

材料热力学

(第三版)

徐祖耀 李 麟 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书由《材料热力学》(第二版)一书扩写而成。全书共 14 章,首先介绍了热力学第一、二、三定律,自由能,麦克斯韦方程及其应用,然后阐述了单元系中的相平衡,溶液,二元系的自由能,相平衡,统计热力学,溶液的统计热力学,相图热力学,相变热力学,化学平衡热力学,材料中的一些物理现象的热力学分析等。

本书可供从事材料科学、金属学、力学、机械等研究的科技人员参考,也可作为高等院校相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料热力学 / 徐祖耀,李麟著. —3 版. —北京:科学出版社,2005

ISBN 7-03-014617-4

I. 材... II. ①徐...②李... III. 材料力学:热力学 IV. TB301

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 119483 号

责任编辑:童安齐 沈 建 吴伶伶 / 责任校对:朱光光

责任印制:吕春珉 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1981 年 7 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2000 年 9 月第 二 版 印张:20

2005 年 1 月第 三 版 字数:456 000

印数:17 551—20 050

定价:35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

第三版前言

《材料热力学》(第二版)于2000年出版后,广为一些大学材料科学与工程研究生以及学术界和工程技术界的科技人员所选用,深引为欣慰。今年在本书又将增印之际,科学出版社建议是否作为第三版出版,我们考虑到为读者增加知识面,有必要对本书增加一些内容,对此欣然采纳。在第三版中,主要在第十章溶液的统计热力学中增加了“Gaye 渣系模型”(10-4节)和“SELF 液态合金及渣模型”(10-5节);在第十一章相图热力学中增加了“亚点阵模型及其应用”(11-8节),“二元系热力学性质的外推及实际应用”(11-9节),“相图的优化计算”(11-10节)及在第十二章相变热力学中增加了“块状相变热力学”(12-9节)和“纳米材料的相结构稳定性及相变热力学”(12-11节),并在文字及体裁上做了一些小的修改。材料热力学涉及的范围很广(如包括材料形变——滑移和孪生的热力学),本书内容尚嫌不足,盼待以后有机会再作补充、修正。望读者多赐意见,使本书质量日臻完善,无任祈盼。

徐祖耀

李 麟

2004年7月

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

第三版前言

第二版前言

前言

第一章 热力学第一定律	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 焓和比热容	3
1-5 标准态	5
1-6 例题	6
第二章 热力学第二定律和第三定律	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
第三章 自由能	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	39
3-6 磁性自由能	44
参考文献	45
第四章 麦克斯韦方程及其应用	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 $C_p - C_V$	49

4-6	热弹性效应	50
第五章	单元系中的相平衡	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	57
5-5	纯组元中相平衡	58
5-6	超导态、磁性转变及 λ 相变	60
5-7	曲面相界面热力学	61
5-8	例题	64
	参考文献	66
第六章	溶液	67
6-1	溶液中组元浓度的表示法	67
6-2	偏摩尔量	67
6-3	化学势(化学位)	70
6-4	亨利定律和拉乌尔定律	71
6-5	Gibbs-Duhem 公式的积分和活度测定	75
6-6	溶液的界面吸附	76
6-7	其他偏摩尔量及其关系式	78
6-8	例题	80
第七章	二元系的自由能	82
7-1	形成溶液时自由能的变化	82
7-2	理想溶液与非理想溶液性质的比较	84
7-3	规则溶液	88
7-4	多余偏摩尔量	90
7-5	非规则溶液的自由能	91
7-6	混合相的自由能	92
7-7	例题	92
第八章	相平衡	96
8-1	单相平衡	96
8-2	多元系复相平衡的条件	96
8-3	相律的推导	98
8-4	二元系中的两相平衡及三相平衡	99
8-5	三元系中的相平衡	102
8-6	二级相变时的相平衡	104
8-7	例题	105
	参考文献	106
第九章	统计热力学	107
9-1	概述	107
9-2	微正则系综、正则系综和巨正则系综	108

9-3	点阵统计理论和 Ising 模型	116
9-4	有序-无序转变	118
9-5	浓度起伏与固溶体分解	121
9-6	材料的电导、磁性和比热	123
9-7	分子合金的热力学	127
	参考文献	128
第十章	溶液的统计热力学	129
10-1	溶液的准化学模型	129
10-2	溶液的中心原子模型	132
10-3	二元间隙溶液的中心原子模型	135
10-4	Gaye 渣系模型	137
10-5	SELF 液态合金及渣模型	140
	参考文献	142
第十一章	相图热力学	143
11-1	概述	143
11-2	平衡相浓度的计算原理	145
11-3	端际固溶体的溶解度	146
11-4	有限溶解度固相线的计算	149
11-5	亚稳相的溶解度	151
11-6	二元系组元完全互溶的相图	153
11-7	由电子计算机测制相图	154
11-8	亚点阵模型及其应用	161
11-9	二元系热力学性质的外推及实际应用	172
11-10	相图的优化计算	177
	参考文献	183
第十二章	相变热力学	185
12-1	新相的形成	185
12-2	凝固热力学	187
12-3	脱溶分解	190
12-4	Spinodal 分解	197
12-5	共析分解热力学	204
12-6	有序-无序相变驱动力的计算	218
12-7	马氏体相变热力学	221
12-8	贝氏体相变热力学	235
12-9	块状相变热力学	248
12-10	二级相变	252
12-11	纳米材料的相结构稳定性及相变热力学	256
	参考文献	261

第十三章 化学平衡热力学	265
13-1 质量作用定律	265
13-2 范德霍夫等温方程	267
13-3 范德霍夫等压方程	268
13-4 Le Chatelier-Braun 原则	269
13-5 金属的氧化	271
13-6 金属的渗碳	274
13-7 Fe-C 中碳的活度	275
13-8 渗氮	278
13-9 气体在金属中的溶解度	279
参考文献	281
第十四章 材料中的一些物理现象的热力学分析	282
14-1 晶体中的缺陷	282
14-2 电-热效应	286
14-3 去磁制冷	288
14-4 热辐射	289
14-5 气体液化	292
14-6 扩散	295
14-7 杂质在晶界的偏聚	298
14-8 多元钢的偏聚热力学公式	300
14-9 回火马氏体致脆	302
14-10 例题	306
参考文献	307
全书主要参考文献	308

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 在真空中将两块冰放在一起进行摩擦而使之融化,这就说明摩擦功转换为融化所需的潜热。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,在水中做各种形式的功(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 $0.241\text{cal}/\text{J}$ 。卡(或 $15^\circ\text{C}\cdot\text{cal}$)为热的单位,其定义为:将 1g 的水由 14.5°C 升高至 15.5°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

① 可由热的功当量求出摩尔气体常数量 R 。对理想气体,有

$$R = pV/T$$

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

$$1\text{个大气压} = 76 \times 13.595 \times 980.665 = 1.0132 \times 10^6 \text{dyn}/\text{cm}^2 (1\text{dyn} = 10^5\text{N})$$

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

$$1\text{L} \cdot \text{大气压} = 1.0132 \times 10^6 \times 10^3 \text{erg} = 1.0132 \times 10^9 \text{erg}$$

$$R = \frac{1.0132 \times 10^9 \times 22.414}{273.16} = 8.3144\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

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

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

式中: u, Q, W 分别为内能、热及环境对物体所做的功。

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_{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_{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。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 δQ 和 δW 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 ; 在状态 2, 有值 A_2 。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 $L(x, y)$ 无需是 $\left[\frac{\partial A}{\partial x} \right]_y$, 或 $M(x, y)$ 无需是 $\left[\frac{\partial A}{\partial y} \right]_x$ 。 dA 为全微分的充要条件是

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

式(1-6)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 焓和比热容

根据勒上多变换

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

对于准静态,由式(1-1)

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

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

$$dp = 0 \quad \delta Q = d(u + pV)$$

令 $H \equiv u + pV$, H 称为焓或热函,则

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

式(1-7)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 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

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

式(1-8)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

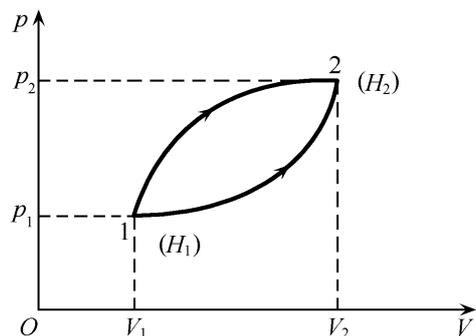


图 1-1 焓为状态函数示意图

冰融化而无温度改变时,则式(1-8)不适用。

热容不是状态函数。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,质量定容热容 C_v 为

$$C_v \equiv \frac{\delta Q_v}{dT}$$

当 p 为恒量时,质量定容热容 C_p 为

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

热容为外延量,它取决于体系的数量大小。为方便起见,一般用体系单位量的热容。体系的比热容是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,对含 n 个摩尔的体系,则可乘以 n 以得到整个体系热容量。

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 $dH = \delta Q_p$, 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,

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

其中 ΔH 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

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

根据式(1-9),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做的膨胀功。

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

$$pV = nRT \quad \left[\frac{\partial u}{\partial V} \right]_T = 0$$

故

$$C_p - C_v = p \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p = p \frac{nR}{p} = nR$$

后来,焦耳-汤姆孙实验证明,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 9×10^{20} erg 或 2×10^{10} kcal。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,除非涉及核反应,能量和焓的绝对值是任意的。例如,氮和氢的能量的绝对值就可被

独立、任意地选定。其核反应 $4\text{H} \longrightarrow \text{He}$, 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。

因为仅仅是焓的变化进入到计算中, 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 1 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 个大气压下的体心立方结构, 1 个大气压下的液体及 1 个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“ \ominus ”, 如 H^\ominus 和 C_p^\ominus 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 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 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 H_2O 作为 298K 时的标准态, 而不以液态作为标准态; 或者以铁的 fcc 结构(奥氏体)作为 298K 时的标准态而不以 bcc 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 $H^\ominus_T - H^\ominus_{298\text{K}}$ 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

$$\Delta H = H_{1400\text{K}}(l, p = 1) - H_{1200\text{K}}(s, p = 100) \quad (1-10)$$

因为铜的熔点为 1357K, $H_{1400\text{K}}^\ominus$ 即为 $H_{1400\text{K}}(l, p = 1)$, $H_{1200\text{K}}^\ominus$ 也等同于 $H_{1200\text{K}}(s, p = 1)$, 式(1-10)可写成

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

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

$$\Delta H = (43\,848 - 25\,041 - 84)\text{J} = 18\,723\text{J}$$

1-6 例 题

【例 1-1】 已知液体铅在 1 个大气压下的热容量 $C_{p(l)}$ 为

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

固体铅的热容量 $C_{p(s)}$ 为

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

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 $\Delta H_{a \rightarrow b}$,

$$\Delta H_{a \rightarrow b} = \int_a^b C_p dT$$

$$= \int_{590}^{600} (32.43 - 3.10 \times 10^{-3} T) dT$$

$$= 305.85 \text{ J/mol}$$

(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

$$\Delta H_{c \rightarrow d} = \int_c^d C_p dT = \int_{600}^{590} C_p dT$$

$$= \int_{600}^{590} (23.56 + 9.75 \times 10^{-3} T) dT$$

$$= -293.72 \text{ J/mol}$$

因此得

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

【例 1-2】 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 1mol 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, 焓值保持一定, 即

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

$$\Delta H_{a \rightarrow b} = \int_a^b C_{p(l)} dT$$

$$= \int_{495}^{505} (34.69 - 9.20 \times 10^{-3} T) dT$$

$$= 300.83 \text{ J}$$

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

因此

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

得已凝固的锡为 4.25% (摩尔分数)。

途径 II: 设过程按 $a \rightarrow d \rightarrow c$ 进行, 即在 495K 有 x mol 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

$$\Delta H_{a \rightarrow d} = -x \Delta H_m(495\text{K})$$

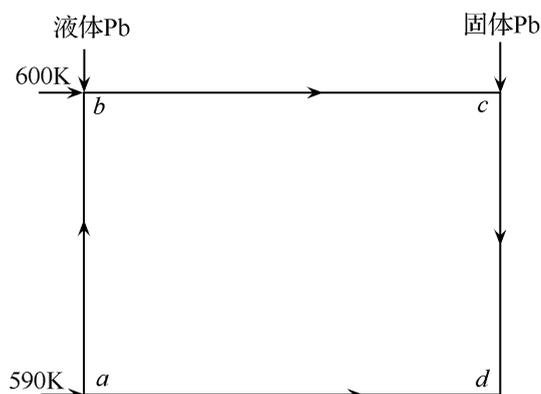


图 1-2 求 ΔH 示意图

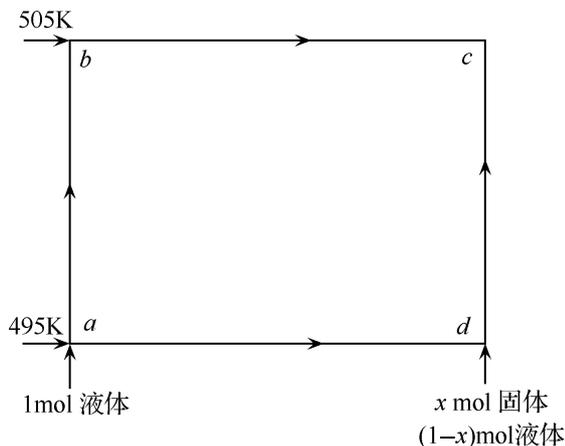


图 1-3 求 ΔH 示意图

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

因此得

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

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,过冷度越大,自发凝固的不可逆过程也就越大。

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

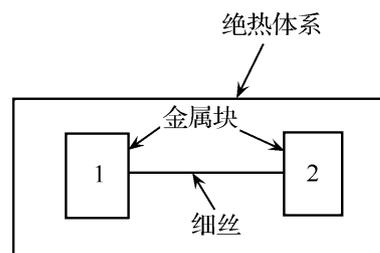


图 2-1 包含有两个不同温度金属块的绝热体系

1 所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。

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

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

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, 必须设定一个与其始、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

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

式(2-4)及式(2-5)即为热力学第二定律的数学表述。由于隔离体系的 δQ 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

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

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

为简单计,可设体系仅做膨胀功,则对于不可逆过程,有

$$du - T dS + p dV < 0 \quad (2-7)$$

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 δ 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 δZ

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

平衡判据则可写为

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

式(2-11)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 α 和 β 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。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^β 必须大于等于左腔室压力 p^α ,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。式(2-12)即类同于判据式(2-11)。

在可逆过程中,式(2-9)或式(2-11)需要使用等号,即

$$dU = T dS - p dV \quad (2-13)$$

因为式(2-13)中的 U 为状态函数,其值不由过程决定,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($dQ_{\text{rev}} = 0$,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

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp \quad (2-14)$$

即

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

由于

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

平衡判据为

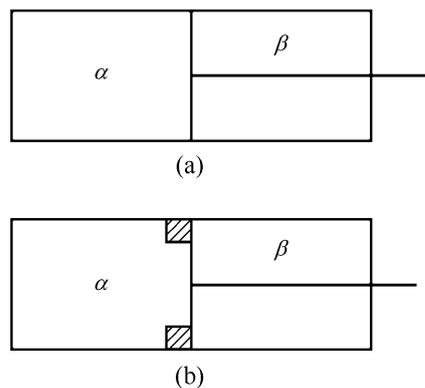


图 2-2 平衡判据的描述:

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

(a)平衡条件: $p^\beta = p^\alpha$;

(b)平衡条件: $p^\beta \geq p^\alpha$

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

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,组成体系的粒子越混乱,其熵值越大。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做振动;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)因吸收凝固热而使混乱度大大增加。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,这需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。

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 ϵ_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 ϵ_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。

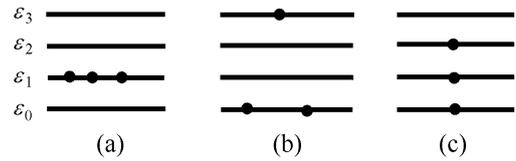


图 2-3 三个相同粒子在不同能级上的可能分布态

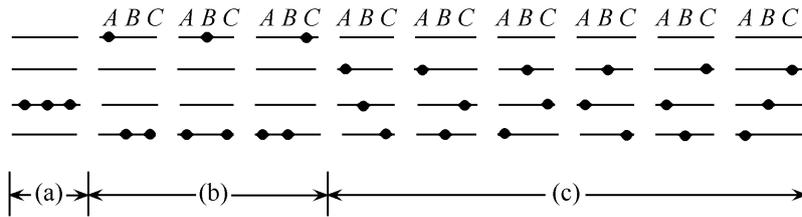


图 2-4 三个相同粒子在不同能级、不同结点上的可能排列花样

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,但出现分布态的概率不同。体系呈(a)分布态的概率为 $1/10$,呈(b)分布态的概率为 $3/10$,存在(c)分布态的概率为 $6/10$,因此(c)分布态是最可几的。可由下述两个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)的概率达 $6/10$;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 ϵ_0 能量级, n_1 个在 ϵ_1 级, n_2 个在 ϵ_2 级, \dots , n_r 个在最高能级 ϵ_r ,则排列花样 Ω 为

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

按上述例子,可由式(2-18)求出不同分布态的排列花样为

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

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

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

现求体系的熵值和混乱度 Ω 之间的定量关系。

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

$$U = \text{常数} = n_0 \varepsilon_0 + n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \cdots + n_r \varepsilon_r = \sum_{i=0}^{i=r} n_i \varepsilon_i \quad (2-20)$$

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

粒子在能级中互换,需满足下列条件:

$$\delta U = 0$$

$$\delta n = 0$$

由式(2-20)及式(2-21),需

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

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

当粒子在能级上做任何互换时,由式(2-19),

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

当最可几分布时, Ω 为最大时,则

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

求最可几分布时,式(2-22)、式(2-23)及式(2-25)需同时满足。

以拉格朗日乘子法,或将式(2-22)乘 β ,其中 β 为能量的倒数,则

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

将式(2-23)乘 α ,其中 α 为无量纲的常数,则

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

式(2-25)、式(2-26)及式(2-27)相加,得

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

即

$$(\ln n_0 + \alpha + \beta \varepsilon_0) \delta n_0 + (\ln n_1 + \alpha + \beta \varepsilon_1) \delta n_1 + (\ln n_2 + \alpha + \beta \varepsilon_2) \delta n_2 \\ + (\ln n_3 + \alpha + \beta \varepsilon_3) \delta n_3 + \cdots + (\ln n_r + \alpha + \beta \varepsilon_r) \delta n_r = 0$$

式(2-28)的解,需每个括号内的因子分别为零,即

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

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

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

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

$$\sum e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\beta \varepsilon_0} + e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + \cdots + e^{-\beta \varepsilon_r} = p$$

其中 p 为配分函数, 得

$$e^{-\alpha} = \frac{n}{p}$$

因此

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

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 可由式(2-30)代入, 则得

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

但

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

因此

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

所以

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

由于 $V = \text{常数}$, 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 Ω 都为状态函数, 故式(2-31)可写成

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

式(2-32)称为玻耳兹曼公式, 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, 体系的混乱度越大(微观组态数 Ω 越多), 熵值越大。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)

式(2-32)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(Ω 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(Ω 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

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

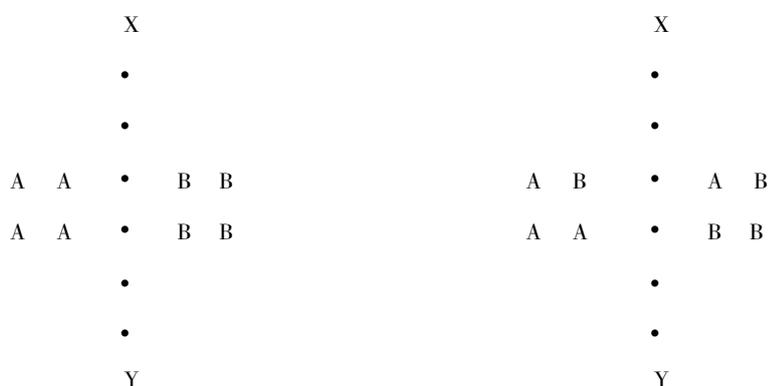


图 2-5 XY 左边 4 个 A 原子、右边 4 个 B 原子的配置($\Omega_{4:0}$)示意图

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

Ω 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,但概率不同。找到 4: 0 排列的概率为 1/70, 出现 3: 1 排列的概率为 16/70, 2: 2 排列的概率为 36/70, 1: 3 排列的概率为 16/70, 0: 4 排列的概率为 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。

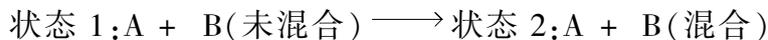
上述特例可推广为一般形式。设由 N 个原子所组成的二元体系, 含 n 个 A 原子, 含 $(N - n)$ 个 B 原子, 则总的可能排列组态数 Ω 为

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

由

$$S = k \ln \Omega$$

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:



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

$$\Delta S_{\text{配置}} = S_{\text{配置}(2)} - S_{\text{配置}(1)} = k \ln \Omega_{\text{配置}(2)} - k \ln \Omega_{\text{配置}(1)} = k \frac{\ln \Omega_{\text{配置}(2)}}{\ln \Omega_{\text{配置}(1)}}$$

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 ΔS 按式(2-34)为

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

利用 Stirling 近似,

$$\ln x! = x \ln x - x \quad (\text{当 } x \gg 10)$$

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

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

$$x = n/N$$

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

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

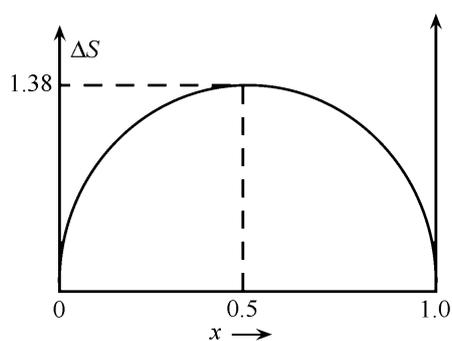


图 2-7 理想固溶体的配置熵

式(2-35)内 x 和 $(1-x)$ 都为分数,其对数为负值,因此配置熵 ΔS 为正值,可见异类原子相遇组成固溶体应是自发的过程。对 1mol 的固溶体晶体,则有

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

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

$$\Delta S = -1.987(0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5) = 1.38 \text{ e. u.}$$

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

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{\Omega_{\text{温}(2)} \Omega_{\text{配置}(2)}}{\Omega_{\text{温}(1)} \Omega_{\text{配置}(1)}} \right)$$

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

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{\Omega_{\text{温}(2)}}{\Omega_{\text{温}(1)}} \right) = \Delta S_{\text{温}}$$

当 A 和 B 原子混合,如在能级上没有影响时,即

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

故

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{\Omega_{\text{配置}(2)}}{\Omega_{\text{配置}(1)}} \right) = \Delta S_{\text{配置}}$$

这种混合称为理想混合,一般 $\Omega_{\text{温}(1)} \neq \Omega_{\text{温}(2)}$,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 $\Omega_{\text{温}} \times \Omega_{\text{配置}}$ 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,则容积越大,原子振动的振幅越大,引起振动的混乱程度也就越大,即振动熵越大。因此,在不完整的晶体中需引入振动熵的概念。

按统计力学,谐振子以不同概率在不同能级上分布。按式(2-32),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,振动熵取决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 1mol 晶体,具有 $3N$ 个振动粒子,其摩尔振动熵 ΔS_V 可表述为

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

假如振动频率由 ν 改变为 ν' 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 温度时必须考虑磁性熵——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 $R \ln(2^0\beta + 1)$,其中 β 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,其比热容的表达式为

$$C_A^{m\alpha} = K_A^\alpha R \ln \frac{1 + \tau^3}{1 - \tau^3} \quad (\text{当 } \tau < 1) \quad (2-37)$$

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

式中: τ 定义为 T/T_c , T_c 是 Curie 温度; K_A^α 和 K_A^β 是组元 A 在铁磁性状态(α)和顺磁性状态(β)时的常数,各作者有不同的数值。式(2-37)和式(2-38)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 将式(2-37)和式(2-38)先展开成级数并截去部分尾项再积分,得

$$C_A^{m\alpha} = 2K_A^\alpha R (\tau^3 + \tau^9/3 + \tau^{15}/5) \quad (\text{当 } \tau < 1) \quad (2-39)$$

$$C_A^{m\beta} = 2K_A^\beta R (\tau^{-5} + \tau^{-15}/3 + \tau^{-25}/5) \quad (\text{当 } \tau > 1) \quad (2-40)$$

将式(2-39)和式(2-40)分别除以温度变量 T 后积分得到的磁性熵为

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

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

$$dS = \left[\frac{\delta Q}{T} \right]_p = \left[\frac{dH}{T} \right]_p = C_p \frac{dT}{T}$$

如一定成分的封闭体系在恒压下,温度由 T_1 升至 T_2 ,则 1mol 体系熵的增值 ΔS 为

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

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 ΔS 。

在任何温度下的熵值一般可写成

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

式中: S_0 为 0K 时 1mol 体系的熵值。

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,

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

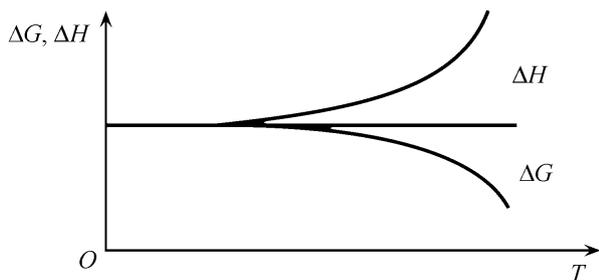


图 2-8 ΔG 、 ΔH 与 T 的关系图

由式(2-43)作 ΔG 和 T 的关系图(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 $\Delta C_p \rightarrow 0$ 。

对式(2-43)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, ΔS 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 0K 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

加黏度,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溶液的配位熵(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,其配位熵并不为零值。

③即使化学纯的元素,如氯,还含有不同的同位素分子,如 $Cl^{35}-Cl^{35}$ 、 $Cl^{35}-Cl^{37}$ 及 $Cl^{37}-Cl^{37}$ 分子,呈完全无序地混合,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位熵(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,有



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

$$\Delta S_{IV} = \Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III}$$

按热力学第三定律, $\Delta S_{IV} = 0$,则

$$\Delta S_{II} = -(\Delta S_I + \Delta S_{III})$$

其中

$$\Delta S_I = \int_0^{T_e} C_p(\alpha) d \ln T$$

$$\Delta S_{II} = \frac{\Delta H}{T_e}$$

$$\Delta S_{III} = \int_{T_e}^0 C_p(\beta) d \ln T$$

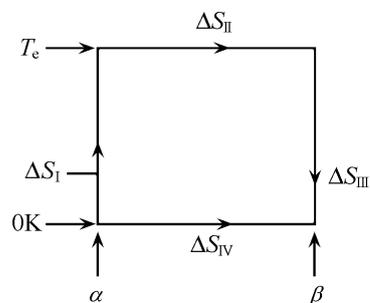


图 2-9 熵变示意图

ΔS_{II} 称为实验熵变,可由实验测得 ΔH 及 T_e 求得; $-(\Delta S_I + \Delta S_{III})$ 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 $\xrightarrow{368.5K}$ 单斜硫 + 96cal/mol ,

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

$$\Delta S_{II} = \frac{\Delta H}{T_e} = \frac{96}{368.5} = 0.261\text{e. u.}$$

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

则

$$\Delta S_I + \Delta S_{III} = 8.810 - 9.04 = -0.23\text{e. u.}$$