

徐祖耀 李麟 著

材料

(第三版)

热力学



科学出版社

www.sciencep.com

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 N 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>

新蕾印刷厂 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(环伟))

第三版前言

《材料热力学》(第二版)于 2000 年出版后,广为一些大学的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 0.241cal/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, $V = 22.414\text{L/mol}$, 由于 $1\text{atm} = 76\text{cmHg} = 76 \times \rho_{\text{Hg}} \times g$, 其中 ρ_{Hg} 为汞的密度 = 13.595g/cm^3 , g 为标准重力加速度 = 980.665cm/s^2 , 因此

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

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

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

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

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

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

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

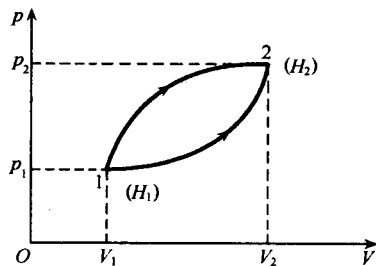


图 1-1 焓为状态函数示意图

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, 由于内部粒子间的相互作用力, 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 $H_{1400\text{K}}^\ominus - H_{298\text{K}}^\ominus$ 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

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

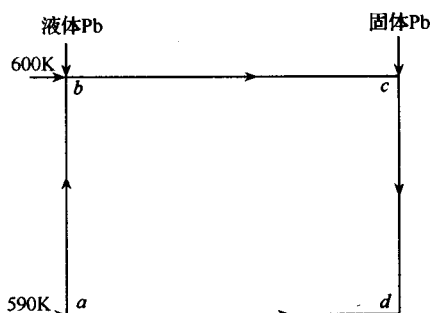


图 1-2 求 ΔH 示意图

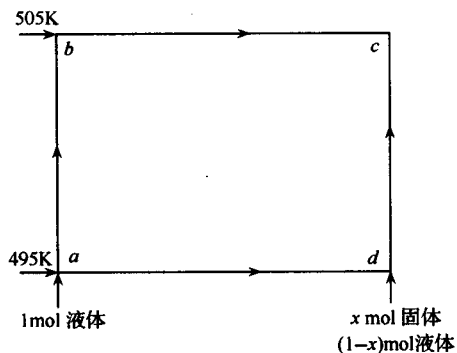


图 1-3 求 ΔH 示意图

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

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。