^a - \mu_c^\gamma]$$

而

$$\begin{aligned}\mu_{Fe}^a &= {}^0G_{Fe}^a + RT \ln a_{Fe}^a \\ &= {}^0G_{Fe}^a + RT \ln \gamma_{Fe}^a + RT \ln x_{Fe}^a \\ \mu_{Fe}^\gamma &= {}^0G_{Fe}^\gamma + RT \ln a_{Fe}^\gamma \\ &= {}^0G_{Fe}^\gamma + RT \ln \gamma_{Fe}^\gamma + RT \ln x_{Fe}^\gamma\end{aligned}$$

其中,  ${}^0G_{Fe}^a$  和  ${}^0G_{Fe}^\gamma$  分别表示纯  $\alpha$ -Fe 及纯  $\gamma$ -Fe 的自由能, 并且,

$$\begin{aligned}x_{Fe}^a &= x_{Fe}^\gamma = x_{Fe} \\ \mu_c^a &= G_c^0 + RT \ln a_c^a = G_c^0 + RT \ln \gamma_c^a + RT \ln x_c^a \\ \mu_c^\gamma &= G_c^0 + RT \ln a_c^\gamma = G_c^0 + RT \ln \gamma_c^\gamma + RT \ln x_c^\gamma\end{aligned}$$

其中,  $G_c^0$  表示纯石墨的自由能。

所以

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow a} = (1 - x_c)\Delta {}^0G_{Fe}^{\gamma \rightarrow a} + (1 - x_c)RT \ln(\gamma_{Fe}^a/\gamma_{Fe}^\gamma) + x_c RT \ln(\gamma_c^a/\gamma_c^\gamma)$$

由于假设  $\gamma_{Fe}^a/\gamma_{Fe}^\gamma \approx 1$ , 因此上式右首第二项可略去。

利用 Gibbs-Helmholtz 方程求  $\gamma_c^a/\gamma_c^\gamma$ , 称为 Fisher 处理模型

由

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\Delta u_i/T)}{\partial(1/T)} &= \Delta \bar{H}_i \\ \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial(1/T)} &= \Delta \bar{H}_i/R \\ \frac{\partial \ln \gamma_c^a}{\partial(1/T)} &= \Delta \bar{H}_c^a/R \\ \frac{\partial \ln \gamma_c^\gamma}{\partial(1/T)} &= \Delta \bar{H}_c^\gamma/R\end{aligned}$$

假定  $\Delta H$  对温度和浓度无关, 将上两式积分后并相减, 则得

$$RT \ln(\gamma_c^a/\gamma_c^\gamma) = \Delta H_c^a - \Delta H_c^\gamma + RT \Delta I$$

其中,  $\Delta I$  为积分常数差。

在 1073K 时,  $\gamma$ (Fe-C) 与  $\alpha$ (Fe-C) 呈平衡, 则

$$\begin{aligned}\mu_c^\gamma &= \mu_c^a & a_c^\gamma &= a_c^a \\ \gamma_c^\gamma x_c^{\gamma/(a+\gamma)} &= \gamma_c^a x_c^{a/(a+\gamma)} \\ \gamma_c^a/\gamma_c^\gamma &= x_c^{\gamma/(a+\gamma)} / x_c^{a/(a+\gamma)} = 0.0142/0.0009\end{aligned}$$

$T=1073K$ , 则

$$\begin{aligned}RT \ln(\gamma_c^a/\gamma_c^\gamma) &= 24610 \\ RT \ln(\gamma_c^a/\gamma_c^\gamma) &= \Delta H_c^a - \Delta H_c^\gamma + RT \Delta I = 83680 - 44685 + RT \Delta I \\ 24610 &= 38995 + 8921 \Delta I\end{aligned}$$

得

$$\Delta I = -1.61$$

则

$$RT \ln(\gamma_c^a/\gamma_c^\gamma) = 38995 - 13.39T$$

所以

$$\Delta G^{T \rightarrow a} = (1 - x_C) \Delta^0 G_{Fe}^{T \rightarrow a} + x_C^a (38995 - 13.39T)$$

其中,  $\Delta^0 G_{Fe}^{T \rightarrow a}$  可由 SGTE 数据库得到, 为

$$1462.4 - 8.282T + 1.15T \ln T - 0.00064T^2$$

3. 分别求  $a' = -2000, +2000, +4000$  及  $+5000$  (cal · K) 的规则溶液在 1000K 时的  $\Delta G^M$  曲线及  $a_A$ , 并与理想溶液 ( $a' = 0$ ) 作比较。

【解】对理想溶液

$$\Delta G^M = -T \Delta S^{\text{理想溶液}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = 2000(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

可得  $a' = 0$  的  $\Delta G^M$  曲线, 如图 7-8 所示。

对规则溶液

$$\Delta H^M = a' x_A x_B$$

$$\Delta G^M = a' x_A x_B + 2000(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

可求出  $a' = -2000$  及  $+2000$  时的  $\Delta G^M$  曲线, 分别在图 7-8 中示出, 其中  $a' = -2000$  的呈负偏差,  $a' = +2000$  的呈正偏差。

由于  $a = 2$  为  $\Delta G^M$  曲线出现拐点的临界值, 故  $a' = aRT = 4000$  时的  $\Delta G^M$  曲线出现拐点; 当  $a' = 5000$  时的  $\Delta G^M$  曲线应出现两个最低点及一个最高点, 如图 7-8 所示。

分别由  $\Delta G^M$  作切线求得  $\Delta \mu_A^M$ , 再由  $\Delta \mu_A^M = RT \ln a_A$ , 求得  $a_A$ , 如图 7-9 所示。

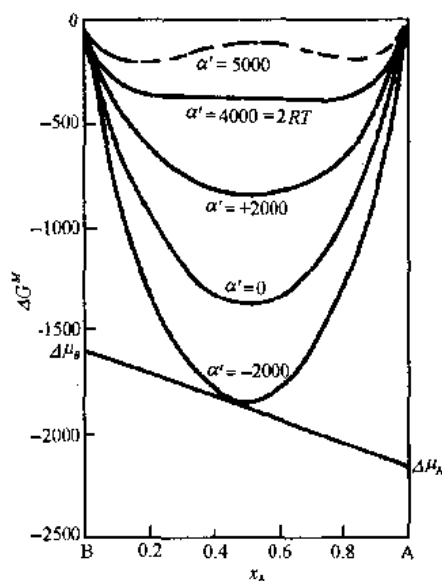


图 7-8 不同  $a'$  值规则溶液的  $\Delta G^M$  曲线

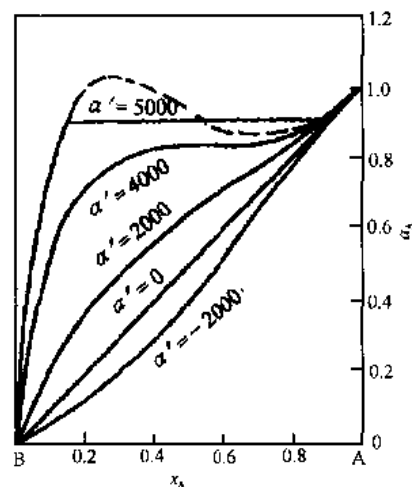


图 7-9 不同  $a'$  值规则溶液的  $a_A$  值

## 第八章 相平衡

### 8-1 单相平衡

图 8-1 为二元系中一定压强和一定温度 ( $T=T_1$ ) 时液体溶液  $l$  的自由能曲线和固溶体  $\alpha$  的自由能曲线, 由于自由能较低的相为更稳定相, 因此在  $T_1$  温度时固溶体  $\alpha$  是稳定相, 合金呈  $\alpha$  相单相平衡, 即在  $T_1$  温度时任何成分的液相都冷凝成为  $\alpha$  固相。

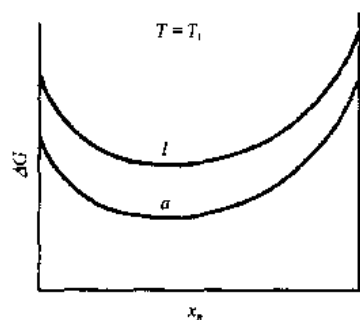


图 8-1 二元系在  $T_1$  温度时液相 ( $l$ ) 和固溶体 ( $\alpha$ ) 相的自由能曲线

### 8-2 多元系复相平衡的条件

#### 1. 简例

将铁、银、硅放入氧化镁坩埚中, 然后将坩埚移入由 1 大气压氩气保护的温度为  $1600^\circ\text{C}$  的炉子中 (见图 8-2)。由于液体铁和液体银互不相溶, 氧化镁和氩气在该温度下又很稳定, 并不与周围物质作任何有实际意义的反应, 因而可将包含有两个均匀液相 (银-硅液相  $\alpha$  和铁-硅液相  $\beta$ ) 的体系看作是等温等压下的一个多相封闭体系, 在此条件下的平衡判据应是体系自由能达最小值, 或

$$(\delta G)_{p, T, n} \geq 0 \quad (8-1)$$

即平衡态时  $\delta G$  的值总是正值或零。

体系的自由能即为二液相自由能之和

$$G = G^\alpha + G^\beta$$

或写成化学势的形式有

$$G = (\mu_{\text{Ag}}^\alpha n_{\text{Ag}}^\alpha + \mu_{\text{Si}}^\alpha n_{\text{Si}}^\alpha) + (\mu_{\text{Fe}}^\beta n_{\text{Fe}}^\beta + \mu_{\text{Si}}^\beta n_{\text{Si}}^\beta) \quad (8-2)$$

若  $\alpha$  相从  $\beta$  相得到  $\delta n_{\text{Si}}^\alpha$  的硅, 则由熟知的

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

可写出体系自由能的相应变化为

$$\delta G = \mu_{\text{Si}}^\alpha \delta n_{\text{Si}}^\alpha + \mu_{\text{Si}}^\beta \delta n_{\text{Si}}^\beta \quad (8-3)$$

且由于 Si 的总量不变,  $\delta n_{\text{Si}}^\alpha = \delta n_{\text{Si}}^\beta$ , 则平衡判据可写成

$$\delta G = (\mu_{\text{Si}}^\alpha - \mu_{\text{Si}}^\beta) \delta n_{\text{Si}}^\alpha \geq 0 \quad (8-4)$$

由于  $\delta n_{\text{Si}}^\alpha$  值的正负并未有限定, (8-4) 式成立的条件为

$$\mu_{\text{Si}}^\alpha = \mu_{\text{Si}}^\beta$$

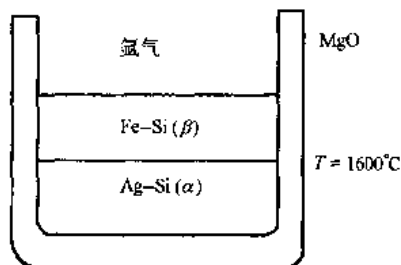


图 8-2 硅分配在互不相溶的二层液体  $\alpha$  与  $\beta$  中, 平衡时  $\mu_{\text{Si}}^\alpha = \mu_{\text{Si}}^\beta$