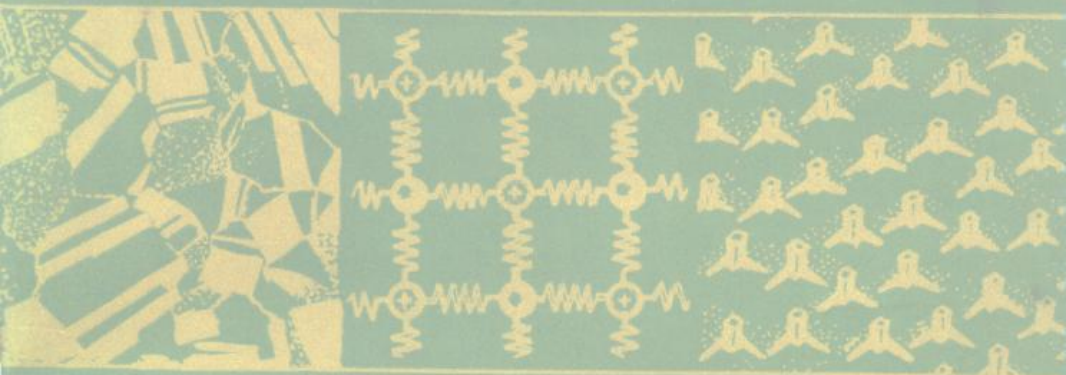
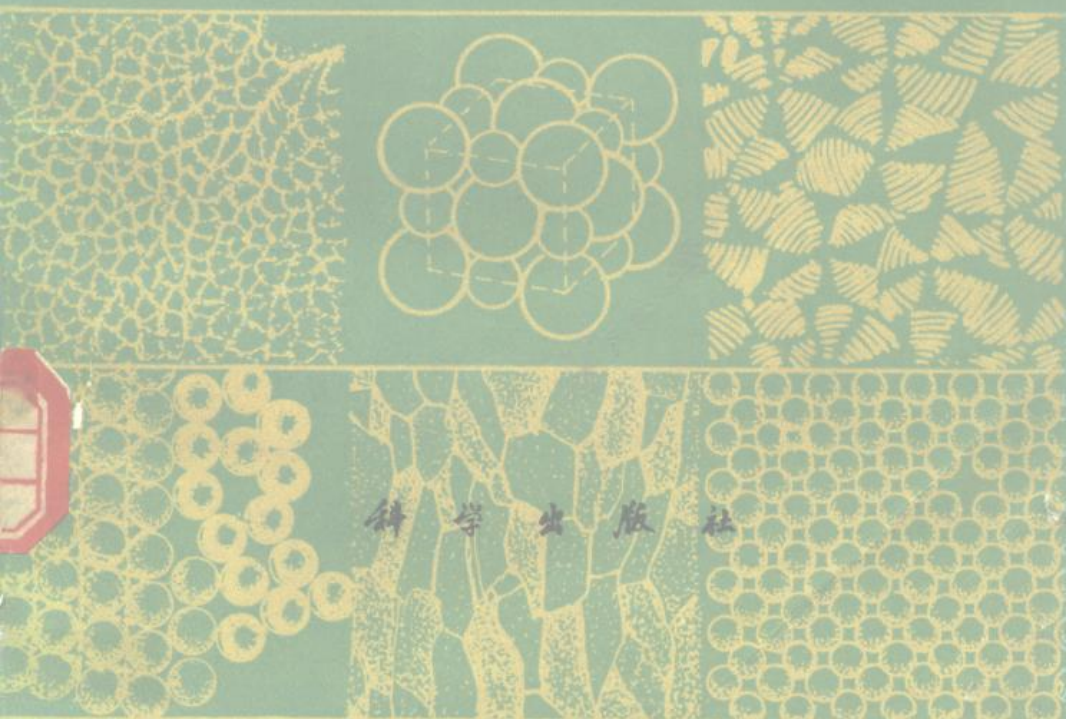


材料科学及测试技术丛书



金属材料热力学

徐祖耀 著



科学出版社

材料科学及测试技术丛书

金属材料热力学

徐祖耀 著

科学出版社

1981

内 容 简 介

本书阐述热力学第一定律、第二定律、自由能、溶液和相平衡的基本概念，并以金属为例作了运算，也涉及金属材料中的界面及界面吸附，讨论了相图、相变、化学反应及一些物理现象的热力学，最后一章简单介绍统计热力学概念及其应用。

本书可供从事金属材料工作的科学技术人员及高等学校金属材料专业教师、研究生及高年级学生参考。

金属材料热力学

徐祖耀 著

责任编辑 顾锦梗

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981年7月第一版 开本：787×1092 1/32

1981年7月第一次印刷 印张：11 1/2 插页：1

印数：0001—8,950 字数：261,000

统一书号：15031·349

本社书号：2183·15—2

定 价：1.80 元

材料科学及测试技术丛书

出版说明

材料科学是现代技术的基础，是具有全局性的重要科学技术领域之一。往往在某些领域中由于材料的限制而影响了国民经济和国防现代化的进程。因此，必须把材料科学搞上去，为各个部门提供充足和优质的材料。出版这套材料科学及测试技术丛书，目的在于促进科学技术人材的培养，为提高我国材料科研工作的理论水平和材料生产的技术水平服务。本丛书从内容上分为材料科学与测试技术两部分。材料科学部分主要介绍金属、非金属及其他新型材料的研究成果、原理与理论；测试技术部分主要介绍上述材料的微观组织与结构及其观测技术，也介绍有关性能测试和过程机理。读者对象为从事材料科学的科研工作者和从事材料测试的工程技术人员以及有关专业的高等院校师生。在编写方法上，我们力求丛书能反映我国材料科学研究工作者和材料工程技术人员的实践经验与成就，以及他们在发展材料科学与技术方面的见解；同时也要反映国外的最新经验和成果。

通过丛书的出版，我们不仅期望对我国的材料科学与技术的发展能起到一定的推动作用，并且对材料科学与技术领域内的科技工作者有所启发，从而进一步写出反映我国科学技术水平和发展方向的专著，以满足广大读者的需要。

材料科学及测试技术丛书编辑委员会

1979年10月

材料科学及测试技术丛书

编辑委员会

主 编： 李 薰

副 主 编： 柯 俊 颜鸣皋

编辑委员： 冯 端 刘嘉禾 孙珍宝 师昌绪

许顺生 严东生 肖纪美 沈华生

李恒德 范 棠 柯 成 徐祖耀

钱人元 郭可信 郭慕孙 章守华

葛庭燧

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、或者想从事材料的热力学研究上却感到困难,急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与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。

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

徐 祖 耀

1980 年,上海

目 次

绪论	1
第一章 热力学第一定律	7
1-1 热和功	7
1-2 内能	9
1-3 热力学第一定律	10
1-4 焓(热函)	11
1-5 热容量	12
1-6 晶体的热容量	15
1-7 溶解及相变时焓的变化	20
1-8 例题	21
第二章 热力学第二定律	25
2-1 自发过程和可逆过程	25
2-2 熵	26
2-3 热力学第二定律的表述	27
2-4 卡诺循环	30
2-5 例题	32
2-6 熵的统计概念	34
2-7 配置熵(组态熵、混合熵)	40
2-8 合金(固溶体)的配置熵	44
2-9 振动熵和磁性熵	46
第三章 自由能	48
3-1 自由能函数	48
3-2 自由能和温度的关系	53
3-3 自由能的计算	57
3-4 例题	62
3-5 蒸气压与自由能	70

3-6	界面自由能	72
第四章	热力学第三定律	85
4-1	热力学第三定律	85
4-2	Richard 规则和 Trouton 规则	89
第五章	麦克斯韦方程及其应用	93
5-1	麦克斯韦关系式	93
5-2	理想气体的内能和焓	96
5-3	应用麦克斯韦关系式求 dS	97
5-4	求 du 及 dH	98
5-5	求 $C_p - C_v$	99
5-6	热弹性效应	103
第六章	溶液	105
6-1	溶液中组元浓度的表示法	105
6-2	偏克分子量(偏摩尔量)	106
6-3	化学势(化学位)	110
6-4	溶液的蒸气压——Raoult 定律和亨利定律	112
6-5	活度和逸度	115
6-6	其他偏克分子量及其关系式	123
6-7	形成溶液时的自由能变化	125
6-8	理想溶液与非理想溶液性质的比较	128
6-9	规则溶液	135
6-10	多余偏克分子量	139
6-11	例题	140
6-12	溶液的界面吸附	144
第七章	单元系的复相平衡	151
7-1	相、组元、相平衡	151
7-2	一级相变和二级相变	155
7-3	Clausius-Clapeyron 方程	158
7-4	Ehrenfest 方程	163
7-5	水系及硫系中的相平衡	164

7-6	纯金属中的相平衡	167
7-7	例题	169
7-8	超导态、磁性转变及 λ 相变	175
7-9	曲面相界面热力学	177
7-10	液滴凝聚	182
第八章	二元系的自由能	185
8-1	理想溶液与非理想溶液的自由能	185
8-2	规则溶液的自由能	188
8-3	非规则溶液的自由能	192
8-4	例题	193
8-5	溶液的准化学模型	196
8-6	混合相的自由能	201
第九章	多元系的相平衡	203
9-1	单相平衡	203
9-2	多元系复相平衡的条件	204
9-3	相律的推导	206
9-4	二元系中的两相平衡	207
9-5	二元系中的三相平衡	214
9-6	例题	214
9-7	三元系中的相平衡	217
9-8	二级相变时的相平衡	219
第十章	相图热力学	222
10-1	概述	222
10-2	平衡相浓度的计算原理	226
10-3	端际固溶体的溶解度	227
10-4	含少量合金元素两相的平衡浓度	234
10-5	有限溶解度固相线的计算	237
10-6	亚稳相的溶解度	239
10-7	二元系组元完全互溶的相图	243
10-8	例题——共晶系相图的计算	245

10-9 由电子计算机测制相图	250
第十一章 相变热力学	264
11-1 新相的形成	264
11-2 凝固热力学	268
11-3 脱溶分解	272
11-4 增幅分解	275
11-5 先共析固溶体的沉淀	279
11-6 共析相变	280
第十二章 化学平衡热力学	284
12-1 质量作用定律	284
12-2 范霍甫常温方程	287
12-3 范霍甫等压方程	289
12-4 金属的氧化	291
12-5 金属的渗碳	294
12-6 Fe-C 中碳的活度	296
12-7 渗氮	300
12-8 气体在金属中的溶解度	303
第十三章 一些物理现象的热力学	307
13-1 晶体中的缺陷	307
13-2 电-热效应	314
13-3 去磁致冷	316
13-4 热辐射	317
13-5 气体液化	323
13-6 扩散	327
第十四章 统计热力学	333
14-1 概述	333
14-2 波尔兹曼分布	335
14-3 正则系综和巨正则系综	343
14-4 Ising 模型	347
14-5 有序—无序转变	351
14-6 浓度起伏与固溶体分解	356
主要参考文献	359

绪 论

从研究热和机械功的相互转化、因而产生和发展研究物质的热性质和热运动规律的科学，就是热力学。热力学一般指宏观热力学，它只研究物质热运动在宏观现象所表现出来的规律而不涉及物质内部粒子(分子、原子)的微观运动态。宏观热力学应用宏观方法根据大量实验以严密的逻辑推理抽象出存在于自然界热现象的普遍规律——热力学的三个基本定律，这些又不断为实践结果所证实；因而从三个基本定律所导出的热力学结论都具有高度的可靠性，但它没有提出物质的微观理论，因而有关物质的统计性质等问题还无法解决。统计热力学则深入地涉及微观态各种可能热运动的统计规律，指出物质的宏观性质就是可能微观热运动态性质的平均值；从统计物理学可导出热力学的三个基本定律，因此比宏观热力学更为深入。但是在材料科学领域中却广泛应用宏观热力学得出科学性的规律，而且学习统计物理学仍必需以热力学为其基础，宏观热力学现在已成为材料科学的一门主要基础课程。

热力学中把研究的物体或一组物体从周围环境孤立出来，作为对象加以分析，并把这部分物体称为体系；对那部分物体有影响的周围称为环境。也把体系和环境一起作为一个大的体系加以研究，但主要目的还在于充分了解所研究体系的有关运动特性。

热力学体系所处的状态决定体系的热力学性质。在宏观热力学中用宏观参量来描述体系的状态。当体系达到宏观性

质不随时间而变化时, 这种状态是热力学的平衡态。热力学平衡态是热运动的一种特殊形式, 它是一种动态平衡, 只在一定平衡条件下才能保持这种平衡态。当平衡条件被破坏时, 平衡态也就被破坏。把热力学体系状态的变化称为过程, 当体系和外界进行热交换以及外界对体系做功或体系对外界做功时, 都使热力学体系的状态发生变化。热力学体系的状态一般以温度、压力、体积、浓度等参量来描述, 有些参量用以决定状态和过程。

热力学状态参量为状态的函数, 称为状态函数(或态函数), 在一定状态下有一定的值, 但只与体系的最初和最终状态有关, 而和过程的途径无关。如 x 为状态函数, 则 dx 必为全微分, 全微分的积分结果与积分的途径无关, 只决定于始态坐标 x_1 及终态坐标 x_2 , 即

$$\int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1 = \Delta x$$

也可将状态函数的特征描述为: 当过程为 $x_1 \rightarrow x_2 \rightarrow x_1$ 时, 状态函数的全积分为零, 即

$$\oint dx = 0$$

假如在一个过程中每一步都使体系处于平衡态, 则这个过程称为准静态过程; 如果过程中体系的平衡态遭到了破坏, 就称为非静态过程。准静态过程无疑是非常缓慢的理想过程, 一切实际过程只能接近于准静态过程。处于非平衡态的热力学体系, 经过一定时间间隔后便会趋于平衡态, 从非平衡态到达平衡态的时间称为弛豫时间。当一个热力学体系某一状态参量改变 Δx 所经过的时间比其弛豫时间更长, 那末这个过程就可以视作准静态过程。无摩擦的准静态过程可以沿相同途径可逆地回转至原来状态而不引起外界的变化, 因此无摩擦的准静态过程就是可逆的过程。只有在可逆过程中才能

进行热力学状态函数的计算。

在准静态过程中,热力学体系所完成的功可表述为:

$$\delta W = \sum X_i dx_i$$

其中 x_i 为体系的某一状态参量,这个参量一般由外界条件决定,称为外延量,与容量和质量有关,或称容量因素; X_i 表示与外延量 x_i 相对应的内禀量,与容量无关,或称强度因素,过程完成的功等于各外延量的变化与相应强度因素的乘积之和。例如,膨胀功等于压力(强度因素)与体积变化(容量因素)的乘积;电功等于电位差(强度因素)与电量变化(容量因素)的乘积。

材料热力学是在引述热力学基本原理的基础上以材料为例子说明这些原理的应用,也可以说材料热力学的任务在于:用热力学的基本原理来表述材料中的热力学现象和过程的特征。本书只作为这种尝试的开端,示例和应用着重于金属材料。

书中所用的热力学常数值列出如下(克分子或克原子均同摩尔)。

热力学常数值

热化学卡	1 卡 = 4.184 焦耳
法拉第常数	$\mathcal{F} = 96487$ 库仑/克分子 = 23050 卡/伏特·克分子
阿伏伽德罗常数	$N_0 = 6.0232 \times 10^{23}$ /克分子
波尔兹曼常数	$k = 1.38054 \times 10^{-16}$ 尔格/度
大气压	1 大气压 = 1.01325×10^6 达因/厘米 ² = 1.01325 巴 = 101.325 千牛顿/米 ² = 760 毫米汞柱
气体常数	$R = 8.1344$ 焦耳/度·克分子 = 1 987 卡/度·克分子

普郎克常数	$h=6.626 \times 10^{27}$ 尔格·秒
重力加速度	$g=980.665$ 厘米/秒 ²
电子伏特	$1\text{eV} \approx 2.303 \times 10^4$ 卡/克分子
汞的密度	$\rho_{\text{Hg}}=13.595$ 克/厘米 ³

书中所用主要的热力学参数符号及其含义说明列出如下,其他一些符号的含义均在相应的文中加以说明。

主要热力学符号说明

符号	含义说明	符号	含义说明
a	范德瓦尔斯(Van der Waals)常数	G	Gibbs 自由能、热力势、等压位 (单位克原子), 自由焓
a_i	组元 i 的活度	G'	含 n 克分子体系的 Gibbs 自由能
A	面积	ΔG	体系状态改变时自由能变化值
b	范德瓦尔斯常数	ΔG^M	组元混合形成溶液时总的克分子 Gibbs 自由能
c	组元数	$\Delta G^{\text{理想混合}}$	组元混合形成理想溶液时总的克分子 Gibbs 自由能
C	热容量	G_i	组元 i 的克分子 Gibbs 自由能
c	浓度	G_i^0	组元 i 标准克分子 Gibbs 自由能(纯组元 i 的克分子 Gibbs 自由能)
C_p	定(恒)压热容量	$\bar{G}_i(\mu_i)$	组元 i 在特定溶液中的偏克分子 Gibbs
C_v	定(恒)容热容量		
e_{ij}	i 对 j 组元的交互作用参数		
F	Helmholtz 自由能、自由能、等容位		
F	一个平衡的自由度数		
$\mathcal{F}$	法拉第常数		
f	逸度		
f_i	i 组元的亨利活度系数		
$f_i(\%)$	1%(重量)为标准态的 i 组元活度系数		
G	切变模量		

符号	含义说明
	自由能
$\Delta G_i^M (\mu_i^M, \bar{G}_i - G_i^0)$	i 组元在溶液中的混合偏克分子 Gibbs 自由能
$G_{\text{多余}} (= \Delta G^M - \Delta G^{\text{理想混合}})$	溶液的总克分子多余 Gibbs 自由能
$\bar{G}_i, \text{多余}$	i 组元的混合偏克分子多余 Gibbs 自由能
g	单位体积自由能
g	重力加速度
H	焓、热函
ΔH^M	混合焓、混合热
$\bar{H}_i$	i 组元的偏克分子焓
h_i	i 组元的亨利活度
$h_i(\%)$	以 1% (重量) 为标准态的 i 组元活度
K	平衡常数
K_c	平衡常数(浓度)
K_p	平衡常数(压强)
k	波尔兹曼常数
M	原子量
m	质量
N	总克分子数, 总摩尔数
N_0	阿伏伽德罗常数
n	克分(原)子数, 摩尔数
n_i	i 组元的克分(原)子数
P	压力、压强

符号	含义说明
P	配分函数
p	相的数目
p_i	i 组元的分压
p_i^0	i 组元的标准蒸气压 (纯 i 组元的蒸气压)
Q	热量
R	气体常数
S	熵
$S_{\text{配置}}$	配置熵
S_v	振动熵
$\bar{S}_i$	i 组元的偏克分子熵
T	温度
T_m	熔点
T_b	沸点
T_e	平衡温度
u	内能
V	体积, 克分子体积
$\bar{V}_i$	i 组元的偏克分子体积
W	功
x_i	i 组元的原子分数
x	扩散距离
Z	配分函数
α	膨胀系数
α', α	组元间交互作用参数, 规则溶液常数
	$\left(\alpha' = \frac{\alpha}{RT} \right)$
β	等温压缩系数
γ_i	i 组元的活度系数
γ_i^0	亨利定律常数

符号	含义说明	符号	含义说明
$\mathcal{E}$	电动势		分子自由能)
ϵ_i	第 i 能级的能量	ρ	密度
$\epsilon_{ij}^{\dagger}$	i 对 j 组元的交互作用系数	(s)	固体
μ_i	i 组元的化学势(偏克	(l), (L)	液体
		(g)	气体

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 (Calorio)”，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，而原来大金属块内含热质较大，因此把大块金属钻成小片金属时就会有新鲜的热量释放出来。1799 年 Humphrey Davy 将两块冰在真空中放在一起进行摩擦而使熔化，这就说明摩擦功转化为熔化所需的潜热。这个实验所得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，其所作功的大小和温度的升高恒成正比，提出了“热的功当量”概念。焦耳测定热的功当量是为 0.241 卡/焦耳。卡（或 15° 卡）为热的单位，其定义为：将一克的水由 14.5°C 升高至 15.5°C 时所