

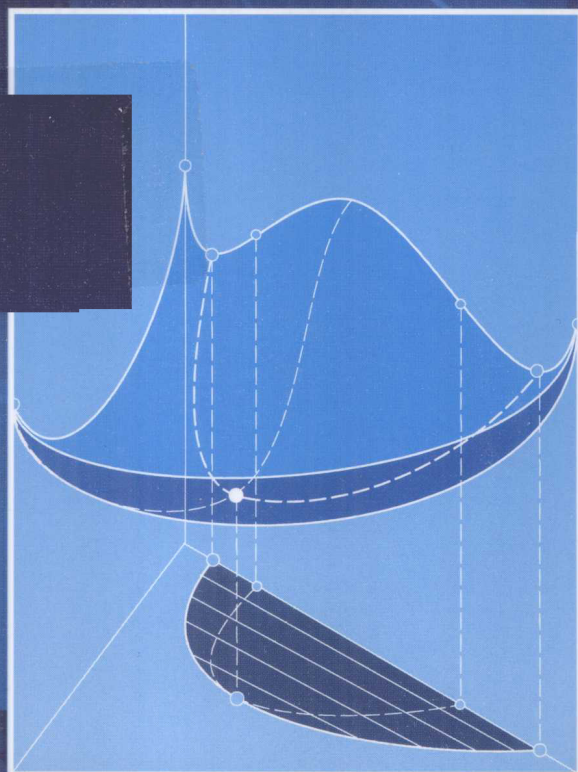
高等学校教材

Materials Thermodynamics

材料热力学

第二版

郝士明 蒋敏 李洪晓 编著



化学工业出版社

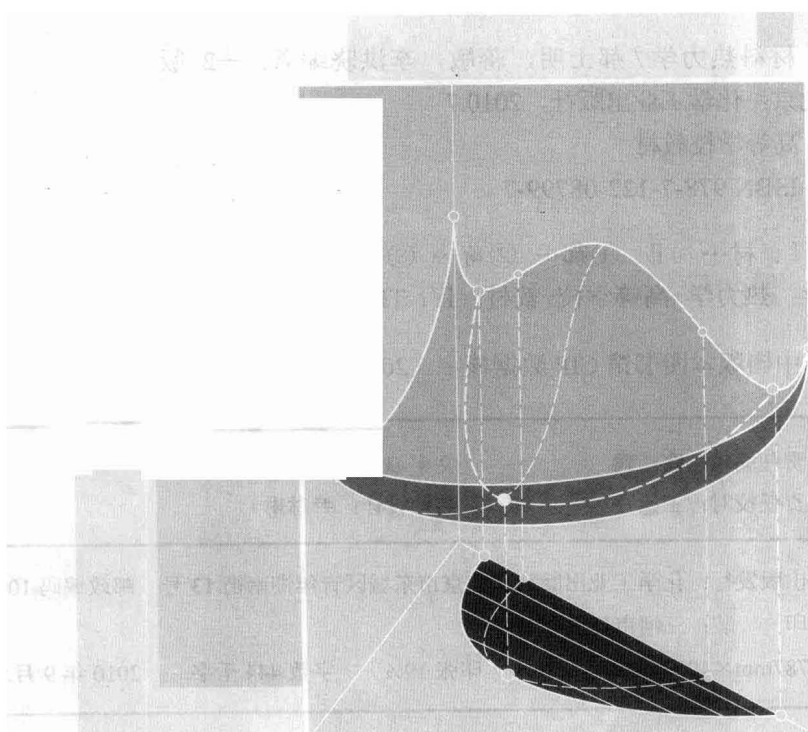
高等学校教材

Materials Thermodynamics

材料热力学

第二版

郝士明 蒋敏 李洪晓 编著



化学工业出版社

·北京·

本书重点介绍了经典热力学和统计热力学理论在揭示材料中的相和组织形成规律方面的应用, 注意通过材料问题实例来使读者理解和掌握热力学的基本规律。全书共分 10 章, 由浅入深地讨论单组元系、二组元系和三组元以上的多组元系材料的相形成规律和相平衡问题; 相变的热力学问题; 重要的溶体模型和集团变分模型; 亚稳、局域等次级相平衡以及材料设计与热力学等问题。内容自成体系而且富有特色, 并附有涉及领域广泛的材料研究的实例和习题, 书后还列有英文、中文索引, 方便读者阅读、检索。本次再版对第 8 章和第 10 章做了较大的修改, 以适应这些领域的快速发展; 对所有插图和习题进行了梳理; 在每章前增加了导读提示, 以使本书更有利于自学。

本书可供材料科学与工程、材料加工与成型、材料物理与化学以及冶金、机械、力学等方面的科技人员阅读与参考, 适合作为高等院校的高年级学生和研究生的教学用书。国家教育部于 2005 年将此书确定为全国研究生推荐教材。

图书在版编目(CIP)数据

材料热力学 / 郝士明, 蒋敏, 李洪晓编著. —2 版
北京: 化学工业出版社, 2010.7
高等学校教材
ISBN 978-7-122-08799-7

I. 材… II. ①郝… ②蒋… ③李… III. 材料力学: 热力学-高等学校-教材 IV. TB301

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 106542 号

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 咎景岩

责任校对: 王素芹

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 19½ 字数 444 千字 2010 年 9 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

第二版前言

《材料热力学》的第一版于 2004 年 1 月由化学工业出版社出版，并于 2005 年 1 月进行了第 2 次印刷。本书是该书的修订第二版。

教育部于 2005 年将此书确定为全国研究生推荐教材。出版 6 年多来，承蒙各方面厚爱，本书获得了诸多读者的认可。国内很多名校的材料类学科选用本书作为研究生教材或本科高年级学生的主要参考书。互联网上还有本人制作的本书讲课用课件在流传，受到读者的相互推荐。经过阅读和传播，既肯定了本书的主要内容和特点，也暴露了若干不足和缺陷。此次化学工业出版社决定再版本书，给修改其缺陷、弥补其不足，使其进一步得以完善提供了一个很好的机会。

本书的再版有两位新作者加入：蒋敏和李洪晓。她们之中一位有材料热力学研究的多方面经历，一位有使用本书进行材料热力学教学的丰富经验，使此次再版的质量提高有了切实保障。本次再版在基本保持本书原有选材特色和尽量方便自学的基础上，对第 8 章和第 10 章做了较大的修改，以适应这些领域的快速发展；对所有插图和习题进行了梳理；在每章前增加了导读提示，以使本书进一步有利于自学。我们还准备在近期由化学工业出版社另出一册以本书读者为主要对象的《材料热力学习题与解答》，也希望得到大家的帮助。

厦门大学的王翠萍教授等对本书的修订提出了宝贵意见，在此谨致谢忱。也希望广大读者和海内外专家一如既往地给予本书以关注和批评，以使本书质量能在大家的关怀下得以不断提高。

郝士明谨识

2010.3

铁晶画屋

第一版前言

材料学的核心问题是求得材料成分-组织结构-各种性能之间的关系。问题的前半部分,即材料成分-组织结构的关系要服从一个基本的科学规则,这个规则就是材料热力学。在材料的研究逐渐由“尝试法”走向“定量设计”的今天,材料热力学的学习尤其显得更加重要。虽然在本书中不一定能找到设计某种特定材料的具体答案,但它会让读者了解到任何材料设计者都必须懂得的知识。

本书是以作者多年为东北大学、中科院金属研究所、钢铁研究总院的材料类硕士研究生讲授“合金热力学”、“材料热力学”的讲稿为基础整理而成的。讲稿的大部分内容还在沈阳工业大学试用过。由于各单位的学时不同,对课程的要求又时有变化,以致经过多年的演变,自然形成了现在的内容结构。由于感到它大体反映了作者对近二十年材料热力学发展的认识与理解,也由于作者认为各大学的同类课程可以保留一些自己的特点,所以这次整理基本上保持了原貌。

本书没有专辟章节介绍热力学的基本规律,而把内容的重点放在应用这些规律于材料学问题的研究分析上。这一方面是尽可能为应用问题腾出必要的篇幅,另一方面也由于已经有很多涉及化学热力学内容的优秀著作,使作者感到在介绍这些规律上难有作为。因此便只将这些著作列于每章之末,以便读者必要时参阅。

作者是材料工作者,讲授“材料热力学”的过程也正是作者学习热力学方法,并将其应用于研究工作实践的过程,所以本书可能会带上一些特有的色彩和局限。希望读者在阅读时,既能注意从中汲取有益的经验,又能最大限度地免受作者局限性的束缚。因为至少在内容的取舍上,作者没有面面俱到,而更重视知识的系统性和连贯性。

对于不同的读者或讲授者,作者建议可以选择不同的章节。不一定要从头到尾全部通读,特别是第8、第9、第10三章可以根据需要取舍。作者根据材料热力学课程设置的初衷,结合自己的学习和体会尽量编入了一定数量的与新材料研究有关的例题和习题,供读者练习与思考。在本书的写作过程中,注意了对例题和课文讲解的细化,以尽量适应读者的自学。所以,即使学时不多或者希望完全自学时,只要有一定物理化学的知识基础,本书的全部内容都适于作为自学教材。

本书的出版受到东北大学研究生院教材建设基金和材料与冶金学院的积极支持和鼓励，谨在此表示衷心的感谢。由于作者学识所限，加之成书仓促，疏漏之处，料难免，敬祈读者与专家不吝赐教。

作者识于东北大学铁晶画屋

二〇〇三年八月

目 录

第二版前言

第一版前言

绪论	1
1 单组元材料的热力学	3
1.1 引论	3
1.2 Gibbs 自由能	4
1.3 相变的体积效应	6
1.4 热容	11
1.5 由热容计算自由能	16
1.6 单元材料的两相平衡	22
1.7 Gibbs-Helmholtz 方程	28
1.8 磁性转变的自由能	31
第 1 章推荐读物	37
习题	37
2 二组元相	39
2.1 理想溶体近似	39
2.2 正规溶体近似	42
2.3 溶体的性质	45
2.4 混合物的自由能	46
2.5 亚正规溶体模型	50
2.6 化学势与活度	52
2.6.1 化学势	52
2.6.2 化学势与自由能-成分图 (G_m - X 图)	54
2.6.3 活度	56
2.7 化合物相	62
习题	65
3 二组元材料的热力学	67
3.1 两相平衡	67

3.2	固-液两相平衡	68
3.3	溶解度曲线	76
3.3.1	第二相为纯组元时的溶解度	76
3.3.2	第二相为化合物时的溶解度	78
3.4	固溶体间的相平衡	81
3.5	相稳定化参数	83
	第 2、3 章推荐读物	89
	习题	89
4	两个重要的溶体模型	91
4.1	Bragg-Williams 近似	91
4.1.1	固溶体的成分与有序度	92
4.1.2	混合熵与内能	94
4.1.3	自由能	97
4.1.4	合作现象	99
4.2	双亚点阵模型	101
4.2.1	成分描述	102
4.2.2	混合熵	104
4.2.3	过剩自由能	105
4.2.4	摩尔自由能	106
4.2.5	化学势及活度	106
	第 4 章推荐读物	110
	习题	111
5	相变热力学	112
5.1	无扩散相变	112
5.1.1	相变驱动力	112
5.1.2	T_0 线	114
5.1.3	马氏体点	115
5.2	固溶体的分解	118
5.2.1	固溶体自由能曲线的分析	118
5.2.2	亚稳固溶体的分解	119
5.3	第二相析出	121
5.4	析出相的表面张力效应	123
5.4.1	表面张力与附加压力	123
5.4.2	表面张力与溶解度	125
5.5	二级相变	128

5.5.1	相变的热力学特征	128
5.5.2	固溶体的磁性转变自由能	132
5.5.3	有序-无序转变的自由能	135
5.6	二级相变对相平衡的影响	138
5.6.1	对溶解度曲线的影响	138
5.6.2	对溶解度间隙的影响	140
5.7	晶间偏析	145
第5章推荐读物		147
习题		148
6	多组元相	149
6.1	正规溶体近似	151
6.2	化合物相	156
6.2.1	线性化合物 $(A,B)_aC_c$	156
6.2.2	互易相 (互易化合物、互易固溶体)	158
6.3	代位-间隙式固溶体	163
6.4	二级相变自由能	169
6.4.1	磁性转变自由能	169
6.4.2	有序-无序转变自由能	170
7	多元材料热力学	174
7.1	三元系中的两相平衡	174
7.2	固溶体与线性化合物的平衡	175
7.3	两个线性化合物之间的平衡	178
7.4	固溶体与化学计量比化合物的平衡	180
7.5	固溶体之间的相平衡	189
7.5.1	稀溶体之间的相平衡	189
7.5.2	非稀溶体之间的相平衡	191
7.6	两相平衡与第三元素	192
第6、7章推荐读物		200
习题		200
8	集团变分法	203
8.1	集团概率变量	204
8.2	摩尔自由能描述	210
8.2.1	内能	210
8.2.2	配置熵	211

8.2.3 摩尔自由能	214
8.3 巨势与相对化学势	216
8.3.1 相对化学势与巨势的定义的导出	217
8.3.2 巨势-相对化学势曲线	219
8.4 变分与数值计算	223
8.5 自然迭代法	224
8.6 同结构相平衡计算	228
8.7 CVM 的新发展	233
第 8 章参考文献	235
第 8 章推荐读物	235
9 次级相平衡	237
9.1 亚稳态相平衡	237
9.1.1 亚稳相与亚稳平衡态	237
9.1.2 步进规则	240
9.1.3 外插规律	242
9.1.4 单组元材料的亚稳平衡	245
9.1.5 溶体系统中的亚稳平衡	246
9.1.6 非晶态合金	251
9.2 局域平衡	253
9.2.1 局部平衡假设	254
9.2.2 局部平衡与相图测定	258
9.3 仲平衡	262
第 9 章参考文献	265
第 9 章推荐读物	266
10 材料设计与热力学	267
10.1 经验材料设计的热力学	268
10.1.1 相边界成分的确定与电子空位浓度	268
10.1.2 相边界成分的确定与电子能级	272
10.2 CALPHAD 方法	276
10.2.1 CALPHAD 方法及特点	277
10.2.2 CALPHAD 数据库和计算程序	280
10.2.3 CALPHAD 与第一性原理计算	284
10.3 CALPHAD 相图计算数据库实例	285
10.3.1 无铅微焊材料	285
10.3.2 III-V 族半导体相图数据库	288

第 10 章参考文献.....	291
第 10 章推荐读物.....	291
英文索引	293
中文索引	297

绪 论

材料热力学是经典热力学和统计热力学理论在材料研究方面的应用，其目的在于揭示材料中的相和组织的形成规律。固态材料中的熔化与凝固以及各类固态相变、相平衡关系和相平衡成分的确定、结构上的物理和化学有序性以及各类晶体缺陷的形成条件等是其主要研究对象。

现代材料科学发展的主要特征之一是对材料的微观层次的认识在不断进步。利用场离子显微镜和高分辨电子显微镜把这一认识推进到了纳米和小于纳米的层次，已经可以直接观察到从位错形态直至原子实际排列的微观形态。但这些成就也有可能给人们造成一种误解，以为只有在微观尺度上对材料的直接分析，才是深刻把握材料组织结构形成规律的最主要内容 and 最主要途径；以为对那些熵、焓、自由能、活度等抽象的概念不再需要更多地加以注意。其实不然，不仅热力学的主要长处正在于它的抽象性和演绎性，而且现代材料科学的每一次进步和发展都一直受到经典热力学和统计热力学的支撑和帮助。因此可以说，材料热力学的形成和发展正是材料科学走向成熟的标志之一。附表给出了材料热力学的发展与材料科学发展的历程和时间表。可以看出工业技术的进步在拉动材料热力学的发展，而材料热力学的发展又在为下一个技术进步准备基础和条件。

1876 年 Gibbs 相律的出现可以认为是经典热力学的一个重要的里程碑。从这时起，刚刚开始不久的关于材料组织的研究，便有了最基本的理论指导。1899 年 H.Roozeboom 把相律应用到了多组元系统，把理解物质内可能存在的各种相及其平衡关系提升到了理性阶段。其后，Roberts-Austen 通过实验构建了 Fe-Fe₃C 相图的最初的合理形式，使钢铁材料的研究一开始就有理论支撑。20 世纪初 G.Tamman 等通过实验建立了大量金属系相图，有力地推动了合金材料的开发，被认为是那个时代材料研究的主流基础性工作。稍后出现的经验性溶体理论和 20 世纪 30 年代 W.L.Bragg 和 E.J.Williams 利用统计方法建立的自由能理论，使热力学的分析研究有可能与对材料结构的有序性等微观认识结合起来，意义十分巨大。50 年代初 R.Kikuchi 提出了关于熵描述的现代统计理论，实际上已经逐渐在探索把热力学与第一原理（First principle）计算结合起来的可能性。60 年代初 M.Hillert 等关于非平衡系统热力学的研究，导致了失稳分解（Spinodal 分解）研究领域的出现，极大地丰富了材料组织形成规律的认识。

20 世纪 70 年代由 L.Kaufman、M.Hillert 等倡导的相图热力学计算，使金属、陶瓷材料的相图特别是多元相图的研究走进了一个新的发展时期。在热力学数据库支持下相图计算的逐渐成熟，形成了一种相平衡研究的 CALPHAD 模式。其意义更在于这使材料的研究逐渐在结束尝试法（Trial and error）阶段，而步入根据实际需要进行材料设计的时代。60 年代中期出现的经验合金设计的 PHACOMP 模式已经可以逐渐由 CALPHAD

模式所取代。如果把 Sorby 用光学显微镜来研究钢铁的组织作为材料科学的开始的话，而把材料设计的出现看做是材料科学的成熟，其间大约经历了一个世纪。这一个世纪中材料热力学一直都扮演着十分重要的角色。

A. Einstein 曾经这样评论热力学理论：“一种理论的前提的简单性越大，它所涉及的事物的种类越多，它的应用范围越广，它给人们的印象也就越深。因此经典热力学给我造成了深刻的印象。我确信，这是在它的基本概念可以应用的范围内绝不会被推翻的唯一具有普遍内容的物理理论。”

本书的内容设计是假定读者已经从物理化学或物理学等课程中熟悉了热力学的基本概念和主要内容。因此不再论证这些概念和内容。在书中将主要介绍经典热力学和统计热力学在应用于分析和解决材料学问题时所产生的具体形式或特殊形式、解决和处理问题的方法以及一些重要的结论。内容以平衡态为主，也涉及部分次级平衡（亚稳平衡态）和不可逆过程的问题。

如前所述，材料热力学是热力学理论在材料研究、材料生产活动中的应用。因此这是一门与实践关系十分密切的科学。学习这门课程，不能满足于理解了书中的内容，而应当多进行一些对实际的材料学问题的分析与计算，开始可以是一些简单的，甚至是别人已经解决的问题，然后由易渐难，循序渐进。通过不断的实际分析与计算，一定会增进对热力学理论的理解，加深对热力学的兴趣，进而有自己的心得和成绩。

附表 材料热力学的相关大事年表

年 代		实 验	理 论	相 关 事 件
1800~1849	1800	Seebeck: 热电偶	Avogadro: 分子论	钢本质的研究
	1811			
	1821			合金钢研究开始
1850~1899	1850	Sorby: 光学显微镜观察组织	Mendeleev: 元素周期律 Gibbs: 相律 Boltzmann: 统计热力学	铝青铜开发
	1864			切削工具钢开发
	1871			半导体研究开始
	1876			硅整流器诞生
	1885	Le Chatelier: 热分析	碱性转炉诞生 电解铝成功	
1900~1949	1900	Roberts-Austen: 铁-碳相图	Van Laar: 相图类型计算	稀土金属还原
	1908			高速钢发明
	1920	Westgren: 高温 X 射线衍射	Bragg-Williams: 有序化理论	硬质合金发明
	1930	Bain: T-T-T 曲线		铝镍钴永磁发明
	1940	Klinger-Koch: 微量相成分分析	Hume-Rothery: 合金相理论	Hansen: 二元合金相图集
			Zener: 磁性影响项	钛还原成功 ENIAC 计算机出现
1950~	1950	Heidenreich: 透射电镜出现	Kikuchi: CVM 方法	IC 出现
	1960	Castain: EPMA	Hillert: 双亚点阵模型	PHACOMP 出现
	1970			Kaufman: CALPHAD 起步
	1980			THERMO-CALC
	1990			各类热力学数据库

单组元材料的热力学

【本章导读】

热力学三定律等基本热力学内容在本书中已不再专设章节，所以本章以纯金属等单组元材料为例引出全书最重要的基本概念——自由能，以及相关的焓、熵等概念，以实现与物理化学等基础课程的沟通和联系，Gibbs 自由能最小判据的应用将贯穿全书。另外，本书特别重视通过热容值计算其他热力学函数的功能，在全书中将多次应用。磁性转变是一种典型二级相变，了解磁性转变热力学将为认识所有二级相变对材料相平衡的重要影响奠定基础。

1.1 引论

很多单组元 (Single component) 材料是重要的工程材料。例如工业纯铁是重要的软磁材料；纯铝和纯钛都是重要的结构材料；纯铜是重要的导电材料；纯 SiO_2 是重要的低膨胀材料；纯硅是电脑的核心 CPU 的芯片材料；纯 MgO 和 Al_2O_3 是重要的耐火材料和耐热材料等。高分子材料的组元概念虽然特殊一些，但即使是最简单的碳链聚合物如聚乙烯也是很重要的工农业用薄膜材料。

单组元材料中没有成分的概念，从这个意义上说问题相对简单。因此也就有可能讨论那些成分影响相对较小，或需要回避成分影响复杂性的问题，如热容、磁性转变、点缺陷等问题。

本章还有一个重要任务就是复习相关的热力学概念。下面用一个固态相变的特点来探讨热力学函数，特别是 Gibbs 自由能 (Free energy) 在热力学分析中的重要意义。这个固态相变特点是：除非有可以理解的特殊理由，所有纯金属的加热固态相变都是由密排结构 (Close structure) 向疏排结构 (Open structure) 的转变。也就是说，加热相变要引起体积的膨胀。

图 1.1 是纯钛的热膨胀曲线。可以看出，在 1155 K (882℃) 纯钛有热膨胀系数的突变。这说明在此温度下发生了固态相变，即结构的转变。已经知道，低温的 α -Ti 是密排六方 (hcp) 的密排结构，而高温的 β -Ti 是体心立方 (bcc) 的相对疏排结构。值得注意的是，这种相变的疏密特征并不是一个特例，而是一种规律，一种由热力学函数决定的规律。表 1.1 反映了这种规律。而这里真正可以称为例外的，并不是一种特殊的金属，

竟是最常见的，对人类的文明史发挥了第一位重要作用的金属铁（Fe）的 α/γ 相变。这一相变的结果是导致体积的收缩。而无论是疏密变化的规律，还是纯铁这个例外，都可以从其自身的热力学状态函数（State function）的特征里找到答案。能够揭示这个答案的热力学函数就是 Gibbs 自由能。

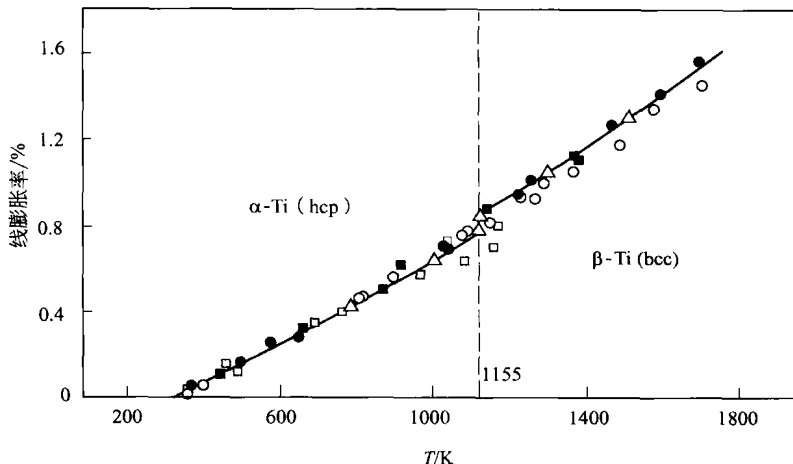


图 1.1 纯钛的体积与温度的关系

表 1.1 纯金属同素异晶转变的结构特征

低温相 $\rightleftharpoons$ 高温相	金 属
fcc $\rightleftharpoons$ bcc	Ca (α/β), Ce (γ/β), Fe (γ/δ), La (β/γ), Mn (γ/δ), Th (α/β), Yb (β/γ)
hcp $\rightleftharpoons$ bcc	Be (α/β), Dy (α/β), Er (α/β), Gd (α/β), Hf (α/β), Ho (α/β), Li (α/β), Lu (α/β), Na (α/β), Nd (α/β), Pr (α/β), Pm (α/β), Sc (α/β), Sm (α/β), Sr (β/γ), Tb (α/β), Tl (α/β), Ti (α/β), Tm (α/β), Y (α/β), Zr (α/β)
hcp $\rightleftharpoons$ fcc	Ce (β/γ), Co (ϵ/α), La (α/β)
fcc $\rightleftharpoons$ hcp	Ce (β/γ), Sr (α/β)
bcc $\rightleftharpoons$ hcp	—
bcc $\rightleftharpoons$ fcc	Fe (α/γ)
复杂结构相变	Mn ($\alpha/\beta/\gamma/\delta$) (A12/A13/fcc/bcc); Sn (α/β) (A4/A5); U ($\alpha/\beta/\gamma$) (A20/A ₁₆ /bcc)

1.2 Gibbs 自由能

上述固态相变的疏密问题实际上是一个体积效应与相稳定性的关系问题，即在什么样的温度下，具有什么样体积特点的相其 Gibbs 自由能更小的问题。为什么 Gibbs 自由能有这样的功能呢，这要从热力学第二定律（Second law of thermodynamic）说起。

热力学第二定律告诉我们，一个孤立系统（Isolated system）总是由熵（Entropy, S ）低的状态向熵高的状态变化，平衡状态则是具有最大熵的状态。这可以表示成下面的公式：

$$(dS)_{is} \geq 0 \quad \text{或} \quad (\Delta S)_{is} \geq 0 \quad (1.1)$$

式中的不等号表示不可逆过程，等号表示可逆过程。式(1.1)表明，在一个孤立系统中一个自发的不可逆过程总是熵增加的过程；熵减小的过程是不可能发生的；而达到平衡态时熵达到最大值。

利用熵判据来判断过程的方向和平衡状态 (Equilibrium state)，存在一个困难问题，那就是研究的对象 (即体系，System) 必须是孤立系统。这对于材料问题的研究常常是难于做到的，实际材料的状态的改变总是要与环境 (Surrounding) 发生能量或物质的交换。设想一个材料样品 A 处于炉子 A' 中，即使忽略炉子 A' 与周围环境之间的热交换，也只能把 A+A' 看成一个孤立系统，判断样品 A 状态的变化或是否处于平衡态，都必须把炉子 A' 的熵考虑在内，这当然是很不方便的。

如图 1.2 所示，若炉子 A' 比试样 A 的热容量 (Heat capacity) 大得多，试样 A 从 A' 吸收一个极小的热量 $\delta Q^{A'-A}$ 后，A' 的温度 (T) 和压力 (P) 并不发生变化。这是一个可逆过程，因而 A' 的熵变为：

$$dS_{A'} = -\frac{\delta Q^{A'-A}}{T} \quad (1.2)$$

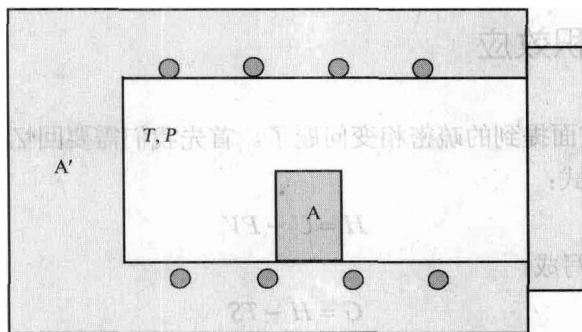


图 1.2 样品与环境的关系

试样 A 吸收热量 $\delta Q^{A'-A}$ 之后，体积 (V) 的变化为 dV_A ，对环境做功 (Work) 为 PdV_A ，按热力学第一定律 (First law of thermodynamic)，试样 A 的内能 U_A (Internal energy) 变化为：

$$dU_A = \delta Q^{A'-A} - PdV_A \quad (1.3)$$

这样，炉子 A' 的熵变可以用试样的状态函数来表示，即：

$$dS_{A'} = -\frac{dU_A + PdV_A}{T} \quad (1.4)$$

于是，试样 A 与炉子 A' 构成的孤立系统的熵变为：

$$dS_{A+A'} = dS_A + dS_{A'} \quad (1.5)$$

由式 (1.3)、式 (1.4) 和式 (1.5) 可以得到：

$$dS_{A+A'} = -\frac{dU_A + PdV_A - TdS_A}{T} \quad (1.6)$$

这样，孤立系统的熵变便只由试样 A 的状态函数表示了。这时，热力学第二定律可以表示为：

$$-\frac{dU_A + PdV_A - TdS_A}{T} \geq 0 \quad (1.7)$$

如果将 $U + PV - TS$ 定义为一个新的热力学状态函数 G ：

$$\text{定义} \quad G = U + PV - TS \quad (1.8)$$

这个新的热力学状态函数 G 就是 Gibbs 自由能，在等温等压条件下，

$$dG = dU + PdV - TdS \quad (1.9)$$

因此，式 (1.7) 可以表示成：

$$dG_A \leq 0 \quad (1.10)$$

因为这相当于不等式 (1.7) 的两边都乘了 $-\frac{1}{T}$ 。此式表明，在等温等压下，试样中发生的自发的、不可逆过程都是试样本身的 Gibbs 自由能降低的过程。平衡态是 Gibbs 自由能最小的状态，已无须再考虑环境了。等温等压下平衡态的一般条件便成为：

$$dG = 0 \quad \text{或} \quad G = \min \quad (1.11)$$

1.3 相变的体积效应

现在可以讨论前面提到的疏密相变问题了。首先我们需要回忆下面的一些关系式。根据焓 (H) 的定义式：

$$H = U + PV$$

Gibbs 自由能也可以写成：

$$G = H - TS \quad (1.12)$$

焓和 Gibbs 自由能的微分为：

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP \\ dG &= dH - TdS - SdT \end{aligned} \quad (1.13)$$

在只有体积功时，热力学第一定律的形式是：

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - PdV \\ dH &= \delta Q + VdP \end{aligned}$$

因而，Gibbs 自由能的微分可以写成：

$$dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT$$

因为对于可逆过程 (Reversible process)

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad \delta Q = TdS \quad (1.14)$$

所以，Gibbs 自由能的微分又可以写成：

$$dG = VdP - SdT \quad (1.15)$$

同理，Helmholtz 自由能 F ($F = U - TS$) 的微分可以写成：

$$dF = -PdV - SdT \quad (1.16)$$