

高等院校材料专业系列规划教材

材料热力学 与动力学

赵新兵◎编著

材料科学与工程
Materials Science
and Engineering

**THERMODYNAMICS
AND
KINETICS
OF
MATERIALS**



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

高等院校材料专业系列规划教材

材料热力学 与动力学

赵新兵◎编著

材料科学与工程
Materials Science
and Engineering

THERMODYNAMICS
AND
KINETICS
OF
MATERIALS

RFID



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

材料热力学与动力学 / 赵新兵编著. —杭州: 浙江大学出版社, 2016.8

ISBN 978-7-308-16141-1

I. ①材… II. ①赵… III. ①材料力学—热力学
②材料力学—动力学 IV. ①TB301

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 194514 号

材料热力学与动力学

赵新兵 编著

责任编辑	徐 霞
责任校对	王元新
封面设计	续设计
出版发行	浙江大学出版社 (杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007) (网址: http://www.zjupress.com)
排 版	杭州中大图文设计有限公司
印 刷	富阳市育才印刷有限公司
开 本	787mm×1092mm 1/16
印 张	9.75
字 数	214 千
版 次	2016 年 8 月第 1 版 2016 年 8 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-308-16141-1
定 价	28.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行中心联系方式: 0571-88925591; <http://zjdxcbbs.tmall.com>

内容简介

材料热力学与动力学是材料学科的专业主干课程。本书围绕平衡这个中心概念,通过对自由能与成分、温度与成分、成分与距离等关系中的热力学与动力学基本概念的重点诠释,以及对弯曲界面与纳米效应、原子随机跳跃与扩散过程、成分结构能量起伏与形核过程、界面平衡与新相生长过程、沉淀析出与调幅分解过程等典型实例的深入讨论,阐述材料热力学与动力学的本质内涵。

本书共分六章,第一章介绍了自由能与热力学平衡这两个基本概念,第二章和第三章分别讨论了与材料科学研究密切相关的相图和界面有关的热力学问题,第四章讨论了与材料动力学过程密切相关的扩散问题,第五章和第六章分别结合凝固过程和扩散控制固态相变过程中的典型例子介绍了相关的材料热力学原理与动力学机制。

材料热力学与动力学包含的内容非常丰富,本书致力于通过围绕有限主题的介绍、分析和讨论,使读者对材料热力学与动力学的科学内涵有更深入的理解。本书可作为材料学科本科生或研究生相关课程的教材或参考书,也可作为已修读物理化学和材料科学基础课程的其他读者的自学读本。

赵新兵教授简介

赵新兵,男,1956年出生于浙江海宁。1982年和1985年分别获浙江大学金属材料专业学士和硕士学位,1985年秋起在浙江大学任教,1986年考取本校在职博士研究生,1987—1990年作为中德联合培养博士研究生在德国亚琛大学(RWTH Aachen)学习,1990年回国并获浙江大学工学博士学位。1995年晋升教授,1996年起任博士生导师。曾任浙江大学材料科学与工程学系系主任(1999—2006)、教育部金属材料与冶金工程专业教学指导委员会委员(2002—2012)、国家自然科学基金委专业评审组成员、《材料科学与工程学报》主编等。现为浙江大学求是特聘教授,任国际热电学会理事(Board Member, International Thermoelectric Society)、中国材料研究学会理事兼热电材料分会主任、中国稀土学会理事兼稀土新材料专业委员会副主任、中国机械工程学会材料分会常务理事等。



主要从事半导体热电材料及其应用、锂离子电池及其正负极材料等方面研究。历年来培养毕业博士研究生30余人、硕士生50余人。先后主持2项973计划课题、1项863计划课题、10项各类国家自然科学基金项目等科研项目。发表SCI收录论文350余篇,被SCI论文他引7300余次,H因子43(截至2016年7月),获授权国家发明专利30余项,出版学术专著1部。

任教三十余年来,先后主讲研究生学位课程“材料热力学与动力学”、研究生选修课程“如何撰写材料科学论文”和本科生课程“冶金传输原理”、“数值分析与应用统计”等,主编教育部规划教材1部,并参与面向全校学生的讲座课程“材料科学概论”和教育部第一批公开视频课“新材料与社会进步”等教学工作。

前言

材料热力学与动力学是材料学科的专业主干课程。作者从 2001 年开始在浙江大学材料科学与工程学院主讲“材料热力学与动力学”课程,但由于缺乏合适的教材,多年来仅仅给学生提供一些参考书目录和以图为主而文字很少的演示文稿。十多年来,虽然每年修改讲课用的演示文稿,但课程的内容框架和基本特色已逐渐形成,同时在教学思想的探索方面也有了一些收获,终于决定撰写出版这本教材。

爱因斯坦说过:“教育就是把在学校所学的全部忘掉之后剩下的东西。”(Education is what remains after one has forgotten everything he learned in school.^①)金庸笔下风清扬的“无招胜有招”和张三丰的需要“忘光”后才能发挥巨大威力的太极剑,都隐含了相同的意思:科学内涵是教学的根本,而讲授具体知识只是为了理解内涵。一个没学过剑术的人虽然也“无招”,但显然不可能胜“有招”,所以学习知识还是重要的,“无招”不是“无知”。但把自己的大脑当作储存信息的硬盘,装满了似乎有用的知识,临战时拘泥于具体招数,而不理解其中内涵,显然不可能成为“武林高手”,所以科学内涵是最根本的东西。摆脱束缚才有可能创新。

一门课的内涵不一定只有一点。即使是同班同学,把在学校所学的忘掉之后剩下的东西也常常是不同的,因此毕业后会成为不同类型的人才。讲授同一门课程的教师,也会有基于各自理解的内涵,从而形成各有特色的教学风格。对“材料热力学与动力学”这门课程,作者所理解的内涵是“平衡”。这种平衡表现在热力学平衡态、焓与熵之间的平衡、不同相之间的平衡、两相界面处的平衡,以及外部条件(主要是温度)对平衡的影响等。

材料热力学与动力学包含的内容非常丰富,本书只讨论其中关于自由能、相图、界面、扩散、凝固以及扩散控制固态相变等方面的有限内容。这主要是为了把篇幅限制在对应于 30 课时左右的讲课时数,希望给教师留有充分的讲课自由度,为学生提供宽松的思考空间,而不让各种各样的公式、定理或者其他需要记忆的教条塞满大脑。因此,本书不追求内容的完整性,而致力于通过围绕有限主题的介绍、分析和讨论,使读者对材料热力学与动力学的科学内涵有更深入的理解。

本书核心内容可概括为:1 个中心概念(平衡)、2 个基本公式(自由能定义式 $G=H-TS$ 、阿伦尼乌斯公式 $D=D_0e^{-Q/(RT)}$)、3 张重要关系图(自由能-成分关系图、温度-成分关系图、成分-距离关系图)、4 个基础变量(自由能、成分、温度、距离),以及 5 个典型实例

^① <http://www.quotecollection.com/author/albert-einstein/5/>.

(弯曲界面与纳米效应、原子随机跳跃与扩散过程、成分结构能量起伏与形核过程、界面平衡与新相生长过程、沉淀析出与调幅分解过程)。

本书公式推导比较少。前人已经推导了 5 亿多个热力学公式,并发表于各种相关教科书或者论文中。作者自忖没有能力推导新的公式,同时似乎也没有必要在本书中花费空间重复本书所涉及的全部公式的推导。大多数情况下,取而代之的是使用曲线图及其几何关系说明相关的问题。这既是为了更直观地分析问题,也是希望从一个与其他教科书不同的角度来讨论问题,由此或许可给读者一些新的启发。本书每章后面提供了少量思考题,但这些不是应付考试的练习题,有的甚至可能没有标准答案,仅供读者进一步思考,以求加深对材料热力学与动力学科学内涵的理解。

本书可作为材料学科本科生或研究生相关课程的教材或参考书,也可作为已修读物理化学和材料科学基础课程的其他读者的自学读本。

本书的出版获得了浙江大学本科生院和材料科学与工程学院的支持,选修作者“材料热力学与动力学”课程的一百多名 2015 级研究生作为本书初稿的读者提供了许多有益的修改建议,浙江大学金属材料研究所退休教师刘庆元先生提供的早年讲义和教学心得也使作者受益匪浅,谨在此一并表示衷心感谢。受作者学识和时间所限,书中的不足与谬误料难避免,恳请读者不吝赐教指正。

作 者

2016 年 4 月

目 录

第 1 章 自由能与热力学平衡	1
1.1 热力学基础	1
1.1.1 热力学函数	1
1.1.2 热力学定律	3
1.1.3 吉布斯自由能	6
1.2 平衡的概念	7
1.2.1 晶体中的平衡空位浓度	8
1.2.2 相界面处的平衡成分	9
1.2.3 相变过程的平衡	10
1.3 二元体系概述	11
1.3.1 溶液模型	11
1.3.2 活度与化学位	14
1.4 自由能与成分关系曲线(G 图)	15
1.5 思考题	19
第 2 章 相图热力学	21
2.1 相图与自由能曲线图	21
2.1.1 完全互溶体系	21
2.1.2 固态下存在互溶间隙的二元体系	22
2.1.3 共晶与包晶体系	24
2.1.4 包含中间相的二元体系	26
2.1.5 相图的阅读与理解	28
2.2 相图与热力学参数	31
2.2.1 固溶度线(solvus)	31
2.2.2 固相线(solidus)与液相线(liquidus)	33
2.3 思考题	34

第 3 章 晶体的界面	36
3.1 表面及其热力学特性	36
3.1.1 表面自由能与表面张力	36
3.1.2 拉普拉斯方程	38
3.2 晶界类型与晶界模型	39
3.2.1 晶界的基本特征	39
3.2.2 晶界类型及其自由能	41
3.2.3 多晶体材料中的晶界局部平衡	44
3.2.4 多相固体中的相界面	46
3.3 第二相颗粒的纳米尺寸效应	47
3.4 界面自由能取向关系图	50
3.5 思考题	52
第 4 章 固体中的扩散	53
4.1 扩散现象与扩散机制	53
4.1.1 扩散与自由能	53
4.1.2 原子随机跳跃与菲克第一定律	55
4.1.3 扩散激活能	56
4.1.4 菲克第一定律在稳态扩散过程中的应用	58
4.2 扩散问题中的量纲与相似分析	61
4.3 菲克第二定律	63
4.3.1 菲克第二定律的数学特征分析	63
4.3.2 高斯解	64
4.3.3 误差函数解	67
4.3.4 正弦函数解	74
4.3.5 指数函数解	77
4.4 多相系统中的扩散	78
4.5 思考题	80
第 5 章 凝 固	81
5.1 形核过程	81
5.1.1 形核功与形核半径	82
5.1.2 二元合金中的形核驱动力	84
5.1.3 非均匀形核	88
5.1.4 形核速率	89

5.2 凝固时的固相生长.....	91
5.2.1 金属的连续生长.....	91
5.2.2 化合物的侧向生长.....	92
5.2.3 凝固过程中界面处的热传输.....	95
5.3 合金的凝固过程.....	97
5.3.1 凝固过程与相图.....	97
5.3.2 合金凝固时的成分过冷	104
5.4 思考题	107
第6章 扩散控制固态相变	108
6.1 固相中的形核	108
6.1.1 固相形核过程中的自由能变化	108
6.1.2 临界晶核半径与形核势垒	111
6.1.3 形核速率	112
6.2 界面平衡成分与新相长大动力学	113
6.2.1 平面增厚型长大	114
6.2.2 具有弯曲侧面或端部的析出颗粒的长大	117
6.3 界面能驱动的动力学过程	119
6.3.1 颗粒粗化	119
6.3.2 晶粒长大	122
6.4 固态相变实例讨论	127
6.4.1 时效硬化	127
6.4.2 调幅分解	130
6.5 三元系中的扩散与固态相变	133
6.5.1 三元系的自由能和相图特征	133
6.5.2 三元固溶体的活度与均匀化过程	134
6.5.3 三元系中的扩散控制沉淀析出过程	137
6.6 思考题	140
参考文献	141

第 1 章

自由能与热力学平衡

热力学告诉我们一个过程在发生某种反应时的方向,与这个方向相反的过程是不可能发生的。因此,热力学可以准确地预测某个过程“不可能”发生,例如,热不可能自发地从低温区流向高温区(热力学第二定律的克劳修斯表述)。但热力学并不能预测某个过程在特定条件下“一定会”发生,例如,在室温条件下,偏离热力学平衡态的玻璃几乎可以永远保持其原子排列长程无序这种热力学非平衡态。

事实上,我们看到的大部分系统(如果不是所有系统),都或多或少地偏离热力学平衡态。因此,在应用热力学原理时,必须明白我们所讨论的系统常常是处于非平衡态的。而热力学的价值在于指出系统往最终平衡态发展的方向,评估系统偏离平衡态的程度,并在此基础上构建描述系统变化过程的动力学模型。

1.1 热力学基础

1.1.1 热力学函数

表征一个系统的主要热力学参数有:温度(T)、压强(p)、体积(V)、内能(U)、热焓(H)、熵(S)、等压自由能(G)等。各种热力学参数之间可以建立 521631180 个关系式。有人认为这为热力学函数的计算提供了很大的便利,当然在数亿个关系式中“找到”某个合适的公式,显然也是一件令人头痛的事情。幸运的是,我们通常只需要记忆少数几个关键的热力学公式,而更重要的是理解那些热力学函数的意义。

有关热力学函数的一个重要概念是“状态函数”。状态函数是一类完全由系统所处状态决定,而与到达该状态途径无关的函数。例如, H 、 S 、 G 都是状态函数,而系统与环境之间交换的热量 Q 不是状态函数。热力学状态函数的这种性质为研究问题提供了许多方便,其中一个典型例子是过冷液体在绝热环境下的凝固行为。

常压下锡的熔点是 505K,假设将温度为 495K 的过冷锡液体放在一个绝热容器内,过冷锡液体发生凝固时放出的潜热将导致系统温度上升。如果全部过冷液体凝固所放出的热量不足以将系统温度上升到熔点 505K 以上,则系统终态为 495K 至 505K 之间某个温度的固态。如果只需一部分液体凝固放出的热量就能将系统温度提高到熔点 505K,则

系统终态为 505K 的液固两相。为了解决这个问题,不妨先假设系统发生部分凝固,并设系统有 1mol 原子,其中 x mol 发生凝固,系统最终温度为 505K。如果计算结果是 $x=1$,则再根据热量平衡计算系统的最终温度。

如图 1.1 所示,系统由状态 A 在绝热条件下进行到状态 C,其实际过程的途径可能是 A、C 两点之间的某一条复杂路径。但由于问题所涉及的参数,如温度、凝固分数、焓(绝热过程焓值保持不变)都是状态函数,故可不考虑实际过程的具体途径。由于标准状态(熔点温度)下锡液凝固放出的热量可从相关手册中查到,所以我们假设系统沿 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 路线进行,即所有过冷液体先升温到熔点 505K(过程 $A \rightarrow B$),然后在温度为 505K 的标准状态下凝固 x mol(过程 $B \rightarrow C$)。由于系统绝热,因此液体升温时($A \rightarrow B$)系统所需吸收的热量应等于 x mol 液体在 505K 凝固时($B \rightarrow C$)所放出的热量,即:

$$\Delta H_{(A \rightarrow B)} = -\Delta H_{(B \rightarrow C)}$$

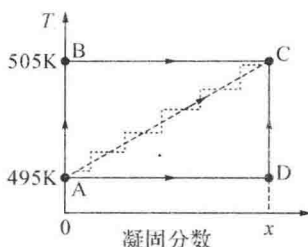


图 1.1 过冷锡的凝固路线

已知锡在熔点 505K 时的熔化热为 7071J/mol,液态和固态锡的等压比热分别为 $C_{p(l)} = 34.7 - 9.2 \times 10^{-3} T$ 和 $C_{p(s)} = 18.5 + 2.6 \times 10^{-2} T$,单位都是 J/(mol · K)。由于

$$\begin{aligned} \Delta H_{(A \rightarrow B)} &= \int_{495}^{505} C_{p(l)} dT \\ &= 34.7 \times (505 - 495) - \frac{9.2}{2} \times 10^{-3} \times (505^2 - 495^2) \\ &= 347 - 4.6 \times 10^{-3} \times 10000 = 301(\text{J}) \\ \Delta H_{(B \rightarrow C)} &= -7071x(\text{J}) \end{aligned}$$

因此, $x = 301/7071 \approx 0.0426$,即大约有 4.26% 的锡将凝固。

也可以假设系统沿 $A \rightarrow D \rightarrow C$ 的路径进行,即 x mol 的 495K 过冷液体凝固放热量等于 x mol 固体和 $(1-x)$ mol 液体从 495K 升温到 505K 时的吸热量,计算 x 值。但由于我们只知道锡在 505K 时的熔化热,而不同温度下的熔化热是不相等的,因此必须沿图 1.1 中 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ 的途径计算 495K 时的过冷液体凝固放热,即:

$$\begin{aligned} \Delta H_m(495\text{K}) &= \int_{495}^{505} C_{p(l)} dT + \Delta H_m(505\text{K}) + \int_{505}^{495} C_{p(s)} dT \\ &= -7088(\text{J/mol}) \end{aligned}$$

但是,热力学研究方法上的这种方便性也为它带来某种局限性,即热力学仅仅讨论一个过程的进行是否“有可能”,而不考虑实际上是否会进行。如图 1.2 所示,水槽 A 高于

水槽 B, 两槽之间由 U 形管连接。“水从 A 槽流向 B 槽”这个过程在热力学上是可能的。但事实上, 由于 U 形管最高点 C 高于水槽 A 的水平面, 水将不会自动地从 A 槽流向 B 槽, 除非水能跨越能垒 h_b , 即一个热力学上可能发生的事件还需要一个“激活”过程。这通常是通过局部的能量起伏来实现的。例如, 假设我们在图 1.2 的 A 槽中放置一个搅拌器, 使 A 槽中的水产生波浪, 一旦涌起的水高于 C 点而越过能垒 h_b , 则以后“水从 A 槽流向 B 槽”这个过程就会自动进行下去了。

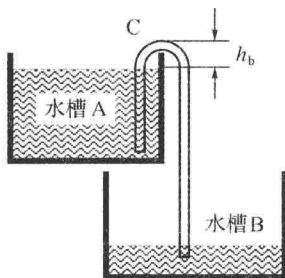


图 1.2 可能性与可行性

1.1.2 热力学定律

热力学第一定律表述为: 一个系统及其环境的总能量在任何过程中保持不变。热力学第一定律体现了能量守恒原则, 即能量可以从一种形式转变为另一种形式, 但既不能被创造, 也不能被消除。

热力学第一定律的数学表达式为:

$$\Delta U = Q - W \quad (1.1)$$

其含义是: 系统内能的上升 ΔU 来源于其从环境吸收的热量 Q 减去对外做功 W , 或者说系统吸收的热量可以用于增加系统内能或用于对外做功。

反过来, 外部对系统所做的功也可被转换为系统内能的上升。图 1.3 是焦耳 (James Joule, 1818—1889) 设计的热功转换实验装置示意图。在该装置中, 重锤下降牵引搅拌器转动, 从而对绝热系统中的液体做功。外部对系统所做的功 W 可根据重锤的质量和位移计算, 系统内能变化 ΔU 可通过测量系统中液体温度的上升, 根据液体容量和比热计算得到。焦耳根据这个实验, 确定了两种能量表现形式 (热、功) 之间的单位换算关系, 即: 1 卡 $\approx$ 4.184 焦耳。

体系与环境交换的热量与体系温度变化之比称为“热容量”:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (1.2)$$

热容量 C 不是状态函数。凝固时体系放热但温度不变, C 为 $-\infty$; 而熔化过程为等温吸热过程, C 为 $+\infty$ 。热容量是一个外延量, 因此常用单位体系的热容量, 例如摩尔比热。在等容或等压条件下的比热又分别称为等容比热 C_v 或等压比热 C_p 。任何物体的 C_p 都大于 C_v , 这是因为等容时系统所吸收的热量都用于提高温度, 而等压时系统所吸收的一部分热量被用于推动系统的体积膨胀。由于物体热胀冷缩的原因, 凝聚态物体在温度变

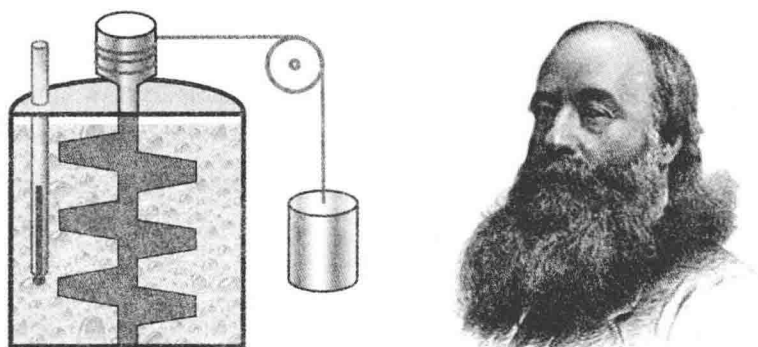
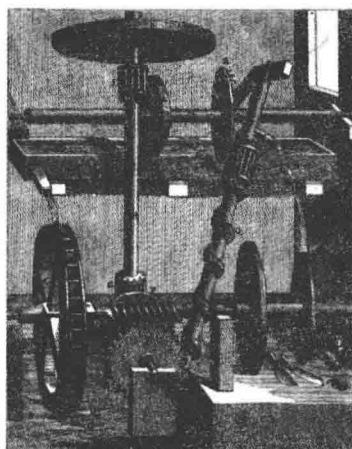


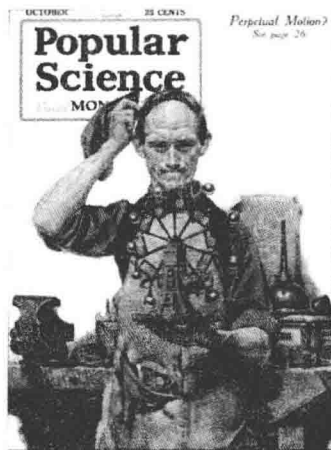
图 1.3 热功转换装置和焦耳

化时都会发生体积的变化。所以在材料研究中,通常使用等压热力学函数,如等压比热 C_p 、热焓 H 、等压自由能 G 等。

在讨论热力学第一定律时,常常会提到永动机(perpetual machine, 或 perpetual motion)。几百年来,一直有人试图设计或制造各种形式的永动机。图 1.4(a)是 1618 年设计的“螺旋桨”(water screw)永动机,被普遍认为是最早的永动机设计方案。在这个设计中,上部水槽中的水流下来驱动水轮[见图 1.4(a)左下部]旋转,通过一些复杂的齿轮螺杆传动装置,最后利用阿基米德式螺旋抽水机[Archimedes' screw, 见图 1.4(a)下中部到上偏右部]将水再提升到上部水槽中。在这个过程中,水流还同时驱动图 1.4(a)中右部上下两个轮子旋转,用于为磨粉机或其他机械提供动力。尽管永动机从未成功运行过,但在很长时间内吸引了许多人的研究,1920 年 10 月期的《大众科学》(*Popular Science*)期刊甚至把一种利用杠杆长度变化实现永久转动的装置作为封面图片[见图 1.4(b)]。



(a) “螺旋桨”永动机



(b) “质量杠杆”永动机

图 1.4 “螺旋桨”永动机和“质量杠杆”永动机

尽管我们已经知道,这种违背热力学定律的设计是不可能实现的,但在这种徒劳的努力中,形成了许多机械设计方面的新思路和加工技术方面的进步。这些对其他领域具有一定的借鉴参考价值和技术促进作用。

热力学第二定律表述为:一个隔离系统的熵值不能减小。因此,热力学第二定律也被称为熵恒增定律。

热力学第二定律有一些不同的表述。克劳修斯(Rudolf Clausius, 1822—1888)把热力学第二定律表述为:热不可能自发地从低温区流向高温区。普朗克(Max Planck, 1858—1947)则表述为:如果一个过程的唯一结果只是把热转换为功,则这个过程是不可能实现的。

卡诺(Sadi Carnot, 1796—1832)有关热功转换效率方面的贡献,在热力学发展历史上占据一个重要地位。如图 1.5 所示,热机从温度 T_H 的热源中获得热量 Q_H ,把其中一部分转换为对外输出的功 W ,另一部分 Q_C 释放到温度 T_C 的冷阱中,其中 $T_H > T_C$ 。

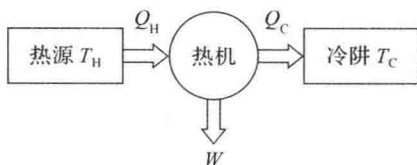


图 1.5 热功转换系统

在这个过程中,热源和冷阱的熵变化量分别为 $\Delta S_H = -Q_H/T_H$ 和 $\Delta S_C = Q_C/T_C$,热机吸收的热量 Q_H 等于输出热量和功之和 $Q_C + W$,所以热机熵变化量为零。根据热力学第二定律,这个热功转换过程中总的熵变化量:

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_C = -Q_H/T_H + Q_C/T_C \geq 0 \quad (1.3)$$

即必须有 $Q_C/T_C \geq Q_H/T_H$ 。因此,热机的热功转换效率:

$$\eta = W/Q_H = (Q_H - Q_C)/Q_H \leq (T_H - T_C)/T_H \quad (1.4)$$

上述分析表明,热机的最大效率为 $(T_H - T_C)/T_H$ 。这个效率对应于整个系统熵变化量为零的情况,是由热力学第二定律决定的热功转换最高效率,一般称为卡诺效率,即:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \Delta T/T_H \quad (1.5)$$

由此我们看到,热机吸收的热不可能全部转换为功,必然有一部分从高温热能(来源于温度较高的热源)转变为低温热能(被温度较低的冷阱吸纳)。

历史上,除了如图 1.4 所示的那些希望无中生有获得能量的永动机以外,还有一类希望把吸收的热量完全转换为功的永动机。这类永动机(一般称为第二类永动机)虽然不违反热力学第一定律,但不符合热力学第二定律。热力学第二定律的普朗克表述更直接地否定了第二类永动机。

热力学第三定律表述为:内部完全平衡的均匀相在绝对零度时的熵值为零。这个定律是能斯特(Walther Hermann Nernst, 1864—1941)在 1906 年提出来的,因此又被称为能斯特定律。

热力学第二定律和第三定律的核心都是熵,反映了熵在热力学中的中心地位。熵的概念由德国物理学家克劳修斯首先提出,并定义为一个恒温可逆过程中系统吸收的热量与温度之商。后来奥地利物理学家玻尔兹曼(Ludwig Eduard Boltzmann, 1844—1906)发现熵与系统中的微观状态数 Ω 有关,并给出了熵的统计热力学表达式:

$$S = k \ln \Omega \quad (1.6)$$

其中, k 是玻尔兹曼常数, $k = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。位于奥地利首都维也纳郊区 Simmering 的维也纳中央公墓(Wiener Zentralfriedhof)有一座玻尔兹曼墓(见图 1.6),其墓碑上的铭文就是熵的统计热力学表达式,反映了玻尔兹曼这一贡献的学术价值和历史地位。



图 1.6 位于维也纳中央公墓的玻尔兹曼墓

热力学三大定律相互关联,反映了所有自然过程的本质。热力学第一定律告诉我们,在任何一个过程中,总的能量是守恒的。系统从环境中所获取的热能等于对外做功与系统内能增量之和。而热力学第二定律进一步指出,系统所获取的热能不可能全部转换为对外做功。如果我们假设图 1.5 中的冷阱是一个给定容量的储热装置,并将其和热机合并作为我们考察的系统,则系统从环境(热源)获得的热能,除了一部分用于对外做功以外,另一部分被储存在系统(冷阱)中,增加系统内能。如果不涉及相变过程,则系统内能的上升,在宏观上表现为温度上升,在微观上表现为混乱度的增加。玻尔兹曼公式(1.6)中的微观状态数 Ω 就是这种混乱度的定量描述。内部完全平衡的均匀相在绝对零度时只有一种可能的微观状态,即 $\Omega=1$,根据(1.6)式,此时系统的熵 $S=0$ 。这就是热力学第三定律。

1.1.3 吉布斯自由能

在研究热力学问题时,我们常常希望预测一个过程能否自发进行,或者预测一个反应的方向。显然,热力学第一定律和第三定律都不涉及对过程进行的方向的判断,热力学第二定律(熵恒增定律)也只能适用于隔离系统。为此需要引进一个适用于和环境之间存在

能量交换的普通热力学系统的过程作为判据。

假设在恒温恒压条件下的某个过程中,系统与环境交换的能量为 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ ^①, 系统的熵变化为 ΔS , 而环境的熵变化量为 $\Delta S_{\text{surr}} = \Delta H_{\text{surr}}/T = -\Delta H/T$ 。根据热力学第二定律,这个过程能够自发进行的判据是系统和环境熵变化量之和大于零,即:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{surr}} = \Delta S - \Delta H/T > 0$$

也就是要求:

$$\Delta H - T\Delta S < 0 \quad (1.7)$$

美国科学家吉布斯(Josiah Gibbs, 1839—1903)定义了一个新的热力学函数,即吉布斯自由能:

$$G = H - TS \quad (1.8)$$

在恒温条件下,对(1.8)式两边取微分,得到:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.9)$$

由(1.7)式和(1.9)式可以看到,如果一个恒温恒压过程的 $\Delta G < 0$,则这个过程能够自发进行;如果 $\Delta G > 0$,则这个过程将反向进行;而若 $\Delta G = 0$,则不会有反应发生(系统处于平衡状态)。

由(1.8)式定义的吉布斯自由能 G ,和焓 H 、熵 S 一样,也是一个状态函数。吉布斯自由能的计算不涉及环境参数,为预测一个恒温恒压过程是否自发进行,或者一个反应自发进行的方向,提供了很大的便利。

在热力学中,除了吉布斯自由能以外,还有一个描述等温等容过程的自由能函数,亥姆霍兹自由能^②: $A = U - TS$ 。

1.2 平衡的概念

上一节公式(1.8)定义的自由能 G 、焓 H 、熵 S 这三个热力学状态函数之间的关系式,是材料热力学中最重要的一个公式(没有“之一”)。掌握(1.8)式的本质概念,或者利用(1.9)式判断一个过程能否自发进行,关键在于理解焓 H 和熵 S 之间的平衡。

本节将通过几个例子讨论 H 和 S 的平衡。

① 在恒温恒压过程中,这里的 H 实际上对应于(1.1)式中的 Q , $p\Delta V$ 就是体积功 W 。

② 自由能在不同的学科中常常有不同的定义,而且所用的字母也存在一些混乱。例如,在与材料科学研究相关的过程中,受热胀冷缩影响很难保持系统的体积不变,因此常用吉布斯自由能。而在气体系统的反应过程中常用亥姆霍兹自由能。此外,由于亥姆霍兹自由能和正则系统的配分函数相关联,在物理学研究中也常用亥姆霍兹自由能。在早期的化学著作中,自由能指的是吉布斯自由能,而物理学著作中则指的是亥姆霍兹自由能,但它们都用 F 表示。为避免概念混淆,现在一般以 G 表示吉布斯自由能,以 A 表示亥姆霍兹自由能,避免使用 F 。本书不涉及亥姆霍兹自由能,因此把吉布斯自由能简称为自由能,用 G 表示。