

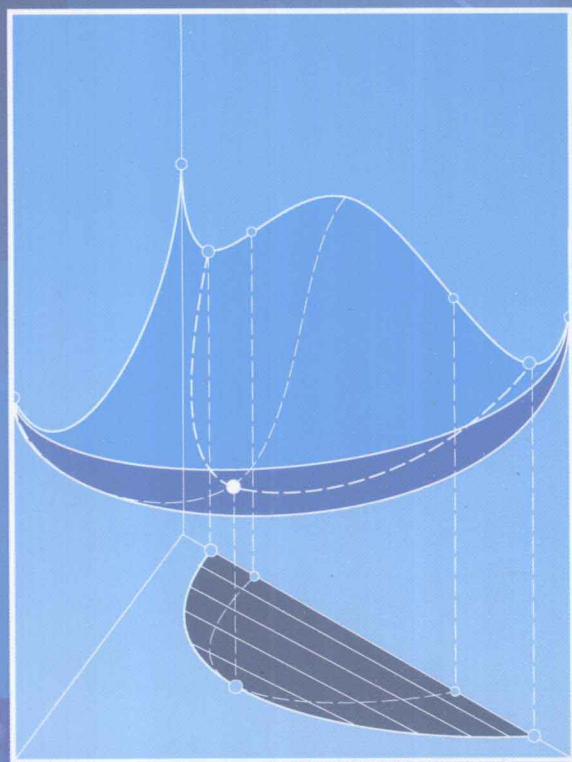
高等学校教材

Materials Thermodynamics

材料热力学

习题与解答

李洪晓 蒋敏 郝士明 编著



化学工业出版社

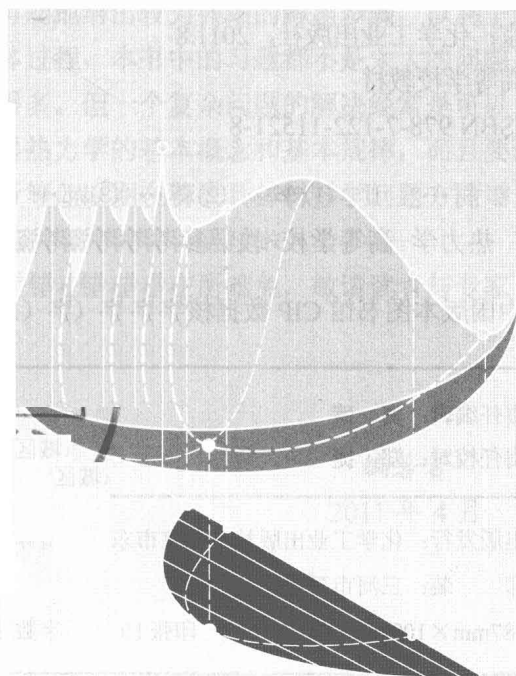
高等学校教材

Materials Thermodynamics

材料热力学

习题与解答

李洪晓 蒋敏 郝士明 编著



化学工业出版社

·北京·

本书是以教育部推荐的全国通用教材——郝士明、蒋敏、李洪晓编著的《材料热力学（第二版）》为主要对象的辅助教材。材料热力学与其他热力学分支一样，既具有严谨的理论性，又具有很强的实践性。材料热力学的价值正在于它能够切实地分析或解决材料生产和研究过程中的实际问题。本书既对上述教材中的全部习题做出了解答，也注意详细分析了解题过程。此外还选择了国内外主要教材中的典型习题进行分析与解答。

本书可供材料、冶金和机械等类学科师生，以及相关科研、技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料热力学习题与解答 / 李洪晓, 蒋敏, 郝士明编著.
北京: 化学工业出版社, 2011.8
高等学校教材
ISBN 978-7-122-11521-8

I. 材… II. ①李… ②蒋… ③郝… III. 材料力学: 热力学-高等学校-教学参考资料 IV. TB301

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 110824 号

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 咎景岩

责任校对: 郑 捷

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 10 字数 223 千字 2011 年 8 月北京第 1 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: 25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

国内的很多大学及中国科学院的研究生院中，“材料热力学”都是作为材料类学科研究生的学位课，在有的单位甚至作为博士生入学考试的考试科目，所以这门课一直受到各个教学部门的重视。

作者在多年的教学实践过程中，深切感觉到学生对材料热力学的辅助教材有明确的需求。虽然已有一些关于热力学基本理论或物理化学方面的习题集，但是“材料热力学”是将热力学原理应用于材料学问题的研究与分析上，有其特有的思路和方法。在学生的具体学习过程中，还缺少必要的辅导材料及配套的习题，以启发其深入思考，帮助其澄清概念；在具体的计算、分析材料学问题的实践中达到巩固记忆、加深理解的目的，并最终达到对热力学方法的掌握和灵活应用。

为此，作者在多年教学、科研实践的基础上，以郝士明、蒋敏、李洪晓编著的《材料热力学（第二版）》教材习题为基础，并参阅、吸收了国内外有关书籍中的习题，编写了这本《材料热力学习题与解答》，旨在帮助学生更好地掌握应用热力学原理分析研究材料学问题的基本方法。在习题的解答过程中，注意尽可能地给出较为详细的解题步骤，以利于学生自学。出于教学本身的需要，分析学习的具体过程，本书中的习题都不是太大的问题。而实际研究工作中所遇到的问题却经常要复杂得多。但一个复杂问题的解决经常是可以分解为若干个小问题的。希望读者不仅要注意材料热力学的基本概念和基本规律，而且要注意具体的数值计算细节、单位转换以及图形分析等，以期在解决具体材料学问题方面增长才干。本书可供材料、冶金及机械等类学科师生，以及相关科研技术人员参考。

由于作者学识、经验有限，加上成书仓促，疏漏与差错在所难免，敬请读者与专家不吝赐教。

编著者

2011年4月

目 录

1 单组元材料热力学	1
1.1 基本概念与定律	1
1.2 解题基础	2
1.2.1 等压热容与等容热容	2
1.2.2 由热容计算自由能	3
1.2.3 单元材料的两相平衡	4
1.2.4 Gibbs-Helmholtz 方程	5
1.2.5 磁性转变自由能的统计模型	5
1.3 习题解答	7
2 二组元相	20
2.1 基本概念与定律	20
2.2 解题基础	20
2.2.1 溶体的自由能描述	20
2.2.2 混合物的自由能	24
2.2.3 化合物相的自由能描述	24
2.2.4 化学势与活度	25
2.3 习题解答	26
3 二组元材料热力学	41
3.1 基本概念	41
3.2 解题基础	41
3.2.1 两相平衡判据	41
3.2.2 固-液两相平衡的热力学分析	42
3.2.3 溶解度曲线的热力学分析	43
3.2.4 固溶体间的相平衡	45
3.3 习题解答	46
4 两个重要的溶体模型	75
4.1 基本概念	75
4.2 解题基础	75
4.2.1 Bragg-Williams 近似	75
4.2.2 双亚点阵模型	78
4.3 习题解答	80
5 相变热力学	92

5.1	基本概念与定律	92
5.2	解题基础	93
5.2.1	无扩散相变驱动力分析	93
5.2.2	亚稳固溶体分解的热力学分析	94
5.2.3	第二相析出的热力学分析	95
5.2.4	析出相表面张力对溶解度的影响	96
5.2.5	二级相变对相平衡的影响	97
5.3	习题解答	98
6	多组元相和多元材料热力学	108
6.1	基本概念	108
6.2	解题基础	108
6.2.1	多元正规溶体近似	108
6.2.2	多元系化合物相的热力学描述	110
6.2.3	三元系中的两相平衡	112
6.3	习题解答	118
	附录 纯元素标准态自由能	144
	参考文献	151

单组元材料热力学

1.1 基本概念与定律

热力学第一定律：也称能量守恒定律，表明自然界一切物质都具有能量，而且能量可以从一种形式转化成另一种形式，但在转化过程中总的能量不变。即第一类永动机是不可能存在的，孤立体系中的能量不变。对于封闭体系则有 $dU = \delta Q - \delta W$ ， U 为内能， Q 为热， W 为功；即封闭体系的内能变化等于体系吸收的热减去体系对环境所做的功。

熵：度量体系进行自发过程的不可逆程度的参数。体系进行自发过程时，在一定温度 T 下吸收（或放出）的热量为 Q ，则体系熵值的变化为 $\Delta S = \frac{Q}{T}$ 。

热力学第二定律：一个孤立系统总是自发地由熵低的状态向熵高的状态变化，平衡状态是具有最大熵的状态。即不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其他变化；或不可能从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其他变化；也就是第二类永动机不可能造成。

热力学第三定律：热力学零度下，完全平衡的任何均匀物质，其熵值为零。

自由能：热力学状态函数，其中 Gibbs 自由能 $G \equiv U + pV - TS$ ，Helmholtz 自由能 $F \equiv U - TS$ ， U 为内能， p 为压力， V 为体积， S 为熵。

焓：热力学状态函数，定义式为 $H \equiv U + pV$ ， U 为内能， p 为压力， V 为体积。

Richard 定律：1mol 纯金属的熔化熵均约等于气体常数 R ，而纯氧化物的熔化熵则约为 $2R \sim 3R$ 。

热容：当物质被加热时如果不发生相变和化学反应，则物质温度升高 1K 所吸收的热量为其平均热容；某一温度下的热容 $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$ 。

容量性质：也称广延量，该类性质与体系物质的数量成比例；在一定条件下具有加和性。

强度性质：也称内禀量，该类性质与体系物质的数量无关，是物质本身的属性；不具备加和性。

自发磁化：铁磁性物质的原子磁矩因交换作用而排列成平行状态（有序状态）以降低能量的行为。

1.2 解题基础

1.2.1 等压热容与等容热容

某一温度下的热容 $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$

对于等压过程 $dH = \delta Q$

则等压热容 C_p 为
$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.1)$$

对于等体积过程 $dU = \delta Q$

则等容热容 C_v 为
$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1.2)$$

通过积分则可以得到

$$\text{焓 } H = \int C_p dT + H(0K) \quad (1.3)$$

$$\text{内能 } U = \int C_v dT + U(0K) \quad (1.4)$$

式中的 $H(0K)$ 和 $U(0K)$ 是热力学零度时的焓和内能，目前其绝对值尚无法得知。

对于准静态过程，熵的变化 dS 为：

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

而 $\delta Q = CdT$ ，则有

$$dS = \frac{CdT}{T} \quad (1.5)$$

在等压和等容条件下的熵分别为

$$S_p = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + S(0K) \quad (1.6)$$

$$S_v = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT + S(0K) \quad (1.7)$$

根据热力学第三定律可知，单组元相在热力学零度下的熵 $S(0K)$ 为零。

单组元相的 Gibbs 自由能和 Helmholtz 自由能则可通过热容求出，分别为

$$G = \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + H(0K) \quad (1.8)$$

$$F = \int_0^T C_v dT - T \int_0^T \frac{C_v}{T} dT + U(0K) \quad (1.9)$$

同时由实验测得的等压热容，通常可以表示成温度的多项式函数形式，只是不同材料，多项式中的系数不同。

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (1.10)$$

式中， T 为 Kelvin 温度。

1.2.2 由热容计算自由能

材料的等压热容包括振动热容 $(C_p)_{\text{vib}}$ ，即晶格上离子振动的贡献；电子热容 $(C_p)_{\text{elr}}$ ，即自由电子吸收能量的贡献。对于磁性材料还包括磁性热容 $(C_p)_{\text{mag}}$ ，即原子磁矩由有序排列变成无序排列的贡献。单组元材料中热容 C_p 最复杂的 α -Fe 的热容曲线如图 1.1 所示。

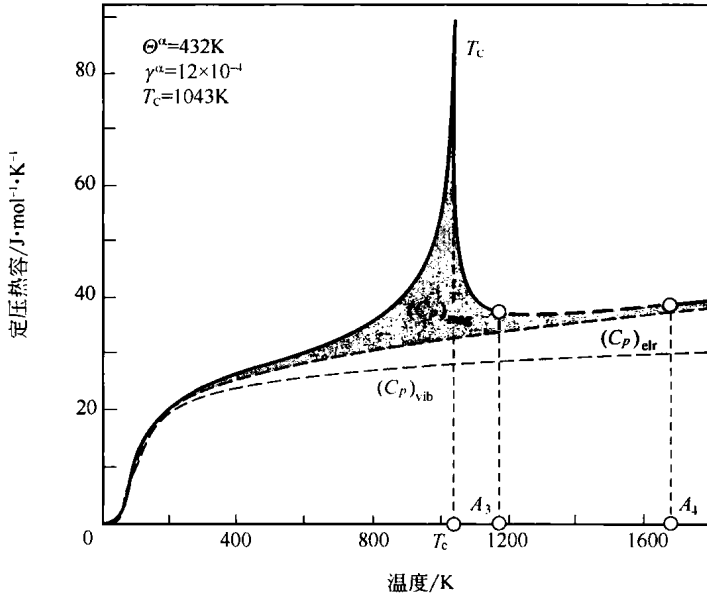


图 1.1 α -Fe 的热容曲线及各个组成部分

振动热容
$$(C_p)_{\text{vib}} = (C_V)_{\text{vib}} + \frac{\alpha^2 V_m T}{\beta} \quad (1.11)$$

$(C_V)_{\text{vib}}$ 可以用 Einstein 定容热容表达式展开

$$C_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left(\exp\frac{\Theta_E}{T} - 1\right)^2}$$

$\Theta_E = \frac{h\nu}{k}$ 为 Einstein 特征温度，其中 h 为 Planck 常数， ν 为振动频率， k 为 Boltzmann 常数；

α 为体膨胀系数，
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ;$$

β 为压缩系数，
$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T ;$$

V_m 为摩尔体积；

T 为热力学温度。

电子热容
$$(C_p)_{\text{elr}} = \gamma T \quad (1.12)$$

其中 γ 为电子热容系数。

而关于磁性热容 $(C_p)_{\text{mag}}$ 的理论描述，目前还不能得到满意的结果。

在利用热容分析单组元材料的 Gibbs 自由能时,

$$H^\alpha(T) = \frac{3R\Theta_E}{\exp(\Theta_E/T) - 1} + \gamma \frac{T^2}{2} + \frac{\alpha^2 V_m}{2\beta} T^2 + H_{\text{mag}}^\alpha + {}^0H^\alpha(0\text{K}) \quad (1.13)$$

$$S^\alpha(T) = 3R \left\{ \frac{\Theta_E/T}{\exp(\Theta_E/T) - 1} - \ln[1 - \exp(-\Theta_E/T)] \right\} + \gamma T + S_{\text{mag}}^\alpha + \frac{\alpha^2 V_m T}{\beta} \quad (1.14)$$

由磁性热容带来的熵 S_{mag}^α 和焓 H_{mag}^α 通常是利用 $(C_p)_{\text{mag}}$ 的实测结果进行数值积分来计算的 (见图 1.1)。

1.2.3 单元材料的两相平衡

如果在压力 p_1 和温度 T_1 下, 单组元材料的 α 相与 β 相平衡; 而压力改变 dp , 温度相应地改变 dT 之后, 两相仍呈平衡, 则根据单组元材料两相共存时的 Gibbs 自由能相等法则, 可知

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\alpha - S_m^\beta}{V_m^\alpha - V_m^\beta} = \frac{\Delta S_m^{\beta \rightarrow \alpha}}{\Delta V_m^{\beta \rightarrow \alpha}} \quad (1.15)$$

对于等温等压下的可逆相变, 相变温度为 T 时,

$$\Delta S_m^{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{\Delta H_m^{\beta \rightarrow \alpha}}{T}$$

所以

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m^{\beta \rightarrow \alpha}}{T \Delta V_m^{\beta \rightarrow \alpha}} = \frac{\Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta}}{T \Delta V_m^{\alpha \rightarrow \beta}} \quad (1.16)$$

即适用于任何单组元材料两相平衡的 Clapeyron 方程。

对于凝聚态的相变, 压力改变不大时, ΔS_m 和 ΔV_m 的改变很小, 则

$$\frac{dp}{dT} = \text{常数} \quad (1.17)$$

对于有气相参加的两相平衡, 压力改变时, 摩尔体积的变化 ΔV_m 比较大。与气相的体积相比, 凝聚态 (固相或液相) 的体积可以忽略, 即 $\Delta V_m^{L(s) \rightarrow G} = V_m^G - V_m^{L(s)} \approx V_m^G$, 根据理想气体方程, 1mol 气体的体积 $V_m^G = \frac{RT}{p}$, 所以可得到 Clausius-Clapeyron 方程如下:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} p$$

或

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad (1.18)$$

如果 ΔH_m 是常数, 则由式 (1.18) 得到

$$p = A \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \quad (1.19)$$

表明固相与气相之间或液相与气相之间平衡时, 相平衡温度 T 与压力 p 之间的关系应为指数关系, 而液/固平衡则为直线关系。

1.2.4 Gibbs-Helmholtz 方程

单组元材料中两相的自由能差值，即两相的相变自由能与温度的关系，就是 Gibbs-Helmholtz 方程。

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p &= \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \\ \left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p &= -\frac{\Delta H}{T^2} \\ \left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p &= \Delta H \end{aligned} \quad (1.20)$$

以上为 Gibbs-Helmholtz 方程的不同形式。积分后可得

$$\frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I, \quad I \text{ 为积分常数}$$

可见 ΔG 与温度的关系取决于 ΔH 与温度的关系，而

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT + \Delta H_0, \quad \Delta H_0 \text{ 为积分常数}$$

$$\Delta C_p = C_p^B - C_p^A, \quad C_p^A、C_p^B \text{ 为相变中的母相 A 和产物 B 的热容}$$

如果热容表示为温度的多项式，如 $C_p = a + bT + cT^{-2}$ ，这时 $\Delta C_p = C_p^B - C_p^A$ 为 $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$ ，则

$$\begin{aligned} \Delta H(T) &= \int \Delta C_p dT + \Delta H_0 = \Delta H_0 + \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) dT \\ &= \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{T} \end{aligned} \quad (1.21)$$

而相变自由能与温度之间的关系式为

$$\Delta G = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{2T} + IT \quad (1.22)$$

式中， I 为积分常数。

由此可见，该式受 $C_p = a + bT + cT^{-2}$ 的形式和适用温度范围的制约。

1.2.5 磁性转变自由能的统计模型

晶体热容中不仅包含由正离子和电子振动所决定的晶格振动热容和电子电容，还包含磁矩有序排列被破坏所产生的磁性转变热容。

如果假设晶体中的每个原子只有 1 个不成对电子，构成一个原子磁矩；而且原子磁矩只有两种取向：平行和反平行。由 N 个原子所组成的晶体中，若有 n 个原子磁矩是反平行排列，则平行排列的原子磁矩为 $(N-n)$ 。

部分原子磁矩的反平行排列将带来内能的增加，而凝聚态下内能的增加 ΔU 近似等于焓的增加 ΔH ，所以

$$\Delta H = k_m x(1-x)N^2$$

其中 $x = n/N$, 为反平行排列的原子分数; k_m 为反平行焓变系数, 是使 1 个原子由平行排列变成反平行排列时带来的焓变。

当 $x=1/2$ 时, 磁矩有序度 $\sigma=0$, 焓变达到最大, 为 ΔH_{\max} ,

$$\Delta H_{\max} = \frac{1}{4} k_m N^2 \quad (1.23)$$

即
$$\Delta H = 4\Delta H_{\max} x(1-x) \quad (1.24)$$

1mol 晶体中出现反平行排列的原子所带来的熵的增加为

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

在一定的温度 T 下, 由反平行所带来的自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= 4\Delta H_{\max} x(1-x) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \end{aligned}$$

即以磁矩有序度为 1 的状态为参考态, 在某一温度 T 下的自由能变化。

在任一温度 T , 存在一个反平行分数 x , 使 ΔG 最小, 利用 $\frac{d\Delta G}{dx} = 0$, 有

$$\ln \frac{x}{1-x} = -\frac{4\Delta H_{\max}(1-2x)}{RT}$$

而且 $T \rightarrow$ 居里温度 T_C 时, $x \rightarrow \frac{1}{2}$, 有 $\Delta H_{\max} = \frac{RT_C}{2}$ 。

综上所述可以得到描述磁性转变的基本方程式

$$\ln \frac{x}{1-x} = -\frac{2T_C}{T}(1-2x) \quad (1.25)$$

$$\Delta G = 2RT_C(1-x)x + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (1.26)$$

当温度 T 确定后, 先求出反平行原子分数 x , 再求出相对于磁矩完全有序态 ($\sigma=1$) 的自由能变化 ΔG 。

在 T_C 温度以上, 金属处于磁矩的完全无序态 ($\sigma=0$), 此时 $x=1/2$,

$$\Delta G^p = \frac{RT_C}{2} - RT(\ln 2) \quad (1.27)$$

各温度下铁磁态 ($\sigma>0$ 的状态) 与顺磁态 ($\sigma=0$ 的状态) 间的自由能差, 称作磁性转变自由能 ΔG^m , 所以

$$\Delta G^m = RT_C \left[2(1-x)x - \frac{1}{2} \right] + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + \ln 2] \quad (1.28)$$

ΔG^m 随温度 T 的变化如图 1.2 所示。其中 T_0 是完全铁磁态所能保持的最高温度, 即作为一级相变的铁磁态与顺磁态的转变温度。

$$T_0 = \frac{\Delta H_{\max}}{R \ln 2} = \frac{T_C}{2 \ln 2} = 0.721T_C$$

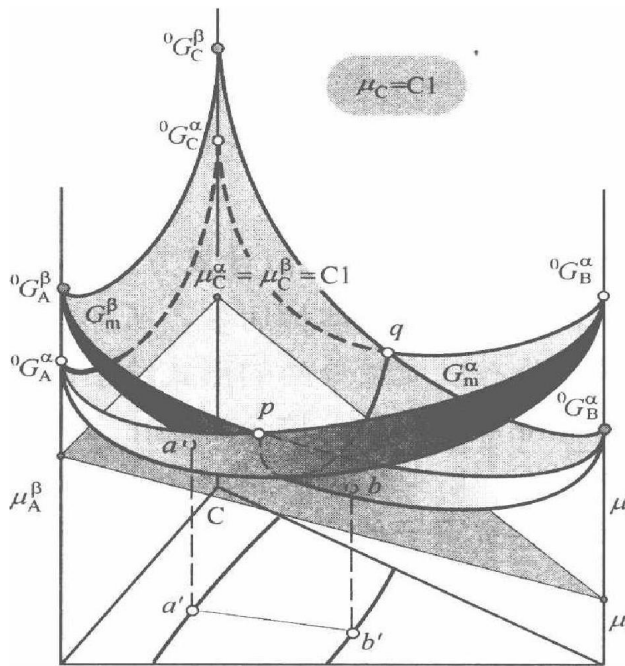


图 1.2 磁性转变自由能图示

(a)以完全铁磁态($\sigma=1$)为基准态; (b)以完全顺磁态($\sigma=0$)为基准态

1.3 习题解答

①复习 Gibbs 自由能、Helmholtz 自由能等状态函数, 以及自由能与其他状态函数如熵、焓、内能和热容之间的关系。

答: Gibbs 自由能 $G \equiv U + pV - TS$, U 为所研究试样的内能, p 为压强, V 为体积, T 为温度, S 为熵。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, 平衡态时 Gibbs 自由能最小。

Helmholtz 自由能 $F \equiv U - TS$ 。在等温等体积下试样中发生的自发的、不可逆过程都是试样本身的 Helmholtz 自由能降低的过程, 平衡态时 Helmholtz 自由能最小。

$$G = H - TS$$

$$G = \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + H(0K)$$

$$F = U - TS$$

$$F = \int_0^T C_v dT - T \int_0^T \frac{C_v}{T} dT + U(0K)$$

式中, C_p 为定压热容; C_v 为定容热容。

②复习单相平衡态及两相平衡态的条件; 理解下列诸概念和定律: 等压热容、定容热容、Boltzmann 公式、Richard 定律、Stirling 近似、空位激活能、Debye 特征温度、Clapeyron 方程、Clausius-Clapeyron 方程、磁性转变热容、磁有序度。

答: 单相平衡态条件为等温等压下该相的 Gibbs 自由能最低; 等温等容下该相的 Helmholtz 自由能最低。

两相平衡条件为等温等压下两相的 Gibbs 自由能相等；等温等容下两相的 Helmholtz 自由能相等。

当物质被加热时如果不发生相变和化学反应，则物质温度升高 1K 所吸收的热量为其平均热容。

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

式中的 Q 为物质由温度 T_1 到 T_2 间所吸收的热量。

由于同一物质在不同温度区间 ΔT 的平均热容也可能有所不同，所以物质在某一温度下的热容 C 为

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$$

等压过程中的热容为等压热容 C_p ；而在等体积过程中的热容为定容热容 C_v 。

Boltzmann 公式：也被称作玻耳兹曼熵定理，是由玻耳兹曼推导出来的，表明熵和热力学概率（微观组态数）之间互成对数的关系，即 $S = k \ln W$ ， k 为玻耳兹曼常数。热力学概率愈大的状态，其熵值也愈大；而熵值的大小也是某一状态热力学概率的衡量。

Richard 经验定律：1mol 纯金属的熔化熵均约等于气体常数 R ，而纯的氧化物的熔化熵则约为 $2R \sim 3R$ 。

Stirling 近似：在 N 很大时， $\ln(N!) = N \ln N - N$ 。

空位激活能：形成一个空位所引起的内能的增加量。

Debye 特征温度： $\Theta_D = \frac{h\nu_m}{k}$ ， h 为 Planck 常数， k 为 Boltzmann 常数， ν_m 为最大振动频率。因 $\frac{h\nu_m}{k}$ 的量纲与温度相同，所以定义其为 Debye 特征温度 Θ_D 。

Clapeyron 方程：适用于任何单组元材料的两相平衡， $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m^{\beta \rightarrow \alpha}}{T \Delta V_m^{\beta \rightarrow \alpha}} = \frac{\Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta}}{T \Delta V_m^{\alpha \rightarrow \beta}}$ ， p 和 T 分别为单组元材料两相平衡时的压强和温度， $\Delta H_m^{\beta \rightarrow \alpha}$ 为两相间的摩尔相变焓， $\Delta V_m^{\beta \rightarrow \alpha}$ 为两相间的摩尔体积差。

Clausius-Clapeyron 方程：适用于单元系有气相参加且气体可看作是理想气体的固气或液气两相平衡， $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} p$ 。 p 和 T 分别为两相平衡时的压强和温度， ΔH_m 为固气或液气两相间的摩尔相变焓。

磁性转变热容：由磁矩有序排列被破坏所造成的热容。

磁有序度：原子磁矩因交换作用而排列成平行状态以降低能量，这种原子磁矩有序排列的程度，用磁有序度来描述。

③ α -Fe 的晶界能为 $7.6 \times 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，试计算 1mol ASTM No.7 晶粒度的纯铁比单晶铁的焓高出多少。

解：具有 ASTM No.7 晶粒度的晶粒平均直径为 0.0318mm，则每个晶粒的体积为 $\frac{4}{3} \pi r^3 =$

$\frac{4}{3} \times 3.14 \times 0.0159^3 = 1.68 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$ ，每个晶粒表面积为 $4\pi r^2 = 4 \times 3.14 \times 0.0159^2 = 0.003175 \text{ mm}^2$ 。

Fe 的密度为 $7.86\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

1mol Fe 的体积为 $56/7.86 = 7.12\text{cm}^3$

1mol ASTM No.7 晶粒度的纯 Fe 中的晶粒数为 $\frac{7.12 \times 10^3}{1.68 \times 10^{-5}} = 4.24 \times 10^8$ 个

总表面积为 $3.175 \times 10^{-5} \times 4.24 \times 10^8 = 1.346 \times 10^4 \text{cm}^2$

晶界能为 $7.6 \times 10^{-5} \times 1.346 \times 10^4 = 1.02\text{J}$

如果 1mol 的单晶 Fe 呈球状, 则该单晶球半径 r_1 有

$$\frac{4}{3}\pi r_1^3 = 7.12\text{cm}^3$$

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{7.12 \times 3}{3.14 \times 4}} = \sqrt[3]{1.7} = 1.193\text{cm}$$

单晶球的表面积 = $4\pi r_1^2 = 4 \times 3.14 \times 1.193^2 = 17.88\text{cm}^2$

远小于 ASTM No.7 晶粒度的纯 Fe 总表面积, 可忽略不计, 即 1mol ASTM No.7 晶粒度的纯 Fe 比单晶 Fe 的焓高出 1.02J。

④ 纯铜经冷变形后, 内能增加了 $418.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其中约 10% 用来形成空位, 试求空位浓度。已知形成 1 个空位时的激活能为 $2.4 \times 10^{-19}\text{J}$ 。

解: 用于形成空位的能量为 $418.6 \times 10\% = 41.86\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

而形成 1 个空位的激活能为 $2.4 \times 10^{-19}\text{J}$

则可形成的空位数为 $\frac{41.86}{2.4 \times 10^{-19}} = 1.7 \times 10^{20}$ 个 $\cdot\text{mol}^{-1}$, 即为空位浓度。

⑤ 已知纯钛 α/β 的平衡相变温度为 882°C , 相变焓为 $4142\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试求将 $\beta\text{-Ti}$ 过冷到 800°C 时, $\beta \rightarrow \alpha$ 的相变驱动力。

解: 对于等温等压下的可逆相变, 在相变温度 T 时,

$$\Delta S_m^{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{\Delta H_m^{\beta \rightarrow \alpha}}{T}$$

$\Delta H_m^{\beta \rightarrow \alpha}$ 和 $\Delta S_m^{\beta \rightarrow \alpha}$ 分别为 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变时的相变焓和相变熵。

平衡相变温度 $T=882^\circ\text{C}=1155\text{K}$ 时, 相变熵为

$$\Delta S_m^{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{-4142}{882 + 273} = -3.586\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

过冷到 800°C 发生相变时, 相变焓和相变熵与 882°C 相变时相近, 则过冷到 800°C , $\beta \rightarrow \alpha$ 的相变驱动力为

$$\begin{aligned}\Delta G_m^{\beta \rightarrow \alpha} &= \Delta H_m^{\beta \rightarrow \alpha} - T\Delta S_m^{\beta \rightarrow \alpha} \\ &= -4142 - 1073 \times (-3.586) = -294\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

相变驱动力小于 0, $\beta \rightarrow \alpha$ 的相变可自发进行。

⑥ 若纯钛的 α 态和 β 态的 Einstein 特征温度分别为 $\theta_E^\alpha = 365\text{K}$, $\theta_E^\beta = 300\text{K}$; 而两种状态的膨胀系数和压缩系数差别很小, 试估算 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的相变焓。

解: 由 Einstein 理论可得定容热容表达式为

$$C_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left(\exp\frac{\Theta_E}{T} - 1\right)^2}$$

而定压热容与定容热容之间的关系为

$$C_p = C_V + \frac{\alpha^2 V_m T}{\beta}$$

式中, α 为体膨胀系数, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$; V_m 为摩尔体积; β 为压缩系数, $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$;

T 为热力学温度。

由于纯钛的 α 态和 β 态的膨胀系数和压缩系数差别很小, 摩尔体积也差别不大, 所以同一温度下, 两种状态的定压热容差与定容热容差近似相等。则 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的相变焓

$$\begin{aligned} \Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta} &= \int \Delta C_p dT + \Delta H_0 = \int \Delta C_V dT + \Delta H_0 \\ &= \int (C_V^\beta - C_V^\alpha) dT + \Delta H_0 \\ &= \int \left[3R \left(\frac{\Theta_E^\beta}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E^\beta}{T}\right)}{\left(\exp\frac{\Theta_E^\beta}{T} - 1\right)^2} - 3R \left(\frac{\Theta_E^\alpha}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E^\alpha}{T}\right)}{\left(\exp\frac{\Theta_E^\alpha}{T} - 1\right)^2} \right] dT + \Delta H_0 \end{aligned}$$

可通过变量代换进行积分, 令 $y = \exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)$, $dy = -\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) \Theta_E \frac{dT}{T^2}$, 则

$$\begin{aligned} \int 3R \left(\frac{\Theta_E^\beta}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E^\beta}{T}\right)}{\left(\exp\frac{\Theta_E^\beta}{T} - 1\right)^2} dT &= \int \frac{-3R \Theta_E^\beta}{(y-1)^2} dy = \frac{3R \Theta_E^\beta}{y-1} \\ &= \frac{3R \Theta_E^\beta}{\exp(\Theta_E^\beta/T) - 1} \end{aligned}$$

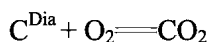
因此, $\Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{3R \Theta_E^\beta}{\exp(\Theta_E^\beta/T) - 1} - \frac{3R \Theta_E^\alpha}{\exp(\Theta_E^\alpha/T) - 1} + \Delta H_0$

已知纯钛在 $T=882^\circ\text{C}=1155\text{K}$ 发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变时的相变焓为 $4142\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 代入上式得到 $\Delta H_0 = 3409\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的相变焓为

$$\Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta} = \int \Delta C_p dT + \Delta H_0 = \frac{7482.6}{\exp(300/T) - 1} - \frac{9103.8}{\exp(365/T) - 1} + 3409\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

⑦ 在 25°C 、 0.1MPa 下, 金刚石和石墨的摩尔熵分别为 $2.45\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $5.71\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其燃烧热分别为 $395.40\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $393.51\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其密度分别为 $3.513\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $2.26\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 试求此时石墨 \rightarrow 金刚石的相变驱动力。

解: 25°C 、 0.1MPa (即 1 个大气压) 下, 金刚石的燃烧过程就是和 O_2 的反应过程



该过程的反应热就是其燃烧热。

$$\Delta H = H_{\text{CO}_2} - H_{\text{C}^{\text{Dia}}} - H_{\text{O}_2} = 395.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

石墨的燃烧过程也同样

$$\Delta H = H_{\text{CO}_2} - H_{\text{C}^{\text{Gra}}} - H_{\text{O}_2} = 393.51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

石墨→金刚石的相变焓

$$\Delta H_{\text{m}}^{\text{Gra} \rightarrow \text{Dia}} = H_{\text{C}^{\text{Dia}}} - H_{\text{C}^{\text{Gra}}} = 393.51 - 395.4 = -1.89 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

相变熵

$$\Delta S_{\text{m}}^{\text{Gra} \rightarrow \text{Dia}} = S_{\text{C}^{\text{Dia}}} - S_{\text{C}^{\text{Gra}}} = 2.45 - 5.71 = -3.26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

石墨→金刚石的相变驱动力

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{m}}^{\text{Gra} \rightarrow \text{Dia}} &= \Delta H_{\text{m}}^{\text{Gra} \rightarrow \text{Dia}} - T \Delta S_{\text{m}}^{\text{Gra} \rightarrow \text{Dia}} \\ &= -1.89 - 298 \times (-3.26) \\ &= -1.89 + 971.48 = 969.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由此可知，在 25℃、1 个大气压下石墨转变为金刚石的相变驱动力为正，该转变不可能自发进行。

⑧ 液态 As 的蒸气压和固态 As 的蒸气压分别为 $\lg p = -\frac{7686}{T} + 20.9 \text{ Pa}$ 和 $\lg p = -\frac{21709}{T} + 33.8 \text{ Pa}$ ，试求 As 的三相点。

解：液态 As 的蒸气压即 As 的液、气两相平衡时的压力；而固态 As 的蒸气压就是 As 的液、固两相平衡时的压力。

在 As 的三相点，也就是 As 的固、液、气三相平衡点，气相同时与固相和液相平衡，即平衡压力应同时满足以下液态 As 的蒸气压和固态 As 的蒸气压

$$\begin{aligned} \lg p &= -\frac{7686}{T} + 20.9 \\ \lg p &= -\frac{21709}{T} + 33.8 \end{aligned}$$

联立、求解，可得 $p = 10^6 \text{ Pa}$ ， $T = 1087 \text{ K}$ ，即在 814℃、10 个大气压下，As 处于液、固、气三相平衡。

⑨ 在定压热容 C_p 的经验表达式中，很多作者采用 $C_p = a + bT + cT^{-2}$ 的形式，试导出这时焓(H)、熵(S)和 Gibbs 自由能(G)的表达式。

解：定压热容 $C_p = a + bT + cT^{-2}$ ，则

$$\begin{aligned} H &= \int_0^T C_p dT + H(0\text{K}) = \int_0^T (a + bT + cT^{-2}) dT + H(0\text{K}) \\ &= aT + \frac{1}{2}bT^2 - cT^{-1} + H(0\text{K}) \\ S_p &= \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + S(0\text{K}) = \int_0^T \frac{a + bT + cT^{-2}}{T} dT \\ &= a \ln T + bT - \frac{c}{2}T^{-2} \end{aligned}$$