



工业和信息化部“十二五”规划教材  
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

# 材料热力学与相变原理

Materials Thermodynamics and Phase Transformation

● 孟祥龙 高智勇 编著



哈尔滨工业大学出版社  
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



工业和信息化部“十二五”规划教材  
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

# 材料热力学与相变原理

Materials Thermodynamics and Phase Transformation

● 孟祥龙 高智勇 编著

## 内容简介

本书从材料热力学原理入手,着重介绍材料热力学与相图、固态相变的基本原理与规律、扩散型和非扩散型相变的热力学、动力学及晶体学原理等内容,并结合实例,阐述了各类典型材料的相图分析和相变过程。

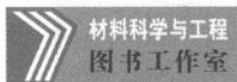
本书可作为高等院校材料科学与工程院系各专业本科生及研究生的教材,也可作为其他院系材料相关专业的学生和材料领域工作者的参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

材料热力学与相变原理/孟祥龙,高智勇编著. —哈尔滨:  
哈尔滨工业大学出版社,2019.8  
ISBN 978-7-5603-5986-1

I. ①材… II. ①孟… ②高… III. ①材料力学—热力学—高等学校—教材 ②材料—相变—高等学校—教材  
IV. ①TB301 ②TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 068724 号



策划编辑 许雅莹 杨桦 张秀华

责任编辑 庞雪 李长波

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编 150006

传真 0451-86414749

网址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 458千字

版次 2019年8月第1版 2019年8月第1次印刷

书号 ISBN 978-7-5603-5986-1

定价 38.00元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

# 前 言

材料科学与工程领域的诸多研究都离不开材料热力学与相变原理,其中基于材料热力学的相图研究和相变之间的联系密不可分。组织结构决定材料性能,但组织结构的调节一方面通过改变化学成分来实现,另一方面则主要通过相变过程来实现。相变过程中原子的移动决定了相变的过程,如扩散型相变中原子的扩散过程,非扩散型相变中原子的切变和位置调整。相变过程是材料制备、加工和使用过程中许多重要的物理、化学以及物理化学过程得以实现的基础,如金属材料的强韧化、半导体掺杂改性、薄膜制备、材料表面改性、离子晶体的导电及非晶材料制备等过程都与材料内部物质的相变过程密切相关。目前,新材料的研究和开发均涉及材料热力学与相变的问题,如新型纳米颗粒的制备、形状记忆合金的应用等,研究材料的相变规律对于材料的设计、制备、加工及应用具有十分重要的意义。材料热力学与相变原理是从事材料研究相关工作的人员应该掌握的基本理论和基本知识。

本书从材料热力学原理入手,着重介绍了材料热力学与相图,固态相变,扩散型相变和非扩散型相变的热力学、动力学及晶体学等原理与规律,并结合实例深入浅出地阐述了典型材料的相图和相变过程。本书第1章介绍材料热力学基本的物理概念与原理;第2章介绍相图的热力学原理和相图分析所涉及的基本原理与规律;第3~5章分别介绍单组元相图、二元相图和三元相图的特点、原理与分析方法;第6章介绍材料相变过程中共同遵循的基本原理与规律;第7章和第8章分别介绍扩散型相变的基本原理与实际应用;第9章则从相变热力学、动力学和晶体学角度阐述非扩散型相变的相变规律。

本书第1~5章由哈尔滨工业大学高智勇教授撰写,第6~9章由哈尔滨工业大学孟祥龙教授撰写。本书由孟祥龙教授提出总体思想和框架并最后统稿。本书在撰写过程中参考了许多文献资料,对相关作者表示衷心的感谢。

虽然材料科学的发展日新月异,但材料科学的基础理论是具有普适性的,因而我们相信本书的体系和内容对于读者是有益的。本书可作为高等院校材料科学与工程院系各专业本科生及研究生的教材,也可作为其他院系材料相关专业的学生和材料领域工作者的参考书。

限于作者水平,书中难免存在疏漏之处,恳请同行和读者批评指正。

作者

2018年11月

# 目 录

第 1 章 合金的热力学基本参数与关系	1
1.1 概述	1
1.2 热力学基础	2
1.3 热力学函数的基本关系	11
1.4 偏摩尔量与化学势	12
1.5 合金的吉布斯自由能	15
本章习题	17
第 2 章 相图	18
2.1 概述	18
2.2 相图的基本知识	19
2.3 相图的热力学基础	26
2.4 相律、杠杆定律和重心法则	30
2.5 相图的基本原理和规则	38
2.6 相图热力学的计算	39
本章习题	50
第 3 章 单组元相图及纯金属的凝固	53
3.1 单组元相图的热力学及相平衡	53
3.2 单组元相图	53
3.3 纯金属的凝固	56
本章习题	78
第 4 章 二元相图	80
4.1 二元系合金的吉布斯相律与平衡类型	80
4.2 二元系的 $p-T-x$ 图和恒温(恒压、成分)相图	81
4.3 二元相图的几何规律	82
4.4 二元相图分析	83
4.5 相图基本类型小结	112
4.6 复杂二元相图的分析方法	115
4.7 根据相图判断合金的性能	116
4.8 二元相图分析实例	119
本章习题	129
第 5 章 三元相图	132
5.1 三元相图的表示方法及截面图	132
5.2 三元匀晶相图及其投影图	132

5.3	三元共晶相图及其投影图 .....	137
5.4	三元相图中的相平衡特征 .....	145
5.5	实用三元相图举例 .....	148
	本章习题 .....	153
<b>第 6 章</b>	<b>相变概述</b> .....	157
6.1	引言 .....	157
6.2	相变的主要类型 .....	158
6.3	相变的一般特征 .....	167
	本章习题 .....	176
<b>第 7 章</b>	<b>扩散型相变原理</b> .....	177
7.1	相变的热力学条件 .....	177
7.2	均匀形核 .....	179
7.3	非均匀形核 .....	185
7.4	新相的形状 .....	191
7.5	新相的生长 .....	198
7.6	新相的粗化 .....	205
7.7	固态相变动力学与 TTT 图 .....	214
	本章习题 .....	218
<b>第 8 章</b>	<b>扩散型相变实例</b> .....	219
8.1	过饱和固溶体的连续脱溶 .....	219
8.2	不连续脱溶 .....	227
8.3	共析转变 .....	231
8.4	调幅分解 .....	239
8.5	块型转变 .....	244
	本章习题 .....	245
<b>第 9 章</b>	<b>非扩散型相变</b> .....	246
9.1	马氏体相变的特点 .....	246
9.2	马氏体相变的定义与类型 .....	251
9.3	马氏体相变热力学 .....	255
9.4	马氏体相变温度的影响因素 .....	260
9.5	马氏体相变动力学 .....	264
9.6	马氏体相变晶体学 .....	266
9.7	钢的马氏体相变 .....	272
9.8	其他材料的马氏体相变 .....	279
9.9	贝氏体相变 .....	285
	本章习题 .....	292
	参考文献 .....	293
	名词索引 .....	294

# 第 1 章 合金的热力学基本参数与关系

## 1.1 概 述

将质量不等的几种金属元素合在一起,就形成了合金,其中质量分数最多的元素称为基元素,其余元素称为合金元素或杂质。例如,钢和铸铁是铁基合金,其中铁是基元素,碳是合金元素,而硫、磷等属于杂质元素。随着对合金使用性能要求的不同,合金元素和杂质可以相互转化。

作为一种重要的工程材料,合金有四个概念和共性问题:性能、结构、过程和能量。性能是材料的一种参量,用于表征材料在给定外界条件下的行为,它是随着材料的内因和外因而改变的。对于合金而言,当外界条件一定时,其性能取决于合金的内部结构。结构是指组成合金的粒子种类、数量以及它们在微观层面上的排列方式,习惯上将前两者称为成分,将后者称为组织结构。当从能量的角度研究合金热力学时,把合金的成分、组织和结构这三者统称为结构。

事实上,近代科学技术的发展已经打破了组织与结构的界限,过去人们把可以借助于某种仪器直接观察到的形貌称为组织,而通过仪器测定后推测得到的原子排列方式称为结构。随着电子显微技术的发展,目前人们已经可以运用高分辨电子显微镜和场离子显微镜直接观察结构,没有必要再区分组织和结构了。

事物由一种状态到达另一种状态需要经历一种或一系列过程。对于过程而言,有三个重要的问题:方向、途径和结果。这三个问题遵循以下三条原理:

- ①方向:沿着能量降低的方向进行。
- ②途径:沿着阻力最小的途径进行。
- ③结果:过程的结果是适者生存。

即所谓“能量降低,捷足先登,适者生存”。

能量的概念是在力学中提出的,它表征把物体由一种状态改变为另一种状态需要做的功(也称为所消耗的能)。在力学中能量转化与守恒已早为大家所熟知,合金中各种结构的形成及各种过程的变化都涉及能量的变化,能量决定合金结构的稳定性。如图 1.1 所示,可以从能量的观点理解合金结构的稳定性。

首先,把图 1.1 看作一个小球从高处滚落而下,在①处小球可以自发地滚落到②处,但是小球却不能自发地从②处滚到④处,而必须首先有能力越过③处所产生的能垒。克服能垒所要求的能量称为激活能。如果②处的小球能够具有这样的能量,便可以从②处越过③处而到达④处,否则,小球只能停留在亚稳定的②处。小球的激活能可以由外界提供,也可以由它在①处的势能转化而来,小球到达③处后便可以自发地到达④处,小球在②处也有存

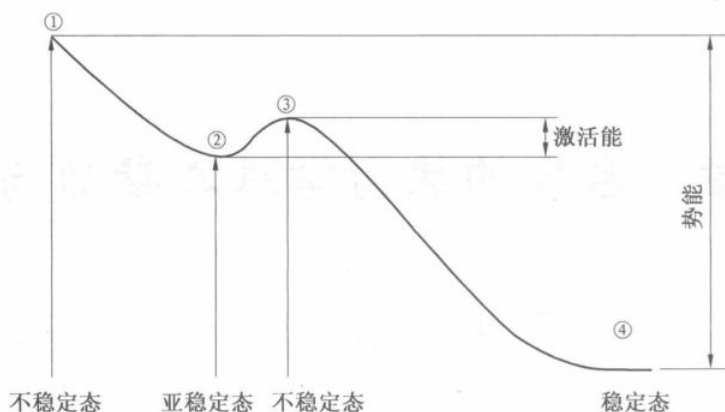


图 1.1 状态稳定性示意图

在的可能,但是小球绝对不会在①处和③处停留。如果把小球视为晶体中的原子,则不难理解原子在晶体中的运动及其能量关系。从能量的角度看问题,晶体中的微观世界和我们所通晓的宏观世界是何等相似。

前面介绍了性能、结构、过程和能量四个概念,在这四个概念中,性能取决于结构,而结构取决于能量和过程,因此从形式和目的看,研究合金是研究材料的结构和性能,而从根本上讲是研究合金的能量和过程,这就是材料热力学所要解决的问题。

材料热力学依据从无数经验中总结出来的三个热力学定律,演绎出许多描述物质平衡性质的关系式。热力学的优点是高度的可靠性和应用的普遍性,将材料热力学用于材料研究中,可以帮助人们认识材料组织的形成和转变的规律及机制。

## 1.2 热力学基础

热力学的有关基本概念和基本定律是材料热力学的基础,本节首先简要回顾一下热力学的基本概念和基本定律。

### 1.2.1 热力学第零定律——温度与压强的关系

#### 1. 热平衡及热力学第零定律

物体的冷热程度称为温度,通常用摄氏温度来表示温度,并规定在一个大气压下纯水的冰点是  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,沸点是  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

冷热不同的物体相接触,它们的温度会逐渐接近,最后达到一致,这就是热平衡。这个自然界里常见的规律在热力学中就是一个十分重要的定律——热力学第零定律:一切互为热平衡的物体具有相同的温度。该定律是研究一切热现象的基础。

假设 A 与 B 两个物体,二者的温度分别是  $t_1$  和  $t_2$ ,如果  $t_1 > t_2$ ,二者接触时热就会由 A 流向 B,A 的温度就会降低,而 B 的温度就会升高,最后达到平衡温度  $t$ 。设达到热平衡时,A 和 B 之间的热交换量为  $Q$ ,则 A 流向 B 的热量  $Q$  为

$$Q = m_A c_A (t_1 - t) \quad (1.1)$$

而 B 从 A 得到的热量  $Q$  为

$$Q = m_B c_B (t - t_2) \quad (1.2)$$

式中,  $m_A, m_B$  分别为物体 A 和 B 的质量;  $c_A$  和  $c_B$  分别为物体 A 和 B 的比热容。

假设 B 和 A 之间的热交换没有热量损失, 则合并式(1.1)和式(1.2), 得到

$$t = \frac{m_A c_A t_1 + m_B c_B t_2}{m_A c_A + m_B c_B} \quad (1.3)$$

通过式(1.3)可得到以下两个结论:

(1) 两个温度不同的物体相接触, 二者的热平衡温度与二者的质量、比热容和初始温度有关, 如果已知这些参数, 其平衡温度可通过式(1.3)得出。

(2) 当  $m_A \gg m_B$  时,  $t = t_1$ 。这个结论是测量温度的理论基础。温度计可以反映人体的温度是因为人体的质量远远大于温度计的质量。热电偶可以反映一包钢液的温度是因为一包钢液的质量远大于热电偶的质量。但是当被测物体的质量较小时, 就不能忽视测量物体本身对温度的影响。例如, 用热电偶测量一个直径不大的石英管内金属液的温度, 就需要通过热平衡计算被测金属液本身的温度。

## 2. 温度与体积的关系(盖—吕萨克定律)

我们都知道热胀冷缩的现象, 它说明温度对物体的体积有影响。19 世纪人们测定了不同温度下  $O_2, H_2$  及  $CO_2$  等气体的体积变化, 发现从  $0^\circ C$  开始, 温度每升高  $1^\circ C$ , 气体的体积增加  $1/273.15$ , 由此可以得出气体体积与温度的关系为

$$V_t = V_0 + V_0 \frac{t}{273.15} = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15}\right) \quad (1.4)$$

式中,  $V_t$  和  $V_0$  分别是  $t^\circ C$  和  $0^\circ C$  时气体的体积。

式(1.4)反映了恒压下气体的体积与温度之间的关系, 这个关系称为盖—吕萨克定律: 恒压下, 任何气体温度升高  $1^\circ C$  所引起的体积膨胀量都等于它们  $0^\circ C$  时的体积分数。

通过式(1.4)可以发现, 如果  $t = -273.15^\circ C$ , 则  $V_t = 0$ , 这是不可能的, 因为  $-273.15^\circ C$  是不可能达到的温度, 这个温度定义为绝对零度。以绝对零度为起点的温度称为绝对温度, 单位为 K。热力学一般都采用绝对温度作为温度单位, 它与摄氏温度之间有以下关系:

$$T = t + 273.15 \quad (1.5)$$

对气体的体积与温度关系进行分析, 可得

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{t + 273.15}{273.15} = \frac{T}{T_0} \quad (1.6)$$

即

$$\frac{V_t}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \frac{V}{T} = A \quad (1.7)$$

又根据玻意耳—马略特定律:

$$pV = B \quad (1.8)$$

式(1.7)和式(1.8)中,  $A$  和  $B$  为常数。

将以上两式合并, 分别得

$$V = AT \quad (1.9)$$

$$V = \frac{B}{p} \quad (1.10)$$

体积的变化可以分两步进行:第一步,恒温下  $V$  随  $p$  变化;第二步,恒压下  $V$  随  $T$  变化。

第一步,由式(1.10)可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{B}{p^2} = -\frac{V}{p} \quad (1.11)$$

第二步,由式(1.9)可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = A = \frac{V}{T} \quad (1.12)$$

体积的变化是这两步变化的和,即

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \quad (1.13)$$

将式(1.11)和式(1.12)代入式(1.13),得

$$dV = -\frac{V}{p} dp + \frac{V}{T} dT \quad (1.14)$$

或

$$\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T} \quad (1.15)$$

积分得

$$\ln V + \ln p = \ln T + I \quad (1.16)$$

即

$$pV = Te^I \quad (1.17)$$

式中,  $I$  为积分常数。

当气体量为 1 mol 时,式(1.17)中的  $e^I$  用  $R$  表示,即

$$pV = RT \quad (1.18)$$

若体积内含有  $n$  mol 气体,则

$$pV = nRT \quad (1.19)$$

式中,  $R$  为一个非常重要的热力学常数,称为摩尔气体常数,  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。  $R$  的物理意义是使 1 mol 气体的温度变化 1 K 所需要的能量。

式(1.18)和式(1.19)反映了气体状态参数  $p, V, T$  三者之间的关系,称为气体状态方程。根据这个方程,确定  $p, V, T$  三者之间任何两个都可以确定气体的状态。

需要注意的是,在上述推导中,忽略了气体分子之间的作用,这种分子之间的作用可以忽略的气体称为理想气体。因此,式(1.18)和式(1.19)又称为理想气体方程。当压强较大时,恒温下  $pV$  不再是常数,而是  $p$  的函数。在解决实际问题时,当压强不大时,都可将实际气体作为理想气体来处理。

## 1.2.2 热力学第一定律——能量关系

### 1. 几个常用的名词和概念

#### (1) 体系和环境。

体系是指所研究的对象,体系的周围称为环境。之所以要去区分这两部分,是为了便于集中研究所选定的或直接或间接与我们工作有关的事物,而同时又不忽视和它有联系的事物。

如何划分体系和环境的范围要视具体情况来定,并非一成不变。体系和环境的定义范围不同,二者之间的联系就不同。为了描述体系与环境之间的关系,把与环境之间既有物质交换,又有能量交换的体系称为敞开体系或开放体系。而把与环境之间只有能量交换,而无物质交换的体系称为封闭体系或关闭体系。如果体系和环境之间既无物质交换,也无能量交换,这种体系称为隔离体系或者孤立体系。

例如,把一杯水放到绝热箱里,把水定义为体系,则绝热箱就是环境。由于水蒸气可以进入到绝热箱,水与绝热箱之间既有物质交换,又有能量交换,因此这里水就是敞开体系;如果把水装入一个不透气的瓶子里,那么水与绝热箱之间只有能量交换,而没有物质交换,此时水就是封闭体系;如果把绝热箱及其中的东西一起当作一个体系,那么对于周围来说,整个绝热箱就是一个隔离体系。

#### (2) 状态、状态函数和过程。

一定的物质在一定的条件下具有一定的性质,例如,1 mol 氧气在 0 °C 和压强为 0.1 MPa 的条件下,体积是 22.4 L,密度是 1.43 g/L。如果条件改变,这些性质也会改变。为了概括体系的各种性质,使用一个普通的名词——状态。当体系的各种性质都具有一定的数值时,就可以认为体系处于一定的状态。当体系的性质改变时,意味着体系的状态有所改变。

显然,体系的状态和性质是相互制约的。状态一定,体系的性质也就一定;状态改变,体系的性质也会改变。可见,体系的性质是由状态确定的。因此,体系的性质是状态的函数。对于这些性质,不管是体系的温度、压强、体积、能量或其他,都将其称为体系的状态函数。

体系由一种状态变化到另一种状态需要一个过程,但体系的状态函数取决于体系的状态,与变化的过程无关。

这里需要指出的是,热力学中的状态都是指平衡状态,即在一定的条件下是稳定的、不随时间而改变的状态。

### 2. 热、功和热力学能

物质运动时常伴随能量的转化与传递,例如,机械运动可使机械功通过摩擦转变为热,热传到水中可使水沸腾成为水蒸气,水蒸气膨胀又可做功。热和功是能量传递最常见的形式。

#### (1) 热。

在很长的一段时间里,人们认为热是一种没有质量的物质,直到 1849 年焦耳进行了著名的热功当量实验,才证明热是一种能量。热从物体传递到环境,或者从环境传递到物体,根据情况可以发生温度的变化,也可以不发生温度的变化。前一种情况涉及的热称为显热,

后一种情况涉及的热称为潜热。

(2)功。

力和位移的乘积等于此力所做的功。以气体在气缸中膨胀为例,如图 1.2 所示,设活塞外的压强为  $p$ ,活塞的面积为  $S$ ,当活塞被气体从  $A$  处推到  $B$  处,其移动的距离为  $\Delta l$ ,气体的体积从原来的  $V_1$  胀大为  $V_2$ ,如果忽略摩擦,则气体反抗外力所做的功为

$$W = p \cdot S \cdot \Delta l = p \cdot \Delta V \quad (1.20)$$

对于做功而言,有两个特点需要注意:

①始态和终态相同时,功随途径而变。

②始态和终态相同时,可逆过程的功最大。可逆过程是指无限小的条件发生改变就能使其逆向进行的过程。

(3)热力学能。

物质作为一个整体运动时,常常需要讨论它的位能和动能。对于物质内部,所涉及的能量有分子运动的能量、分子间的位能、分子内的能量及原子核内的能量等,把物质内部的这些能量总体作为一个整体来研究,称为热力学能。

热力学能是物质的属性,物质在一定状态下,其热力学能也是一定的。状态改变则热力学能随之改变,即热力学能是体系的状态函数,其改变只取决于体系的初态和终态,而与变化的过程无关。

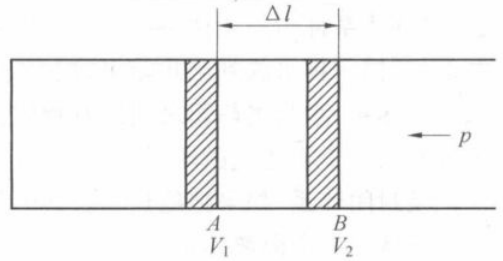


图 1.2 气体膨胀做功

### 3. 热力学第一定律——能量关系

热力学第一定律是一条实验定律,把能量定义为物质的一种属性。热力学第一定律可以表述为:外界对系统传递热量的一部分使系统的热力学能增加,另一部分用于系统对外做功。其表达式为

$$Q = \Delta U + W \quad (1.21)$$

式中,  $\Delta U$  为系统热力学能的变化;  $Q$  为外界对系统传递的热量,  $Q$  为正时表示系统从外界吸收热量,  $Q$  为负时表示系统向外界放出热量;  $W$  为系统对外界做的功,  $W$  为正时表示系统对外界做功,  $W$  为负时表示外界对系统做功。

在式(1.21)中可以区分出两种不同的物理量:热力学能是一类,热和功是另一类,二者的区别在于热力学能是体系的性质之一,是状态函数,其值以及增量只与体系的状态有关,而与过程无关;热和功不是体系的性质,是体系的“身外之物”,其值与过程有关,过程不同,热和功就不同。

热力学第一定律表明系统不从外界获取能量( $Q=0$ )而不断地对外做功( $W>0$ )是不可能的,即第一类永动机是不可能制成的。因而,热力学第一定律(又被称为能量守恒定律)实际上是指包括体系和环境在内的能量守恒。

当体系发生无限小的变化时,可用微分式来表示,由于  $Q$  和  $W$  取决于过程的路径,因此通常不能用全微分形式来表示  $Q$  和  $W$ ,故表示为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.22)$$

在实验和生产中,有些反应是在密闭的容器中进行的,在这类过程中,体系的体积始终不变,称为等容过程(或恒容过程)。而大多数反应是在与大气相通的情况下进行的,在这些反应中,压强基本保持不变,这类过程称为等压过程(或恒压过程)。

对于只做膨胀功的体系,有  $dU = \delta Q - p dV$ ; 对于等容过程,体积改变量为 0,因此对外做功为 0,有  $dU = \delta Q_v$ ,积分得出  $\Delta U = Q_v$ ,因此,等容过程体系热力学能的变化等于体系吸收或释放的热量;对于等压过程,有  $\Delta U = Q_p - p(V_2 - V_1)$ ,故体系热力学能的变化由热量和膨胀功的变化确定。

由  $dU = \delta Q - p dV$  可导出

$$\delta Q = dU + p dV = dU + d(pV) - V dp = d(U + pV) - V dp$$

引入一个热力学参数(状态函数)焓:  $H = U + pV$ , 则

$$\delta Q = dH - V dp \quad (1.23)$$

对于等压过程,有  $\delta Q_p = dH$ , 积分可得

$$\Delta H = Q \quad (1.24)$$

因此,等压过程中体系焓的变化等于过程中体系吸收或释放的热量。因此,焓和热力学能一样是体系的状态函数。

在不发生相变化和化学变化的条件下,一定量的物质温度升高  $1^\circ\text{C}$  所需要的热量称为热容,或体系吸收、放出的热量与温度改变的比值,  $C = Q/\Delta T$ 。当温度改变很小时,写作  $C = \frac{\delta Q}{dT}$ 。等容条件下,定容热容  $C_v = \frac{\delta Q_v}{dT}$ ; 等压条件下,定压热容  $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$ , 可以发现:

$$dU = \delta Q_v = C_v dT \quad (\text{等容条件}) \quad (1.25)$$

$$dH = \delta Q_p = C_p dT \quad (\text{等压条件}) \quad (1.26)$$

在自然界、科学研究以及生产实际中会发生各种各样的过程,导致体系状态的改变,从而改变了体系的状态函数  $p, T, U, H$  等,在体系状态函数改变时有可能使热量  $Q$  发生变化,热量发生变化称为热效应。热化学就是专门研究化学反应热效应的一门学科,表示化学反应,并附有其热效应的化学方程式称为热化学方程式。

关于化学反应热效应有一个重要定律,即赫斯定律,其内容为:同一化学反应,不论其经过的历程如何(一步或多步完成),只要体系的初态和终态一定,则反应的热效应总是一定的(相同的)。根据赫斯定律可知,热化学方程式可以当作代数方程式一样处理——相互加减、移项、乘或除以一个数。

### 1.2.3 热力学第二定律——过程方向

热力学第一定律只说明了热、功转化的数量关系,总结了物质运动中能量转化的当量问题,指出封闭体系能实现的热力学过程必然遵守能量守恒和能量转换定律,而没有涉及,也不能判断某种变化发生的可能性及其限度。变化的可能性就是过程的方向问题,而限度就是平衡问题,这两个问题具有十分重要的实际意义。

在自然界中,许多过程都具有一定的方向性。例如,水总是由高处向低处流,流动到没有水位差为止;热总是由高温物体传到低温物体,直到二者温度相等为止。这些过程均不需要外力帮助就可以自发进行,称为自发过程。

自发过程都有导致其发生的原因,因此自发过程都有一定的方向性,它们是不会自动向与其相反的方向进行的。

热力学第二定律是能够反映过程进行方向的规律,反映了热总是从高温传向低温这个经验事实。热力学第二定律有两种等价的描述:

①开尔文表述:不可能制成一种循环动作的热机,只从一个热源吸取热量,使它完全变为功,而使其他物体不发生任何变化。

②克劳修斯表述:热量不可能自动从低温物体传到高温物体。

热力学第二定律说明第二类永动机(热机效率  $\eta=100\%$  的单热源热机)是不可能实现的。

玻耳兹曼对于热力学第二定律的叙述为:自然界中的一切过程都是向着状态概率增长的方向进行的,这就是热力学第二定律的统计意义。

热力学第二定律表明,任何体系若不受外界影响,则总是单向地趋向平衡状态。

什么是平衡状态?平衡状态是体系的一种特殊状态,在这种状态下,如果没有外界干扰,体系的各部分在长时间内不发生任何变化。因此,达到平衡状态就意味着过程的终止。从这个意义上说,平衡状态是过程的极限。在热力学统计物理中,系统的宏观性质是相应的微观量的统计平均值,当系统处于热力学平衡时,系统内的每个分子(或原子)仍处于不停的运动状态中,系统的微观状态也在不断地发生变化,只是分子(或原子)微观运动的某些统计平均值不随时间而改变,因此,热力学平衡状态是一种动态平衡。

一个热力学系统必须同时达到下述四方面的平衡,才能处于热力学平衡状态:

(1)热平衡。如果系统内没有隔热壁存在,则系统内各部分的温度相等;如果没有隔绝外界的影响,即在系统与环境之间没有隔热壁存在的条件下,当系统达到热平衡时,则系统与环境的温度也相等。

(2)力学平衡。如果没有刚性壁的存在,则系统内各部分之间没有不平衡的力存在。如果忽略重力场的影响,则达到力学平衡时系统内各部分的压强应该相等;如果系统和环境之间没有刚性壁存在,则达到平衡时系统和环境之间也就没有不平衡的力存在,系统和环境的边界将不随时间而移动。

(3)相平衡。如果系统是一个非均匀相,则达到平衡时系统中各相可以长时间共存,各相的组成和数量都不随时间而改变。

(4)化学平衡。系统内各物质之间如果可以发生化学反应,则达到平衡时系统的化学组成及各物质的数量将不随时间而改变。

如果体系达到了上述四种平衡,则体系处于热力学平衡状态。那么,什么是“单向”或“不可逆”?“单向”或“不可逆”是指在无外界影响时,过程不可能逆向进行。那么,这里就存在一个不可逆程度的度量问题。

就热交换而言,当热量一定时,热交换进行的难易程度与物体的温度有关。如果让两个温度不同的物体吸收相同的热量,显然物体的温度越高,吸热越困难。因此,人们定义  $Q/T$  来衡量过程不可逆程度的大小,将其称为热温商。热温商( $Q/T$ )越大,不可逆程度越高。当温度相同时,热温商的大小取决于所吸热量  $Q$ 。由于体系热力学能  $\Delta U=Q-A$ ,因此如果热力学能  $\Delta U$  不变,则  $A$  越大, $Q$  越大。如前所述,体系对外做功  $A$  在可逆过程时最大,因此

对于相同的状态变化而言,可逆过程的热温商最大,显然,可逆过程是一种极限过程。

如前所述,热力学第二定律是对第一定律的补充,可以给出一定条件下,不可逆的、自发进行过程的方向和限度。热力学第二定律涉及一个重要参数是熵( $S$ ),熵是表示系统无序度的一个量度,是量度体系发生自发过程不可逆程度的热力学状态函数,熵的本质是体系内部混乱度的度量,熵值小的状态对应着比较无序的状态。玻耳兹曼熵公式为

$$S = k \ln \omega \quad (1.27)$$

式中, $S$ 为系统的熵,是系统的单值函数; $k$ 为玻耳兹曼常数,其值为  $1.380\ 658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ; $\omega$ 为系统宏观态的热力学概率。

热力学第二定律用熵表述也就是熵增原理:在孤立体系中进行的自发过程总是沿着熵不减小的方向进行的,它是不可逆的。平衡态对应于熵最大的状态,即熵增加原理。

熵具有以下特点:

①熵是体系的状态性质,其值与达到状态的过程无关。

②熵的定义式  $dS \equiv d \frac{Q}{T}$ ,因此计算不可逆过程的熵变时,必须用与这个过程的状态和终态相同的可逆过程的热效应  $dQ$ 来计算,凡是不可逆过程,其热温度必小于该过程所导致的熵变  $\Delta S$ 。

③同体系的状态性质  $U$  和  $H$  一样,一般只计算熵的变化  $\Delta S$ 。

试着想象一个实验,如图 1.3 所示,有两个中间被隔开的连通容器,其中一个处于真空状态,另一个充满气体分子。如果打开中间的隔板,气体分子就会自动地由一边向另一边扩散,直到整个容器中的气体分子分布均匀为止。此后这种状态保持平衡。

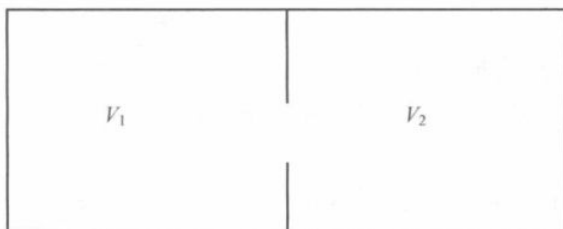


图 1.3 气体的自由膨胀

通过这个例子可以看出,自发过程总是自动地向秩序较差或混乱程度较大的方向进行,混乱程度最大的状态也就是可能性最大或概率最大的状态——平衡状态。

熵反映的就是一种热力学概率,因此,热力学第二定律描述的规律是有统计性的,它表示的是整个体系的平均行为,即大量分子或粒子的集体行为,这对少数或个别分子是不适用的。

过程能否进行(可逆与否)是热力学第二定律的核心问题。熵虽然可以作为此问题判断的依据,但是由于熵判断只适用于隔离体系,对于非隔离体系还需要同时考虑环境的熵变,因此使用起来往往受到限制,对实际大多数包括体系和环境的非孤立体系需采用新的状态函数以判断过程进行的方向和限度。在等温等容条件下的热力学参数是亥姆霍兹(Helmholtz)自由能,其具体定义为  $F = U - TS$ ,由于  $U$  和  $TS$  为状态函数,因此亥姆霍兹自由能  $F$  也是状态函数;在等温等压条件下的热力学参数是吉布斯(Gibbs)自由能  $G$ 。吉布斯自由能

$G$ 的引入是在考虑环境影响时,对处于平衡态、自发可逆过程的体系,应有  $dS_{\text{总}} = dS_{\text{体系}} + dS_{\text{环境}} = 0$ 的关系,在体系从环境中吸热时,有

$$dS_{\text{环境}} = -\frac{\delta Q_p}{T} = -\frac{dH}{T}$$

故

$$\begin{aligned} dS_{\text{体系}} - \frac{dH}{T} &= 0 \\ dS_{\text{体系}} &= \frac{dH}{T} \end{aligned} \quad (1.28)$$

当体系自发地进行不可逆过程时,则有

$$\begin{aligned} dS_{\text{总}} = dS_{\text{体系}} + dS_{\text{环境}} &> 0 \\ dS_{\text{体系}} &> \frac{dH}{T} \end{aligned} \quad (1.29)$$

综合式(1.28)和式(1.29)得到

$$dH - TdS_{\text{体系}} \leq 0 \quad (\text{“<”为不可逆;“=”为可逆}) \quad (1.30)$$

故在等温等压下取  $G = H - TS$ ,式(1.30)变为

$$dG = d(H - TS) \leq 0 \quad (\text{“<”为不可逆;“=”为可逆}) \quad (1.31)$$

故  $H = U + pV$ ,在等温等容下,取  $F = U - TS$ ,故有  $dF = dU - TdS$ ,式(1.31)在等温等容下变为

$$dF \leq 0 \quad (\text{“<”为不可逆;“=”为可逆}) \quad (1.32)$$

因此,等温等容下  $dF = 0$ ,等温等压下  $dG = 0$  表示系统处于平衡状态,发生可逆过程。平衡状态有稳定平衡和介稳平衡两种情况,如图 1.4 所示的吉布斯自由能曲线的最低点 A(稳态)和 B(亚稳态)。

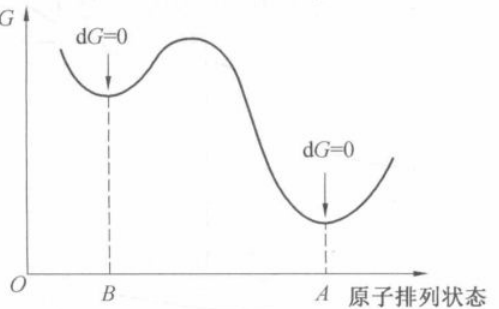


图 1.4  $G$  随原子排列状态变化示意图

在材料中所发生的过程一般都在恒压下进行,因此主要采用吉布斯自由能  $G$  来判断过程,当  $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$  时,表示系统发生不可逆的转变过程,自发地从状态 1 向状态 2 转变,因而式(1.31)的积分式  $\Delta G < 0$  就是判断系统中发生各种转变的热力学条件。

### 1.2.4 热力学第三定律——熵的计算

热力学第二定律引入了熵的概念,但是只能计算熵的变化,而不能计算熵的数值,想要计算熵的值,需要首先解决绝对零度时熵( $S_0$ )的计算问题。热力学第三定律就是关于  $S_0$  的问题。

1902年,理查兹(Richards)通过总结大量的低温化学反应发现,温度越低则  $\Delta G$  和  $\Delta H$  就越接近,因

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

则这种现象的发生有两种可能,一种是  $\Delta S \neq 0$ ,只是由于  $T$  趋近于 0;另一种是

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \quad (1.33)$$

故  $\Delta G_0 \rightarrow \Delta H_0$ 。

1906年,能斯特(Nernst)针对低温化学反应和电池电动势测定时,在恒温过程中熵变  $\Delta S$  随温度下降而不断减小(但是始终大于0)的现象提出,温度越低则  $\Delta G$  和  $\Delta H$  就越接近的缘由是式(1.33)的假定,并将这个假定限定在凝聚系,称为能斯特热定理,这实际上就是热力学第三定律的一种表达式。

根据热力学函数之间的关系,后来人们提出了另外两种热力学第三定律的表达式,即

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S) = 0 \quad (1.34)$$

及

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \quad (1.35)$$

式(1.35)是普朗克在1911年提出的,由式(1.35)可知,绝对零度时的熵( $S_0$ )是一个常数,既然是一个常数,用于比较时则可以选择任一数值,普朗克选择了一个最方便的数值0。

热力学第三定律的意义是:当温度接近于0 K时,任何凝聚系在任何压强下任何熵的变化都趋近于0。也就是说,当系统趋近于0 K时,其熵值趋近于一个恒定的值  $S_0$ 。当系统达到完全的内部平衡时, $S_0$ 可以是0。

值得注意的是,热力学第三定律仅适用于凝聚系。

### 1.3 热力学函数的基本关系

由热力学状态函数  $U, H, S, F, G$  之间关系式:

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

可导出以下几个热力学的基本关系式。

由第一定律  $dU = \delta Q - \delta W$ ,  $\delta Q = TdS$  和  $\delta W = pdV$ , 可得

$$dU = TdS - pdV \quad (1.36)$$

由

$$H = U + pV$$

可得

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

代入式(1.36),得到

$$dH = TdS + Vdp \quad (1.37)$$

由

$$F = U - TS$$

可得

$$dF = dU - TdS - SdT$$