

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。

书稿的大部分内容曾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 录

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	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	38
3-6 磁性自由能	44
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	48
4-6 热弹性效应	49
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	56
5-5	纯组元中相平衡	57
5-6	超导态、磁性转变及 λ 相变	59
5-7	曲面相界面热力学	60
5-8	例题	63
第六章	溶液	66
6-1	溶液中组元浓度的表示法	66
6-2	偏摩尔量(偏克分子量)	67
6-3	化学势(化学位)	69
6-4	亨利定律和拉乌尔定律	70
6-5	Gibbs-Duhem 公式的积分和活度测定	74
6-6	溶液的界面吸附	75
6-7	其它偏摩尔量(偏克分子量)及其关系式	77
6-8	例题	79
第七章	二元系的自由能	81
7-1	形成溶液时自由能的变化	81
7-2	理想溶液与非理想溶液性质的比较	82
7-3	规则溶液	86
7-4	多余偏摩尔量	89
7-5	非规则溶液的自由能	89
7-6	混合相的自由能	90
7-7	例题	90
第八章	相平衡	94
8-1	单相平衡	94
8-2	多元系复相平衡的条件	94
8-3	相律的推导	96
8-4	二元系中的两相平衡及三相平衡	97
8-5	三元系中的相平衡	100
8-6	二级相变时的相平衡	102
8-7	例题	103
第九章	统计热力学	105
9-1	概述	105
9-2	微正则系综、正则系综和巨正则系综	106
9-3	点阵统计理论和 Ising 模型	114
9-4	有序-无序转变	116
9-5	浓度起伏与固溶体分解	119
9-6	材料的电导、磁性和比热	120
9-7	分子合金的热力学	125
第十章	溶液的统计热力学	126
10-1	溶液的准化学模型	126

10-2	溶液的中心原子模型	129
10-3	二元间隙溶液的中心原子模型	132
10-4	亚点阵模型	134
第十一章 相图热力学		138
11-1	概述	138
11-2	平衡相浓度的计算原理	140
11-3	端际固溶体的溶解度	141
11-4	有限溶解度固相线的计算	144
11-5	亚稳相的溶解度	146
11-6	二元系组元完全互溶的相图	148
11-7	由电子计算机测制相图	149
11-8	例题	158
11-9	$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系四方 \rightleftharpoons 单斜转变温度的计算	159
11-10	Fe-Mn-Si 系面心立方(fcc) \rightleftharpoons 六方(hcp)相平衡温度 T_0 点的计算	161
第十二章 相变热力学		163
12-1	新相的形成	163
12-2	凝固热力学	165
12-3	脱溶分解	167
12-4	Spinodal 分解	174
12-5	共析分解热力学	181
12-6	有序-无序相变驱动力的计算	195
12-7	马氏体相变热力学	198
12-8	贝氏体相变热力学	212
12-9	二级相变	224
第十三章 化学平衡热力学		229
13-1	质量作用定律	229
13-2	范霍甫等温方程	231
13-3	范霍甫等压方程	232
13-4	Le Chatelier-Braun 原则	233
13-5	金属的氧化	235
13-6	金属的渗碳	237
13-7	Fe-C 中碳的活度	238
13-8	渗氮	241
13-9	气体在金属中的溶解度	242
第十四章 材料中的一些物理现象的热力学分析		245
14-1	晶体中的缺陷	245
14-2	电-热效应	249
14-3	去磁制冷	251
14-4	热辐射	252
14-5	气体液化	255

14-6 扩散.....	257
14-7 杂质在晶界的偏聚.....	261
14-8 多元钢的偏聚热力学公式.....	262
14-9 回火马氏体致脆.....	265
14-10 例题	268
主要参考文献	270

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 将两块冰在真空中放在一起进行摩擦而使之熔化,这就说明摩擦功转换为熔化所需的潜热。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

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

1) 可由热的功当量求出气体常数 R 。对理想气体,

$$R = pV/T$$

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

$$1\text{大气压} = 76 \times 13.595 \times 980.665 = 1.0132 \times 10^6 \text{dyn/cm}^2$$

$$1\text{cm}^3\text{大气压} = 1.0132 \times 10^6 \text{dyn} \cdot \text{cm} = 1.0132 \times 10^6 \text{erg}$$

$$1\text{L大气压} = 1.0132 \times 10^6 \times 10^3 \text{erg} = 1.0132 \times 10^2 \text{J}$$

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

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

其中, u, Q, W 分别为内能、热及环境对物体所作的功。

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

在公式(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 ; 而在状态 2, 有值 A_2 。并且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 $L(x, y)$ 无须是 $\left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_y$, 或 $M(x, y)$ 无须是 $\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x$ 。 dA 为全微分的充要条件是

$$\left(\frac{\partial L}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_y \quad (1-6)$$

上式等价于式(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

根据勒上多变换

$$d(pV) = p dV + V dp$$

对于准静态,由(1-1)式

$$du = \delta Q + \delta W$$

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, $dp=0$,

$$\delta Q = d(u + pV)$$

令 $H \equiv u + pV$, H 称为焓或热函,则

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= dH \\ \Delta H &= Q_p \end{aligned} \right\} \quad (1-7)$$

(1-7)式说明,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

$$H_1 = u_1 + p_1 V_1$$

$$H_2 = u_2 + p_2 V_2$$

$$H_2 - H_1 = (u_2 - u_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

体系中热容量 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

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dt} \quad (1-8)$$

(1-8)式不适用于相变过程。例如:在一个大气压、零度时水和冰的混合物,当加热使冰熔化而无温度改变时,则上式不适用。

热容量不是状态函数。在等温放热过程(如凝固)时, $C = -\infty$ 。在等温吸热过程(如熔

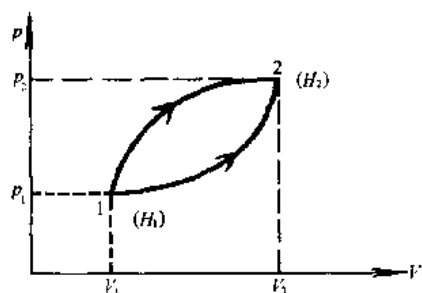


图 1-1 焓为状态函数示意图

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, 定容热容量 C_V 为

$$C_V \equiv \frac{\delta Q_V}{dT}$$

当 p 为恒量时, 定压热容量 C_p 为

$$C_p \equiv \frac{\delta Q_p}{dT}$$

热容量为外延量, 它决定于体系的数量大小。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量, 对含 n 个摩尔的体系, 则

$$nC_p = C_p$$

$$nC_V = C_V$$

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 (1-7) 式

$$dH = \delta Q_p$$

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,

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

式中 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(1-9)式,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作的膨胀功。

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 $pV=nRT$, 及

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = 0$$

故

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = p \frac{nR}{p} = nR$$

后来,焦耳-汤姆逊实验证明,真实气体在自由膨胀时温度下降,对固体和液体,由于内部粒子间的互相作用力,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 200×10^8 kcal。而一般的化学反应,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,除非涉及到核反应,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 $4\text{H}=\text{He}$,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了。

因为仅仅是焓的变化进入到计算中去,所以选择标准态是非常方便的,除非另行说明,一般将组元在一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 大气压下的体心立方结构,1 大气压下的液体及 1 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“0”,例如 H^0 和 C_p^0 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 10^5Pa 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 f. c. c. 结构(奥氏体)作为 298K 时的标准态而不以 b. c. c. 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 $H_T^0-H_{298}^0$ 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

$$\Delta H = H_{1400}(\text{liq.}, p=1) - H_{1200}(\text{sol.}, p=100) \quad (1-10)$$

因为铜的熔点为 1357K, H_{1400}^0 即为 $H_{1400}(\text{liq.}, p=1)$, H_{1200}^0 亦等同于 $H_{1200}(\text{sol.}, p=1)$, (1-10)式可写成

$$\begin{aligned} & (H_{1400}^0 - H_{298}^0) - (H_{1200}^0 - H_{298}^0) - [H_{1200}(\text{sol.}, p=100) - H_{1200}^0] \\ &= (H_{1400}^0 - H_{298}^0) - (H_{1200}^0 - H_{298}^0) - \int_1^{100} (\partial H / \partial p)_{1200\text{K}} dp \end{aligned} \quad (1-11)$$

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

$$\Delta H = (43848 - 25041 - 84)\text{J} = 18723\text{J}$$

1-6 例 题

1. 已知液体铅在 1 大气压下的热容量 $C_{p(l)}$ 为

$$C_{p(l)} = 32.43 - 3.10 \times 10^{-3}T \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

固体铅的热容量 $C_{p(s)}$ 为

$$C_{p(s)} = 23.56 + 9.75 \times 10^{-3}T \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

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 $\Delta H_{a \rightarrow b}$,

$$\begin{aligned}\Delta H_{a \rightarrow b} &= \int_a^b C_p dT \\ &= \int_{590}^{600} [32.43 - 3.10 \times 10^{-3} T] dT \\ &= 305.85 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

(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

$$\begin{aligned}\Delta H_{c \rightarrow d} &= \int_c^d C_p dT = \int_{600}^{590} C_p dT \\ &= \int_{600}^{590} [23.56 + 9.75 \times 10^{-5} T] dT \\ &= -293.72 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

因此得

$$\begin{aligned}\Delta H_{a \rightarrow d} &= 305.85 - 4811.60 - 293.72 \\ &= -4799 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

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 1 摩尔原子, 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, 焓值保持不变, 即

$$\Delta H_{(a \rightarrow b)} = -\Delta H_{(b \rightarrow c)}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{(a \rightarrow b)} &= \int_a^b C_{p(l)} dT \\ &= \int_{495}^{505} [34.69 - 9.20 \times 10^{-3} T] dT \\ &= 300.83 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\Delta H_{(b \rightarrow c)} = -7070.96 \text{ J/mol}$$

因此

$$x = \frac{300.83}{7070.96} = 0.0425$$

得已凝固的锡为 4.25% (摩尔百分数)。

途径 II: 设过程按 $a \rightarrow d \rightarrow c$ 进行, 即在 495K 有 x 摩尔分数凝固, 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

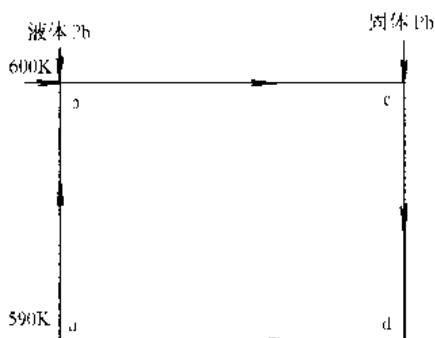


图 1-2 求 ΔH 示意图

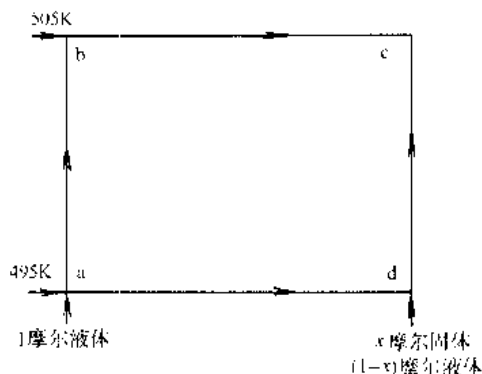


图 1-3 求 ΔH 示意图

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

因此得

$$\begin{aligned}
\Delta H_{(a \rightarrow d)} &= -7087.70x\text{J} \\
\Delta H_{(d \rightarrow c)} &= x \int_{495}^{505} C_{p(l)} dT + (1-x) \int_{495}^{505} C_{p(l)} dT \\
&= x \int_{495}^{505} [18.49 + 26.36 \times 10^{-3}T] dT \\
&\quad + (1-x) \int_{495}^{505} [34.69 - 9.20 \times 10^{-3}T] dT
\end{aligned}$$

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。

第二章 热力学第二定律和第三定律

2-1 自发过程和不可逆过程

热力学第一定律只说明隔离体系的能量守恒,但不指明过程变化的方向及其限度,第一定律的局限性还必须由第二定律来加以弥补。

一个体系或者由一个不平衡(不稳定)状态自发地移向准静态,移向平衡态;或者保持相对静止的平衡态。体系保持平衡态是暂时的、有条件的;一旦平衡条件被外界介质作用所破坏,体系就离开平衡。即使当体系保持平衡态时,它和外界介质一起所组成的综合体系还将不断地移向综合体系的平衡态。

从不平衡态自发地移向平衡态的过程称为自发过程,在没有外界影响下,这个过程不可能逆转,因此又称不可逆过程。例如:当一种气体和另一种气体相遇时,将自发地进行混合,直至形成完全均匀的混合气体;当不同温度的两个物体相接触时,热将由高温的物体流向低温的物体,直至两个物体的温度相等时,达到平衡态。

当一个孤立体系(其内能恒定)由不平衡态趋向平衡态时,体系内部分的能量可有效地用来做功,作为过程的驱动力,在过程进行的同时,部分的能量转换为热量的释放,这部分热能却不能被利用;当过程自发地连续进行,逐渐接近平衡态,其继续做功的能量也就逐渐减小,一旦平衡态建立,体系中可用以做功的能量已消耗殆尽。

在体系趋向进行自发的不可逆过程中,存在一个不可逆程度的量的概念。例如,当水和冰两相共存时,体系达到平衡态,此时不可逆程度等于零值。将体系过冷,水将自发地凝固成冰,过冷度愈大,自发凝固的不可逆过程也就愈大。

2-2 熵及热力学第二定律

用一个热力学参数来度量体系进行自发过程的不可逆程度,这个参数称为熵。一个体系进行的自发过程,如果为在一定温度下吸收(或放出)热量,则体系熵值的变化(吸收热量时熵值增加,放热时熵值减少)为

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

由于熵定义为热量和温度的商值(热温商),故译作熵。熵是体系的状态函数,并为外延量。它的量纲以熵单位(e. u.)表示[1 e. u. = 1 cal/(mol·K) = 4.184 J/(mol·K)]。

如图2-1所示的绝热体系,内有两金属块1和2,温度分别为 T_1 和 T_2 ,其中间有很细的金属丝相连,使传热很慢,保持两块金属内部都不存在温度梯度。由于这是一个与外界隔离的绝热体系,当金属块1传热给金属块2时,金属块1所

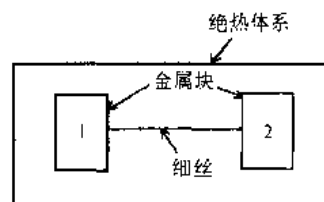


图2-1 包含有两个不同温度金属块的绝热体系

损失的热量等于金属块2所获得的热量。

现在以图2-1为例来计算可逆过程和不可逆过程熵值的变化。

$$\text{金属块1在传热(放热)时熵值的减小} = -\frac{Q}{T_1}$$

$$\text{金属块2在吸热(传热)时熵值的增加} = \frac{Q}{T_2}$$

因此体系熵值的变化为

$$\Delta S = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = \frac{Q(T_1 - T_2)}{T_1 T_2}$$

当 $T_1 > T_2$, 热量由金属块1传给金属块2, 过程自发、不可逆地进行, 此时 $\Delta S > 0$ 。

当 $T_1 = T_2$, 过程达到平衡, 由金属块1传给金属块2的热量和金属块2传给金属块1的热量相等, 或者说过程是可逆的, 此时 $\Delta S = 0$; 两块金属块之间不再发生传热过程, 或者说过程进行到了限度。

再如一个处于隔离体系中的气缸有两个腔室, 腔室1(体积 V_1)中充满了理想气体, 而腔室2(体积 V_2)被抽成真空。当打开联系这两个腔室的小活门后, 气体即不可逆地膨胀并占据了整个容积 $V_1 + V_2$ 。由于体系是隔离的, 其内能恒定; 又由于理想气体的内能仅依赖于温度, 所以在上述膨胀过程中温度也恒定。为了计算该过程的熵变, 须设定一个与其始、终态一致的可逆过程。由于熵是状态函数, 则根据可逆过程得出的熵变在数值上即等同于不可逆过程的熵变。在上述情况下, 可假设一个无摩擦的活塞, 以可逆的方式将理想气体从 $(V_1 + V_2)$ 压缩至初始的容积 V_1 , 由于温度在整个过程中不变化, 就有

$$Q = -W = -\int_{V_1+V_2}^{V_1} p dV = nRT \int_{V_1+V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (2-1)$$

且

$$S_1 - S_2 = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (2-2)$$

则不可逆膨胀中熵的增加为

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad (2-3)$$

显然这是一个正值, 即 $\Delta S > 0$ 。对一个不与外界隔绝的体系, 那就应将这体系与环境热源一并作为整个隔离体系来计算熵值的变化, 即

$$\Delta S = \Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}}$$

对于整个隔离体系来说, $\Delta S = 0$ 仍表示熵值增至最大, 达到平衡态; $\Delta S > 0$ 仍是自发进行不可逆过程的条件。

总之, 对所有的可逆过程有

$$dS = \delta Q_{\text{rev}}/T \quad (2-4)$$

对所有的不可逆过程有

$$dS > \delta Q/T \quad (2-5)$$

(2-4)及(2-5)式即为热力学第二定律的数学表述。由于隔离体系的 δQ 恒为零, 热力学第二定律还可表述为: 一个隔离体系的熵值总是增加, 直至平衡态。

2-3 平衡态的判据

第二定律的(2-5)不等式可有多种等价的形式,若将其与第一定律的(1-1)式相结合,就有

$$du - Tds - \delta W < 0 \quad (2-6)$$

为简单计,可设体系仅作膨胀功,则对于不可逆过程,有

$$du - Tds + p\delta V < 0 \quad (2-7)$$

一个体系可能经历了或被设想经历了无穷多个过程,最终的热力学函数的变化值可用记号 δ 表示。假若没有不可逆变化发生,则一组上述的变化即构成了平衡态。换言之,隔离体系平衡的热力学判据为

$$\delta S \leq \delta Q/T \quad (2-8)$$

或

$$\delta u - T\delta S + p\delta V \geq 0 \quad (2-9)$$

为简单计,可设定一数值 δZ ,

$$\delta Z = \delta U - T\delta S + p\delta V \quad (2-10)$$

平衡判据则可写为

$$\delta Z \geq 0 \quad (2-11)$$

(2-11)式的意义可由图2-2说明。在图2-2(a)中,被活塞分隔的两个腔室 α 和 β 具有相同的压力,若活塞与腔室之间无摩擦作用,则体系处于可逆的平衡态。而在图2-2(b)中,腔室中有小块阻止活塞向左移动,也即体积的变化需服从 $\delta V^\alpha \geq 0$ 。

平衡条件即为右腔室的压力 p^β 须大于等于左腔室压力 p^α ,此时的平衡不再是可逆的,而体系中任何状态变化只要不违反

$$\delta V^\alpha (p^\beta - p^\alpha) \geq 0 \quad (2-12)$$

均属平衡状态。(2-12)式即类同于判据式(2-11)。

在可逆过程中,(2-9)或(2-11)式需使用等号,即

$$dU = Tds + p\delta V \quad (2-13)$$

因为式中的 U 为状态函数,其值不由过程决定,公式(2-13)可被应用到不可逆过程中去。这也就是该公式的重要意义所在。

同上述处理,还可再引进一些有用的热力学函数来,如在恒熵($dQ_{rev}=0$,不存在热交换)恒压的条件下,对焓的处理可大大简化计算,如

$$dH = dU + p\delta V + Vdp = Tds + Vdp \quad (2-14)$$

即

$$(dH)_{s,p} = 0 \quad (2-15)$$

由于

$$(\delta Z)_{s,p} = (\delta U + p\delta V)_{s,p} = (\delta H)_{s,p} \quad (2-16)$$

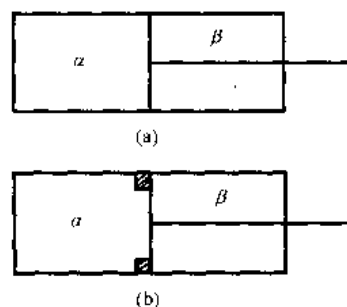


图2-2 平衡判据的描述: $\delta V^\alpha (p^\beta - p^\alpha)$

≥ 0 (a)平衡条件: $p^\beta = p^\alpha$

(b)平衡条件: $p^\beta \geq p^\alpha$

平衡判据为

$$(\delta H)_{S,p} \geq 0 \quad (2-17)$$

2-4 熵的统计概念

1. 混乱度概述

量子力学的问世以及统计力学的发展使得有可能对熵进行物理的推导。

吉布斯把熵作为体系“混乱程度”的量度,对以原子型为组态的体系来说,组成体系的粒子愈混乱,其熵值愈大。这样熵就可以和体系在原子范围的混乱程度相联系。例如,在结晶固态中,绝大多数的组成粒子(原子或离子)只限于围绕规则排列的一定位置作振动;而在液态时,组成粒子可以比较自由地在液态体积内遨游。固态内原子排列比液态较为规则(有序),或者说具有较小的混乱度,因此在固态时体系具有较小的熵值,而液体具有较大的熵值。同样,气相内原子的混乱度大大超过液相,因此气相的熵值也就大大超过液相。

上述的混乱度概念也能和宏观现象相联系。例如,对固相加以一定热量(达熔化热) Q 的结果使在熔点(T_m)时进行熔化,被熔化的固相,其熵值增加了 Q/T_m 。在等压过程中 $Q = \Delta H$, 则

$$\Delta S_{\text{熔化}} = \frac{\Delta H}{T_m}$$

这种增加的熵值可和体系内组成粒子的混乱度增大相联系,这时供给热量的热源,其混乱度则有较小程度的减小。当过冷液相不可逆地进行凝固时,其混乱度有所减小,同时环境(热浴)因吸收凝固热却使混乱度大大地增加。因此自发凝固过程总的效果也是增加了混乱度(或减小了有序度),也即增加了熵值。假如在平衡温度(熔点)进行凝固过程,则凝固体系混乱度的减小正好等于环境(热浴)因吸收凝固热而使混乱度的增加。因此过程总的结果是使总的混乱度(体系的混乱度和环境的混乱度之和)没有改变,即熵值不变,或者说此时体系的熵转移到环境(热浴)。

2. 微观态的概念

要得到熵和混乱度之间的定量关系,必须把混乱度加以定量化,这要以统计的观点来考虑。统计力学假设体系的平衡态只是各种可能微观态中的最可几态。在此先阐明粒子热运动时的微观态。

量子力学限制粒子处于一定被允许的能级上,使它的能量量子化;这些能量级被“能量禁带”所分开,当粒子运动的有效容积增大时,能级之间的距离减小。例如,在一定容积中气体粒子可在整个容积内迁动,而固态粒子只围绕阵点进行运动,其运动受周围结点上粒子作用的约束。因此在固体中有效能级之间的距离较大。

假设一个简单的晶体,它由三个彼此不可区分的相同粒子所组成,粒子分别位于三个可区分的晶体结点 A, B 和 C 上,又处于一定能级上;如能级之间的距离相等,基能级的能量为零,第一能级的能量 $\epsilon_1 = u$, 第二能级的能量 $\epsilon_2 = 2u$, 第三能级的能量 $\epsilon_3 = 3u$, 晶体的总能量 U 设为 $3u$ 。

粒子在能级上的可能分布态有三种,如图2-3所示,分布态(a)表示所有三个粒子都处

于第一能级;分布态(b)表示一个粒子在第三能级,其余两个在零级;分布态(c)表示一个粒子在第二能级,一个粒子在第一能级,一个粒子在零级。

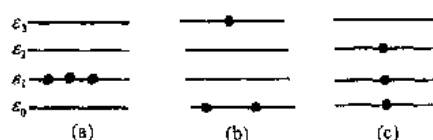


图2-3 三个相同粒子在不同能级上的可能分布态

在每个能级内按粒子处在不同结点上还可以有不同的排列花样(微观态)。在分布态(a)中,只有一种排列花样,由于三个粒子相同,它们在不同结点上交换位置并不改变排列花样。在分布态(b)中,在 ϵ_3 能级上,一个粒子可能在 A 或 B 或 C 的位置上,因此有三种可能排列;在 ϵ_0 能级上,两个粒子互换位置并不改变排列花样,因此总的有三种可能排列。在分布态(c)中则有 $3 \times 2 \times 1 = 3! = 6$ 种可能排列,三种分布的可能排列花样如图2-4所示。

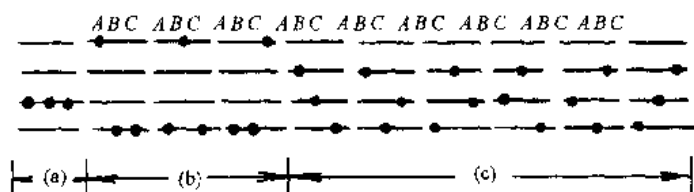


图2-4 三个相同粒子在不同能级、不同结点上的可能排列花样

由图2-4可见,三种分布态总共有10种可能排列都使 $U = 3u$ 。这些可区别的排列花样(组态)称为微观态。不同的微观态都相当于一种宏观状态。微观态数目的多少表示体系内部混乱度的大小。

3. 最可几的微观态

在上述的简单例子中当总能量 U 、体积 V 和粒子数 n 为一定时,体系具有一定的宏观态,但出现分布态的几率不同。体系呈(a)分布态的几率为 $1/10$,呈(b)分布态的几率为 $3/10$,存在(c)分布态的几率为 $6/10$,因此(c)分布态是最可几的。可由下述两方面来阐述最可几的物理含义:

(1)假如只能以极短的时间来观察体系,那么观察到分布态(c)的几率达 $6/10$ 。

(2)假如有一段时间来观察体系内微观态的变化,那么体系出现(c)分布态的时间分数为 $6/10$ 。

将上述例子推广到一般情况,当晶体由 n 个粒子所组成,其中 n_0 个粒子处于 ϵ_0 能量级, n_1 个在 ϵ_1 级, n_2 个在 ϵ_2 级, \dots , n_r 个在最高能级 ϵ_r ,则排列花样 Ω 为

$$\Omega = \frac{n!}{n_0! n_1! n_2! \dots n_r!} = \frac{n!}{\prod_{i=0}^r n_i!} \quad (2-18)$$

按上述例子,可由(2-18)式求出不同分布态的排列花样为

$$\Omega_a = \frac{3!}{3!} = 1$$

$$\Omega_b = \frac{3!}{2!1!1!} = 3$$

$$\Omega_c = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$$

现求体系的熵值和混乱度 Ω 之间的定量关系。

当 n_i 值很大时,应用 Stirling 近似(即 $\ln n_i! \approx n_i \ln n_i - n_i$),则(2-18)式可写成

$$\ln \Omega = n \ln n - n + \sum_{i=0}^{i=r} (n_i \ln n_i - n_i) \quad (2-19)$$

由于体系的总能量 U , 体积 V 和粒子数 n 恒定,因此有

$$U = \text{常数} = n_0 \epsilon_0 + n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \cdots + n_r \epsilon_r = \sum_{i=0}^{i=r} n_i \epsilon_i \quad (2-20)$$

$$n = \text{常数} = n_0 + n_1 + n_2 + \cdots + n_r = \sum_{i=0}^{i=r} n_i \quad (2-21)$$

粒子在能级中互换,需满足下列条件:

$$\delta U = 0$$

$$\delta n = 0$$

由(2-20)及(2-21)式,需

$$\delta U = - \sum_i \epsilon_i \delta n_i = 0 \quad (2-22)$$

$$\delta n = - \sum_i \delta n_i = 0 \quad (2-23)$$

当粒子在能级上作任何互换时,由(2-19)式,

$$\delta \ln \Omega = - \sum_i \left(\delta n_i \ln n_i + \frac{n_i \delta n_i}{n_i} - \delta n_i \right) = - \sum_i (\delta n_i \ln n_i) \quad (2-24)$$

当最可几分布时, Ω 为最大时,则

$$\delta \ln \Omega = - \sum_i (\delta n_i \ln n_i) = 0 \quad (2-25)$$

求最可几分布时,(2-22),(2-23)及(2-25)式需同时满足。

以拉格朗日乘法,或将(2-22)式乘 β , β 为能量的倒数。

$$\sum \beta \epsilon_i \delta n_i = 0 \quad (2-26)$$

将(2-23)式乘 α , α 为无量纲的常数,

$$\sum \alpha \delta n_i = 0 \quad (2-27)$$

(2-25),(2-26)及(2-27)式相加,得

$$\sum_{i=0}^{i=r} (\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i) \delta n_i = 0 \quad (2-28)$$

即

$$(\ln n_0 + \alpha + \beta \epsilon_0) \delta n_0 + (\ln n_1 + \alpha + \beta \epsilon_1) \delta n_1 + (\ln n_2 + \alpha + \beta \epsilon_2) \delta n_2 \\ + (\ln n_3 + \alpha + \beta \epsilon_3) \delta n_3 + \cdots + (\ln n_r + \alpha + \beta \epsilon_r) \delta n_r = 0$$

(2-28)式的解,需每个括号内的因子分别为零,即

$$\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \quad (2-29)$$

$$n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$\sum_{i=0}^{i=r} n_i = n = e^{-\alpha} \sum_{i=0}^{i=r} e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$e^{-\alpha} = \frac{n}{\sum e^{-\beta \epsilon_i}}$$

$$\sum e^{-\beta \epsilon_i} = e^{-\beta \epsilon_0} + e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} + \dots e^{-\beta \epsilon_r} = p.$$

其中 p 为配分函数,得

$$e^{-\beta \epsilon_i} = \frac{n_i}{p}$$

因此

$$n_i = \frac{ne^{-\beta \epsilon_i}}{p} \quad (2-30)$$

其中, $\beta \propto \frac{1}{T}$, 又为能量的倒数, 则 $\beta = \frac{1}{kT}$ 。

当体系内粒子总数很多时, 最可几分布中的排列数 $\Omega_{\text{最大}}$ 与总排列数 $\Omega_{\text{总}}$ 相近, 可使

$$\ln \Omega_{\text{最大}} = \ln \Omega_{\text{总}} = n \ln n - \sum n_i \ln n_i$$

n_i 可由 (2-30) 式代入, 则得

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\text{总}} &= n \ln n - \sum \frac{n}{p} e^{-\epsilon_i/kT} \ln \left(\frac{n}{p} e^{-\epsilon_i/kT} \right) \\ &= n \ln n - \frac{n}{p} \sum \left[e^{-\epsilon_i/kT} \left(\ln n - \ln p - \frac{\epsilon_i}{kT} \right) \right] \\ &= n \ln n - \frac{n}{p} (\ln n - \ln p) \sum e^{-\epsilon_i/kT} + \frac{n}{pkT} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT} \end{aligned}$$

但

$$U = \sum n_i \epsilon_i = \sum \frac{n}{p} \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT} = \frac{n}{p} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

因此

$$\sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT} = \frac{U p}{n}$$

所以

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= n \ln p + \frac{U}{kT} \\ \delta \ln \Omega &= \frac{\delta U}{kT} \end{aligned}$$

由于 $V = \text{常数}$, 故有

$$\delta U = \delta Q \quad \delta \ln \Omega = \frac{\delta Q}{kT} \quad \frac{\delta Q}{T} = \delta S$$

所以

$$\delta S = k \delta \ln \Omega \quad (2-31)$$

由于 S 和 Ω 都为状态函数, 故 (2-31) 式可写成

$$S = k \ln \Omega \quad (2-32)$$

(2-32) 式称为玻尔兹曼公式, 表达了体系的熵值和它内部粒子混乱度之间的定量关系。在一定的 U, V 和 n 时, 体系的混乱度愈大 (微观组态数 Ω 愈多), 熵值愈大。当呈最可几状态, 就是 $\Omega_{\text{最大}}$ 的状态时, 则熵值也达最大, 即体系的平衡态。

2-5 配置熵 (组态熵、混合熵)

(2-32) 式为熵的一般表达式。当体系进行吸热或放热过程时, 使内部粒子的能级分布改变 (Ω 的改变) 而引起熵的改变。此外, 当体系内部粒子在空间有效位置间进行不同配

置(混合)时,也会出现组态的改变(Ω 的改变)而引起熵的改变。

设想在一定温度和压强下,一个由 A 原子所组成的晶体和另一个由 B 原子所组成的晶体互相接触形成一个体系,则不同晶体内的原子便会自发地进行扩散,A 原子将进入晶体 B,而 B 原子将进入晶体 A。由于这个过程是自发不可逆地进行的,则体系的熵值应增加。当不计混合热(溶解热)时,这部分熵值的增加是由于不同原子互相配置(混合)出现不同组态而引起的,称为配置熵、组态熵或混合熵。不同原子互相混合时使体系的熵值增加,一直到体系不存在浓度梯度,即熵值达最大值时,达到平衡态。

若 A,B 两个晶体各由四个原子所组成,原始状态为 XY 之左位有 4 个 A 原子,XY 之右位有 4 个 B 原子,如图 2-5 所示。实现这种排列的途径只有一种,因为 XY 之左的 A 原子之间,以及 XY 之右 B 原子之间的任何互换位置并不改变配置的组态。这种排列可记作

$$\Omega_{4,0} = 1$$

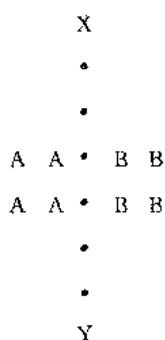


图 2-5 XY 左边 4 个 A 原子、右边 4 个 B 原子的配置($\Omega_{4,0}$)示意图

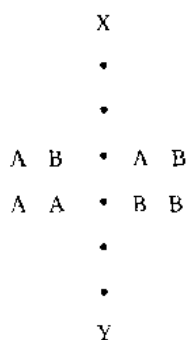


图 2-6 XY 左边 3 个 A 原子、右边 1 个 A 原子的配置($\Omega_{3,1}$)示意图

Ω 的脚标 4:0 表示 4 个 A 原子在 XY 之左,0 个 A 原子在 XY 之右。

当一个 A 原子和一个 B 原子穿过 XY 进行扩散(互换)时,如图 2-6 所示,B 原子可位于 XY 左边四个位置中的任一位置,因此可能出现的不同途径为 4。同样 A 原子可位于 XY 左首的四个位置之一,其不同途径也为 4。左边 4 种之任一种排列还可能与右边 4 种之任一种排列形成不同的组合,因此体系内可能出现可加区分的总配置数为 $4 \times 4 = 16$,即

$$\Omega_{3,1} = 16$$

当第二个 A 原子和第二个 B 原子穿过 XY 互换时,第一个 B 原子在 XY 之左已居有四个位置之一,第二个 B 原子可位于留下的三个位置的任一位置,则有 $4 \times 3 = 12$ 种配置组态,但这 12 种配置中包括两个同类 B 原子之间的互换位置,由于同类 B 原子之间是不可区分的,因此同类原子之间的互换位置不构成不同的组态,这种可能配置应予剔除,则配置数应为 $4 \times 3 / 2! = 6$ 。同样,在 XY 之右也有六个配置态,因此总的配置数为 $6 \times 6 = 36$,即

$$\Omega_{2,2} = 36$$

当第三个 A 原子和第三个 B 原子穿过 XY 互换时,XY 之左第一个 B 原子可占四个位置之任一位置,第二个 B 原子可占有留下三个位置之一,第三个原子可占留下两个位置之一,则 XY 之左的配置数为 $4 \times 3 \times 2 / 3! = 4$ 。XY 之右同样也有四种配置组态,故

$$\Omega_{1,3} = 16$$

当最后的 A 和 B 原子穿过 XY 互换时,则 XY 之左都为 B 原子,XY 之右都为 A 原

子,此时

$$\Omega_{0,4} = \frac{4 \times 3 \times 2}{4!} \times \frac{4 \times 3 \times 2}{4!} = 1$$

上述体系有效空间的总配置数 $=1+16+36+16+1=70$,这表示当4个同类粒子和四个另一类粒子在8个位置上作可区分的可能排列途径总数为70,即

$$\text{排列途径的总数} = \frac{8!}{4!4!} = 70$$

体系内这70个途径的每一途径都可能实现,但几率不同。找到4:0排列的几率为 $1/70$,出现3:1排列的几率为 $16/70$,2:2排列的几率为 $36/70$,1:3排列的几率为 $16/70$,0:4排列的几率为 $1/70$,可见其中2:2排列是最可几的排列,相当于平衡态的排列,也相当于消除浓度梯度的排列。

上述特例可推广为一般形式。设由 N 个原子所组成的二元体系,含 n 个A原子,含 $(N-n)$ 个B原子,则总的可能排列组态数 Ω 为

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2-33)$$

由(2-32)式

$$S = K \ln \Omega$$

当A和B原子混合接触后,由于配置数增加使配置熵 $S_{\text{配置}}$ 增加,其混合过程可写成:
状态1: A+B(未混合) \rightarrow 状态2:A+B(混合)

当 U, V 和 n 恒定,由状态1变为状态2时,配置数的增加 $\Delta S_{\text{配置}}$ 应为

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{配置}} &= S_{\text{配置}(2)} - S_{\text{配置}(1)} = k \ln \Omega_{\text{配置}(2)} - k \ln \Omega_{\text{配置}(1)} \\ &= k \ln [\Omega_{\text{配置}(2)} / \Omega_{\text{配置}(1)}] \end{aligned}$$

在本例中,A和B混合后

$$\Omega_{\text{配置}(2)} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

而原始态时

$$\Omega_{\text{配置}(1)} = 1$$

则

$$\Delta S_{\text{配置}} = k \ln \Omega_{\text{配置}(2)} = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2-34)$$

2-6 固溶体的混合熵

设合金(固溶体)晶体中的原子总数为 N ,其中A类原子占 n 个,B类原子占 $(N-n)$ 个,则组成合金(固溶体)的混合熵 ΔS 按(2-34)式为

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

利用 Stirling 近似,

$$\begin{aligned} \Delta S &= k [\ln N! - \ln n! - \ln (N-n)!] \\ &= k [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)] \end{aligned}$$

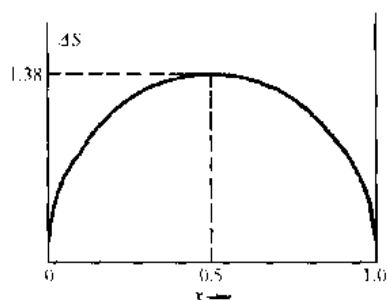


图2-7 理想固溶体的配置熵

当以摩尔分数表示时,设 A 的浓度为 x , B 的浓度为 $(1-x)$, 则

$$x = n/N$$

$$(1-x) = \frac{N-n}{N}$$

$$\Delta S = -Nk[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (2-35)$$

(2-35) 式内 x 和 $(1-x)$ 都为分数, 其对数为负值, 因此配置熵 ΔS 为正值, 可见异类原子相遇组成固溶体应是自发的过程。对一摩尔的固溶体晶体, 则有

$$\Delta S = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (2-36)$$

将(2-36)式作 ΔS 和 x 的关系图, 如图2-7所示。可见, 当 $x=0.5$ 时, ΔS 最大, 曲线以此为中心呈对称性。当 $x=0.5$ 时,

$$\Delta S = -1.987[0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5] = 1.38 \text{ c. u.}$$

在 $x=0$ 及 $x=1$ 附近, 曲线的斜率特别大, 这表示在纯组元中加入极少量的合金元素将使固溶体的配置熵极大地增加, 因此要获得高纯度的金属是很困难的, 这就是“金无足赤”的理论依据。

组成固溶体时往往还放出(或吸收)热量, 即不同原子混合时还产生能级组态的改变, 引起熵的改变。因此体系总的熵变为

$$\Delta S = k \ln(\Omega_{\text{混}(2)} \Omega_{\text{配混}(2)} / \Omega_{\text{混}(1)} \Omega_{\text{配混}(1)})$$

当两个封闭体系或两个化学组成相同的体系进行接触混合后, 由于

$$\Omega_{\text{配混}(1)} = \Omega_{\text{配混}(2)} = 1$$

故

$$\Delta S = k \ln(\Omega_{\text{混}(2)} / \Omega_{\text{混}(1)}) = \Delta S_{\text{混}}$$

当 A 和 B 原子混合, 如在能级上没有影响时, 即

$$\Omega_{\text{混}(1)} = \Omega_{\text{混}(2)}$$

故

$$\Delta S = k \ln(\Omega_{\text{混}(2)} / \Omega_{\text{配混}(1)}) = \Delta S_{\text{配混}}$$

这种混合称为理想混合, 一般 $\Omega_{\text{混}(1)} \neq \Omega_{\text{混}(2)}$, 因此不同原子不可能存在完全的混乱排列, 而往往产生异类原子的偏聚态或有序态(倾向形成化合物), 或同类原子的偏聚(减小溶解度), 此时当其他参数为恒值时, 混合体系的平衡态为 $\Omega_{\text{混}} \times \Omega_{\text{配混}}$ 的最大值。

2-7 振动熵和磁性熵

1. 振动熵

晶体内每个原子以一定结点为中心进行振动。当原子位置改变时, 就会引起振动的混乱度的增大。考虑每一个原子在一定容积内运动, 则容积愈大, 原子振动的振幅愈大, 引起振动的混乱程度也就愈大, 即振动熵愈大。因此在不完整的晶体中需引入振动熵的概念。

按统计力学, 谐振子以不同几率在不同能级上分布。按(2-32)式, 振动熵即为谐振子

放置在不同能级上所出现途径数的结果。在0K时振子在基能级,仅一种途径,其振动熵为零。在较高温度时,振动熵决定于振子振动频率的改变。

当两种大小不同的原子相互混合时,除因出现各种排列组态引起配置熵外,还由于排列不很紧密,因而增加振幅而引起振动熵。晶体内存在缺陷,如空位时,振子在其附近的振动频率往往减小,因而增大了振动熵。

对lg原子晶体,具有 $3N$ 个振动粒子,其摩尔振动熵 ΔS_V 可表述为

$$\Delta S_V = 3R \left(\ln \frac{kT}{h\nu} + 1 \right)$$

假如振动频率由 ν 改变为 ν' 时,则振动熵的变值为

$$\Delta S_V = 3R \left(\ln \frac{\nu}{\nu'} \right)$$

2. 磁性熵

铁磁性材料在低于Curie温度,反铁磁材料在低于Néel温度时须考虑磁性熵——由自旋电子引起的混乱度或熵。Zener及以后Weiss和Tauer认为磁熵在 KT_c (T_c 为Curie温度)的数量级,在熔点时磁熵接近理论值 $R \ln(2\beta+1)$,其中 β 为以Bohr磁子数表示的平均磁矩。

Inden进一步得出在铁磁性金属中,由于磁性的作用,其比热的表达式为

$$C_A^{\alpha} = K_A^{\alpha} R \ln \frac{1+\tau^2}{1-\tau^2}, \text{当 } \tau < 1 \quad (2-37)$$

$$C_A^{\beta} = K_A^{\beta} R \ln \frac{\tau^5+1}{\tau^5-1}, \text{当 } \tau > 1 \quad (2-38)$$

其中, τ 定义为 T/T_c , T_c 是Curie温度, K_A^{α} 和 K_A^{β} 是组元A在铁磁性状态(α)和顺磁性状态(β)时的常数,各作者有不同的数值。(2-37)和(2-38)式能够较精确地表达出磁性与比热的关系,将其除以温度变量 T 再积分,就可求得磁性熵。但其最终的表达式过于复杂,不便于计算。Hillert和Jarl将(2-37)和(2-38)式先展开成级数并截去部分尾项再积分得到

$$C_A^{\alpha} = 2K_A^{\alpha} R (\tau^2 + \tau^6/3 + \tau^{10}/5) \quad \text{当 } \tau < 1 \quad (2-39)$$

$$C_A^{\beta} = 2K_A^{\beta} R (\tau^{-5} + \tau^{-13}/3 + \tau^{-21}/5) \quad \text{当 } \tau > 1 \quad (2-40)$$

将(2-39)和(2-40)式分别除以温度变量 T 后积分得到的磁性熵为

$$S_A^{\alpha}(\infty) - S_A^{\alpha}(0) = \int_0^{T_c} \frac{C_A^{\alpha}}{T} dT + \int_{T_c}^{\infty} \frac{C_A^{\beta}}{T} dT = \frac{518}{675} R (K_A^{\alpha} + 0.6 K_A^{\beta}) \quad (2-41)$$

2-8 热力学第三定律

由

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{可逆}}}{T}$$

则对等压的可逆过程有

$$dS = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = C_p \frac{dT}{T}$$

如一定成分的封闭体系在恒压下,温度由 T_1 升至 T_2 ,则1摩尔体系熵的增值 ΔS 为

$$\begin{aligned}\Delta S &= S(T_2, p) - S(T_1, p) \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T\end{aligned}$$

当状态改变时,可由(1) C_p/T 对 T 所作曲线中, T_2-T_1 之间的面积,或(2) C_p 对 $\ln T$ 所作曲线中,在 $\ln T_2$ 和 $\ln T_1$ 之间的面积求得 ΔS 。

在任何温度下的熵值一般可写成

$$S_T^{1/2} = S_0 + \int_0^T C_p d \ln T \quad (2-42)$$

式中, S_0 为0K时1摩尔体系的熵值。

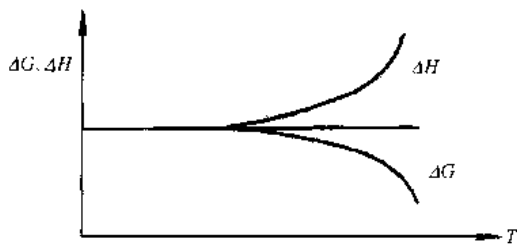


图2-8 $\Delta G, \Delta H$ 与 T 的关系图

1906年 Nernst 提出当纯固体或液体的状态改变,且 $T \rightarrow 0K$ 时,则 $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ 两项都趋向于零值。例如在恒温 T 状态改变时,

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (2-43)$$

由(2-43)式作 ΔG 和 T 的关系图(见图2-8),在任何温度下斜率都等于 $-\Delta S_T$,斜率切

线交于 $T=0$ 时为

$$\Delta G = \Delta H$$

即当 $T \rightarrow 0$, 则 $\Delta S \rightarrow 0$ 即 $\Delta C_p \rightarrow 0$ 。

对(2-43)式微分得

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p - \Delta S$$

而

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

因此

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$$

这样,当 $T \rightarrow 0$ 时, $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ 及 $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p \rightarrow 0$; 因此当 $T \rightarrow 0$ 时, ΔS 和 $\Delta C_p \rightarrow 0$ (在 $T=0$ 时, $\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p \neq \infty$ 条件下)。

Nernst 提出,对凝聚状态所有物质的一切反应,在绝对零度温度时,其熵值为零。这称为 Nernst 定理或热力学第三定律。

Nernst 的说法并不完善,应改为“任何均匀物质在内部完全平衡的条件下,在0K时熵值可取为零”。这是因为在0K下当内部不完全平衡时,体系的熵值未必为零。例如:

(1)玻璃及非晶质为过冷液体,其液态的原子无序排列,经冻结至固态。玻璃物质在液态具有复杂的原子、离子或分子结构,至转变为固态时将进行广泛的原子重新排列,使呈均匀的周期结构。但由于在凝固温度时没有能力进行原子重新排列,在冷却中只单纯地增加粘度,最后变为固态。因此固态玻璃结晶时,它的 H, u 和 S 都将减小。在热力学的凝固

温度以下,玻璃态相对结晶态来说是亚稳的,而玻璃当未达到完全内部平衡时,在0K 时熵值仍大于零,其值由原子的无序度决定。

(2)溶液的配置熵(混合熵)在0K 时未必为零。如50%A 及50%B 原子组成完全的有序合金时,在 A 原子的周围只有 B 原子,在 B 原子的周围只有 A 原子时,其有序度等于1。当合金完全无序时,平均来说每个原子的邻原子有50%为 A 原子、50%为 B 原子,其有序度为零。由于原子的活动能力因温度的降低呈指数地减小,因此一个不平衡的有序固溶体凝固至0K 时,其配置熵并不为零值。

(3)即使化学纯的元素,如氯,还含有不同的同位素分子,如 $\text{Cl}^{35}-\text{Cl}^{35}$, $\text{Cl}^{35}-\text{Cl}^{37}$ 及 $\text{Cl}^{37}-\text{Cl}^{37}$ 分子,呈完全无序地混和,因此在0K 时其混合熵并不为零。

(4)在任何温度下,纯晶体含有一定平衡数目的点缺陷,如空位,它们在晶体中的无序分布就会引起配置熵(混合熵)。当保持内部平衡时,缺陷数目因温度下降而减少——缺陷由内部扩散至晶体表面而消失。但扩散率因温度下降而减小,非平衡浓度的缺陷往往会冻结至0K,使0K 时熵值并不为零。

因此热力学第三定律应表述为:均匀相在内部完全平衡时,0K 的熵值为零。

热力学第三定律可由实验结果验证。如纯金属在同素异构相变时,



设 T_c 为平衡相变温度,在1大气压及 T_c 时 α 和 β 相形成平衡。由于熵为状态函数,则如图2-9所示,有

$$\Delta S_N = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

按热力学第三定律, $\Delta S_N = 0$, 则

$$\Delta S_1 = -(\Delta S_2 + \Delta S_3)$$

其中,

$$\Delta S_1 = \int_0^{T_c} C_p(\alpha) d\ln T$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T_c}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_c}^0 C_p(\beta) d\ln T$$

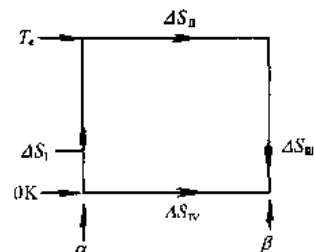


图2-9 熵变示意图

ΔS_1 称为实验熵变,可由实验测得 ΔH 及 T_c 求得; $-(\Delta S_2 + \Delta S_3)$ 称为第三定律熵变,可由第三定律求得;如第三定律成立,则实验熵变应等于第三定律熵变。

例如硫,已知菱方硫 $\xrightarrow{368.5\text{K}}$ 单斜硫 + 96cal/mol,

$$\Delta S_1 = \int_0^{368.5} C_{p,\text{菱方}} d\ln T = 8.810 \text{ e. u.}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T_c} = \frac{96}{368.5} = 0.261 \text{ e. u.}$$

$$\Delta S_3 = \int_{368.5}^0 C_{p,\text{单斜}} d\ln T = -9.04 \text{ e. u.}$$

则

$$\Delta S_1 + \Delta S_3 = 8.810 - 9.04 = -0.23 \text{ e. u.}$$

而

$$\Delta S_{\text{I}} = +0.261 \text{ e. u.}$$

$$\Delta S_{\text{I}} + [(\Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}})] = 0.261 - 0.23 = 0.03 \text{ e. u.}$$

可见两者相差很小,差值在实验误差范围以内。

由 Nernst 定理,在任何温度 T 时的熵值 S_T 为

$$S_T = \int_0^T C_p d\ln T$$

当 $T=298\text{K}$ 时,

$$S_{298} = \int_0^{298} C_p d\ln T$$

当 $T=TK$ 时,

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T C_p d\ln T \quad (2-44)$$

由

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

$$S_T = S_{298} + a \ln \left(\frac{T}{298} \right) + b(T - 298) - \frac{1}{2}c \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \quad (2-45)$$

2-9 Richard 和 Trouton 规则

按(2-45)式可由 C_p 的 a, b 和 c 常数值得任何温度下的熵值。但当温度范围超过熔点 T_m ,而有液相存在时,则熵值 S_T 为

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^{T_m} C_{p(s)} d\ln T + \Delta S_m + \int_{T_m}^T C_{p(l)} d\ln T \quad (2-46)$$

式中, ΔS_m 为熔化熵,设熔化热为 ΔH_m ,则

$$\Delta S_m = \Delta H_m / T_m$$

元素的 S_{298} , ΔH_m 及 T_m 均可由热力学数据查得。表2-1列出一些元素的数据。

表2-1 一些元素的 S_{298} , ΔH_m , T_m 及 ΔS_m 值

元 素	$S_{298} \text{ (e. u.)}$	$\Delta H_m \text{ (cal/mol)}$	$T_m \text{ (K)}$	$S_m \text{ (e. u.)}$
Al	6.77	2500	932	2.68
Au	11.32	3050	1336	2.28
Cu	7.97	3100	1356	2.29
Fe	6.49	3300	1808	1.82
Pb	15.5	1150	600	1.91
C(石墨)	1.361			
C(金刚石)	0.583			
O ₂	49.0			

对一些金属作 ΔH_m 及 T_m 的关系图(如图2-10所示),得 $\Delta H_m / T_m$ 在 2cal/K 附近,如表2-1所列。

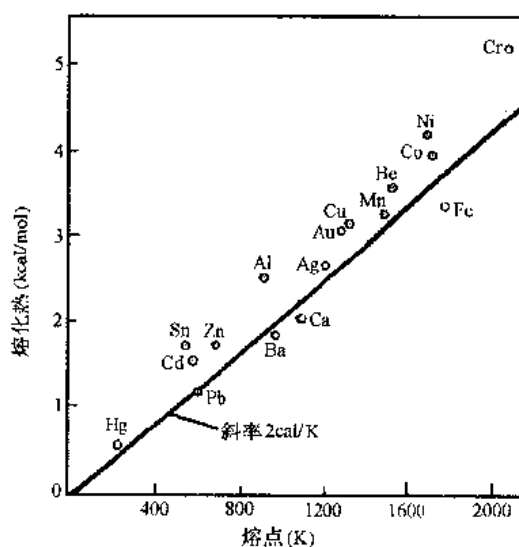


图2-10 一些金属的熔化热与熔点之间的关系

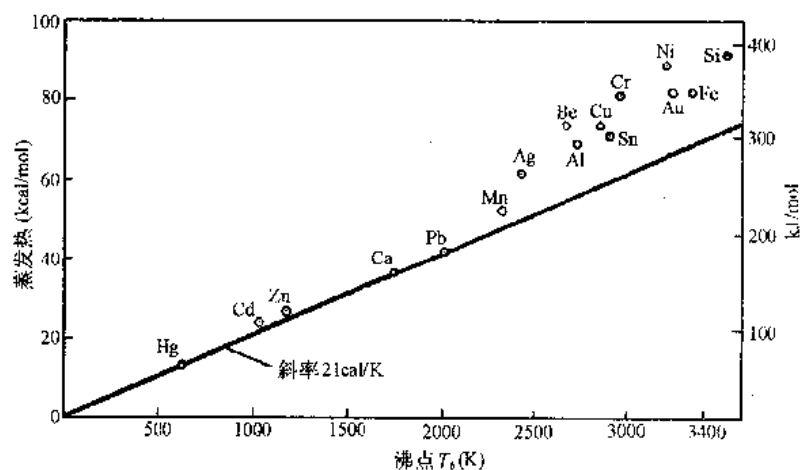


图2-11 一些金属的沸化热与沸点之间的关系

Richard 指出,

$$\frac{\Delta H_m}{\Delta T_m} = \Delta S_m \approx 2 \sim 4 \text{ cal/K}$$

称为 Richard 规则。

同样,作一些金属的蒸发热 ΔH_v (在沸点 T_b 时的克分子沸化热)与沸点 T_b 的关系图,如图2-11,也可得一直线,其斜率为21cal/K。

Trouton 指出,

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = \Delta S_v = 21 \text{ cal/K}$$

称为 Trouton 规则。

可见,各种固体金属的熔化熵大致相等,各种液体金属的沸化熵也相等。当已知沸化热 ΔH_v 后可利用 Trouton 规则来估算物质的沸点。

2-10 例 题

1. 铅的熔点为600K,凝固热为4811.6 J/mol,求铅在600K 凝固时熵值的变化(在1大气压下)。

【解】铅凝固时放热4811.6 J/mol,考虑铅和环境组成整个隔离体系,则环境吸收热量4811.6 J/mol。

$$\Delta S_{\text{Pb}} = \frac{-4811.6}{600} = -8.02 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{4811.6}{600} = 8.02 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Pb}} + \Delta S_{\text{环境}} = 0$$

这说明铅在600K 时保持平衡态。

2. 求液体铅过冷至590K 凝固时熵值的变化(在1大气压下)。

【解】对于铅,见图1-2, a→b 为590K 的过冷液体可逆加热至600K 的过程; b→c 表示600K 液体可逆凝固的过程; c→d 表示600K 固态可逆冷却至590K 的过程。

$$\begin{aligned} \Delta S_{(a \rightarrow b)} &= \int_a^b \frac{\delta Q_{\text{可逆}}}{T} = \int_a^b \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{590}^{600} \frac{C_{p(l)} dT}{T} \\ &= \int_{590}^{600} \left[\frac{32.43}{T} - 3.10 \times 10^{-3} \right] dT = 0.59 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

$$\Delta S_{(b \rightarrow c)} = \frac{-4811.6}{600} = -8.02$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{(c \rightarrow d)} &= \int_c^d \frac{\delta Q_{\text{可逆}}}{T} = \int_c^d \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{600}^{590} \frac{C_{p(s)} dT}{T} \\ &= \int_{600}^{590} \left[\frac{23.56}{T} + 9.75 \times 10^{-3} \right] dT = -0.57 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{Pb}} = \Delta S_{(a \rightarrow d)} = (0.59 - 8.02 - 0.57) \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = -8.00 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

考虑热源(590K)吸收热量,已知 $\Delta H_{(a \rightarrow d)} = -4799 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。因此

$$\Delta S_{\text{热源}} = \frac{4799}{590} = 8.13 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Pb}} + \Delta S_{\text{环境}} = (-8.00 + 8.13) \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$= 0.13 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = \Delta S_{\text{不可逆}} (> 0)$$

可以计算得到,过冷液体温度愈低, $\Delta S_{\text{不可逆}}$ 愈大,表示凝固过程的不可逆程度愈大。

第三章 自由能

3-1 自由能函数

热力学第一定律指出：一个封闭体系当状态微量改变时，则

$$du = \delta Q + \delta W$$

在恒温、恒压条件下，令

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (3-1)$$

即

$$dG = dH - TdS$$

或

$$dG = du + pdV - TdS$$

G 称为热力势、吉布斯自由能、等压位或自由焓。由于 H 和 S 都是状态函数，显然 G 也是状态函数。

在恒温、恒容条件下，令

$$\left. \begin{aligned} F &= u - TS \\ dF &= du - TdS \end{aligned} \right\} \quad (3-2)$$

F 称为 Helmholtz 自由能、等容位或简称自由能。它也是状态函数。一般书刊及文献中往往把 G 和 F 统称自由能，只在严格处理时才将它们分开。

对(3-1)和(3-2)式全微分后并运用式(2-13)，可得

$$dF = -SdT - pdV \quad (3-3)$$

及

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3-4)$$

容易证明：

$$(\delta Z)_{T,V} = (\delta U - T\delta S)_{T,V} = (\delta F)_{T,V} \quad (3-5)$$

及

$$(\delta Z)_{T,p} = (\delta U - T\delta S + p\delta V)_{T,p} = (\delta G)_{T,p} \quad (3-6)$$

平衡判据同理可写为

$$(\delta F)_{T,V} \geq 0 \quad (3-7)$$

或

$$(\delta G)_{T,p} \geq 0 \quad (3-8)$$

式(3-8)表明在恒温恒压条件下，不导致不可逆状态变化的唯一可能的改变是体系自由能的升高。简言之，平衡时体系自由能处于最低值，即

$$\left. \begin{aligned} dF &= 0 \\ dG &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-9)$$

该式对应了平衡态的可逆过程，而恒温恒压下的自发的转变必伴随体系自由能的降

低,即

$$\left. \begin{aligned} dF &< 0 \\ dG &< 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-10)$$

该式表示体系自发进行不可逆过程。

利用自由能判据来考察过程,运用较为方便;而且 G, F 和 T, P, V, u, H, S, Q, C_p (以及化学势)等参数之间能建立521631180个关系式¹⁾,以便于运算。

体系在准静态的恒温、恒容过程中,除不计膨胀功外还作功 δW ,则

$$\begin{aligned} du &= TdS + \delta W \\ TdS &= du - \delta W \\ TdS + SdT &= du + SdT - \delta W \\ -du + d(TS) &= SdT - \delta W \end{aligned}$$

而

$$dT=0$$

则

$$-d(u-TS)=-\delta W$$

根据定义 $F=u-TS$,则

$$-dF=-\delta W \quad (3-11)$$

可见,在准静态等温、定容过程中,体系自由能的减少等于作出的功(不计膨胀功)。

同样,在恒温、恒压过程中,除作膨胀功 PdV 外还作功 $\delta W'$ 时,则

$$\begin{aligned} du &= TdS - pdV + \delta W' \\ -du + d(TS) - d(pV) &= SdT - Vdp - \delta W' \\ -d(u-TS+pV) &= SdT - Vdp - \delta W' \end{aligned}$$

当 $dT=0, dP=0$ 时,

$$\begin{aligned} -d(H-TS) &= -\delta W' \\ -dG &= -\delta W' \end{aligned} \quad (3-12)$$

可见在准静态等温、等压过程中,体系热力势的减少等于作出的功(膨胀功除外)。

在非准静态时,由于

$$TdS > du - \delta W'$$

可得到

$$-dG > \delta W' \quad (3-13)$$

因此在非准静态时,热力势(及自由能)的降低大于所作的功。

由热力势的定义

$$G \equiv u - TS + pV$$

则

$$dG = du - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

根据(2-13)式

1) C. Slater, Introduction to Chemical Physics, 1939, 24.

$$TdS = du + pdV$$

因此

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3-14)$$

又由

$$G = G(T, p)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (3-15)$$

对照(3-14)式和(3-15)式,可见

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (3-16)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (3-17)$$

3-2 自由能和温度的关系

根据

$$G = H - TS$$

得(3-16)式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

可见自由能因温度而改变的斜率即为熵的负值,而熵恒为正值,因此随温度升高,体系的自由能值下降。熵值愈大,自由能变化的斜率愈大。已知金属液体态时的熵值大于在固态时的熵值,因此呈液相时自由能变化的斜率恒大于固相时的斜率。又由于

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

即

$$\frac{dS}{dT} = \frac{C_p}{T}$$

而

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

则

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} < 0$$

因此自由能的温度曲线不但斜率呈负值,而且曲线呈下凹,如图3-1所示。在图3-1中,当 $T = T_m$ 时,两相的自由能相等,即

$$\Delta G = 0$$

因此在熔点 T_m 时,液相和固相形成平衡。当 $T > T_m$ 时,固体转变为液相,才使

$$\Delta G < 0$$

此时进行固相转变为液相的熔化过程为自发的不可逆过程。温度愈高,即 $\Delta T = (T -$

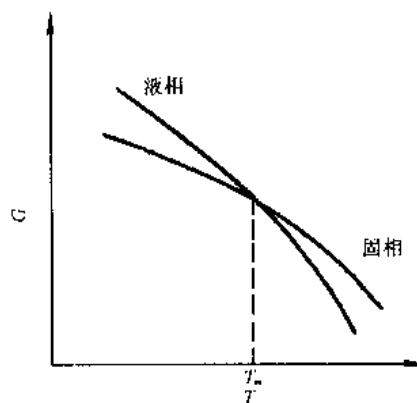


图3-1 自由能-温度曲线

T_m)愈大,熔化熵(熔化的自发不可逆程度)也就愈大。当 $T < T_m$ 时,液相转变为固相(凝固),才使 $\Delta G < 0$,因此进行自发不可逆的凝固过程,温度愈低,即 $\Delta T = (T_m - T)$ 愈大,或者说冷度愈大,则凝固熵(自发凝固的不可逆程度)也就愈大。

自由能随温度的变化,还能和焓的变化相联系。

由(3-16)式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

则在恒压时,将(3-16)式代入(3-1)式,可得

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

即

$$GdT = HdT + TdG$$

每项除以 T^2 ,得

$$\frac{TdG - GdT}{T^2} = -\frac{HdT}{T^2} \quad (3-18)$$

与一般式 $d(x/y) = (ydx - xdy)/y^2$ 作比较,可将(3-18)式写成

$$\frac{d(G/T)}{dT} = -\frac{H}{T^2} \quad (3-19)$$

(3-19)式为 Gibbs-Helmholtz 方程的一种形式,适用于一定成分封闭体系的等压过程。对一定成分封闭体系任何等压的状态变化,则有

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (3-20)$$

由 $d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{dT}{T^2}$,得

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)}\right]_p = \Delta H \quad (3-21)$$

(3-19), (3-20), (3-21)式都是 Gibbs-Helmholtz 方程的形式。由(3-21)式可见,当以 $(\Delta G/T)$ 对 $(1/T)$ 作图,则曲线的斜率即为 ΔH 。因此,当知道自由能因温度的变化时,就可求出焓的变化 ΔH 值。或者当测得状态变化时焓的变化值 ΔH 值时,就可求得自由能的变化 ΔG 值。以 $(\Delta G/T)$ 对 $1/T$ 作图,曲线的斜率即为 ΔH ; 依此推论,若作 ΔG 对压力 p 的关系图,则曲线的斜率即为体积变化。

相应地,在恒容情况下则有

$$F = u - TS$$

$$F = u + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v$$

$$\frac{d(F/T)}{dT} = -\frac{u}{T^2} \quad (3-22)$$

$$\frac{d(\Delta F/T)}{dT} = -\frac{\Delta u}{T^2} \quad (3-23)$$

$$\frac{\partial(\Delta F/T)}{\partial \frac{1}{T}} = \Delta u \quad (3-24)$$

(3-21)式还可按下列途径推导求得

$$G = H - TS$$

$$G/T = \frac{H}{T} - S$$

恒压下,对 T 微分

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = \left[\frac{\partial(H/T)}{\partial T} \right]_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

将右首第一项展开

$$\left[\frac{\partial(H/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + H \left[\frac{\partial(1/T)}{\partial T} \right]_p$$

则

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + H \left[\frac{\partial(1/T)}{\partial T} \right]_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (3-25)$$

根据定义

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \equiv C_p/T \quad (3-26)$$

并有

$$\left[\frac{\partial(1/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\frac{\partial T}{T^2}}{\partial T} = -\frac{1}{T^2} \quad (3-27)$$

由第二定律

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

则

$$C_p dT = T dS$$

或

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (3-28)$$

将(3-26), (3-27)及(3-28)式代入(3-25)式,得

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = H$$

当自由能变化时,可将上式写成(3-21)式

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = \Delta H$$

1. 求一定温度时的自由能值

根据第一定律

$$du = \delta Q + \delta W$$

而

$$\delta Q = C_p dT$$

$$\delta W = -p dV$$

则

$$du = C_p dT - p dV$$

对固体体系来说,因体积变化所作的功很小, $p dV$ 与 $C_p dT$ 相比可略而不计,因此

$$du \approx C_p dT$$

由于热量(温度)变化而导致的熵变

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

当温度由 T 升高到 $T+dT$ 时,自由能的变化为

$$dF = du - T dS - S dT$$

$$dF = C_p dT - T(C_p dT/T) - S dT = -S dT \quad (3-29)$$

(3-29)式中 S 为体系在温度为 T 时的熵值,在 T 时,

$$F = F^0 - \int_0^T S dT$$

其中 $F^0 (=u^0)$ 为在 0K 时的自由能, S 可写成

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

因此温度为 T 时的自由能 F 为

$$F = u^0 - \int_0^T \left(\int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT \quad (3-30)$$

同样

$$G = H^0 - \int_0^T \left(\int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT \quad (3-31)$$

(3-30)和(3-31)式指出,升温时自由能降低,比热愈大,其降低值愈大。

吉布斯自由能 $G(H-TS)$ 和 Helmholtz 自由能 $F(u-TS)$ 中的熵(S)有其绝对值,一般将 0K 时的熵定义为零,但不能将焓(H)和内能(u)定义为一个确定的数值,它们的差值才具有物理意义。因此,吉布斯自由能和 Helmholtz 自由能也不具有确定的数值。为了解这些值,可将(3-30)式中的 u^0 和(3-31)式中的 H^0 移项到左边,就会得到

$$F - u^0 = - \int_0^T \left(\int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT \quad (3-32)$$

$$G - H^0 = - \int_0^T \left(\int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT \quad (3-33)$$

这样,通过上述二式就可以求出不同温度下的 $F-u^0$ 和 $G-H^0$, 改写后可以得到 $(u-u^0)-TS$ 和 $(H-H^0)-TS$, 也即以 0K 时纯物质为标准态的 Helmholtz 自由能和吉布斯自由能。

近年来 SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) 组织建议使用一种 SER (Stable Element Reference) 标准态, 即规定以在 10^5 Pa 压力下, 298.15K 时元素的稳定结构为标准态, 若采用这种标准态, 吉布斯自由能实际是下式:

$$G(T) - H^{\text{SER}}(298.15\text{K})$$

的一种简略。

2. 求状态改变时的 ΔG 值

(1) 利用 C_p 及 Gibbs-Helmholtz 方程求 ΔG

由实验求得的 C_p 值以下式表示:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}$$

当状态改变时,

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT - \Delta cT^{-2}$$

由 $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ 式, 得

$$d\Delta H = \Delta C_p dT$$

则

$$d\Delta H = \Delta a dT + \Delta b T dT - \Delta c T^{-2} dT$$

积分得

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta a T + 1/2 \Delta b T^2 + \Delta c/T \quad (3-34)$$

其中, ΔH_0 为积分常数, 可由实验所得临界温度时的焓值变化 ΔH 代入 (3-34) 式求得。临界温度时的 ΔH 值及一定温度范围的 $C_p(a, b, c)$ 值都可由现有的热力学数据查得。

由 Gibbs-Helmholtz 方程的 (3-21) 式

$$\frac{d(\Delta G/T)}{d(1/T)} = \Delta H$$

以 (3-34) 式代入 (3-21) 式, 而 $d(1/T) = -dT/T^2$, 得

$$d(\Delta G/T) = \Delta H_0 d(1/T) - \Delta a dT/T - \Delta b/2 dT - \Delta c dT/T^3$$

积分得

$$\Delta G/T = \Delta H_0/T - \Delta a \ln T - (\Delta b/2)T + \Delta c/(2T^2) + I$$

其中 I 为积分常数, 将各项乘以 T , 则有

$$\Delta G = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - (\Delta b/2)T^2 + \Delta c/(2T) + IT \quad (3-35)$$

一般以已知的 ΔH 值求得 ΔH_0 , 以 ΔH_0 求得 $\Delta G=0$ 温度时的 I 值, 再以 ΔH_0 及 I 值代入 (3-35) 式求得 ΔG 和 T 之间的关系式。

(2) 由 $\Delta H_{(1 \rightarrow 2)}$ 及 $\Delta S_{(1 \rightarrow 2)}$, 求 $\Delta G_{(1 \rightarrow 2)}$

由

$$\Delta G_{(1 \rightarrow 2)} = \Delta H_{(1 \rightarrow 2)} - T \Delta S_{(1 \rightarrow 2)}$$

当 1 相为固相、2 相为液相, 在熔化温度 T_m 时,

$$\Delta G_{(s \rightarrow l)} = 0$$

$$\Delta H_m = \Delta H_{(s \rightarrow l)} = T_m \Delta S_{(s \rightarrow l)}$$

例如对 H_2O , 可由下列各式分别求得 $\Delta S_{(s \rightarrow l)}(T)$ 及 $\Delta H_{(s \rightarrow l)}(T)$:

$$H_{(l, T)} = H_{(l, 298)} + \int_{298}^T C_{p(l)} dT$$

$$H_{(s, T)} = \int_{298}^{273} C_{p(s)} dT - \Delta H_m + \int_{273}^T C_{p(s)} dT$$

$$S_{(l,T)} = S_{(l,298)} + \int_{298}^T C_{p(l)} d\ln T$$

$$S_{(s,T)} = S_{(s,298)} + \int_{298}^T C_{p(s)} d\ln T$$

经求得 $T\Delta S(T)$ 及 $\Delta H(T)$ 后即能求得 $\Delta G(T)$, 因此由固相转变为液相时, 经求得 $T\Delta S_{(s \rightarrow l)}$ 及 $\Delta H_{(s \rightarrow l)}$ 后求出 $\Delta G_{(s \rightarrow l)}$, 如图3-2所示。

(3) 简易的近似求法

设临界温度为 T_e , 相变热为 $\Delta H(T_e)$, 体系过冷至温度 T 进行相变时, 其自由能差值 $\Delta G(T)$ 为

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

$$\Delta S(T) = \left[\int_{T_e}^T \frac{dH}{T} - \int_{T_e}^T \frac{dH}{T_e} - \frac{\Delta H_m}{T_e} \right]$$

或以下式简化表示:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \int_{T_e}^T \Delta H d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3-36)$$

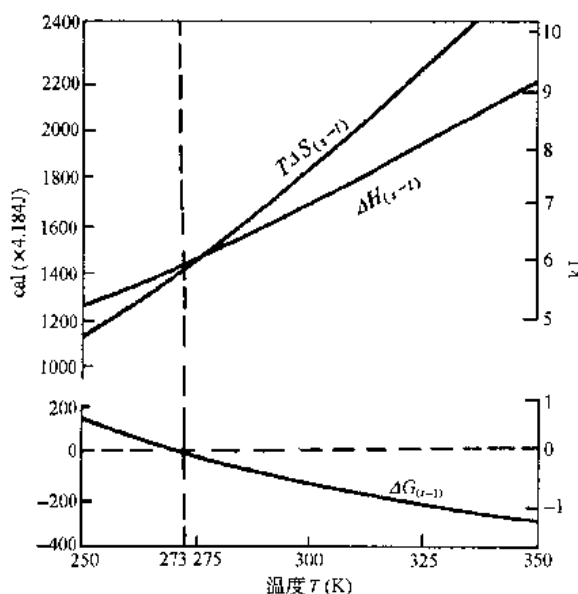


图3-2 1大气压下 H_2O 由固相→液相时的 $T\Delta S_{(s \rightarrow l)}$, $\Delta H_{(s \rightarrow l)}$ 及 $\Delta G_{(s \rightarrow l)}$

当过冷度 $(T_e - T)$ 不大, $\Delta H(T_e)$ 值与 $\Delta H(T)$ 值相差不大 (C_p 改变甚小) 时, 可将 (3-36) 式作简化处理

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = \Delta H - T\Delta H/T_e \\ &= \frac{\Delta H(T_e - T)}{T_e} = \frac{\Delta H}{T_e} \Delta T \end{aligned} \quad (3-37)$$

(3-37) 式中, $\Delta T = (T_e - T)$ 为过冷度。以实验求得在临界温度时的热量变化 Q 值 (在恒压下 $Q_p = \Delta H$), 即可由 (3-37) 式求得 ΔG 值。(3-37) 式中 ΔH 为负值, 因此所求得的 ΔG 为负值 (一般省略不冠负号)。

(4) 由 $\frac{G-H^0}{T}$ 值求自由能

由(3-21)式

$$d(\Delta G/T) = \Delta H d(1/T)$$

设在0K 时状态变化时焓的变化值为 ΔH^0 (ΔH 指在任一温度时焓的变化值, 即 $\Delta H(T)$, ΔH_0 则为积分常数), 而

$$-d\left(\frac{\Delta H^0}{T}\right) = -\Delta H^0 d\left(\frac{1}{T}\right)$$

则

$$d\left(\frac{\Delta G - \Delta H^0}{T}\right) = (\Delta H - \Delta H^0) d\left(\frac{1}{T}\right)$$

由0至 TK 积分,

$$\frac{\Delta G - \Delta H^0}{T} - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta G - \Delta H^0}{T} \right) = \int_0^T (\Delta H - \Delta H^0) d\left(\frac{1}{T}\right)$$

由于

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta G - \Delta H^0}{T} \right) = -\Delta S^0$$

(ΔS^0 为0K 时的熵变化值, 根据热力学第三定律 $\Delta S^0 = 0$), 则

$$\frac{\Delta G - \Delta H^0}{T} = \int_0^T (\Delta H - \Delta H^0) d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3-38)$$

和(3-38)式相似, 可有

$$\frac{G - H^0}{T} = \int_0^T (H - H^0) d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3-39)$$

当已知0K 至 TK 的 C_p 值时, 由于

$$C_p = d(H - H^0)/dT \quad (3-40)$$

即可求得 $\frac{G - H^0}{T}$ 值, 再由 H^0 值求自由能随温度的变化 $\Delta G(T)$ 值。以上述方法求得的自由能, 就是以0K 时纯物质为标准态的自由能。

3-3 例 题

1. 已知液体锌的 $C_{p(l)}$ 为

$$C_{p(l)} = 29.66 + 4.81 \times 10^{-3}T \quad (419.5 - 850^\circ\text{C}) \quad \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

固体密排六方锌的 $C_{p(s)}$ 为

$$C_{p(s)} = 22.13 + 11.05 \times 10^{-3}T \quad \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

锌的熔点为692.6K, 熔化热 $\Delta H = 6589.80 \text{ J/mol}$, 求固、液相之间随温度变化的自由能差值 $\Delta G(T)$ 。

【解】 $\Delta C_p = 7.53 - 6.23 \times 10^{-3}T$

$$d\Delta H = 7.53dT - 6.23 \times 10^{-3}TdT$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + 7.53T - 0.5(6.23 \times 10^{-3})T^2$$

将 $T = 692.6\text{K}$, $\Delta H = 6589.80 \text{ J/mol}$ 代入上式, 得

$$\Delta H_0 = 2866.04$$

由此得

$$\Delta H = 2866.04 + 7.53T - 3.12 \times 10^{-5} T^2$$

利用(3-35)式,得

$$\Delta G = 2866.04 - 7.53T \ln T + 3.12 \times 10^{-5} T^2 + IT$$

在熔点(692.6K)时,

$$\Delta G|_{T=692.6} = 0$$

得

$$I = 42.97$$

则得固、液相之间随温度变化的自由能差值为

$$\Delta G = 2866.04 - 7.53T \ln T + 3.12 \times 10^{-5} T^2 + 42.97T$$

2. 锡在292K以上为正方 β Sn(白锡),292K以下为立方 α Sn(灰锡),它们的 C_p 值分别如图3-3中所示,当 α Sn $\xrightarrow{292K}$ β Sn时, $\Delta H_{292} = 2184.05 \text{ J/mol}$,求 α Sn \rightarrow β Sn时 $\Delta G(T)$ 值。

【解】以 $\Delta S = \int_0^T \Delta C_p d \ln T$ 求出 $\Delta S(T)$,如图3-3中所示。由 $\Delta H = \int \Delta C_p dT$ 求出 $\Delta H(T)$,由 $\Delta S(T)$ 求出 $T\Delta S$,利用 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 求出 $\Delta G(T)$,如图3-4所示。

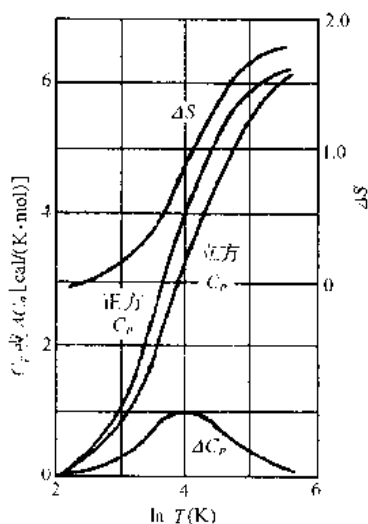


图3-3 α Sn及 β Sn的 C_p , α Sn \rightarrow β Sn时的 ΔC_p 及 ΔS 值

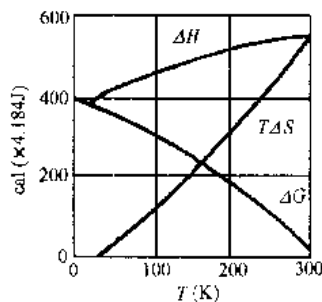


图3-4 α Sn \rightarrow β Sn时的 ΔH , $T\Delta S$ 及 $\Delta G(T)$ 值

3. 选用1-6节中例题1及2-10节中例题2的数据,求铅在590K(过冷10K)凝固时的自由能变化值 $\Delta G(590\text{K})$,并与简易近似求法的结果相比较(铅在熔点600K凝固时, $\Delta H = -4811.60 \text{ J/mol}$)。

【解】由1-6节中例题1求出铅在590K凝固时焓的变化值 $\Delta H = -4799 \text{ J/mol}$;由2-10节中例题2求得590K凝固时铅的熵变值 $\Delta S = -8.00 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$

由

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

则

$$\Delta G(590\text{K}) = -4799 + (590 \times 8) = -79 \text{ J/mol}$$

由

$$\Delta G = (\Delta H/T_c)\Delta T$$

其中, $\Delta H = -4811.6 \text{ J/mol}$, $T_c = 600\text{K}$, $\Delta T = 10\text{K}$,则

$$\Delta G(590\text{K}) = -4811.6 \times 10/600 = -80.2 \text{ J/mol}$$

可见,过冷10K时,两种求法所得结果甚为接近,以简易近似法所得结果仅略为偏低(低于1.2 J/mol)。

4. 已知 γFe , δFe 及液体 Fe 的 C_p 分别为

$$C_p(\gamma) = 7.70 + 19.50 \times 10^{-3}T \text{ J/mol}$$

$$C_p(\delta) = 43.93 \text{ J/mol}(1674 \sim 1809\text{K})$$

$$C_p(l) = 41.84 \text{ J/mol}(1809 \sim 1873\text{K})$$

$\gamma\text{Fe} \xrightarrow{1400^\circ\text{C}} \delta\text{Fe}$ 的 $\Delta H_{(\gamma \rightarrow \delta)} = 878.64 \text{ J/mol}$, $\delta\text{Fe} \xrightarrow{1536^\circ\text{C}} L$ 的 $\Delta H_{(\delta \rightarrow l)} = 13807.20 \text{ J/mol}$, 求 $\Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)}(T)$, $\Delta G_{(\delta \rightarrow l)}(T)$ 及 $\gamma \rightarrow L$ 的理论熔点。

【解】由于 $S_\gamma < S_\delta < S_L$, 因此自由能 G 与温度之间的关系可由图3-5示意。

$$\text{在 } 1809\text{K}, G_l = G_\delta, \Delta G_{(\delta \rightarrow l)} = 0$$

$$\text{在 } 1673\text{K}, G_\gamma = G_\delta, \Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)} = 0$$

在 G_γ 与 G_l 的交点, 即为亚稳的 γ 和 L 相之间的理论平衡温度, 即 γFe 的理论熔点。在此理论熔点时,

$$\Delta G_{(\gamma \rightarrow l)} = \Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)} + \Delta G_{(\delta \rightarrow l)} = 0$$

(1) 计算 $\Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)}(T)$ 值

$$\Delta C_p = C_{p(\delta)} - C_{p(\gamma)} = 36.23 - 19.50 \times 10^{-3}T$$

$$\Delta H_\gamma = \Delta H_0 + 36.23T - 9.75 \times 10^{-3}T^2$$

其中, ΔH_0 为积分常数, 在 1400°C (1673K) 时, $\gamma\text{Fe} \rightarrow \delta\text{Fe}$ 的相变潜热 $\Delta H = 878.64 \text{ J/mol}$, 则

$$\Delta H_0 = -(36.23 \times 1673) + (9.75 \times 10^{-3} \times 1673^2) + 878.64 = -32455.29 \text{ J/mol}$$

由(3-35)式得

$$\Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)}(T) = IT - 32455.29 - 36.23T \ln T + 9.75 \times 10^{-3}T^2 \text{ J/mol}$$

在 1673K 时 γFe 和 δFe 两相平衡, 即

$$\Delta G_{1673} = 0$$

则

$$I = 32455.29/1673 - (36.23 \times 2.303 \log 1673) - (9.75 \times 10^{-3} \times 1673) = 272.09$$

因此得

$$\Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)}(T) = 272.09T - 32455.29 - 36.23T \ln T + 9.75 \times 10^{-3}T^2 \text{ J/mol}$$

(2) 求 $\Delta G_{(\delta \rightarrow l)}(T)$ 值

$$\Delta C_p = -2.092 \text{ J/mol}$$

则

$$\Delta H_{(\delta \rightarrow l)}(T) = \Delta H_0 - 2.092T$$

其中, ΔH_0 为积分常数。在 1536°C (1809K) 时 δ 相熔化时的熔化热 $\Delta H = 13807.20 \text{ J/mol}$, 因此得

$$\Delta H_0 = 13807.20 + (2.092 \times 1809) = 17593.72 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{(\delta \rightarrow l)} = 17593.72 - 2.092T \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{(\delta \rightarrow l)} = IT + 17593.72 + 2.092T \ln T \text{ J/mol}$$

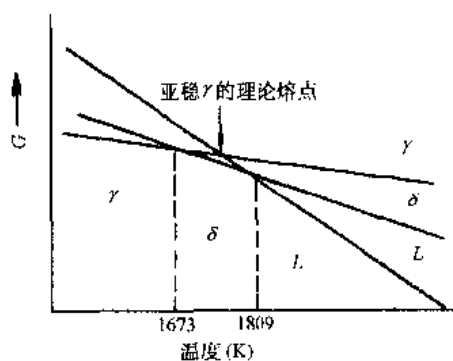


图3-5 γFe , δFe 及液态 Fe 在不同温度下的自由能(G)值

在1809K时 δFe 和液相平衡,即

$$\Delta G_{1809} = 0$$

则

$$I = -17593.72/1809 - 2.092 \times 2.303 \log 1809 = -25.42$$

因此得

$$\Delta G_{(\delta \rightarrow l)}(T) = -25.44T + 17593.72 + 2.092T \ln T \quad \text{J/mol}$$

(3)求 γFe 的理论熔点

由于

$$\Delta G_{(\gamma \rightarrow \delta)} + \Delta G_{(\delta \rightarrow l)} = 0$$

即

$$246.65T - 14861.57 - 34.14T \ln T + 9.75 \times 10^{-3} T^2 = 0$$

因此,得 γFe 的理论熔点 T 为

$$T = 1796\text{K} (1523^\circ\text{C})$$

或作 $(14861.57 - 246.65T)$ 对 T 的曲线和 $(9.35 \times 10^{-3} T^2 - 34.14T \ln T)$ 对 T 的曲线,得两曲线的交点,即为理论熔点—1796K。

5. 求含 N 个原子的金属晶体在一定温度 T 时的平衡空位数目。

【解】设在完整晶体中形成一个空位(在点阵中移去一个原子至晶体表面)所需的能量为空位形成能 E_f ,则晶体中加入 n 个空位时, $\Delta\mu = nE_f$ 。

假定空位之间不存在交互作用,空位分布是混乱的,则由(2-33)式可求得 N 个金属原子和 n 个空位在晶体中的排列组态总数 Ω

$$\Omega = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

由(2-34)式得

$$\Delta S = k \ln \Omega$$

由于

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

$$\Delta G = nE_f - kT \ln \Omega = nE_f - kT \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

在平衡时,

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$$

则

$$\frac{E_f}{kT} = \frac{\partial}{\partial n} \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

利用 Stirling 近似,可得

$$\frac{E_f}{kT} = \ln[(N+n)/n]$$

则

$$\frac{n}{n+N} = \exp\left[-\frac{E_f}{kT}\right] \quad (3-41)$$

表3-1中列出一些金属的空位形成能。由金属的 E_f 可求得在室温(300K)时的空位浓

度约 10^{-4} 数量级。

表3-1 一些金属的空位形成能

金 属	$E_f(\text{kJ/mol})$	金 属	$E_f(\text{kJ/mol})$
Al	62.76	Ag	105.02
Cu	90.37	Au	110.88

在严格处理时,(3-41)式中还应考虑空位形成时振动熵变 S_v 及体积改变 V_f ,应写成

$$\Delta G = n(E_f + PV_f - TS_v) - kT \ln \Omega$$

在平衡时,

$$\frac{n}{n+N} = \exp[S_v/k] \exp[-(E_f + PV_f)/kT] \quad (3-42)$$

当 $S_v/k \approx 1$ 及当 $p=1$, pV_f 可忽略不计时,(3-42)式可由(3-41)式代替,否则按(3-42)

式在 $T=0$ 时晶体内仍存在空位。由于 $N \gg n$, $\frac{n}{n+N}$ 可由原子浓度 $x = \frac{n}{N}$ 代替。

3-4 蒸气压与自由能

液相或固相与其气相形成平衡时的压强称为饱和蒸气压或简称为蒸气压。液体在封闭容器中,因蒸发过程使蒸气浓度增加,而冷凝过程又使蒸气冷凝成为液体(蒸气分子被液体所吸收),当这两个过程以同样速度进行时即达到平衡态,这时蒸气浓度达到一定值,此时的蒸气压就为饱和蒸气压。

固体金属的蒸气压很低,即使易挥发的金属,如 Zn, Mg 和 Bi 等,它们的蒸气压也还是很低的。表3-2示固体锌的蒸气压,表3-3示固体镁的蒸气压。固体蒸气压可由 C_p 值计算求得,也可由实验测定。

表3-2 固体锌的蒸气压

T	$-\log_{10} p$	$T(6.006 - \log_{10} p)$	T	$-\log_{10} p$	$T(6.006 - \log_{10} p)$
575.3	5.704	6736	613.4	4.896	6748
575.5	5.700	6736	618.1	4.889	6734
590.0	5.405	6732	628.7	4.688	6724
596.4	5.273	6726	628.7	4.705	6734
597.9	5.272	6743	629.1	4.693	6730
612.5	4.986	6732			

表3-3 固体镁的蒸气压

T	$T(5.779 - \log_{10} p)$	T	$T(5.779 - \log_{10} p)$
738.4	7582	717.8	7576
736.3	7588	705.2	7577
734.7	7573	705.1	7576
734.6	7556	699.9	7574

经计算得600K时固体锌的蒸气压为 $0.35 \times 10^{-6} \text{ atm}$,测定值为 $6.07 \times 10^{-6} \text{ atm}$ 。

金属的蒸气压除少数(如Bi)有极低浓度的双原子外大多为单原子气体,原子间的结合力可忽略不计,近似于理想气体。

由(3-14)式

$$dG = -SdT + Vdp$$

同样由

$$F = U - TS$$

可得

$$dF = -SdT - pdV \quad (3-43)$$

当恒温($dT=0$)并只做膨胀功时,则

$$\Delta F = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$\Delta G = - \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

对理想气体,

$$PV = nRT$$

因此

$$\Delta F = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V}$$

$$\Delta G = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{P} dp$$

恒温时,积分得

$$\Delta F = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3-44)$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3-45)$$

比较(3-44)式及(3-45)式可见,理想气体在恒温过程中,

$$\Delta F = \Delta G$$

对1摩尔理想气体,在恒温时常把(3-44)和(3-45)式分别以不定积分的形式表示为

$$F = F^0 - RT \ln V \quad (3-46)$$

$$G = G^0 + RT \ln p \quad (3-47)$$

其中, F^0 及 G^0 为积分常数。用(3-44),(3-45)及(3-47)式可由蒸气压的变化求出体系自由能的变化。

3-5 界面自由能

1. 表面能

表面能一般定义为产生单位表面面积 dA 所需作的可逆功 δW ,即

$$\sigma = \frac{\delta W}{dA}$$

表面能是由作用于表平面(垂直界面)的单位长度的力 F 所造成的,由于

$$Fdx = \delta W$$

则

$$\delta W = (F/l)(l + dx) = (F/l)dA = \sigma dA$$

$$\sigma = \frac{F}{l}$$

与蒸气或液体接触的固相,其表面原子失去平衡位置,原子排列比内部较为不规则,原子离开平衡位置,必须作功

$$\delta W = + \sigma dA$$

因而使体系内能增高,形成表面自由能,由第一定律:

$$du = \delta Q + \delta W$$

对可逆过程:

$$\delta Q = TdS$$

而

$$\delta W = + \sigma dA$$

则

$$du = TdS + \sigma dA \quad (3-48)$$

由 $G = H - TS$, 有

$$dG = dH - TdS - SdT$$

在恒压、恒容并恒温时,

$$dH = du$$

$$dT = 0$$

以(3-48)式代入,得

$$dG = TdS + \sigma dA - TdS = \sigma dA \quad (3-49)$$

当 T, p, V 为常数时,如 σ 不是 A 的函数,则将(3-49)式积分得

$$G = \sigma A$$

$$\sigma = \frac{G}{A} \quad (3-50)$$

由 $\sigma = F/l$ 及(3-50)式,可见表面能和表面张力(或面际张力)在数值上相同,只是量纲不同,如表面张力为 500 dyn/cm , 表面能即为 500 erg/cm^2 。

2. 内界面(面际)自由能

单相固体金属或合金中的内界面主要为晶界、亚晶界和孪晶界。

(1) 多晶体的晶粒长大

对多晶体,在简单情况下,如不考虑晶粒取向对面际张力的影响时,应用(3-49)式

$$dG = \sigma dA$$

为减低面际自由能——晶界能,必须减少晶界的面积。因此在热力学上,晶粒长大是自发的不可逆过程,它使 $dG < 0$ 。在适当高的温度下,晶界原子具有足够的活动能力使晶界迁动时,将逐渐吞并邻近晶粒而长大,因为在理论上,以晶界面积的减少而论,单晶体是

最稳定的。

晶粒长大时晶界迁动的驱动力为面际自由能的降低

$$dG = \sigma dA < 0$$

设晶粒的直径为 D , 由于

$$dA \propto 1/dD$$

则(3-49)式可写成

$$dG = \frac{k\sigma}{dD}$$

晶界迁动的速率 v 应与驱动力成正比, 因此有

$$v = \frac{dD}{dt} = M \left(\frac{\sigma k}{D} \right)^n$$

其中, M, k 和 n 均为常数, 视不同金属材料而异。当晶粒长大过程中 σ 保持不变, 则

$$v = \frac{dD}{dt} = \frac{k'}{D^n} \quad (3-51)$$

(3-51)式中 k' 为常数。对(3-51)式积分, 得

$$D^{n+1} - D_0^{n+1} = k't$$

其中, D_0 为 $t=0$ 时的原始晶粒直径。当 D_0 小至能够忽略不计时, 则

$$D = k't^{\frac{1}{n}} \quad (3-52)$$

一般材料的 N 为 0.3, (3-52)式符合多数实验的结果。

晶粒长大时晶界的迁动应移向晶粒的曲率中心, 可论证如下。

设呈平面表面的大块晶体的蒸气压为 p , 半径为 r_1 粒子的蒸气压为 p_1 , 半径为 r_2 粒子的蒸气压为 p_2 , 粒子的原子量为 M , 密度为 ρ 。现将质量为 δg 的部分从大块晶体移向半径为 r_1 的粒子使半径增加 dr_1 ; 移向半径为 r_2 的粒子使半径的增量为 dr_2 ; 表面积增量分别为 dA_1 及 dA_2 ; 体积增量分别为 dV_1 及 dV_2 。则按(3-47)式, 有

$$dG_1 = \frac{\delta g}{M} (G^0 + RT \ln p_1) - \frac{\delta g}{M} (G^0 + RT \ln p) = \frac{\delta g}{M} RT \ln \frac{p_1}{p} \quad (3-53)$$

$$dG_2 = \frac{\delta g}{M} RT \ln \frac{p_2}{p} \quad (3-54)$$

$$dV_1 = 4\pi r_1^2 dr_1 = \frac{\delta g}{\rho} \quad (3-55)$$

$$dA_1 = 8\pi r_1 dr_1 \quad (3-56)$$

以(3-55)式代入(3-56)式, 得

$$dA_1 = \frac{2\delta g}{r_1 \rho} \quad (3-57)$$

相应地有

$$dA_2 = \frac{2\delta g}{r_2 \rho} \quad (3-58)$$

由于

$$dG = \sigma dA$$

则

$$dG_1 = \sigma dA_1 = \frac{2\sigma\delta g}{r_1\rho} \quad (3-59)$$

$$dG_2 = \sigma dA_2 = \frac{2\sigma\delta g}{r_2\rho} \quad (3-60)$$

(3-53)与(3-59)式相等,(3-54)与(3-60)式相等,因此

$$\begin{aligned} dG_1 &= \frac{2\sigma\delta g}{r_1\rho} = \frac{\delta g}{M} RT \ln \frac{p_1}{p} \\ dG_2 &= \frac{2\sigma\delta g}{r_2\rho} = \frac{\delta g}{M} RT \ln \frac{p_2}{p} \\ \ln \frac{p_1}{p} &= \frac{2\sigma M}{RT\rho} \times \frac{1}{r_1} \end{aligned} \quad (3-61)$$

$$\ln \frac{p_2}{p} = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \times \frac{1}{r_2} \quad (3-62)$$

(3-61)式减去(3-62)式,得

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \times \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (3-63)$$

(3-61),(3-62)及(3-63)式均为 Gibbs-Thompson 公式。

当 $r_2 < r_1$ 时,由(3-63)式可见, $p_2 > p_1$,而按(3-47)式,有

$$G = G^0 + RT \ln p$$

因此,较小的粒子具有较大的蒸气压,因而具有较大的表面自由能。粒子愈小,其曲率半径愈小,也即曲率愈大,则蒸气压愈大,它的表面自由能愈高。晶粒长大以及减小曲率,使晶界平直化,都使面际自由能降低。

由(3-61)或(3-62)式可见,平面表面粒子的蒸气压恒小于凸面的蒸气压。凹面粒子的半径可视作负值,其蒸气压恒小于平面表面的蒸气压。因此当晶粒长大及晶界平直化时,晶粒的凸面晶界移向曲率中心,晶粒的一部分为邻近晶粒所吞并;具有凸面晶界的小晶粒将为邻近晶粒长大时所吞并。

(2)平衡时晶界的形态

当只考虑面际张力时,如图3-6,晶粒1和2之间的晶界具有面际张力 $\sigma_{1,2}$,这张力的作用使晶粒1和2之间的界面长度减小;同样在晶粒1和3以及2和3之间的晶界分别具有面际张力 $\sigma_{1,3}$ 和 $\sigma_{2,3}$,它们分别使晶粒1和3以及晶粒2和3之间的界面长度减小。晶界之间的夹角 α 、 β 和 γ 则对应于这些张力之间的平衡,在平衡时,我们有

$$\frac{\sigma_{1,2}}{\sin \gamma} = \frac{\sigma_{1,3}}{\sin \beta} = \frac{\sigma_{2,3}}{\sin \alpha} \quad (3-64)$$

或见图3-7,有

$$\sigma_{1,2} - \sigma_{1,3} \cos \phi - \sigma_{2,3} \cos \theta = 0 \quad (3-65)$$

在特殊情况下:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{1,2} &= \sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} \\ \alpha &= \beta = \gamma = 120^\circ \end{aligned} \right\} \quad (3-66)$$

这时晶界张力所达到的平衡态在能量上还是准平衡态(内能尚未减至最低)。如图3-8

所示, (a) 为准平衡态, (c) 为稳定平衡, (b) 示由 (a) 过渡到 (c) 的中间态, 其中 θ 角与势能之间的关系如 (d)。 θ 增大至势能达最大值以后, θ 继续增大使势能下降, 逐渐达到稳定平衡态。因此当形成图 3-9 时的准平衡态时, 在适当条件下晶界还将迁动, 晶粒 A 将吞并邻近晶粒 B 和 C 而长大, 如图 3-9 中虚线所示。

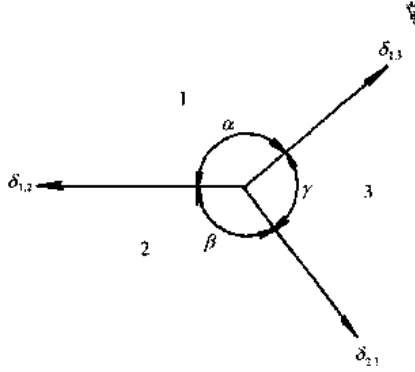


图 3-6 晶界的面际张力

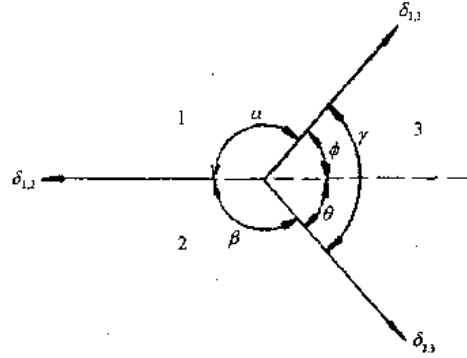


图 3-7 面际张力控制夹角

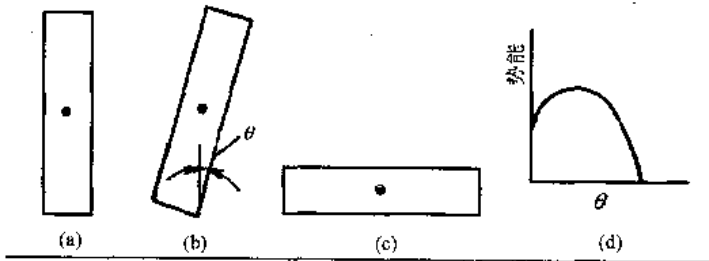


图 3-8 准平衡态至稳定平衡态的过渡

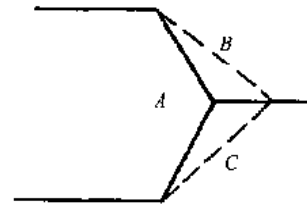


图 3-9 准平衡态晶界继续迁动示意图

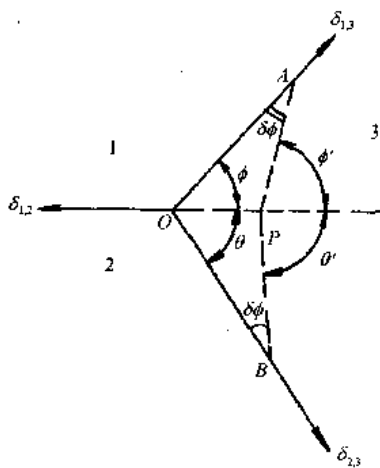


图 3-10 晶界迁动使适合晶粒的
一定位向以减低能量

除了考虑晶界面际张力影响晶界夹角外, 往往为适合晶粒一定位向使夹角改变以降低能量, 则需移动晶界如图 3-10 所示。设位移 \overline{AP} , \overline{BP} 和 \overline{OP} 很小, 而 $\overline{OP} \ll \overline{AP}$ 及 $\overline{OP} \ll \overline{BP}$, 晶粒在垂直图面上的高度为 L , 则晶界 1, 2 位移造成的面积增量为 $\overline{OP} \times L$, 与此相抗衡的作用力为 $(\sigma_{1,2} - \sigma_{1,3} \cos \phi - \sigma_{2,3} \cos \theta)$, 则晶界 1, 2 由于位向改变使自由能的改变值 dG_1 为

$$dG_1 = (\sigma_{1,2} - \sigma_{1,3} \cos \phi - \sigma_{2,3} \cos \theta) \times (\overline{OP} \times L) \quad (3-67)$$

同样, 晶界 1, 3 及晶界 2, 3 由于位向改变使自由能改变值分别为 dG_2 及 dG_3

$$dG_2 = \left(\frac{\partial \sigma_{1,3}}{\partial \phi} \delta \phi \right) \overline{AP} \times L \quad (3-68)$$

$$dG_3 = \left(\frac{\partial \sigma_{2,3}}{\partial \theta} \delta \theta \right) \overline{BP} \times L \quad (3-69)$$

由图 3-10, 得

$$\delta \phi = \phi' - \phi$$

$$\delta \theta = \theta' - \theta$$

为消去 \overline{AP} 和 \overline{BP} ,代之以 \overline{OP} ,作如下处理(见图3-10):

$$\angle OPA = 180 - \phi'$$

则

$$\begin{aligned}\angle OAP &= \delta\phi \\ \frac{\sin(\delta\phi)}{\overline{OP}} &= -\frac{\sin\phi}{\overline{AP}}\end{aligned}\quad (3-70)$$

由于 $\delta\phi$ 很小, $\sin(\delta\phi) \approx \delta\phi$,将(3-70)式重新整理成

$$\delta\phi = \overline{OP} \frac{\sin\phi}{\overline{AP}} \quad (3-71)$$

同样

$$\begin{aligned}\angle OBP &= \delta\theta \\ \delta\theta &= \overline{OP} \frac{\sin\theta}{\overline{BP}}\end{aligned}\quad (3-72)$$

将(3-71)及(3-72)式分别代入(3-68)及(3-69)式,得

$$dG_2 = \frac{\partial\sigma_{1,3}}{\partial\phi} \sin\phi \overline{OP} \times L \quad (3-73)$$

$$dG_3 = \frac{\partial\sigma_{2,3}}{\partial\theta} \sin\theta \overline{OP} \times L \quad (3-74)$$

总的自由能变化值 dG 为 dG_1 , dG_2 和 dG_3 之和

$$dG = L[(\sigma_{1,2} - \sigma_{1,3}\cos\phi - \sigma_{2,3}\cos\theta) \overline{OP} + \frac{\partial\sigma_{1,3}}{\partial\phi} \sin\phi \overline{OP} + \frac{\partial\sigma_{2,3}}{\partial\theta} \sin\theta \overline{OP}]$$

在平衡时, $\Delta G=0$,则

$$\sigma_{1,2} - \sigma_{1,3}\cos\phi - \sigma_{2,3}\cos\theta + \frac{\partial\sigma_{1,3}}{\partial\phi} \sin\phi + \frac{\partial\sigma_{2,3}}{\partial\theta} \sin\theta = 0 \quad (3-75)$$

当位向对晶界形态无关时,

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\theta} = 0, \quad \frac{\partial\sigma}{\partial\phi} = 0$$

则(3-75)式即为(3-65)式。在多数情况下, $\left[\frac{\partial\sigma}{\partial\alpha}\right]$ 项数值较小,因此(3-65)式能近似地应用。在特殊情况下,如共格孪晶界,其面能能量很小,位向差对 σ 就具有很大的影响。

(3) 金属薄膜中的相平衡

在大块金属中,体积自由能最小的相将是最稳定的相,也即当 $F_1 < F_2$ 时,1相比2相更稳定(其中, F 为亥姆霍兹自由能)。但在薄膜金属情况中,上述结论未必正确。

设薄膜厚度为 l ,则金属单位体积的总表面为 $1/l \times 2$,单位体积的总自由能为

$$f = F + \frac{2\sigma}{l} \quad (3-76)$$

当 l 足够小时, $\frac{2\sigma}{l}$ 的值可增长到与 F 值相近的程度,因而在考虑相平衡时,经引入 f_1, f_2 的关系,也即

$$f_1 = f_2$$

或

$$F_1 + \frac{2\sigma_1}{l} = F_2 + \frac{2\sigma_2}{l} \quad (3-77)$$

可得相平衡时的厚度 l^* 为

$$l^* = \frac{2(\sigma_1 - \sigma_2)}{F_1 - F_2} \quad (3-78)$$

采用最近邻原子相互作用模型,可导出

$$l^* = \frac{d_2(1 - Z_2^S/Z_2^0) - d_1(1 - Z_1^S/Z_1^0) + \epsilon d_2(1 - Z_2^S/Z_2^0)}{\epsilon(1 - T/T^*)} \quad (3-79)$$

其中, d_1, d_2 分别为1相和2相的一层原子的厚度, 约为 10^{-8}cm 。 $Z_1^0, Z_1^S, Z_2^0, Z_2^S$ 分别为1相和2相原子的体积配位数和表面配位数, 对于最密排金属的密排面, $Z^0=12, Z^S=6, \epsilon$ 为常数, 约为 10^{-2} , T^* 为相平衡温度。由此可估算出, l^* 的数量级约在 10^{-6}cm 。

曾有人发现, 在钚的薄膜中, 当厚度 l 小于 $5 \times 10^{-7}\text{cm}$ 时, 出现了体心立方结构向面心立方的转变。而大块的金属钚中, 只有体心立方结构。

3-6 磁性自由能

Weiss 和 Tauer 曾指出, 磁性熵可以下式表示:

$$S_A^m(\infty) - S_A^m(0) = R \ln(^0\beta_A + 1) \quad (3-80)$$

其中, $^0\beta_A$ 为以玻尔磁子数表示的原子平均磁矩。

Hillert 和 Jarl 将(3-80)式与(2-41)式合并, 得出

$$K_A^a + 0.6K_A^b = \frac{675}{518} \ln(^0\beta_A + 1) \quad (3-81)$$

由比热的表达式(2-39)和(2-40)还可以导出磁性焓的表达式为

$$H_A^m(\infty) - H_A^m(T_c) = \int_{T_c}^{\infty} C_A^{ms} dT = \frac{79}{140} RT_c K_A^b \quad (3-82)$$

$$H_A^m(T_c) - H_A^m(0) = \int_{T_0}^{T_c} C_A^{ms} dT = \frac{71}{120} RT_c K_A^a \quad (3-83)$$

若设定 f 为 Curie 温度以上磁性焓的贡献占总磁性焓的分数, 则结合上二式可得

$$K_A^a = \frac{474}{497} \left(\frac{1}{f} - 1 \right) K_A^b \quad (3-84)$$

经过对比热数据的分析, Inden 建议对 b. c. c. 金属, 可取 $f=0.4$; 对 f. c. c. 金属, $f=0.28$ 。将(3-81)式与(3-78)式结合, 对于 b. c. c. 金属 ($f=0.4$), 可得

$$K_A^b = 0.6417 \ln(^0\beta_A + 1) \quad (3-85)$$

$$K_A^a = 0.9180 \ln(^0\beta_A + 1) \quad (3-86)$$

对于 f. c. c. 金属 ($f=0.28$), 同理可得

$$K_A^b = 0.4269 \ln(^0\beta_A + 1) \quad (3-87)$$

$$K_A^a = 1.0469 \ln(^0\beta_A + 1) \quad (3-88)$$

不同金属不同结构的 $^0\beta_A$ 可在 SGTE 的数据库中查到。例如, 对于 b. c. c. 铁, 可查到 $^0\beta_A=2.22$; 对于 f. c. c. 铁, $^0\beta_A=0.7$ 。

为导出磁性自由能的计算式, 须设定在 $T=\infty$ 时该值为零, 则在 T_c 温度以上时, 磁性自由能可由下得出:

$$G_A^{m\beta} = \int_{\infty}^T \frac{t-T}{t} C_A^{m\beta} dt \quad (3-89)$$

将(2-40)式代入上式,得出

$$G_A^{m\beta} = -K_A^{\beta} RT_c [1/10\tau^{-4} + 1/315\tau^{-14} + 1/1500\tau^{-24}] \quad (3-90)$$

其中, $\tau = T/T^*$, T^* 为 Curie 温度(对铁磁材料), 或 Neel 温度(对反铁磁性材料)。对铁磁性状态的磁性自由能, 可将积分域延长至 T_c 以下, 即

$$G_A^{ma} = \int_{\infty}^{T_c} \frac{t-T}{t} C_A^{m\beta} dt + \int_{T_c}^T \frac{t-T}{t} C_A^{ma} dt \quad (3-91)$$

将(2-39)与(2-40)式代入上式, 可得

$$^0G_A^{ma} = -K_A^{\beta} RT_c \left[\frac{79}{140} - \frac{518\tau}{1125} \right] - K_A^a RT_c \left[\frac{\tau^4}{6} - \frac{\tau^0}{135} + \frac{\tau^{16}}{600} + \frac{71}{120} - \frac{518\tau}{675} \right] \quad (3-92)$$

Dinsdale 将 Hillert 和 Jarl 的上述工作收进其编辑的 SGTE 数据库中, 并概括成以下形式:

$$G_{mag} = RT \ln(B_0 + 1) g(\tau) \quad (3-93)$$

表示 T 温度时材料的磁性能, 其中 $g(\tau)$ 是多项式

$$g(\tau) = 1 - \left\{ \frac{79\tau^{-1}}{140P} + \frac{474}{479} \left[\frac{1}{P} - 1 \right] \left[\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right] \right\} / D \quad \tau \leq 1 \quad (3-94)$$

$$g(\tau) = - \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] / D \quad \tau > 1 \quad (3-95)$$

$$D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad (3-96)$$

其中, $p=0.4$ (对于 b. c. c. 相) 或 $p=0.28$ (非 b. c. c. 相的其它相)

用(3-93), (3-94), (3-95)及(3-96)式及 SGTE 中给出的 β_0 值可方便地求出材料的磁性能。

第四章 麦克斯韦方程及其应用

4-1 一些有用的关系式

从(2-13), (2-14), (3-3)及(3-4)式可推出许多有用的关系式。例如在恒压的条件下, 将(2-14)式除以 dT , 可得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (4-1)$$

或

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (4-2)$$

上式中 C_p 是恒压下的比热, (4-2)式还可写成

$$(S)_{T_2} - (S)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d\ln T \quad (4-3)$$

同理, 由于 du, dH, dA 和 dG 是全微分, 它们也可由麦克斯韦方程来表达, 例如由式子(3-4)可推出

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \quad (4-4)$$

类似的结果被列于表4-1中, 并且

表4-1 绝热体系中的一些重要的热力学公式

热力学限制条件	相关的热力学函数	微分	平衡判据 $\delta Z = (\delta u - T\delta s + p\delta v) \geq 0$	麦克斯韦关系式
恒容恒内能	S	$ds = q_{rev}/T$	$(\delta s)_{E, V} \leq 0$	
恒容恒嫡	u	$du = Tds - pdv$	$(\delta u)_{S, V} \geq 0$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial^2 u}{\partial S \partial V}$
恒压恒嫡	$H \equiv u + pv$	$dH = Tds + Vdp$	$(\delta H)_{S, p} \geq 0$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}$
恒温恒容	$A \equiv u - TS$	$dA = -SdT - pdv$	$(\delta A)_{T, V} \geq 0$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}$
恒温恒压	$G \equiv H - TS$	$dG = -SdT + Vdp$	$(\delta G)_{T, p} \geq 0$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\alpha V \quad (4-5)$$

式中, α 是材料的膨胀系数, 其值为 $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 。

如在恒温的条件下将(2-14)式除以 dp , 可得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = V(1 - \alpha T) \quad (4-6)$$

当推导或应用上述热力学的公式时,可用量纲法来检验它们是否正确,如一个压强 \times 体积的项就可被另外的一些能量项来平衡,这些能量项可以是温度 \times 熵,或温度 \times 热容。

上述所有各性质适用于压强极小的各种气体。(在统计力学中,理想气体的特征是:分子之间无交互作用。对真实气体而言,压强须减小至分子间交互作用可忽略不计的程度)。

将实验测得的 pV 作图并外推至 $p=0$ 时,可得到1大气压下273.15K 时1摩尔理想气体的体积为22414cm³,并由此可求得 R 得为82.06cm³·atm/(mol·K)或8.314J/(mol·K)。

4-2 理想气体的内能和焓

对1mol 的理想气体,存在下式:

$$pV = RT \quad (4-7)$$

而从第一定律

$$du = TdS - pdV \quad (4-8)$$

可得到

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (4-9)$$

对(4-7)式采用麦克斯韦的二次导数关系式,可得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \quad (4-10)$$

则(4-9)式可变为

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V} - p = 0 \quad (4-11)$$

可见,理想气体的内能与体积无关。

在一定成分的封闭体系中,有

$$dH = TdS + Vdp \quad (4-12)$$

则

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (4-13)$$

对上式采用麦克斯韦的二次导数的关系式,可得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(-\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = T \frac{-R}{P} + V = 0 \quad (4-14)$$

这说明理想气体的焓与压强无关。

4-3 应用麦克斯韦关系式求 dS

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

而

$$C_V = \frac{TdS}{dT}$$

由

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ TdS &= C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \end{aligned} \quad (4-15)$$

由

$$\begin{aligned} T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T + p \\ TdS &= C_V dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T + p\right]dV \\ S &= S(T, p) \\ TdS &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned} \quad (4-16)$$

利用 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 式,得

$$TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (4-17)$$

4-4 求 du 及 dH

$$du = TdS - pdV$$

由(4-15)式可得

$$du = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV \quad (4-18)$$

$$u = u(T, V)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV$$

$$du = C_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV \quad (4-19)$$

比较(4-18)与(4-19)式,得

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

或

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

同样可求得 dH 为

$$dH = C_p dT + \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right]dp \quad (4-20)$$

4-5 求 $C_p - C_V$

由(1-9)式,可得 C_p 和 C_V 的关系

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

前已述及,测得 p 及 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 十分容易,而测得等温时内能随体积的变化 $\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T$ 却是困难的,宜将它转换成 $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ 以便测定。

将(4-9)式移项后代入上式,并应用麦克斯韦的二次导数关系式,有

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4-21)$$

由微分转换公式¹⁾,对参数 p, V 和 T 可得到

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4-22)$$

将(4-22)式代入(4-21)式,得

$$C_p - C_v = - T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (4-23)$$

等压膨胀时,设膨胀系数为 α ,且

$$\alpha = 1/V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4-24)$$

等温压缩时,设压缩系数为 β ,且

$$\beta = - 1/V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4-25)$$

式 β 中应用负号,使 β 呈正值。

将(4-24)及(4-25)式代入(4-23)式,可得

$$C_p - C_v = \frac{VT\alpha^2}{\beta} \quad (4-26)$$

(4-26)式中 V 为摩尔体积,式子右首几项都能由实验测定,固体物质的 C_v 值在实验测定上较其它物理参数更为困难,如测得 C_p 值后利用(4-26)式可求得 C_v 。

4-6 热弹性效应

在绝热条件下,对金属施加应力(压应力或拉应力)将使金属的温度改变。

由(4-9)及(4-10)式,得

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{du}{dV}$$

1)转换公式:

设 $X = X(y, z)$, 且有

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial X}{\partial z} \right)_y dz$$

当 X 为恒值时, $dX = 0$, 状态的变化

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_z dy = - \left(\frac{\partial X}{\partial z} \right)_y dz,$$

也即

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial X} \right)_y = -1$$

即

$$du = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + p dV$$

与第一定律的方程

$$du = \delta Q + p dV$$

作比较,得 $\delta Q = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$

则

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

或

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4-27)$$

根据一般关系式

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y / \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

应用于 $\left(\frac{\delta Q}{\partial p} \right)_T$ 及 $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, 则(4-27)式成为

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_Q \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4-28)$$

将(4-28)式整理,并以 $C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p$ 及 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V$ 代入,则有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_Q = \frac{T \alpha V}{C_p} \quad (4-29)$$

设 M 为摩尔量, ρ 为密度, 则

$$V = \frac{M}{\rho}$$

对单向拉应力 σ , 由(4-29)式可近似地写成

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma} \right)_Q = - \frac{T \alpha V}{3 C_p}$$

其中, $\alpha/3$ 为线热膨胀系数

$$\Delta \sigma = \frac{3 C_p \Delta T_p}{M T \alpha} \quad (4-30)$$

第五章 单元系中的相平衡

5-1 吉布斯自由能函数

在第三章的自由能函数一节中,曾引入了吉布斯自由能,其定义式为

$$G = H - TS \quad (5-1)$$

并指出在等温等压下,平衡态体系的自由能处于最低值,因此在恒温恒压下,如一个物质可能具有 α 和 β 两种结构(或相),则较稳定的结构必对应了更低的吉布斯自由能。

应该指出,如在 T, p 时, α 相的吉布斯自由能小于 β 相的吉布斯自由能,即 $G_\alpha < G_\beta$ 。这一不等式在 T', p' 时也可能会反向。因此,了解和掌握各相的吉布斯自由能对温度和压力的关系是重要的。图5-1阐明了1大气压下锌的各种相结构的吉布斯自由能与温度的关系,从该图中可以看出,自由能曲线处处连续,在熔点处 $G^s = G^l$,在沸点处, $G^l = G^g$,曲线斜率始终为负,由于

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S < 0 \quad (5-2)$$

曲线的斜率也始终为负,由于

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} < 0 \quad (5-3)$$

在相变温度点,吉布斯自由能曲线的斜率的变化对应了相应的熵变 ΔS 。由图5-1可见,在 T_f 点的斜率的不连续程度远小于在 T_b 点的不连续。

在1-5节曾阐述过,焓的绝对值在传统的热力学的范畴内毫无意义,仅其相对值才被测量和记录下来。这条原则对吉布斯自由能 $G = H - TS$ 也适用。因而在图5-1中,表征吉布斯自由能的是 $G^\circ - H_{298}^\circ$,而不是 G° 。

在给定压力下的某一相变温度 $T^{\alpha \rightarrow \beta}$,有

$$G^\alpha = G^\beta \quad (5-4)$$

或

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta} = G^\beta - G^\alpha = 0 \quad (5-5)$$

因此

$$H^\alpha - T^{\alpha \rightarrow \beta} S^\alpha = H^\beta - T^{\alpha \rightarrow \beta} S^\beta \quad (5-6)$$

即

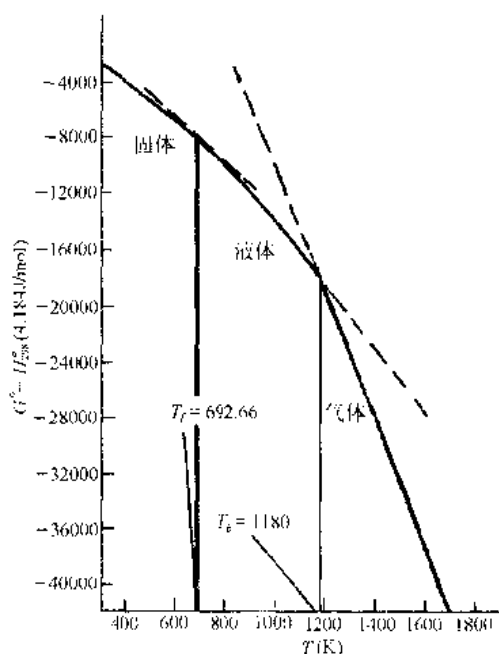


图5-1 锌的固相(scp),液相和汽相的吉布斯自由能和温度的关系,实线表示稳定相而虚线表示亚稳相

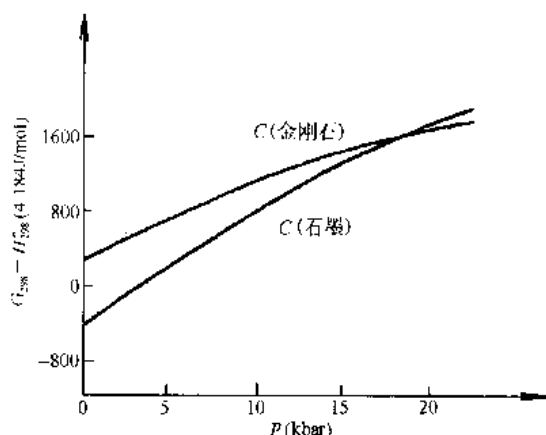


图5-2 碳的石墨及金刚石结构的吉布斯自由能与压力的关系

图5-2示出了 G 与 p 之间的关系,该曲线的曲率是负的,但曲线的斜率是正的。高压有利于低摩尔体积,即高密度相的存在。在室温下,当压力大于20kbar 时,金刚石比石墨相更稳定。

5-2 一级相变和二级相变

体系自一相变为另一相时,如两相的化学势相等但化学势的一级偏微商(一级导数)不相等,则称为一级相变,即

$$u_1 = u_2 \quad \left(\frac{\partial u_1}{\partial T} \right)_p \neq \left(\frac{\partial u_2}{\partial T} \right)_p \quad \left(\frac{\partial u_1}{\partial p} \right)_T \neq \left(\frac{\partial u_2}{\partial p} \right)_T$$

但

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = S \quad \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = V$$

因此在一级相变时熵及体积有不连续的变化,如图5-3所示,即相变时有相变潜热,并体积改变,即 $S_1 \neq S_2, V_1 \neq V_2, T(S_2 - S_1) \neq 0$, 或 $\Delta H = Q_p \neq 0$ 。

单元系的凝固、熔化、凝聚和升华都属于一级相变。由于

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S < 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{C_p}{T} < 0$$

因此在一级相变中,相的自由能-温度曲线如图5-4所示。

二级相变的特点是:相变时两相的化学势相等,其一级偏微商也相等,但二级偏微商不等,即

$$u_1 = u_2 \quad \left(\frac{\partial u_1}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial u_2}{\partial T} \right)_p$$

$$H^\beta - H^\alpha = T^\alpha - \beta (S^\beta - S^\alpha) \quad (5-7)$$

可写成

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta} = T^\alpha - \beta \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} \quad (5-8)$$

由于熔化熵及沸化熵易于被估算(见2-9节),当已知熔点或沸点时,(5-8)式可被用来估算熔化热及沸化热。

为考虑吉布斯自由能与压力的关系,可引入

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (5-9)$$

结合(4-25)式,有

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\beta V \quad (5-10)$$

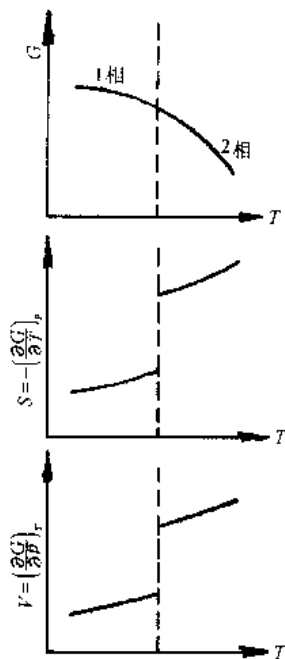


图5-3 一级相变时两相的自由能、熵及体积的变化

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u_1}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial u_2}{\partial p}\right)_T & \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial T^2}\right)_p &\neq \left(\frac{\partial^2 u_2}{\partial T^2}\right)_p \\ \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial p^2}\right)_T &\neq \left(\frac{\partial^2 u_2}{\partial p^2}\right)_T & \frac{\partial^2 u_1}{\partial p \partial T} &\neq \frac{\partial^2 u_2}{\partial p \partial T} \end{aligned}$$

由于

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p &= -S \\ \left(\frac{\partial^2 u}{\partial T^2}\right)_p &= -\frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 u}{\partial p^2}\right)_T &= \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\beta \\ \frac{\partial^2 u}{\partial p \partial T} &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = Va \end{aligned}$$

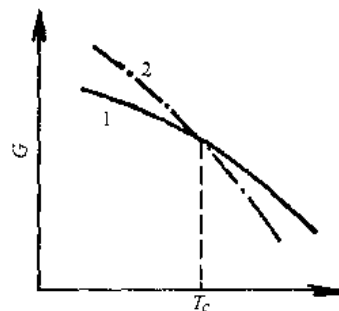


图5-4 一级相变时两相的自由能-温度曲线

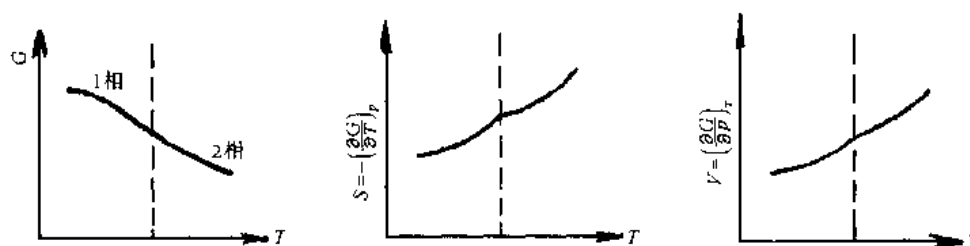


图5-5 二级相变时的自由能、熵及体积的改变

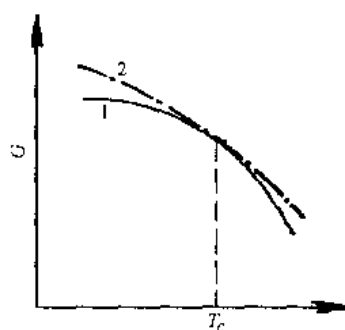


图5-6 二级相变时的自由能-温度曲线

α 和 β 分别为等压膨胀系数和等温压缩系数。可见二级相变在相变温度时, $S_1 = S_2$, $V_1 = V_2$, $C_{p(1)} \neq C_{p(2)}$, $\beta_1 \neq \beta_2$, $\alpha_1 \neq \alpha_2$ 。即二级相变时无相变潜热, 没有体积的不连续改变, 如图5-5所示, 只有两相热容量的不连续变化, 以及压缩系数和膨胀系数的改变。金属的磁性改变、超导态、部分合金的无序-有序相变以及 $\text{He}_2 \rightarrow \text{He}_1$ 等相变属于二级相变。二级相变的自由能-温度曲线如图5-6所示。

当相变时两相的化学势相等, 其一级和二级的偏微商也相等, 但三级偏微商不等时称为三级相变。依此类推, 化学势的 $(n-1)$ 级偏微商相等, n 级偏微商不等时称为 n 级相变。量子统计爱因斯坦玻色凝结现象为三级相变。

设相变温度为 T_c , 则当 $T = T_c$ 时两相的自由能差为零, 现以此点作泰勒级数展开为

$$\begin{aligned} \Delta T &= T - T_c = 0 \\ \Delta G &= -(\Delta S)(\Delta T) + (1/2) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) (\Delta T)^2 \\ &\quad + (1/6) \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^3} \right) (\Delta T)^3 + \dots \end{aligned} \quad (5-11)$$

(5-11)式中的 Δ 表示两相函数值之差, 式子中右首第一项不为零的就是一级相变, 第二项不为零的就是二级相变, 依此类推。在一级相变情况下, (5-11)式右首第一项与 ΔT 成比例; 在二级相变情况下, 第三项与 $(\Delta T)^3$ 成正比例。这样, 当温度在 T_c 以上时这项数

值的符号和 T_c 以下的恰恰相反;因此如图5-4所示,当温度低于 T_c 时,1相为稳定相;当温度高于 T_c 时,2相为稳定相。但对于二级相变,(5-11)式右首第二项与 $(\Delta T)^2$ 成比例,不管温度在 T_c 以上或在 T_c 以下,这项数值的符号相同。因此二级相变时两相的自由能-温度曲线如图5-6所示,看起来1相在 T_c 温度以上或以下都是稳定的,好像二级相变不可能发生。事实上在 T_c 温度时,相的内部情况迅速地改变,使在 $\left[\frac{\partial G}{\partial T^2}\right]_p$ 上产生奇点,因此不能以(5-11)式作出外推。

5-3 Clausius-Clapeyron 方程

如将吉布斯自由能作为压力和温度的函数作出其三维立体图(示于图5-7), α 相和 β 相的吉布斯自由能即被表示为二个曲面,二曲面的交线就是二相共存的温度、压力条件。例如,某一物质的沸点(液、气平衡)就由压力决定。上述交线的方程可由以下方法导出。

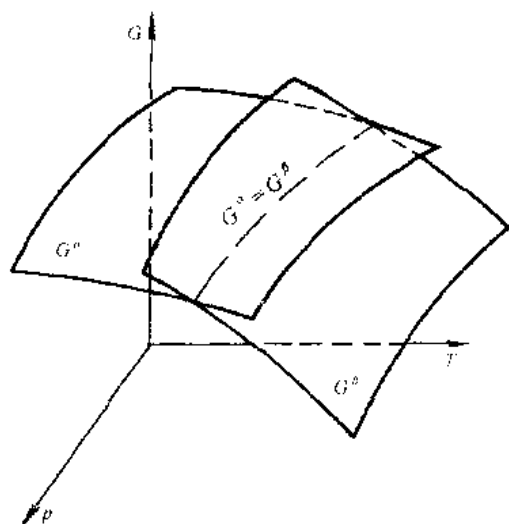


图5-7 二相平衡共存的示意图,其中二自由能曲面的交线示出了 $G^\alpha = G^\beta$ 的条件

当 α 和 β 二相共存时,

$$G^\alpha = G^\beta \quad (5-12)$$

在二曲面的交线上, G^α 的任何微小的变化必然伴随了 G^β 的相应改变,即

$$dG^\alpha = dG^\beta \quad (5-13)$$

也即

$$-S^\alpha dT + V^\alpha dp = -S^\beta dT + V^\beta dp \quad (5-14)$$

移项后有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (5-15)$$

由(5-8)式,有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (5-16)$$

(5-16)式称为 Clausius-Clapeyron 方程。

Clausius-Clapeyron 方程的积分解,可由

两种途径获得。

第一种途径:假定(1)在液气相变时,气相的摩尔体积比液相的大得多,如液态铁的体积为10mL/mol,而气态铁则为22400mL/mol,因此液态体积可忽略不计。(2)将金属蒸气作为理想气体。(3)在压强及温度改变范围内相变潜热为恒量。利用(1)的假定,可将(5-16)式写成

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_g}$$

根据(2),

$$V_g = \frac{RT}{p_g}$$

则

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H p^*}{RT^2} \quad (5-17)$$

由(3)得

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

积分,得

$$\begin{aligned} [\ln p]_{p_1}^{p_2} &= -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \\ \ln \frac{p_2}{p_1} &= \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right] \end{aligned} \quad (5-18)$$

(5-17)式可用来计算:(1)当已知 p_2, p_1 及 T_2, T_1 时求 ΔH ; (2)当 p_1, p_2 及 T_1 已知时求蒸气压改变对沸点的改变, 和(3)当已知 T_2, T_1 及 ΔH 时求 $T_1 \sim T_2$ 范围内的 p_2 。

(5-17)式可写成

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} &= \frac{\Delta H}{RT^2} dT \\ \frac{d \ln p}{d(1/T)} &= -\frac{\Delta H}{R} \end{aligned}$$

或

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5-19)$$

积分,得

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln A \quad (5-20)$$

其中, $\ln A$ 为积分常数。(5-20)式也可用于固体的升华。由(5-20)式可得 p 随 $1/T$ 的变化, 其斜率为 $-\Delta H_s/R$ (ΔH_s 表示升华热)。(5-20)式也可写成

$$p = A \exp \left[-\frac{\Delta H_s}{RT} \right] \quad (5-21)$$

可见金属固体的蒸气压随温度呈指数关系而变化。

(5-16)式的第二种积分途径。假定(1)气相的体积 \gg 液态或固态的体积; (2)相变热 ΔH 因温度而改变。利用 Kirchhoff 方程,

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$$

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT$$

或

$$\Delta H = \Delta C_p T + A$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T^2 R} p$$

或

$$\int \frac{dp}{p} = \int \frac{\Delta H}{T^2 R} dT$$

则

$$\int \frac{dp}{p} = \int \left(\frac{\Delta C_p T}{T^2 R} + \frac{A}{T^2 R} \right) dT$$

积分,得

$$\ln p = \Delta C_p \ln T - \frac{A}{RT} + C \quad (5-22)$$

其中, C 为常数。(5-22)式为 Clausius-Clapeyron 方程的又一形式,用于 C_p 不因温度而改变的情况。

Clausius-Clapeyron 方程用于一级相变。

如冰在熔化时 $\Delta V < 0$, 而 $\Delta H > 0$, 按(5-16)式的 Clausius-Clapeyron 方程, $\frac{dp}{dT} < 0$, 可见增加压强使冰的熔点降低, 溜冰时加压使冰在较低温度熔化用以增加润滑作用。一般金属(Bi, Sb 等除外)凝固时 $\Delta V < 0, \Delta H < 0$, 按 Clausius-Clapeyron 方程, $\frac{dp}{dT} > 0$, 可见增加压强可使金属的凝固点升高。对于铋, 由于熔化时体积减小, 增加压强使熔点降低。

由(5-21)式可求得金属的蒸气压与温度的关系, 一些金属的蒸气压与温度的关系如图5-8所示。

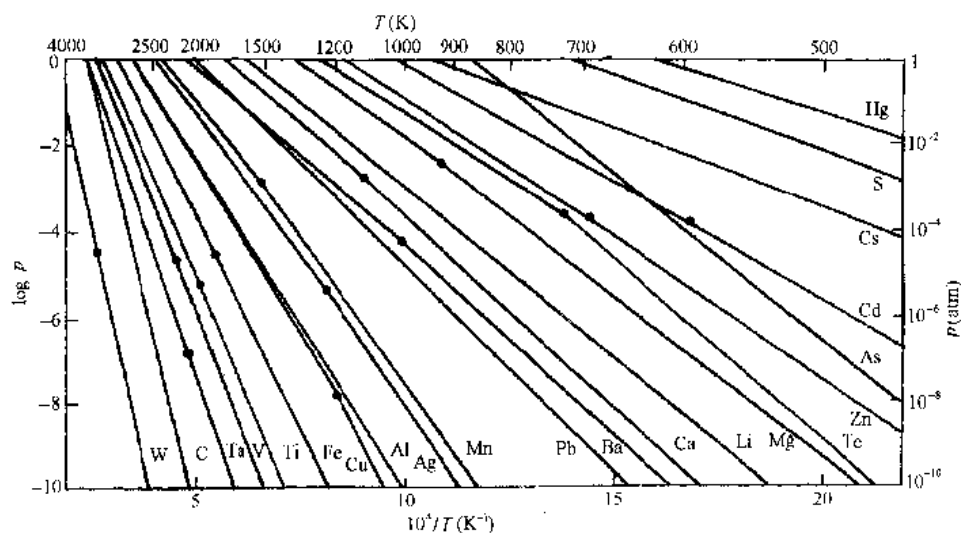


图5-8 金属的蒸气压与温度的关系
黑点为熔点

5-4 Ehrenfest 方程

二级相变时 $\frac{dp}{dT}$ 由 Ehrenfest 方程求得。

由于二级相变时,

$$\partial u_1 = \partial u_2$$

则

$$\left(\frac{\partial u_1}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial u_2}{\partial T} \right)_p$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial u_1}{\partial T} \right) \right]_p dT + \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial u_1}{\partial T} \right) \right]_p dp = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial u_2}{\partial T} \right) \right]_p dT + \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial u_2}{\partial T} \right) \right]_p dp$$

而

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) \right]_p &= - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \\ \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = \alpha V \\ - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_p dT + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial u_1}{\partial p} \right) dp &= - \left(\frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_p dT + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial u_2}{\partial p} \right) dp \end{aligned}$$

即

$$-\frac{\Delta C_{p(1)}}{T} dT + (\alpha_1 V) dp = -\frac{\Delta C_{p(2)}}{T} dT + (\alpha_2 V) dp$$

因此,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{p(2)} - C_{p(1)}}{TV(\alpha_2 - \alpha_1)} \quad (5-23)$$

(5-23)式称为 Ehrenfest 方程,是二级相变的基本方程。这方程还可由 $V_2=V_1$ 及 $S_2=S_1$ 出发求导。

当压强为 p , 温度为 T 达到平衡时, $V_2=V_1=V$, 而在 $p+dp$ 和 $T+dT$ 的情况下达到平衡时, 应有

$$V_1 + dV_1 = V_2 + dV_2$$

即

$$dV_1 = dV_2$$

但因

$$\begin{aligned} dV_1 &= \frac{\partial V_1}{\partial T} dT + \frac{\partial V_1}{\partial p} dp = \alpha_1 V_1 dT - \beta_1 V_1 dp \\ dV_2 &= \frac{\partial V_2}{\partial T} dT + \frac{\partial V_2}{\partial p} dp = \alpha_2 V_2 dT - \beta_2 V_2 dp \end{aligned}$$

而 $V_1=V_2$, 故

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\beta_2 - \beta_1} \quad (5-24)$$

(5-24)式是 Ehrenfest 方程的另一表示形式。

5-5 纯组元中相平衡

纯组元相平衡包括固-液相之间、固-气相之间、液-气相之间以及同素异构固相之间的平衡。图5-9示出硫系的相图, 可见固相硫有菱方硫和单斜硫的同素异构转变。 DF 线表示这两相平衡线, 两相平衡服从(5-16)式。由于 $V_{\text{单斜}} > V_{\text{菱方}}$, 在恒温下增加压强将促使单斜硫转变为菱方硫。 D, B, F 为平衡的三相点, 而 A 点为亚稳的三相点。根据相律, 在以 p, T 为独立参数的单元系中不可能存在四相平衡。

金属的铸造通过液-固相的平衡, 气相沉积则包括气-固相的平衡。金属熔化、凝固、升华、凝结以及气化和凝聚都属于一级相变, 金属中的同素异构相变也属于一级相变。

一般金属由液相→固相时 $\Delta V < 0, dp/dT > 0$; 纯金属的相图可由5-10示意地阐明。

当纯金属的固体具有同素异构相变时, 两固相平衡时的 dp/dT 视体积变化而定, 如 $\delta\text{Fe} \rightarrow \gamma\text{Fe}$ 时, $\Delta V < 0$; 而 $\gamma\text{Fe} \rightarrow \alpha\text{Fe}$ 时 $\Delta V > 0$; 因此 $\delta\text{Fe} \rightarrow \gamma\text{Fe}$ 平衡线的 $dp/dT > 0$, 而 γFe

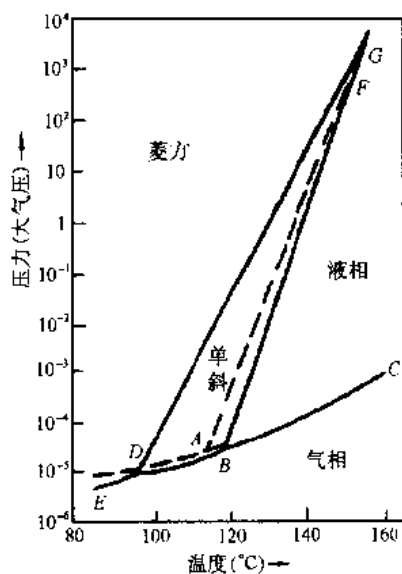


图5-9 硫系的相图

→ αFe 平衡线的 $dp/dT < 0$, 示意图如图5-11。

具有 ϵ 相的纯铁相图如图5-12所示。

在120~130kbar 压强下, $\alpha\text{Fe} \rightarrow \epsilon\text{Fe}$ 。经穆斯堡尔谱分析, 在室温时 ϵFe 不为磁性有序, $\alpha\text{-}\gamma\text{-}\epsilon$ 三相平衡的压强为 $110 \pm 3\text{kbar}$, 温度为 $490 \pm 10^\circ\text{C}$ ¹⁾, 三相点上摩尔体积变化为

$$\Delta V(\alpha, \epsilon) = -0.275\text{cm}^3/\text{mol} (\text{Bundy 数据})$$

$$\Delta V(\alpha, \epsilon) = -0.34\text{cm}^3/\text{mol} (\text{MaO 等数据})$$

$$\Delta V(\epsilon, \gamma) = +0.135\text{cm}^3/\text{mol} (\text{Bundy 数据})$$

$$\Delta V(\epsilon, \gamma) = +0.13\text{cm}^3/\text{mol} (\text{MaO 数据})$$

$$\Delta V(\gamma, \alpha) = +0.140\text{cm}^3/\text{mol} (\text{Bundy 数据})$$

$$\Delta V(\gamma, \alpha) = +0.21\text{cm}^3/\text{mol} (\text{MaO 等数据})$$

在三相点, 相应的 dT/dP 值分别为 -22 , $+2.8$ 和 $-2.3^\circ\text{C}/\text{kbar}$ 。

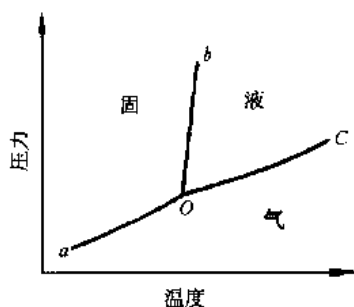


图5-10 纯金属的相图(示意图)

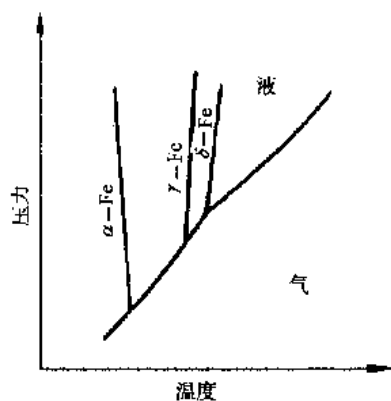


图5-11 纯铁的的相图(示意图)

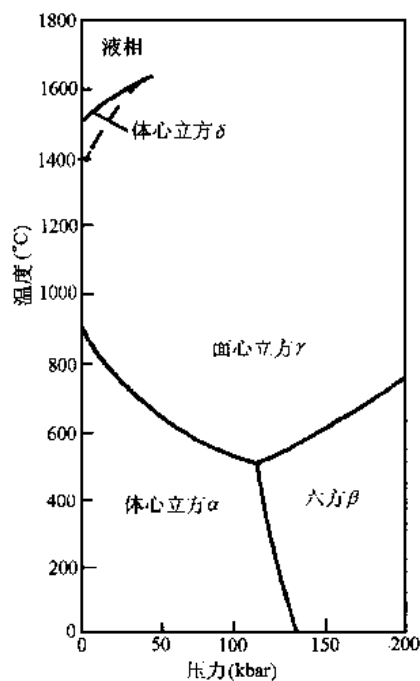


图5-12 纯铁的相图 (A. Jayaraman L. H. Cohen, Phase Diagrams, Vol. 1. 1970, p. 245)

1) F. P. Bundy, J. Appl. Phys., 36(1965), 616.

5-6 超导态、磁性转变及 λ 相变

1. 超导态转变

超导材料在降低到一定温度(一般为绝对温度几度)时,其电阻突然消失,这被称为超导态转变。由普通状态转变为超导态时,没有潜热释放,但两种状态的比热不同,应属于二级相变。如锡在 $T_c=3.69\text{K}$ 时,由普通状态转变为超导态

$$\frac{dp}{dT} = -1.69 \times 10^{10} \text{ dyn}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$$

$$C_p(\text{普通态}) - C_p(\text{超导态}) = -0.0121 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

将锡的上列数据代入(5-23)式所示的 Ehrenfest 方程,计算得

$$\alpha(\text{普通态}) - \alpha(\text{超导态}) = 0.120 \times 10^{-6}/\text{K}$$

两者相差甚微。

对处于超导态的材料,保持温度不变时,则当施加外磁场达到临界强度值 H_T 时,便由超导态转变为正常态。 H_T 为温度的函数,其近似关系式为:

$$H_T = H_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \quad (5-25)$$

其中 H_0 为绝对零度时破坏超导态所需施加的磁场强度。图5-13表示一些金属超导态转变的 $H-T$ 关系。当 $T < T_c$ 发生转变时,有潜热释出,为一级相变; $T = T_c$ 的转变二级相变。

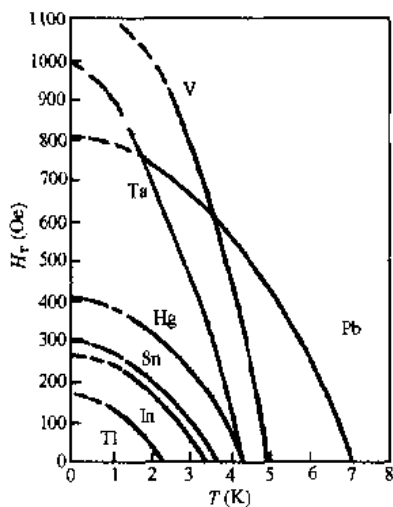


图5-13 一些金属超导态转变的磁场强度与温度的关系
($1\text{Oe} \triangleq (1000/4\pi)\text{A/m}$)

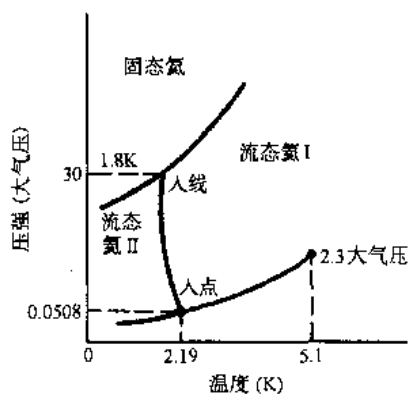


图5-14 氮的相图(部分)

2. 磁性转变

金属的顺磁性 \rightleftharpoons 铁磁性的转变中没有潜热和体积的变化,只有比热的变化,因此为二级相变。在顺磁体中,各个分子的磁矩方向完全没有规则,因此当不存在外磁场时,总磁矩为零。在铁磁体中磁畴内分子磁矩具有相同的方向,但不同磁畴之间磁矩方向不同,因此当不存在外磁场时,总磁矩也为零。具有铁磁性的金属,如铁、钴和钕当温度高至 T_c 以上

时,磁畴被破坏,变为顺磁体;当温度低至 T_c 时顺磁体内形成磁畴,具有铁磁性,这个临界温度称为居里点。居里点可由比热的突变加以测定。

3. λ 相变

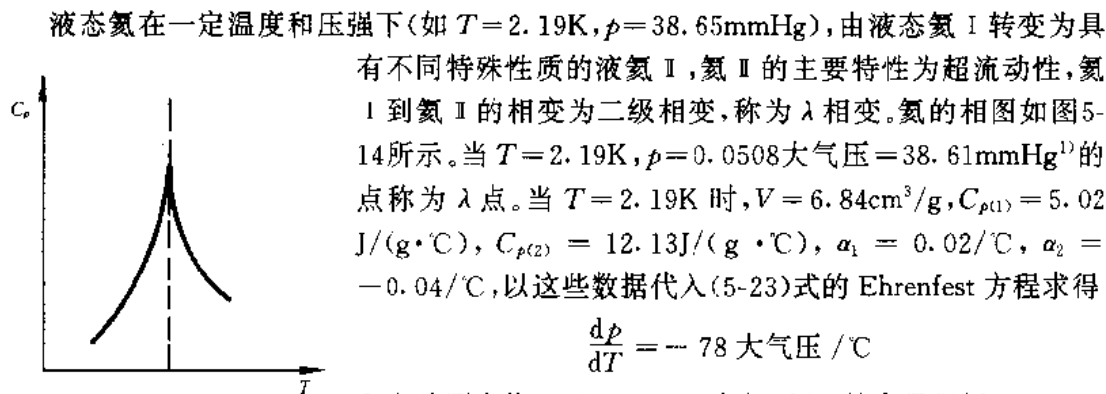


图5-15 λ 相变的 C_p 值变化

液态氮在一定温度和压强下(如 $T=2.19\text{K}$, $p=38.65\text{mmHg}$),由液态氮 I 转变为具有不同特殊性质的液氮 II,氮 II 的主要特性为超流动性,氮 I 到氮 II 的相变为二级相变,称为 λ 相变。氮的相图如图5-14所示。当 $T=2.19\text{K}$, $p=0.0508\text{大气压}=38.61\text{mmHg}^{1)}$ 的点称为 λ 点。当 $T=2.19\text{K}$ 时, $V=6.84\text{cm}^3/\text{g}$, $C_{p(1)}=5.02\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$, $C_{p(2)}=12.13\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$, $\alpha_1=0.02/^\circ\text{C}$, $\alpha_2=-0.04/^\circ\text{C}$,以这些数据代入(5-23)式的 Ehrenfest 方程求得

$$\frac{dp}{dT} = -78 \text{ 大气压}/^\circ\text{C}$$

和实验测定值 $dp/dT=-81\text{大气压}/^\circ\text{C}$ 符合得很好。

λ 相变的 C_p 变化如图5-15所示。

5-7 曲面相界面热力学

1. 液-气相间的界面

当液相之间或液相和气相(蒸气)之间的界面为曲面而不为平面时,求其力学平衡的条件、化学势及相平衡的条件。

假定具有曲面的液相为 α 相,这相被另一气相 β 所包围,两相间的界面为 γ 相,则 α , β 和分界面 γ 相的热力学方程分别为

$$d\mu^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha$$

$$d\mu^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta$$

$$d\mu^\gamma = T^\gamma dS^\gamma + \sigma dA$$

其中, σ 为表面张力, A 为界面面积。已知

$$dF = du - TdS - SdT$$

故

$$\delta F^\alpha = -S^\alpha \delta T^\alpha - p^\alpha \delta V^\alpha$$

$$\delta F^\beta = -S^\beta \delta T^\beta - p^\beta \delta V^\beta$$

$$\delta F^\gamma = -S^\gamma \delta T^\gamma + \delta \sigma A$$

当热平衡时,三相的温度相等,即 $T^\alpha = T^\beta = T^\gamma$,且体系总体积不变,即 $\delta V = 0$ 时,利用自由能判据,在平衡时

$$\delta F = 0$$

即

$$\delta F = \delta F^\alpha + \delta F^\beta + \delta F^\gamma = -p^\alpha \delta V^\alpha - p^\beta \delta V^\beta + \delta \sigma A = 0 \quad (5-26)$$

1) $1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$,下同。

其中, δV^α 和 δV^β 为液相和气相体积的改变量, δA 是液体表面积的改变量。当 α 相表面的面元 dA 外移 $\delta\epsilon$ 距离(图5-16)时, 则 α 和 β 相的体积改变量分别为 δV^α 和 δV^β , α 相表面积的改变为 δA , 由于总体积不变, 故

$$\delta V^\alpha = -\delta V^\beta = \int \delta\epsilon dA \quad (5-27)$$

现先求 δA 。在图5-16中, R_1 和 R_2 分别为面元 dA 的两个主曲率半径, 则

$$dA = R_1 d\phi_1 \times R_2 d\phi_2$$

$$dA + \delta dA = (R_1 + \delta\epsilon) d\phi_1 \times (R_2 + \delta\epsilon) d\phi_2$$

略去二级小量, 得

$$d(\delta A) = (R_1 + R_2) \delta\epsilon d\phi_1 d\phi_2 = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) R_1 R_2 \delta\epsilon d\phi_1 d\phi_2 = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) dA \delta\epsilon$$

故

$$\delta A = \int \delta\epsilon \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) dA \quad (5-28)$$

将(5-27)和(5-28)式代入(5-26)式, 得

$$\int \delta\epsilon \left[\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \sigma - p^\alpha + p^\beta \right] dA = 0$$

由于 $\delta\epsilon$ 是任意的, 不等于零, 故平衡时必须

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \sigma - p^\alpha + p^\beta = 0$$

即

$$p^\beta - p^\alpha = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \sigma$$

若界面为球面, 则 $R_1 = R_2 = r$,

$$p^\beta - p^\alpha = \frac{2\sigma}{r} \quad (5-29)$$

若界面为平面, 则 $R \rightarrow \infty$, $p^\alpha = p^\beta$ 。

可见, 当液-气相间的界面为平面时, 两相平衡时的压强相等, 若界面为曲面时, 两相平衡时的压强不相等, 如界面为球面, 那么呈球形的相具有较大的压强。因此球状液滴, 其压强大于气相的压强。

在恒温下,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

对 α 相来说

$$d\mu^\alpha = v^\alpha dp^\alpha$$

其中, v^α 为 α 相的摩尔体积; μ^α 为摩尔化学势。设 μ_r^α 为具有曲率半径 r 的 α 相的化学势, p_r^α 为其压强; μ_∞^α 为具有平面相界的 α 相的化学势, p_∞^α 为其压强, 则

$$\mu_r^\alpha = \mu_\infty^\alpha + \int_{p_\infty^\alpha}^{p_r^\alpha} v^\alpha dp^\alpha$$

由(5-29)式

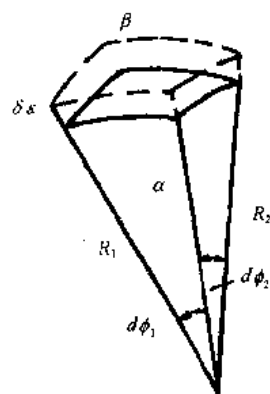


图5-16 α - β 相间曲面
界面的移动

$$p_r^{\alpha} = \frac{2\sigma}{r} + p_r^{\beta}$$

则

$$\mu_r^{\alpha} = \mu_{\infty}^{\beta} + v^{\alpha} \left(\frac{2\sigma}{r} + p_r^{\beta} - p_{\infty}^{\beta} \right) \quad (5-30)$$

在大多数情况下,有

$$p_r^{\beta} - p_{\infty}^{\beta} \ll \left(\frac{2\sigma}{r} \right)$$

故(5-30)式可近似写成

$$\mu_r^{\alpha} = \mu_{\infty}^{\beta} + v^{\alpha} \left(\frac{2\sigma}{r} \right) \quad (5-31)$$

这就是具有曲率半径为 r 的 α 相的化学势。

现求界面为曲面时的相变平衡条件。设 α 相改变摩尔数为 δN^{α} , β 相改变摩尔数为 δN^{β} , 但

$$\delta N^{\alpha} + \delta N^{\beta} = 0 \quad (5-32)$$

α 和 β 相和界面 γ 的自由能改变分别为

$$\begin{aligned} \delta F^{\alpha} &= -S^{\alpha} dT^{\alpha} - p^{\alpha} \delta V^{\alpha} + \mu^{\alpha} dN^{\alpha} \\ \delta F^{\beta} &= -S^{\beta} dT^{\beta} - p^{\beta} \delta V^{\beta} + \mu^{\beta} dN^{\beta} \\ \delta F^{\gamma} &= \sigma \delta A \end{aligned}$$

平衡条件为

$$\delta F = \delta F^{\alpha} + \delta F^{\beta} + \delta F^{\gamma} = 0$$

在恒温下:

$$\delta F = -p^{\alpha} \delta V^{\alpha} - p^{\beta} \delta V^{\beta} + \sigma \delta A + \mu^{\alpha} dN^{\alpha} + \mu^{\beta} dN^{\beta} = 0 \quad (5-33)$$

以(5-33)式减去(5-26)式,得

$$\mu^{\alpha} \delta N^{\alpha} + \mu^{\beta} \delta N^{\beta} = 0$$

由(5-33)式

$$\begin{aligned} \delta N^{\alpha} + \delta N^{\beta} &= 0 \\ (\mu^{\beta} - \mu^{\alpha}) \delta N^{\beta} &= 0 \end{aligned}$$

由于相间有粒子交换, δN^{β} 不等于零, 故相变平衡条件仍为 $\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$, 但此时两相的压强不相等, 即

$$\mu^{\alpha} \left(p + \frac{2\sigma}{r}, T \right) = \mu^{\beta} (p, T) \quad (5-34)$$

2. 液-固相间的平衡

当在 β 液相中形成 α 的小晶体时, 若这晶体的表面张力在各方向相同, 则 α 相形成球状, 它的化学势和上节中(5-30)式的近似式相同, 即

$$\mu_r^{\alpha} = \mu_{\infty}^{\alpha} + \frac{2\sigma}{r} v^{\alpha}$$

实际上, 具有多面体的晶体, 其各面的表面张力不同。当晶体具有尺寸为 l 的表面时, 其化学势 μ_l^{α} 为

$$\mu_l^{\alpha} = \mu_{\infty}^{\alpha} + \left(\frac{d \Sigma \sigma A}{dV^{\alpha}} \right) v^{\alpha}$$

其中, μ^∞ 为具有 $l=\infty$ 时的化学势; V^∞ 为晶体体积; v^∞ 为晶体的摩尔体积。

小晶体和液相之间的相平衡条件, 同样为

$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

5-8 例 题

1. 在286K时 $\alpha\text{Sn} \rightleftharpoons \beta\text{Sn}$ 的 $\Delta H = 2092 \text{ J/mol}$, 锡的 $M = 118.7$, $\rho_{\alpha\text{Sn}} = 5.75 \text{ g/mL}$, $\rho_{\beta\text{Sn}} = 7.28 \text{ g/mL}$. 计算在100大气压下 $\alpha\text{Sn} \rightleftharpoons \beta\text{Sn}$ 相变温度的改变。

【解】

$$\Delta V = M \left(\frac{1}{\rho_{\beta\text{Sn}}} - \frac{1}{\rho_{\alpha\text{Sn}}} \right) = -4.35 \text{ mL/mol} = -4.35 \times 10^{-3} \text{ L/mol}$$

1L·大气压 = 101.2528J, 当温度变化较小时, (5-16)式可写成

$$\Delta T = \left(\frac{T \Delta V}{\Delta H} \right) \Delta p$$

$$\Delta T = [286 \times (-4.36 \times 10^{-3}) (100 - 1) \times 101.2528] / 2092 = -5.06 \text{ K}$$

2. 在95.5°C单斜硫 \rightleftharpoons 菱方硫时, $\Delta V = 0.01395 \text{ mL/g}$, $\Delta H = 13.05 \text{ J/g}$, 求压强对相变温度的影响。

【解】

$$1\text{J} = 9.876 \text{ mL} \cdot \text{大气压}$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\Delta H} = \frac{368.5 \times 0.01395}{13.05 \times 9.876} = 0.04 \text{ K/大气压}$$

3. 固体锌的蒸气压随温度变化的关系式为

$$\log p(\text{mmHg}) = -6850/T - 0.755 \log T + 11.24$$

液态锌的蒸气压随温度变化的关系式为

$$\log p(\text{mmHg}) = -6620/T - 1.255 \log T + 12.34$$

求: (1) 在一大气压时液态锌的沸点; (2) 三相点温度; (3) 一大气压沸点时的蒸发热;

(4) 三相点时的熔化热; (5) 固体锌和液态锌之间的 ΔC_p 。

【解】锌的相图示意图如图5-17所示。

(1) 由液态锌的蒸气压:

$$\log p(\text{mmHg}) = -6620/T - 1.255 \log T + 12.34$$

把上式写成 p (大气压):

$$\log p(\text{大气压}) = -6620/T - 1.255 \log T + 12.34 - \log 760$$

当 $p=1$ 大气压时, $\log p=0$, 则

$$-6620/T + 9.459 = 1.255 \log T$$

由上式求出的 T 即为1大气压时液态锌的沸点 T_b , 得

$$T = T_b = 1181 \text{ K}$$

(2) 设三相点为 T_p . 当 $T=T_p$ 时, 固相、液相和气相形成三相平衡, 液相和固相的蒸气压

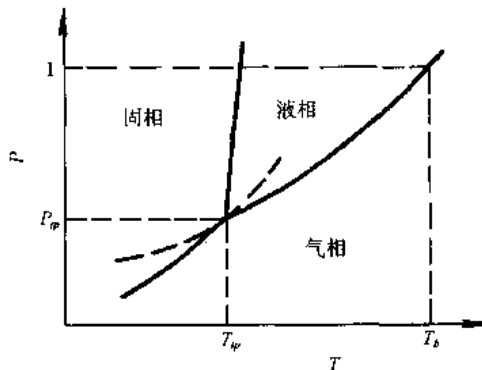


图5-17 锌的相图(示意图)

曲线交于三相点,即

$$\begin{aligned} & -6850/T - 0.755\log T + 11.24 \\ & = -6620/T - 1.255\log T + 12.34 \end{aligned}$$

或

$$230/T + 1.1 = 0.5\log T$$

此时的 T 即为 T_{tp}

$$T = T_{tp} = 708\text{K}$$

(3) 液相蒸发为气相时形成液-气两相平衡,由液态锌的蒸气压随温度的改变式

$$\log p(\text{mmHg}) = -6620/T - 1.255\log T + 12.34$$

或

$$\ln p(\text{大气压}) = -2.303 \times 6620/T - 1.255\ln T + 2.303 \times 12.34 - \ln 760$$

由(5-19)式,

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{T^2 R} = 2.303 \times 6620/T^2 - 1.255/T$$

则

$$\Delta H_{\text{蒸发}} = (2.303 \times 8.314 \times 6620) - (1.255 \times 8.314)T = 126754.08 - 10.43T$$

由(1)已知当 $p=1$ 大气压时, $T=T_b=1181\text{K}$, 因此, 在1大气压沸点时,

$$\Delta H_{\text{蒸发}} = 126754.08 - 10.43 \times 1181 = 114436.25 \text{ J/mol}$$

(4) 在三相点形成固相、气相和液相平衡,在任何温度下,

$$\Delta H_{(s \rightarrow l)} + \Delta H_{(l \rightarrow v)} = \Delta H_{(s \rightarrow v)}$$

由固-气平衡时,

$$\ln p(\text{大气压}) = -2.303 \times 6850/T - 0.755\ln T + 2.303 \times 11.24 - \ln 760$$

则

$$\begin{aligned} \Delta H_{(s \rightarrow v)} &= (2.303 \times 8.314 \times 6850) - (0.755 \times 8.314)T \\ &= 131157.92 - 6.28T \text{ J/mol} \end{aligned}$$

由(3)已知 $\Delta H_{(l \rightarrow v)} = 126754.08 - 10.43T$, 因此,

$$\Delta H_{(s \rightarrow l)} = \Delta H_{(s \rightarrow v)} - \Delta H_{(l \rightarrow v)} = 4403.84 + 4.15T \text{ J/mol}$$

由(2)已知三相点温度 $T_{tp}=708\text{K}$ 时, 则在 $T=708\text{K}$ 时,

$$\Delta H_{(s \rightarrow l)} = 4403.84 + 4.15 \times 708 = 7342.04 \text{ J/mol}$$

(5) 由(4)已知

$$\Delta H_{(s \rightarrow l)} = 4403.84 + 4.15T$$

而

$$\Delta C_p = d\Delta H/dT$$

则

$$\Delta C_p = 4.15 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

4. 锌在610K的蒸气压为 10^{-5}mmHg , 计算镉的蒸气压也为 10^{-5}mmHg 时的温度。

【解】按 Duhrings 规则: 两种类似物质蒸气压相同时的温度(K)的比率恒为常数。锌的沸点为1181K, 镉的沸点为1038K, 在沸点时类似物质的蒸气压相同, 因此蒸气压相同时速度的比率为1038/1181, 设镉的蒸气压为 10^{-5}mmHg 的温度为 T_{Cd} , 则

$$T_{\text{Cd}}/610 = 1038/1181$$

$$T_{\text{Cd}} = 536\text{K}$$

5. 碳在1大气压、25℃时以石墨为稳定相。试求在25℃由石墨转变为金刚石所需的压强。

【解】经查得

$$H_{298(\text{石墨})} - H_{298(\text{金刚石})} = -1899.55 \text{ J/mol}$$

$$S_{298(\text{石墨})} = 5.73 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$S_{298(\text{金刚石})} = 2.43 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

在25℃时,石墨的密度为2.22g/cm³,金刚石的密度为3.515g/cm³,碳的原子量为12,

在 $p=1$ 大气压, $T=25+273=298\text{K}$ 时石墨→金刚石的 ΔG 为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 1899.55 - 298(2.43 - 5.73) = 2882.95 \text{ J/mol}$$

在 TK 相变时,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V$$

在298K时,

$$V_{\text{石墨}} = 12/2.22 = 5.405 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_{\text{金刚石}} = 12/3.515 = 3.415 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta V = V_{\text{金刚石}} - V_{\text{石墨}} = -1.99 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

现计算在298K, $\Delta G_{\text{石墨} \rightarrow \text{金刚石}} = 0$ 时的压强。由于

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V$$

则

$$\Delta G(p, T=298) = \Delta G(p=1, T=298) + \int_{p=1}^p \Delta V dp$$

如忽略两相的等温压缩性,即假定 ΔV 不为压强的函数,并且 $1\text{cal}=4.184\text{J}=41.3\text{cm}^3$ 大气压,则以

$$\Delta G(p, T=298) = 2882.95 + (-1.99)(p-1) \times 4.184/41.3 = 0$$

求 p 。

$$p \approx p-1 = 2882.95 \times 41.3 / (1.99 \times 4.184) = 14300 \text{ 大气压}$$

第六章 溶 液

凡两种或两种以上物质组成的均匀体系称为溶液。混合的均匀气体、均匀的液体溶液及单相的固溶体都属于单相溶液。

对合金体系来说,组成体系的物质即为组元。溶液中含量较高的组元称为溶剂,含量较低的组元称为溶质。

6-1 溶液中组元浓度的表示法

1. 重量百分数

工业上一般用重量百分数来表示溶液中各组元的浓度。设在 k 个组元所组成的溶液中,各组元的重量分别为 g_1, g_2, \dots, g_k , 则组元 i 所占的重量百分数 $W_i\%$ 为

$$W_i\% = \frac{g_i}{g_1 + g_2 + \dots + g_k} \times 100\%$$

2. 原子百分数

在 k 个组元所组成的溶液中,各组元的重量百分数分别为 W_1, W_2, \dots, W_k , 对应各组元的克原子量分别为 M_1, M_2, \dots, M_k , 则 i 组元所占的原子百分数 a/o 为

$$N_i a/o = \frac{W_i/M_i}{W_1/M_1 + W_2/M_2 + \dots + W_k/M_k} \times 100\%$$

已知溶液中各组元的原子百分数分别为 $N_1, N_2, \dots, N_k a/o$, 则可分别求得组元的重量百分数,如下式:

$$W_i\% = \frac{N_i M_i}{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \dots + M_k N_k} \times 100\%$$

3. 克原子分数

热力学计算中,组元的浓度常以克原子分数来表示。以 n_1, n_2, \dots, n_k 表示溶液中各组元的克原子数,则 $n_1 = W_1/M_1, n_2 = W_2/M_2, \dots, n_k = W_k/M_k$, n_i 表示组元 i 的克原子数,则组元 i 的克原子分数 x_i 为

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_k}$$

4. 分压

对理想气体,可用各组元 i 的分压 p_i 和混合气体的总压强 $p (p = p_1 + p_2 + \dots + p_k)$ 之比来表示摩尔分数 x_i , 即

$$x_i = \frac{p_i}{p_1 + p_2 + \dots + p_k} = \frac{p_i}{p}$$

6-2 偏摩尔量(偏克分子量)

为了测定和表示某一组元浓度的改变对溶液性质的影响,引入一个热力学参数——偏摩尔量。往往在极大量的溶液中加入1摩尔量的某一组元(使其他组元的摩尔分数保持不变),测定溶液性质的变量,这个性质的变量称为偏摩尔量。设溶液中各组元的浓度分别为 n_1, n_2, \dots, n_k 摩尔, G' 为整个任意量溶液的容量性质,则 i 组元的偏摩尔量 \bar{G}_i 可由下式定义:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_k/n_i} \quad (6-1)$$

由 $G' = G'(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$

当 $dT=0$ 及 $dp=0$ 时,则

$$dG' = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \dots, n_k/n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial G'}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, \dots, n_k/n_2} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G'}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_{k-1}/n_k} dn_k \quad (6-2)$$

由于 G' 为整个任意量溶液的容量性质,故

$$G' = \sum n_i \bar{G}_i \quad (6-3)$$

对二元系, (6-2) 式成为

$$dG' = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 \quad (6-4)$$

(6-3) 式成为

$$G' = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 \quad (6-5)$$

对(6-5)式微分

$$dG' = n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 \quad (6-6)$$

比较(6-4)式和(6-6)式,得

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (6-7)$$

设 $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, 则由(6-7)式可得

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (6-8)$$

(6-8) 式也可写成

$$x_1 \frac{d\bar{G}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\bar{G}_2}{dx_2} = 0$$

而 $x_1 + x_2 = 1, dx_1 = -dx_2$, 则

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x_1} \right)_{T, p} = x_2 \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_2} \right)_{T, p} \quad (6-9)$$

(6-8) 式及(6-9)式均称为 Gibbs-Duhem 公式(对二元系)。利用这公式可由一个组元的偏摩尔量求得另一组元的偏摩尔量。

对1摩尔量的任何容量性质 $G(G = G'/(n_1 + n_2))$, 根据(6-5)式, 有

$$G = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 \quad (6-10)$$

对(6-10)式微分得

$$dG = x_1 d\bar{G}_1 + dx_1 \bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 + dx_2 \bar{G}_2 \quad (6-11)$$

将(6-8)式与(6-11)式合并,则有

$$dG = \bar{G}_1 dx_1 + \bar{G}_2 dx_2 \quad (6-12)$$

将(6-12)式各项乘以 x_1/dx_2 , 而 $dx_1 = -dx_2(x_1 + x_2 = 1)$, 则

$$x_1 \frac{dG}{dx_2} = -x_1 \bar{G}_1 + x_1 \bar{G}_2$$

或

$$x_1 \bar{G}_1 = x_1 \bar{G}_2 - x_1 \frac{dG}{dx_2}$$

代入(6-10)式,得

$$\begin{aligned} G &= x_1 \bar{G}_2 - x_1 \frac{dG}{dx_2} + x_2 \bar{G}_2 \\ \bar{G}_2 &= G + x_1 \frac{dG}{dx_2} = G + (1 - x_2) \frac{dG}{dx_2} \end{aligned} \quad (6-13)$$

同样,对 \bar{G}_1 则有

$$\bar{G}_1 = G + (1 - x_1) \frac{dG}{dx_1} = G - x_2 \frac{dG}{dx_2} \quad (6-14)$$

对多元系的容量性质吉布斯自由能,引入 G' 和 G_m , 前者表示体系的吉布斯自由能,后者表示体系中的摩尔自由能,如体系中共有 n 摩尔物质,则有

$$G' = nG_m$$

组元 i 的偏摩尔吉布斯自由能为

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{n_k} = \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_k} G_m + n \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_i} \right)_{n_k}$$

由于 $n = \sum n_j, x_j = n_j/n$; 又由于 G_m 常以摩尔分数来表示,所以应施行以下变换:

$$(n_1, n_2, \dots, n_r) \rightarrow (n, x_2, \dots, x_r)$$

$$\bar{G}_i = G_m + n \left(\frac{\partial G_m}{\partial n} \right)_{x_j} \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_k} + n \sum_{j=2}^r \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_j} \right)_{n, x_k} \left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i} \right)_{n_k}$$

由于 G_m 仅依赖成分而与体系的大小无关,

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial n} \right)_{x_j} = 0$$

且

$$\left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_k} = 1, \left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i} \right)_{n_k} = \frac{\delta_{ij} - x_j}{n}$$

其中, δ_{ij} 是 Kronecker 记号(当 $i \neq j$ 时, $\delta_{ij} = 0$; 当 $i = j$ 时, $\delta_{ij} = 1$)。

因此,

$$\bar{G}_i = G_m + \sum_{j=2}^r (\delta_{ij} - x_j) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_j} \right) \quad (6-15)$$

对三元系溶液,由(6-15)式可写出

$$\bar{G}_1 = G_m - x_2 \frac{\partial G_m}{\partial x_2} - x_3 \frac{\partial G_m}{\partial x_3} \quad (6-16)$$

$$\bar{G}_2 = G_m - (1 - x_2) \frac{\partial G_m}{\partial x_2} - x_3 \frac{\partial G_m}{\partial x_3} \quad (6-17)$$

$$\bar{G}_3 = G_m - x_2 \frac{\partial G_m}{\partial x_2} + (1 - x_3) \frac{\partial G_m}{\partial x_3} \quad (6-18)$$

若以等边三角形来表示成分,三角形的三个顶点分别表示三个组元,以垂直于该平面的轴来表示体系的摩尔吉布斯自由能(见图6-1),则式(6-16), (6-17)和(6-18)分别表示过自由能曲面上 M 点的切平面在 A, B, C 轴上的截距,即 \bar{G}_1, \bar{G}_2 和 \bar{G}_3 。

上述方法适用于所有的容量性质。

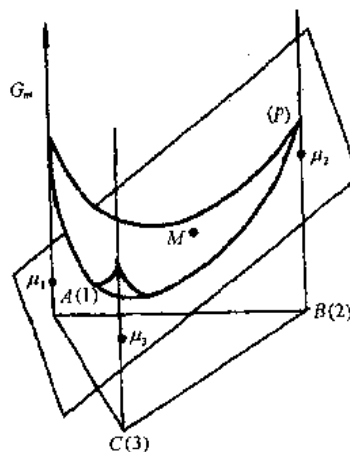


图6-1 以图解法求三元系偏摩尔性质。平面 P 与自由能曲面相切在 M 点,并与各垂直轴相截在 μ_1, μ_2 和 μ_3 (即 \bar{G}_1, \bar{G}_2 和 \bar{G}_3)

6-3 化学势(化学位)

体系的吉布斯自由能为容量性质,其偏摩尔量(偏克分子量)称为化学势或化学位,对任意量溶液的热力学势 G' ,有

$$G' = G'(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dG' = \left(\frac{\partial G'}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial G'}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_k} dp + \sum \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_k/n_i} dn_i \quad (6-19)$$

其中

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_k/n_i} = \mu_i$$

其中, μ_i 表示组元 i 的偏摩尔自由能,或称为 i 组元的化学势,即在恒温、恒压情况下,在溶液中改变1摩尔 i 引起溶液吉布斯自由能的变化。

显然,对纯组元来说,在恒温、恒压时组元的化学势即为摩尔自由能。

对二元系的摩尔吉布斯自由能,由(6-10)式得

$$G = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 \quad (6-20)$$

对多元系,则有

$$G = \sum x_i \mu_i \quad (6-21)$$

对二元系,由(6-12)式得

$$dG = \mu_1 dx_1 + \mu_2 dx_2 \quad (6-22)$$

对多元系,则有

$$dG = \sum \mu_i dx_i \quad (6-23)$$

由(6-8)式的 Gibbs-Duhem 公式,对二元系有

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (6-24)$$

对多元系,则有

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad (6-25)$$

由于 $dG=0$ 为体系平衡的条件,则由(6-23)式, $\sum \mu_i dx_i = 0$ 为体系的平衡条件。

由于 $dG < 0$ 为体系进行不可逆过程的条件,则由(6-23)式, $\sum \mu_i dx_i < 0$ 为体系进行自发不可逆过程的条件。

化学势可视为某一组元从某一相中逸出的能力。某一组元在一相内的化学势愈高,它从这一相转移至另一相的倾向愈大;当组元 i 在两相中的化学势相等(转移成为可逆过程)时,即处于平衡状态。

因此,化学势可作为相变或化学变化是否平衡或不可逆过程的一个判据。当二元系中存在 α 和 β 相的自由能变化

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta$$

假如只是组元1自 α 相转移至 β 相,则引起 α 和 β 相的自由能变化

$$dG^\alpha = \mu_1^\alpha dx_1^\alpha$$

而

$$dG^\beta = \mu_1^\beta dx_1^\beta$$

$$dx_1^\alpha = -dx_1^\beta$$

因此,

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_1^\alpha dx_1^\alpha + \mu_1^\beta dx_1^\beta = (\mu_1^\beta - \mu_1^\alpha) dx_1^\beta$$

由于 $dx_1^\beta \neq 0$,因此在二元系中两相的平衡条件为

$$\mu_1^\beta = \mu_1^\alpha \quad (6-26)$$

对于组元2,可同样得 α 和 β 两相平衡时,

$$\mu_2^\beta = \mu_2^\alpha$$

对理想气体,由(3-47)式

$$G = G^0 + RT \ln p$$

因此,在混合气体中对每个组元 i 也可写成

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (6-27)$$

(6-27)式中 p_i 为组元 i 在混合气体内的分压, μ_i^0 为积分常数,它是温度的函数,由(6-27)式可见 μ_i^0 为 $p_i=1$ 时的化学势。当有多相存在时,任一组元的饱和蒸气压的分压在各相中相等时,体系达到平衡态。

6-4 亨利定律和拉乌尔定律

当一种溶质溶解在溶剂内,若溶液足够稀释,则溶质从溶液中逸出的能力正比于它的摩尔分数,即

$$p_2 = K \cdot X_2 \quad (6-28)$$

其中, p_2 为溶质的蒸气压, X_2 为溶质在溶液中的溶解度, K 为常数。上式是亨利在1803年测定压力对溶质在溶液中的溶解度的影响时得出的,故称为亨利定律。

拉乌尔在1887年根据实验又得到

$$p_1 = p_1^0 \cdot X_1 \quad (6-29)$$

其中, p_1 为溶液内溶剂的蒸气压, p_1^0 为同温度下纯溶剂的蒸气压, X_1 为溶液内溶剂的摩尔分数。(6-29)式又称为拉乌尔定律。

但由于当时尚未引入活度概念,使上述两定律的实际应用受到限制,且在概念上也会导致含混。

1. 活度

按(6-27)式,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$

如溶液服从拉乌尔定律,以 $p_i = p_i^0 \cdot X_i$ 代入(6-27)式,得

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i^0 + RT \ln X_i \quad (6-30)$$

设 $\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln p_i^0$, 则(6-30)式可写成

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln X_i \quad (6-31)$$

在一定温度下 p_i^0 为常数,因此 μ_i^* 应为温度的函数,并与组元 i 的特性有关。当 $X_i = 1$ 时, $\mu_i^* = \mu_i$, μ_i^* 即为纯组元的化学势或摩尔自由能。

但一般溶液偏离 Raoult 定律,为使(6-31)式适用于一般溶液,引入活度 a_i 代替 x_i 来求得 μ_i 。

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (6-32)$$

或使

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i$$

即

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (6-33)$$

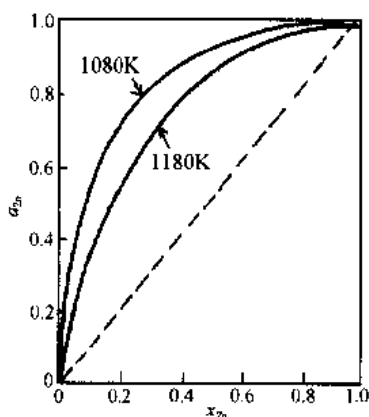


图6-2 Pb-Zn 溶液中 Zn 的活度(Kubaschewski, Evans and Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 1967)

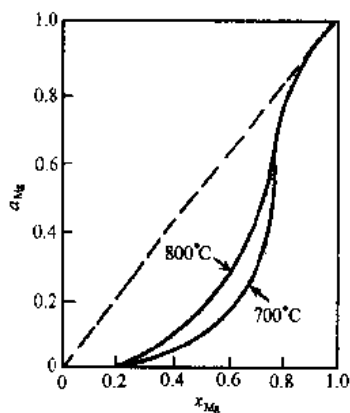


图6-3 Mg-Si 溶液中 Mg 的活度(Kubaschewski, Evans and Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 1967)

γ_i 称为活度系数,可视作对偏离 Raoult 定律的浓度校正系数。显然,当 $\gamma_i = 1$ 时, $a_i = x_i$, 溶液服从 Raoult 定律,如 Bi-Sn,图6-2示正偏差的 Pb-Zn 溶液中 Zn 的活度。图6-3表示负偏差的 Mg-Si 溶液中 Mg 的活度。图6-4表示负偏差的 Fe-Ni 溶液中 Ni 的活度。 $\gamma_i > 1$ 表示对拉乌尔定律呈正偏差,组元之间互斥, $\gamma_i < 1$ 表示对拉乌尔定律呈负偏差,组元之间互相吸引。

(6-32)式就是对活度的定义式,其中 μ_i^* 相当于 $a_i = 1$ 时的化学势,选择这个状态作为标准状态能方便地表征其他状态时的活度值。在任何温度下,处于1大气压的纯固体或液体, $a = 1$; 选择纯组元作为活度的标准状态当较为方便,此时 $\mu_i^* = \mu_i$ 。当然也可以选择其

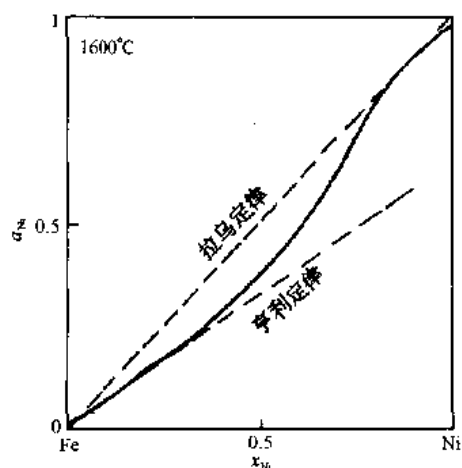


图6-4 Fe-Ni 合金在1600℃时Ni的活度

他的标准状态,如以服从亨利定律的稀溶液作为标准态。

2. 逸度

对理想气体,由(3-47)式自由能与蒸气压的关系为

$$G = G^0 + RT \ln p$$

对非理想气体,上式不能应用,需以逸度 f 来代替上式的 p ,即

$$G = C + RT \ln f \quad (6-34)$$

在实际混合气体中, i 组元的偏摩尔自由能

$$u_i = k_i + RT f_i \quad (6-35)$$

(6-34), (6-35) 式中的 C 和 k_i 均为常数,与温度及物质的特性有关。

设 $f/p = \gamma'$, γ' 称为逸度系数,当压强很低,接近于零时,实际气体近于理想气体,则

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1$$

对理想气体, $f = p$, 即 $\gamma' = 1$ 。

由(3-14)式已知

$$dG = -SdT + Vdp$$

当恒温时, $dT = 0$, 则

$$dG = Vdp$$

而由(6-34)式

$$dG = RT d \ln f$$

设理想气体的 V 为 $V_{\text{理想}}$, 实际气体的 V 为 $V_{\text{实际}}$; 又设

$\alpha = V_{\text{理想}} - V_{\text{实际}} = RT/p - V_{\text{实际}}$, 则

$$RT d \ln f = V_{\text{实际}} dp = (RT/p - \alpha) dp = RT d \ln p - \alpha dp$$

积分, 得

$$\begin{aligned} \ln \frac{f}{p} &= -\frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp \\ f &= p \exp \left[-\frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp \right] \end{aligned} \quad (6-36)$$

当压强不太大时, (6-36) 式可简化为

$$f = p \exp(-\alpha p / RT) \approx p(1 - \alpha p / RT) \quad (6-37)$$

以 $\alpha = \frac{RT}{p} - V_{\text{实际}}$ 代入, 得

$$f = p(pV_{\text{实际}} / RT) = (p^2 V_{\text{实际}} / RT) \quad (6-38)$$

由(6-32)式得出, $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ 。

对实际气体, 以纯组元为标准态, (6-34) 式可写成

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (6-39)$$

当实际气体与溶液形成平衡时,

$$\mu_i(\text{溶液}) = \mu_i(\text{实际气相}) = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (6-40)$$

在标准状态的溶液中,则有

$$\mu_i^{\#}(\text{溶液}) = \mu_i^{\#}(\text{气相}) = \mu_i^0 + RT \ln f_i^{\#} \quad (6-41)$$

其中, $f_i^{\#}$ 表示标准状态下 i 组元的逸度。

由(6-40)式减去(6-41)式,则有

$$\mu_i = \mu_i^{\#} + RT \ln(f_i/f_i^{\#}) \quad (6-42)$$

(6-42)式与(6-32)式比较,可见

$$a_i = f_i/f_i^{\#} \quad (6-43)$$

当蒸气压不大,蒸气作为理想气体时,可写成

$$a_i = p_i/p_i^{\#} \quad (6-44)$$

此时, $f_i = p_i$, $p_i^{\#} = f_i^{\#} = 1$, 而 $a_i = p_i$ 。

3. 定义

对于二元系稀溶液,常见有下面的叙述:如在给定的成分范围内溶剂的活度曲线符合理想混合,即 $a_1 = x_1$, 则在此成分范围内的溶剂服从拉乌尔定律。以此种叙述来描述拉乌尔定律并不严格。实际上,这不过是理想混合行为的一种等同说法罢了。拉乌尔定律的实质在于当非理想溶液的溶剂成分趋于1, 即纯态时,其行为也逼近了理想(图6-5)。在此基础上对拉乌尔定律的定义是:溶剂活度曲线在 $x_1=1$ 处的斜率与理想混合一致时,拉乌尔定律成立,或

$$(da_1/dx_1)_{x_1 \rightarrow 1} = 1 \quad (6-45)$$

当采用活度系数时上式可写成

$$\left(\frac{d(r_1 x_1)}{dx_1} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = \left(r_1 + \frac{(x_1 dr_1)}{dx_1} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = 1 \quad (6-46)$$

由于 $(r_1)_{x_1 \rightarrow 1} = 1$

$$\left(\frac{dr_1}{dx_1} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = 0 \quad (6-47)$$

也即

$$\left(\frac{d \ln r_1}{dx_2} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = 0 \quad (6-48)$$

(6-48)式不仅是拉乌尔定律的必然结果,也是该定律的充分条件。

对亨利定律的通常叙述是:当溶液非常稀时,溶质的活度正比于其浓度。此种叙述的不尽人意之处即在

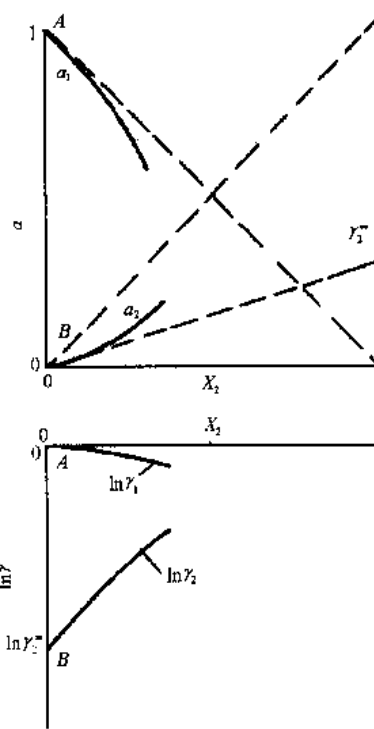


图6-5 拉乌尔定律在A点处实现。亨利定律在B点处实现。活度曲线在A点的切线与理想混合线相一致,而 $\ln r_1$ 曲线的切线是水平的。活度曲线在B点处曲线既不水平也不垂直,其斜率为亨利定律常数 r_2^{∞} 1)

1) $r_2^{\infty} = \left(\frac{a_2}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = \left(\frac{da_2}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0}$

于所谓的正比率只不过是个近似而已,溶质在活度曲线上的值与曲线在零点处斜率可能并不相同,严格的说法应是:当溶液无限稀,即 $a_2 \rightarrow 0$ 时,溶质2的活度曲线有一非零确定值: $\left(\frac{da_2}{dx_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0}$, 则溶质服从亨利定律,或由活度系数的定义为

$$r_2^\infty = (r_2)_{x_2 \rightarrow 0} = \left(\frac{a_2}{x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = \left(\frac{da_2}{dx_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (6-49)$$

可见 r_2^∞ 是非零的确定值,且因为

$$\left(\frac{da_2}{dx_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = \left(r_2 + \frac{x_2 dr_2}{dx_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (6-50)$$

比较(6-49)与(6-50)两式,可得

$$\left(x_2 \frac{d \ln r_2}{dx_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = 0 \quad (6-51)$$

(6-51)是亨利定律的必然结果(依本书设定的形式),但不是充分条件,因为从(6-51)不能导出 $\left(\frac{da_2}{dx_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0}$ 为非零确定值。

6-5 Gibbs-Duhem 公式的积分和活度测定.

用电动势实验测得一个纯组元与这组元在溶液中两者之间的电动势 ϵ ,即可求得这组元的活度,如下列各式所示:

$$\Delta G = -n\epsilon F = \mu_i - \mu_i^\infty = RT \ln a_i \quad (6-52)$$

其中 F 为法拉第常数。由(6-52)式所求出的 a_i 值及已知浓度 x_i 即可求得 r_i ,但由于高温时很难得到合适的电解液,电动势的测定只适用于低温。当溶液中一个组元的挥发性较大时,可测得这个组元的平衡蒸气分压 p_i ,由 p_i 及 p_i^0 即可求得 $a_i (= p_i/p_i^0)$ 。

对二元系,由 Gibbs-Duhem 公式,(6-9)式可根据一个组元的化学势求出另一组元的化学势,也可由一个组元的活度或活度系数求出另一组元活度和活度系数。

由(6-24)式

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

同时由(6-32)式得

$$d\mu_i = RT d \ln a_i \quad (6-53)$$

设已测得组元1在整个成分范围内的活度,则上式可写成

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (6-54)$$

即

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 + x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = 0$$

由于 $x_1 + x_2 = 1, dx_1 + dx_2 = 0$, 就有

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (6-55)$$

若选用符合拉乌尔定律的纯物质为标准态, $(\ln \gamma_2)_{x_2=1} = 0$, 有

$$\ln \gamma_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1 \quad (6-56)$$

若以 $-\ln\gamma_1$ 作横坐标, x_1/x_2 作纵坐标作图(见图6-6), 图中将出现一条渐近线(对应 $x_2 \rightarrow 0$, $-\ln\gamma_1 = 0$, $x_1/x_2 \rightarrow \infty$), 使 $x_2 \rightarrow 0$ 时的积分值难以求解。因此, 将 $\ln\gamma_1$ 在 $x_2 \rightarrow 0$ 以 Taylor 级数展开

$$\ln\gamma_1 = (\ln\gamma_1)_{x_2 \rightarrow 0} + \left(\frac{d\ln\gamma_1}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} x_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\ln\gamma_1}{dx_2^2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} x_2^2 + \dots \quad (6-57)$$

因选取符合拉乌尔定律的纯物质为标准态, $(\ln\gamma_1)_{x_2 \rightarrow 0} = 0$ 。由式(6-48), $\left(\frac{d\ln\gamma_1}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = 0$ 。故式(6-57)包含 x_2 的最低项为二次项, 也即

$$\ln\gamma_1 = X_2^2(A_0 + A_1X_2 + A_2X_2^2 + \dots) \quad (6-58)$$

故可引入一参数 α_i ,

$$\alpha_i = \ln\gamma_i / [(1 - X_i)^2] \quad (i = 1 \text{ 或 } 2) \quad (6-59)$$

则

$$d\ln\gamma_1 = d(\alpha_1 X_2^2) = 2\alpha_1 x_2 dx_2 + X_2^2 d\alpha_1 \quad (6-60)$$

将上式代入(6-56)式,

$$\ln\gamma_2 = - \int_{X_2=1}^{X_2} 2\alpha_1 x_1 dx_2 - \int_{X_2=1}^{X_2} X_1 X_2 d\alpha_1 \quad (6-61)$$

对(6-61)的第二个积分式采用分部积分, 有

$$\ln\gamma_2 = - \alpha_1 x_1 x_2 - \int_{X_2=1}^{X_2} \alpha_1 dx_2 \quad (6-62)$$

α_1 的值可根据不同的溶液模型求出。对于规则溶液(见第七章), 可得出 $\alpha_1 = \alpha_2 = \Omega/RT$, 其中, Ω 为交互作用参数。

由(6-62)式还可求出

$$\ln\gamma_2^\infty = \int_{x_2=0}^{x_2=1} \alpha_1 dx_2, \text{ 也即 } \ln\gamma_2^\infty \text{ 在 } \alpha_1 \text{ 在整个成分区间的平均值。}$$

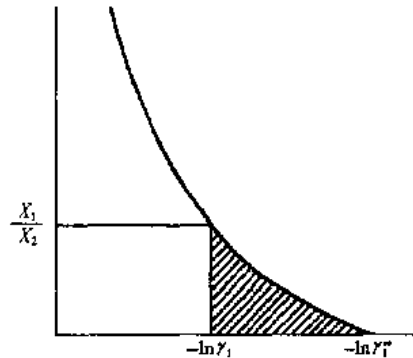


图6-6 Gibbs-Duhem 公式的积分示意图, 图中阴影区域显示了当成分为 x_2 时的 $\ln\gamma_2$ 值

6-6 溶液的界面吸附

1. 界面的化学势

假设在 α 和 β 相之间的不均匀区间内有一个几何表面 Σ (见图6-7), 其上各点与邻近点所处位置处处相似。若以此平面的法线沿 Σ 内一封闭曲线运动, 则可得一个封闭表面 θ (见图6-7)。封闭表面 θ 包括了几何表面, 物理界面(真实界面)及部分的 α 和 β 相。该两相的表面虽然非常接近, 但仍为物理界面所隔开。故封闭表面将包括三个部分, 其中(1)和(2)代表 α 和 β 相, (3)包括了几何表面 Σ 及不均匀的界面区域。

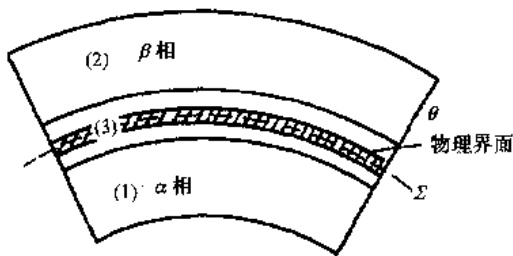


图6-7 物理界面和吉布斯几何表面

由(2-9)式, 体系的平衡判据式为

$$\delta u - T\delta S + p\delta V \geq 0$$

在恒熵恒容的封闭体系中

$$(\delta\mu)_{S,V,n_i} \geq 0 \quad (6-63)$$

当固定了(3)的边界后,

$$(\delta\mu^{(3)})_{S^{(3)},n_i^{(3)}} \geq 0 \quad (6-64)$$

正如第二章中所述,(6-64)式中等号表示了体系处于可逆平衡。如设定(3)经过可逆的变化,则其能量变化是

$$\delta\mu^{(3)} = A_0\delta S^{(3)} + \sum_{i=1}^m A_i\delta n_i^{(3)} \quad (6-65)$$

其中, A_0 和 A_i 是 μ 相对于 $S^{(3)}$ 和 $n_i^{(3)}$ 的偏导数。容易看出, A_0 即为 $T^{(3)}$,即表面层的温度。而 A_i 则可称为 i 在界面的化学势(虽然化学势是定义在均匀相中的,但亦可外推至界面相)。因此,(6-65)式亦可写成

$$\delta E^{(3)} = T^{(3)}\delta S^{(3)} + \sum_{i=1}^m \mu_i^{(3)}\delta n_i^{(3)} \quad (6-66)$$

同理,在(1),(2)中,若固定了所有的表面,有

$$\delta E^{(1)} = T^{(1)}\delta S^{(1)} + \sum_{i=1}^m \mu_i^{(1)}\delta n_i^{(1)} \quad (6-67)$$

$$\delta E^{(2)} = T^{(2)}\delta S^{(2)} + \sum_{i=1}^m \mu_i^{(2)}\delta n_i^{(2)} \quad (6-68)$$

又由于是恒熵恒容体系

$$\delta S = \delta S^{(1)} + \delta S^{(2)} + \delta S^{(3)} = 0 \quad (6-69)$$

$$\delta n_i = \delta n_i^{(1)} + \delta n_i^{(2)} + \delta n_i^{(3)} = 0 \quad (6-70)$$

在由表面 θ 所包围的整个体系中,根据平衡判据

$$(\delta E^{(1)} + \delta E^{(2)} + \delta E^{(3)})_{S,V,n_i} \geq 0 \quad (6-71)$$

结合(6-66)至(6-71)式,并规定(1)~(3)之间仅有热和质的传导而无界面移动,平衡条件为

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} \quad (6-72)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} \quad (6-73)$$

因此,可得如下结论:相平衡时,组元 i 在各相中(包括界面相)化学势和温度相等。

2. 表面吸附

设二元系在表面含溶剂组元1的摩尔数为 n_1 ,含溶质组元2的摩尔数为 n_2 ,这样表面相的自由能除表面能外应包括形成溶液的自由能,即

$$G' = \sigma A + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (6-74)$$

对上式微分,得

$$dG' = \sigma dA + A d\sigma + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \quad (6-75)$$

由于 $G' = G'(T, p, n)$,故

$$\begin{aligned} dG' &= \left(\frac{\partial G'}{\partial T} \right)_{p,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial G'}{\partial p} \right)_{T,n_1,n_2} dp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \\ dG' &= -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \end{aligned} \quad (6-76)$$

对表面相,上式中应加 σdA , 则

$$dG' = -SdT + Vdp + \sigma dA + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (6-77)$$

比较(6-75)与(6-77)式,并在恒温($dT=0$)及恒压($dp=0$)时,则有

$$Ad\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (6-78)$$

设整体相在内部含两组元的摩尔数分别为 n_1^0 及 n_2^0 , 按 Gibbs-Duhem 公式, 则得

$$n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 = 0 \quad (6-79)$$

将(6-78)式减去[(6-79)式乘以 n_1/n_1^0], 则有

$$\begin{aligned} Ad\sigma + (n_2 - n_1 n_2^0/n_1^0) d\mu_2 &= 0 \\ (n_2 - (n_1 n_2^0/n_1^0))/A &= -d\sigma/d\mu_2 \end{aligned} \quad (6-80)$$

设 $(n_2 - n_1 n_2^0/n_1^0)/A = \Gamma$, Γ 表示单位界面面积上溶质在表面的浓度和在整体的浓度之差, 即

$$\Gamma \approx \frac{n_2 - n_2^0}{A} \quad (\text{设 } n_1 \approx n_1^0)$$

将(6-80)式写成一般形式

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} \quad (6-81)$$

其中, μ 表示溶质的化学势。设溶质的活度为 a , 则

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a$$

在恒温下, $d\mu = RT d \ln a$

代入(6-81)式,

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a} = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da} \quad (6-82)$$

对理想溶液, (6-82)式可写成

$$\Gamma = -\frac{x}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx} \right)_T \quad (6-83)$$

(6-82)和(6-83)式都称为 Gibbs 吸附公式。 $\left(\frac{d\sigma}{dx} \right)_T$ 表示一定温度下表面张力随溶液浓度的改变。溶液中溶入的溶质如能降低面际表面能, 则溶质在面际的浓度较高于溶液内部(整体晶粒)的浓度, 呈现溶液的表面吸附现象¹⁾。

6-7 其它偏摩尔量(偏克分子量)及其关系式

除吉布斯自由能的偏摩尔量为化学势外, 其它性质体积、焓和熵分别具有偏摩尔体积 \bar{V} 、偏摩尔焓 \bar{H} 及偏摩尔熵 \bar{S} 。与(6-21), (6-23)及(6-25)式相似, 可以写成下列关系式:

$$V = \bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2 + \dots \quad (6-84)$$

$$H = \bar{H}_1 x_1 + \bar{H}_2 x_2 + \dots \quad (6-85)$$

1) 对稀溶液, Γ 应为:

$$\Gamma = -\frac{\gamma_{B^*}^0}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d\gamma_{B^*}^0} \right)_T$$

其中, $\gamma_{B^*}^0$ 为溶质的亨利定律常数。

$$S = \bar{S}_1 x_1 + \bar{S}_2 x_2 + \cdots \quad (6-86)$$

$$dV = \bar{V}_1 dx_1 + \bar{V}_2 dx_2 + \cdots \quad (6-87)$$

$$dH = \bar{H}_1 dx_1 + \bar{H}_2 dx_2 + \cdots \quad (6-88)$$

$$dS = \bar{S}_1 dx_1 + \bar{S}_2 dx_2 + \cdots \quad (6-89)$$

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 + \cdots = 0 \quad (6-90)$$

$$x_1 d\bar{H}_1 + x_2 d\bar{H}_2 + \cdots = 0 \quad (6-91)$$

$$x_1 d\bar{S}_1 + x_2 d\bar{S}_2 + \cdots = 0 \quad (6-92)$$

对任意量的溶液,以 G' , H' 及 S' 分别表示吉布斯自由能、焓及熵。在恒温、恒压时,则有

$$G' = H' - TS'$$

$$dG' = dH' - TdS'$$

两边除以 dn_i , 当其它组元浓度保持不变及在恒温、恒压时,则有

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right) = \left(\frac{\partial H'}{\partial n_i} \right) - T \left(\frac{\partial S'}{\partial n_i} \right)$$

或

$$\mu_i = \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (6-93)$$

因此,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} = -\bar{S}_i \quad (6-94)$$

$$\left(\frac{\partial (\mu_i/T)}{\partial (1/T)} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} = \bar{H}_i \quad (6-95)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} = \bar{V}_i \quad (6-96)$$

以 μ_i^0, S_i^0, H_i^0 , 及 V_i^0 分别表示纯组元 i 的吉布斯自由能、熵、焓及体积, 则可写成

$$\frac{\partial (\mu_i - \mu_i^0)}{\partial T} = -(\bar{S}_i - \bar{S}_i^0) \quad (6-97)$$

$$\frac{\partial [(\mu_i - \mu_i^0)/T]}{\partial (1/T)} = \bar{H}_i - \bar{H}_i^0 \quad (6-98)$$

$$\frac{\partial (\mu_i - \mu_i^0)}{\partial p} = \bar{V}_i - \bar{V}_i^0 \quad (6-99)$$

由(6-53)式

$$d\mu_i = RT d \ln a_i$$

对纯组元 $i, a_i = 1$, 具有自由能 μ_i^0 , 将(6-53)式积分, 得

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad (6-100)$$

则由(6-97), (6-98)及(6-99)式, 可分别得 $(\bar{S}_i - \bar{S}_i^0)$, $(\bar{H}_i - \bar{H}_i^0)$ 及 $(\bar{V}_i - \bar{V}_i^0)$ 和 a_i 之间的关系式。

由电动势实验测得溶液中 i 组元的电动势 E , 则得

$$-(\bar{S}_i - \bar{S}_i^0) = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad (6-101)$$

$$(\bar{H}_i - \bar{H}_i^0) = -nF \frac{\partial(\Xi/T)}{\partial(1/T)} \quad (6-102)$$

6-8 例 题

1. 实验测得 Cd-Mg 合金的摩尔体积(厘米³/摩尔), 如表6-1所示。(1)分别求 $x_{\text{Mg}} = 0.3$ 及 0.6 的合金中 Cd 及 Mg 的摩尔体积。(2)根据 Vegard 定律求出不同溶液合金的摩尔体积, 并与实验值比较。(3)说明 Cd-Mg 溶液的性质。

表6-1 Cd-Mg 合金摩尔体积的实验值

x_{Mg}	$V_{\text{Cd-Mg}}(\text{cm}^3/\text{mol})$	x_{Mg}	$V_{\text{Cd-Mg}}(\text{cm}^3/\text{mol})$
0.1	13.05	0.6	12.77
0.2	12.91	0.7	12.88
0.3	12.74	0.8	13.07
0.4	12.65	0.9	13.31
0.5	12.65		

【解】由实验数据作 Cd-Mg 合金摩尔体积与 x_{Mg} 的关系图, 如图6-8所示。

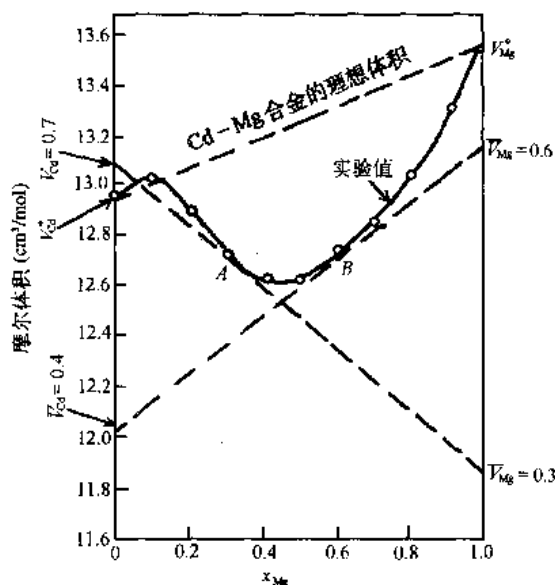


图6-8 Cd-Mg 合金的克原子体积

(1)作 $x = 0.3$ (图中曲线的 A 点) 及 $x = 0.6$ (图中曲线的 B 点) 的切线分别交于 $x_{\text{Mg}} = 0$ 的轴上, 分别求得 $\bar{V}_{\text{Cd} = 0.7} = 13.1(\text{cm}^3/\text{mol})$, $\bar{V}_{\text{Cd} = 0.4} = 12.05(\text{cm}^3/\text{mol})$; 切线交于 $x_{\text{Mg}} = 1$ 的轴上分别求得 $\bar{V}_{\text{Mg} = 0.3} = 11.89(\text{cm}^3/\text{mol})$, $\bar{V}_{\text{Mg} = 0.6} = 13.18(\text{cm}^3/\text{mol})$ 。

(2)对理想溶液, 由 Vegard 定律

$$V_{\text{合金}} = x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0$$

求出 Cd-Mg 合金的理想摩尔体积如图6-8中虚线所示, 不同合金与实验值比较所得的 ΔV , 如表6-2所示。

表6-2 Cd-Mg 合金理想与实际摩尔体积的差值

x_{Mg}	$\Delta V = V_{\text{理想}} - V_{\text{实际}}$	x_{Mg}	$\Delta V = V_{\text{理想}} - V_{\text{实际}}$
0.1	0	0.6	0.58
0.2	0.2	0.7	0.53
0.3	0.43	0.8	0.4
0.4	0.58	0.9	0.22
0.5	0.64		

(3)由以上结果可见, $x_{\text{Mg}} < 0.1$ 的 Cd-Mg 溶液近理想溶液, $x_{\text{Mg}} > 0.1$ 时的 Cd-Mg 溶液呈负偏差, Cd 和 Mg 之间具有较大的结合引力。

2. 已知一三元溶液的摩尔体积为

$$V_m = 7x_1 + 10x_2 + 12x_3 - 2x_1x_2 + 3x_1x_2x_3 \quad \text{cm}^3/\text{mol}$$

求出当 $x_1 = x_2 = x_3 = 1/3$ 时各组元的偏摩尔体积。

【解】求偏导并代入各组元摩尔数可得

$$(V_m)_{x_1=x_2=x_3=1/3} = 7/3 + 10/3 + 12/3 - 2/9 + 3/27 = 9 \frac{5}{9}$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{x_2=x_3=1/3} = 3$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_3} \right)_{x_2=x_3=1/3} = 5 \frac{2}{3}$$

$$\bar{V}_1 = V_m - x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right) - x_3 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_3} \right) = 9 \frac{5}{9} - \frac{1}{3} \times 3 - 5 \frac{2}{3} \times \frac{1}{3} = \frac{20}{3} (\text{cm}^3/\text{mol})$$

$$\bar{V}_2 = V_m + (1 - x_2) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right) - x_3 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_3} \right) = 9 \frac{5}{9} + \frac{2}{3} \times 3 - 5 \frac{2}{3} \times \frac{1}{3} = \frac{29}{3} (\text{cm}^3/\text{mol})$$

$$\bar{V}_3 = V_m - x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right) + (1 - x_3) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_3} \right) = 9 \frac{5}{9} - \frac{1}{3} \times 3 + 5 \frac{2}{3} \times \frac{2}{3} = \frac{37}{3} (\text{cm}^3/\text{mol})$$

第七章 二元系的自由能

7-1 形成溶液时自由能的变化

纯组元 i 在凝聚状态、温度为 T 时其平衡蒸气压为 p_i^0 , 当在 T 温度时组元 i 成为凝聚的溶液时则具有较低的平衡蒸气压 p_i , 可按以下三步骤求得由纯 i 成为 i 在溶液内的摩尔自由能变化值。

(1) 在 p_i^0 和 T 时 1 摩尔凝聚态纯 i 蒸发成为 i 蒸气。

(2) 在 T 时 1 摩尔 i 蒸气的蒸气压由 p_i^0 减至 p_i 。

(3) 在 T 时, 具有蒸气压 p_i 的 1 摩尔 i 蒸气凝聚至溶液内。

因此, 溶解 1 摩尔 i 组元形成溶液时的自由能变化值 ΔG 应为

$$\Delta G = \Delta G_{(1)} + \Delta G_{(2)} + \Delta G_{(3)}$$

其中, $\Delta G_{(1)}$ 及 $\Delta G_{(3)}$ 都为蒸气相和凝聚相形成平衡, 因此, $\Delta G_{(1)} = \Delta G_{(3)} = 0$ 。这样,

$$\Delta G = \Delta G_{(2)} = RT \ln(p_i/p_i^0)$$

由于 $a_i = (p_i/p_i^0)$, 有

$$\Delta G = \Delta G_{(2)} = G_i(\text{在溶液中}) - G_i(\text{纯组元}) = RT \ln a_i$$

其中, $G_i(\text{在溶液中})$ 即为组元 i 在溶液中的偏摩尔自由能 μ_i , $G_i(\text{纯组元})$ 即为 μ_i^0 。两者之差可表为 $\Delta \mu_i^M$ 即溶解 i 组元时偏摩尔自由能的变化值。

$$\Delta \mu_i^M = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad (7-1)$$

当 n_A 摩尔 A 组元与 n_B 摩尔 B 组元混合组成二元溶液时, 在恒温、恒压条件下:

$$\text{混合前的自由能} = n_A G_A^0 + n_B G_B^0$$

$$\text{混合后的自由能} = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

混合所引起的自由能变化:

$$\Delta G^M = (n_A \mu_A + n_B \mu_B) - (n_A G_A^0 + n_B G_B^0) = n_A (\mu_A - G_A^0) + n_B (\mu_B - G_B^0)$$

将(7-1)式代入, 得

$$\Delta G^M = n_A \Delta \mu_A^M + n_B \Delta \mu_B^M$$

或

$$\Delta G^M = RT(n_A \ln a_A + n_B \ln a_B)$$

对摩尔吉布斯自由能, 由于混合所引起的变化为

$$\Delta G^M = x_A \Delta \mu_A^M + x_B \Delta \mu_B^M$$

$$\Delta G^M = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \quad (7-2)$$

显然, 当理想混合 ($a_i = x_i$) 时自由能的变化 $\Delta G^{\text{理想混合}}$ 应为

$$\Delta G^{\text{理想混合}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (7-3)$$

图 7-1 表示 Fe-Cu 及 Ni-Fe 合金按理想混合计算所得的 $\Delta G^{\text{理想混合}}$ 与组成合金时实际混合引起的自由能变化 ΔG^M 值相差颇大。

由(6-13)及(6-14)式

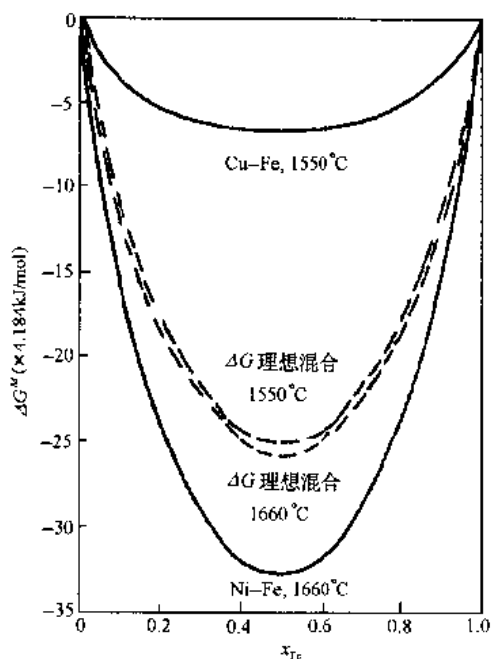


图 7-1 Ni-Fe 合金在 1660℃ 及 Fe-Cu 合金在 1550℃ 时的 $\Delta G^{\text{理想混合}}$ 和 ΔG^M 值

但 $\Delta\mu_A^M = RT \ln a_A$, 则 A 和 B 混合组成混合溶液后总自由能的变化值可直接由 a_A 因成分的改变得到, 即

$$\Delta G^M = RT x_B \int_0^{x_A} \frac{\ln a_A dx_A}{x_B^2} \quad (7-6)$$

同样, 对其他外延量的热力学函数, 如 ΔH^M 和 ΔS^M , 则有

$$\Delta H^M = x_B \int_0^{x_A} \frac{\Delta \bar{H}_A^M dx_A}{x_B^2} \quad (7-7)$$

$$\Delta S^M = x_B \int_0^{x_A} \frac{\Delta \bar{S}_A^M dx_A}{x_B^2} \quad (7-8)$$

7-2 理想溶液与非理想溶液性质的比较

1. 理想溶液

服从 Raoult 定律的溶液为理想溶液, 如图 7-2 所示, Fe-Cr 系溶液在 1600℃ 时的活度, 即 $a_i = x_i$ 。

对二元系, 由 (7-3) 式

$$\Delta G^{\text{理想混合}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

则

$$\Delta\mu_A^M = RT \ln x_A$$

$$\Delta\mu_B^M = RT \ln x_B$$

由于

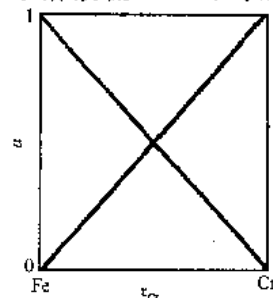


图 7-2 Fe-Cr 系溶液在 1600℃ 时的活度和浓度的关系

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial p}\right)_{T, \text{成分}} = V'$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G'}{\partial p}\right)\right]_{T, \text{成分}} = \left(\frac{\partial V'}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}$$

按偏摩尔量的定义

$$\left(\frac{\partial V'}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = \bar{V}_i$$

热力学容量性质 G' 为状态函数, 则

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G'}{\partial p}\right)\right]_{T, p, n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i}\right)\right]_{T, p, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, \text{成分}}$$

因此

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right) = \bar{V}_i$$

即为(6-96)式。

对纯 i , 则有

$$\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p}\right) = V_i^0$$

因此有

$$\left[\frac{\partial(\mu_i - \mu_i^0)}{\partial p}\right]_{T, \text{成分}} = (\bar{V}_i - V_i^0)$$

或

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_i^M}{\partial p}\right)_{T, \text{成分}} = \Delta \bar{V}_i^M$$

$\Delta \bar{V}_i^M$ 表示组元 i 溶入溶液后的体积与纯态时体积之差, 即 i 组元经溶入溶液后体积的改变。

由(7-1), $\Delta \mu_i^M = RT \ln a_i$ 。对理想溶液, $a_i = x_i$, 因此

$$\Delta \mu_i^M = RT \ln x_i$$

代入上式得

$$RT \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial p}\right) = \Delta \bar{V}_i^M$$

由于 x_i 不是压强 p 的函数, 因此,

$$RT \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial p}\right) = \Delta \bar{V}_i^M = 0 \quad (7-9)$$

(7-9)式指出, $\Delta \bar{V}_i^M = 0$, 即组元 i 在理想溶液中的体积和纯 i 时相同。

当形成含 n_A 摩尔 A 及含 n_B 摩尔 B 的二元合金后, 体积的改变应为

$$\begin{aligned} \Delta V^M &= (n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B) - (n_A V_A^0 + n_B V_B^0) \\ &= n_A (\bar{V}_A - V_A^0) + n_B (\bar{V}_B - V_B^0) \\ &= n_A \Delta \bar{V}_A^M + n_B \Delta \bar{V}_B^M \end{aligned}$$

由于理想溶液的 $\Delta \bar{V}_i^M = 0$, 则 $\Delta V^{\text{理想溶液}} = 0$ 。

因此, 二元理想溶液的体积为

$$V = x_A V_A^0 + x_B V_B^0 \quad (7-10)$$

或者以固溶体的点阵常数 a 表示为

$$a = x_A a_A^0 + x_B a_B^0 \quad (7-11)$$

其中, a_A^0 和 a_B^0 分别表示纯 A 和纯 B 的点阵常数。(7-11)式称为 Vegard 定律。

因此,对理想溶液,Vegard 定律适合整个成分范围。

由(7-10)式作 V 和 x_B 之间的关系图,根据由 V' 求 \bar{V}_i 的原理,作任何成分体积的切线交于纵轴即得 \bar{V}_i ;显然,

$$\bar{V}_A = V_A^0 \quad \bar{V}_B = V_B^0$$

也可证明在理想溶液中任何组元的偏摩尔体积等于纯组元的体积。

由(6-98)式

$$\frac{\partial[(\mu_i - \mu_i^0)/T]}{\partial(1/T)} = \bar{H}_i - \bar{H}_i^0 = \Delta\bar{H}_i^M \quad (7-12)$$

而由(6-100)式

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i$$

对理想溶液, $a_i = x_i$, 则有 $\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln x_i$, 代入(7-12)式, 得

$$R \left[\frac{\partial \ln x_i}{\partial(1/T)} \right] = \Delta\bar{H}_i^M$$

当 $x_i \neq x(T)$, 因此,

$$R \left[\frac{\partial \ln x_i}{\partial(1/T)} \right] = \Delta\bar{H}_i^M = 0 \quad (7-13)$$

当 n_A 摩尔的组元 A 与 n_B 摩尔的组元 B 形成溶液时;

混合前的焓 $= n_A H_A^0 + n_B H_B^0$;

混合后的焓 $= n_A \bar{H}_A + n_B \bar{H}_B$ 。

混合形成理想溶液后焓的变化值 ΔH^M 为

$$\begin{aligned} \Delta H^M &= (n_A \bar{H}_A + n_B \bar{H}_B) - (n_A H_A^0 + n_B H_B^0) \\ &= n_A (\bar{H}_A - H_A^0) + n_B (\bar{H}_B - H_B^0) \\ &= n_A \Delta\bar{H}_A^M + n_B \Delta\bar{H}_B^M \end{aligned}$$

由于形成理想溶液时, $\Delta\bar{H}_i^M = 0$, 则

$$\Delta H^{\text{理想溶液}} = \Delta H^M = 0 \quad (7-14)$$

而

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

$$\left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial T} \right)_{P, \text{成分}} = - \Delta S^M$$

同时,按(7-3)式,形成理想溶液时,

$$\Delta G^{\text{理想混合}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

则熵的变化 $\Delta S^{\text{理想混合}}$ 为

$$\Delta S^{\text{理想混合}} = R \frac{-\partial G^{\text{理想混合}}}{\partial T} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (7-15)$$

按(2-36)式,溶液的配置熵为

$$\Delta S_{\text{配置}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

因此,理想混合的熵变值 ΔS^M 即为按统计概念所得的配置熵 $\Delta S_{\text{配置}}$ 。

ΔS^M 可写成

$$\Delta S^M = x_A \Delta \bar{S}_A^M + x_B \Delta \bar{S}_B^M$$

因此,在理想溶液中,

$$\Delta \bar{S}_A^M = -R \ln x_A$$

$$\Delta \bar{S}_B^M = -R \ln x_B$$

综上推导,理想溶液的性质有

$$a_i = x_i$$

$$\Delta \bar{H}_i^M = 0$$

$$\Delta \bar{V}_i^M = 0$$

$$\Delta S_i^M = -R \ln x_i$$

及

$$\Delta G_{\text{理想混合}} = -T \Delta S_{\text{理想混合}}$$

2. 非理想溶液

实际溶液往往偏离 Raoult 定律,这时,

$$\gamma_i = a_i/x_i \neq 1$$

活度系数 γ_i 随温度及成分而改变,可由实验测定。如 $\gamma_i > 1$, 出现对 Raoult 定律的正偏差; $\gamma_i < 1$, 出现对 Raoult 定律的负偏差。由 (7-12) 式,可写成

$$\frac{\partial[(\mu_i - \mu_i^0)/T]}{\partial T} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{T^2} \quad (7-16)$$

而

$$\Delta \mu_i^M = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i$$

因此,可将 (7-16) 式写成

$$\frac{\partial(\Delta \mu_i^M/T)}{\partial T} = \frac{\partial(R \ln \gamma_i)}{\partial T} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{T^2} \quad (7-17)$$

当 γ_i 随温度而改变时, $\Delta \bar{H}_i^M \neq 0$, (7-17) 式也可写成

$$\frac{\partial(R \ln \gamma_i)}{\partial(1/T)} = \Delta \bar{H}_i^M \quad (7-18)$$

(7-17) 和 (7-18) 式为 Gibbs-Helmholtz 方程的另一形式。已知一个组元的溶解热,可由此式求得该组元在溶液中的活度系数(假定 ΔH 不因温度及成分而改变)。

对呈正偏差的溶液, $\gamma_i > 1$, $\Delta H^M > 0$, $\Delta \bar{H}_i^M > 0$, 则由 (7-17) 式可见, 升高温度使 γ_i 减小, 即使溶液趋向理想性质。呈负偏差的溶液, $\gamma_i < 1$, $\Delta H^M < 0$, $\Delta \bar{H}_i^M < 0$, 则升高温度使 γ_i 增加, 也使溶液趋向理想性质。

当 $\Delta H^M < 0$, A-B 之间的结合引力大于 A-A 或 B-B, 使溶液趋向形成化合物或有序相; 当 $\Delta H^M > 0$, A-B 之间的结合引力小于 A-A 或 B-B, 溶液趋向形成同类原子的偏聚, 而 ΔS^M 则力图使溶液增加原子配置的混乱程度。因此溶液的平衡态是 ΔS^M 和 ΔH^M 两者矛盾的统一。

这样, 对非理想溶液, 有

$$a_i \neq x_i, a_i = \gamma_i x_i,$$

$$\ln a_i = \ln \gamma_i + \ln x_i$$

$$d \ln a_i / d(1/T) = \Delta H_i^M / R = d \ln \gamma_i / d(1/T)$$

$$\Delta H_i^M \neq 0$$

当 $\Delta H_i^M < 0, d\gamma_i/dT > 0$; 当 $\Delta H_i^M > 0, d\gamma_i/dT < 0$ 。因此当温度升高时, 溶液趋向理想性质。如 $\gamma_i < 1$, 则 $d\gamma_i/dT > 0$; 如 $\gamma_i > 1$, 则 $d\gamma_i/dT < 0$ 。

实际合金很少符合 Vegard 定律。符合得较好的有: Au-Pt, Au-Pd, Mo-W, Pt-Ir, Pt-Rh, Pb-Tl 以及可能 Bi-Sb。呈负偏差的有: Cu-Ni, Au-Ag, Ag-Pd, Ag-Pt, Co-Ni 及 Cr-Fe 等。呈正偏差的有: Cu-Au, Cu-Pd, Fe-Cr (富 Fe), Cu-Ag 及其它多种合金系。一般原子大小及电子结构相近的组元组成合金时大体遵照 Vegard 定律; 形成中间相的合金呈负偏差。几乎所有合金, 凡相图上的液相线上鼓的呈负偏差, 向下弯的呈正偏差。

Axon 和 Hume-Rothery 认为, 为了了解固溶体的点阵常数, 应考虑四个因素: (1) 晶体中溶剂和溶质的相对体积/价电子; (2) 溶剂和溶质的相对离子半径; (3) 布里渊区重叠的效应, 及 (4) 溶剂和溶质之间电化性的差别。

3. 稀溶液

如将 B 加入 A 组成二元溶液, 当含少量溶质 B 时形成稀溶液, 组元 B 服从亨利定律

$$a_B = k_B x_B$$

其中, $k_B (\gamma_B^0)$ 可称为亨利定律常数。

取对数形式, 有

$$\log a_B = \log k_B + \log x_B$$

微分, 得

$$d \log a_B = d \log x_B$$

代入 (6-54) 式的 Gibbs-Duhem 方程, 得

$$\begin{aligned} d \ln a_A &= - \frac{x_B}{x_A} \ln x_B = - \frac{x_B}{x_A} \frac{dx_B}{x_B} \\ &= - \frac{dx_B}{x_A} = \frac{dx_A}{x_A} = d \ln x_A \end{aligned}$$

积分, 得

$$\ln a_A = \ln x_A + \ln k$$

$$a_A = k x_A$$

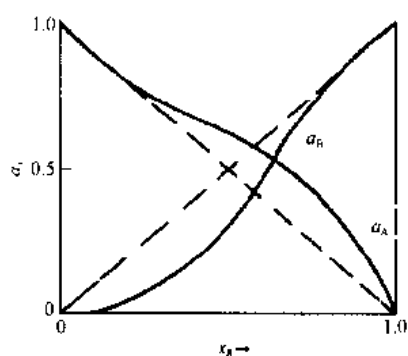


图 7-3 稀溶液中组元的活度

其中, k 为积分常数。当 $x_i = 1$ 时, $a_A = 1$, 因此积分常数等于 1, 即 $a_A = x_A$, 这表明在整个成分范围内, 当溶质 B 服从亨利定律时, 则溶剂组元 A 服从 Raoult 定律, 如图 7-3 所示。

7-3 规则溶液

1895 年 M. Margules 提出, 在一定温度下, 由 A, B 组元所组成的二元溶液中 γ_A 和 γ_B 可由级数展开表示

$$\ln \gamma_A = \alpha_1 x_B + 1/2 \alpha_2 x_B^2 + 1/3 \alpha_3 x_B^3 - \dots \quad (7-19)$$

$$\ln \gamma_B = \beta_1 x_A + 1/2 \beta_2 x_A^2 + 1/3 \beta_3 x_A^3 + \dots \quad (7-20)$$

应用 Gibbs-Duhem 方程

$$x_A d \ln \gamma_A = -x_B d \ln \gamma_B$$

如在整个浓度范围遵守上列方程,则

$$\alpha_1 = \beta_1 = 0$$

当(7-19)和(7-20)式中只用二次项时,他证明 $\alpha_2 = \beta_2$ 。

1929 年, J. H. Hildebrand 提出,符合下列方程的溶液称为规则溶液¹⁾。

或

$$\left. \begin{aligned} RT \ln \gamma_A &= \alpha' x_B^2 \\ RT \ln \gamma_B &= \alpha' x_A^2 \end{aligned} \right\} \quad (7-21)$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_A &= \alpha x_B^2 \\ \ln \gamma_B &= \alpha x_A^2 \end{aligned} \right\}$$

或

其中, α' 为常数, α 为 $(1/T)$ 的函数, $\alpha = \alpha' / RT$ 。

他指出, Ti-Sn 合金就属于规则溶液,并对规则溶液定义为:形成(混合)热并不为零,而混合熵为理想溶液的混合熵,即

$$\Delta H^M \neq 0$$

$$\Delta H_i^M \neq 0$$

$$\Delta S^M = \Delta S^{\text{理想混合}} = -R \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta \bar{S}_i^M = \Delta \bar{S}_i^{\text{理想混合}} = -R \ln x_i$$

为叙述方便,将溶液的热力学性质分为两部分——理想的部分和多余的部分。如 G 为溶液的热力学函数, $G^{\text{理想}}$ 为理想溶液的热力学函数, $G^{\text{多余}}$ 为实际溶液的热力学函数与理想溶液之间的差,这样可把实际溶液的 G 表为:

$$G = G^{\text{理想}} + G^{\text{多余}}$$

当组元混合成溶液时,热力学性质的改变 ΔG^M 为

$$\Delta G^M = \Delta G^{\text{理想混合}} + G^{\text{多余}}$$

$$G^{\text{多余}} = \Delta G^M - \Delta G^{\text{理想混合}}$$

而

$$\Delta H^{\text{理想混合}} \equiv H^{\text{理想}} - (x_1 H_1^0 + x_2 \Delta H_2^0 + \dots) = 0$$

$$\Delta S^{\text{理想混合}} \equiv S^{\text{理想}} - (x_1 S_1^0 + x_2 S_2^0 + \dots) = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots)$$

$$\Delta G^{\text{理想混合}} \equiv G^{\text{理想}} - (x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0 + \dots) = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots)$$

对任何溶液

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

当理想混合时 $\Delta H^M = 0$, 则

$$\Delta G^{\text{理想混合}} = -T \Delta S^{\text{理想混合}}$$

1) 对组元 i , 令 $\alpha_i = \ln \gamma_i / (1 - x_i)^2$, 如另一组元的 α 对成分无关, 则

$$\ln \gamma_A = -x_B x_A \alpha_B - \int_{x_A=1}^{x_A=x_A} \alpha_B dx_A$$

$$\ln \gamma_A = -x_B x_A \alpha_B - \alpha_B (x_A - 1) = -x_B x_A \alpha_B + \alpha_B x_B = \alpha_B x_B (1 - x_A) = \alpha_B x_B^2$$

因此,

$$G^{\text{多余}} = \Delta G^M - \Delta G^{\text{理想混合}} = \Delta H^{\text{混合}} - T(\Delta S^M - \Delta S^{\text{理想混合}}) \quad (7-22)$$

对规则溶液 $\Delta S^M = \Delta S^{\text{理想混合}}$, 则

$$\begin{aligned} G^{\text{多余}} &= \Delta H^M \\ G^{\text{多余}} &= \Delta G^M - \Delta G^{\text{理想混合}} = RT(x_1 \ln a_1 \\ &\quad + x_2 \ln a_2 + \cdots) - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \cdots) \\ G^{\text{多余}} &= RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 + \cdots) \end{aligned} \quad (7-23)$$

对二元系的规则溶液,

$$G^{\text{多余}} = RT(x_A \ln \gamma_A - x_B \ln \gamma_B) \quad (7-24)$$

由(7-21)式, $RT \ln \gamma_B = a' x_A^2$, $RT \ln \gamma_A = a' x_B^2$, $\ln \gamma_A = a x_B^2$, $\ln \gamma_B = a x_A^2$, 代入(7-24)式, 则得

$$G^{\text{多余}} = \Delta H^M = a' (x_A x_B^2 + x_B x_A^2) = a' x_A x_B \quad (7-25)$$

或

$$G^{\text{多余}} = RT a x_A x_B \quad (7-26)$$

多数低溶质合金服从(7-25)式的抛物线方程, 但还有很多溶液的 ΔS^M 并不等于 $\Delta S^{\text{理想混合}}$, $G^{\text{多余}}$ 也显示抛物线形式, 如图 7-4 表示 1 摩尔熔溶 Cd-Sn 合金在 500℃ 形成时的

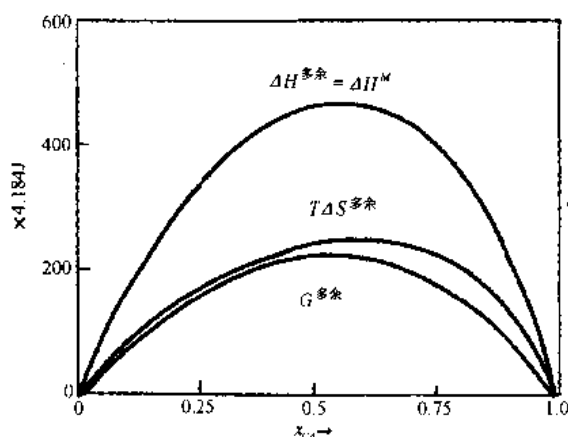


图 7-4 500℃ 时形成 1 摩尔熔溶 Cd-Sn 合金的多余热力学函数

的 $G^{\text{多余}}$, $\Delta H^{\text{多余}}$ 及 $T\Delta S^{\text{多余}}$, 可见 $G^{\text{多余}}$ 呈抛物线形式, 但其中 $G^{\text{多余}} \neq \Delta H^M$, 则由(7-22)式可知 Cd-Sn 系中, $\Delta S^M \neq \Delta S^{\text{理想混合}}$, Cd-Sn 溶液为非规则溶液。

由(7-25)式可见, 规则溶液的 $G^{\text{多余}}$ 和温度无关 (a' 为常数, a 为温度的反函数)。由

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \text{成分}} = -S$$

可列出

$$\left(\frac{\partial G^{\text{多余}}}{\partial T} \right)_{p, \text{成分}} = -S^{\text{多余}}$$

则规则溶液的 $S^{\text{多余}} = 0$, 因此也可得到

$G^{\text{多余}} (= \Delta H^M)$ 和温度无关。

由(7-21)式, 对一定成分的规则溶液, 在不同温度下有下列关系:

$$RT_1 \ln \gamma_{A(T_1)} = RT_2 \ln \gamma_{A(T_2)} = a' x_B^2$$

因此, 对规则溶液, 有

$$\ln \gamma_{A(T_2 \text{ 温度})} / \ln \gamma_{A(T_1 \text{ 温度})} = T_1 / T_2 \quad (7-27)$$

由已知一个温度下的活度值可利用上式求出另一个温度时的活度值。

已知一个组元的活度系数随成分改变的(7-6)式, 可列出

$$G^{\text{多余}} = RT x_B \int_0^{x_A} \frac{\ln \gamma_A}{x_B^2} dx_A \quad (7-28)$$

当已知一个组元的活度系数值, 可由(7-28)式求出 $G^{\text{多余}}$ 值。

7-4 多余偏摩尔量

已知

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i$$

对混合多余量来说, G_i^0 可作为基态, 不予考虑。对理想溶液 $\gamma_i=1$, 则 $\mu_i^{\text{理想}} = RT \ln x_i$
多余偏摩尔自由能定义为

$$\mu_i^{\text{多余}} = \mu_i - \mu_i^{\text{理想}}$$

则

$$\mu_i^{\text{多余}} = RT \ln \gamma_i \quad (7-29)$$

则由(7-21)式,

$$\mu_A^{\text{多余}} = RT \ln \gamma_A = \alpha' x_B^2$$

二元系中混合多余自由能, 可由(7-24)式求得

$$G^{\text{混合多余}} = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$$

对混合多余焓, 可由 $(\Delta H^M - \Delta H^{\text{理想混合}})$ 求得

$$\Delta H^{\text{理想混合}} = 0, \Delta \bar{H}_i^{\text{理想}} = 0$$

因此

$$\Delta H^{\text{混合多余}} = \Delta H^M \quad (7-30)$$

同样

$$\Delta \bar{H}_i^{\text{多余}} = \Delta \bar{H}_i^M \quad (7-31)$$

对混合多余体积, 可由 $(\Delta V^M - \Delta V^{\text{理想混合}})$ 求得, 已知

$$\Delta V^{\text{理想混合}} = 0, \Delta \bar{V}_i^{\text{理想}} = 0$$

因此

$$\Delta V^{\text{混合多余}} = \Delta V^M \quad (7-32)$$

同样

$$\Delta \bar{V}_i^{\text{多余}} = \Delta \bar{V}_i^M \quad (7-33)$$

多余偏摩尔量可衡量偏离理想溶液的情况。当 $\gamma_i > 1$, $\mu_i^{\text{多余}} > 0$, $\Delta \bar{V}_i^{\text{多余}} > 0$, $\Delta \bar{H}_i^{\text{多余}} > 0$, 表示对 Raoult 定律呈正偏差, 组元之间相斥; 当 $\gamma_i < 1$, $\mu_i^{\text{多余}} < 0$, $\Delta \bar{V}_i^{\text{多余}} < 0$, $\Delta \bar{H}_i^{\text{多余}} < 0$, 表示对 Raoult 定律呈负偏差, 组元之间互相吸引。

7-5 非规则溶液的自由能

在非规则溶液中, $\Delta H^M \neq 0$, 同时 $\Delta S^M \neq \Delta S^{\text{理想混合}}$, 其 ΔG^M 曲线虽是抛物线形状, 但数值和规则溶液的不同, 图 7-5 表示 Sn-Tl 合金的 ΔH^M , $-T\Delta S^M$ ($\Delta S^M \neq \Delta S^{\text{理想混合}}$) 及 ΔG^M 曲线。

当 ΔH^M 较大且在较低温度时非规则溶液的自由能曲线也出现拐点, 但最高凸突的浓度 x_B 未必为 0.5, 两个最低点的自由能也不相等, 如图 7-6 所示。

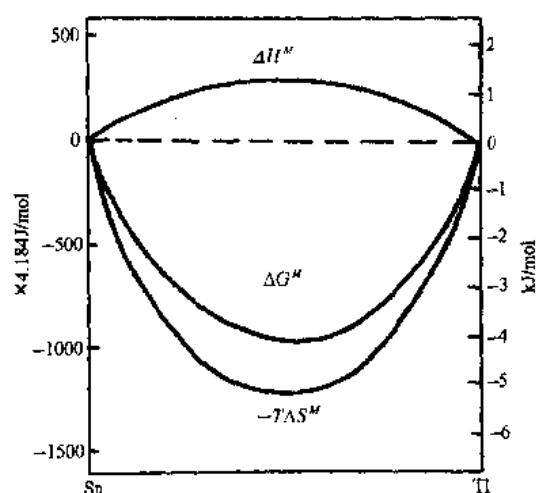


图 7-5 Sn-Tl 合金的 ΔH^M , $-T\Delta S^M$ ($\Delta S^M \neq \Delta S^{\text{理想混合}}$) 及 ΔG^M 曲线

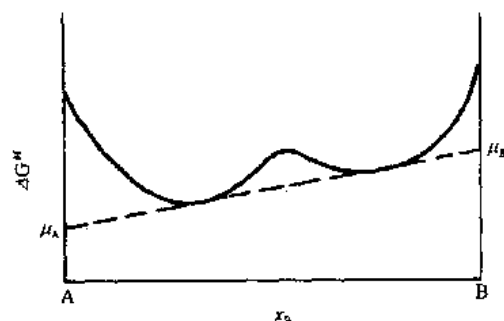


图 7-6 ΔH^M 较大、温度较低时非规则溶液的自由能曲线

7-6 混合相的自由能

当一定成分的合金在一定温度下由两相混合物组成时,则这合金的自由能值和两个所混合的相的自由能值在一条直线上。如图 7-7,设合金的成分为 x ,其摩尔自由能值为 G (高度为 bx),它为两相的混合物,其中一相的成分为 x_1 (摩尔数为 n_1),摩尔自由能为 G_1 (高度为 ax_1);另一相的浓度为 x_2 (摩尔数为 n_2),摩尔自由能为 G_2 (高度为 cx_2),则

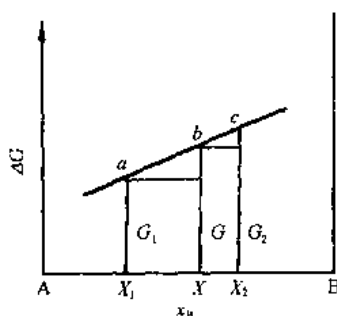


图 7-7 两相混合物的自由能

$$G' = n_1 G_1 + n_2 G_2$$

$$G = \frac{G'}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 G_1 + n_2 G_2}{n_1 + n_2} \quad (7-34)$$

$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2} \quad (7-35)$$

由(7-34)式可得

$$n_1(G - G_1) = n_2(G_2 - G)$$

由(7-35)式可得

$$n_1(x - x_1) = n_2(x_2 - x)$$

因此

$$\frac{G - G_1}{x - x_1} = \frac{G_2 - G}{x_2 - x} \quad (7-36)$$

(7-36)式证明 a, b 和 c 在一条直线上,因此 $a-b$ 线倾角的正切和 $b-c$ 线的相等。

7-7 例 题

1. 在 1423K 时,液体 Ag-Cu 溶液的摩尔多余焓和多余熵可表示为

$$\Delta H^E = (23000X_{\text{Cu}} + 16320X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} \quad (\text{J})$$

$$\Delta S^E = (5.98X_{\text{Cu}} + 1.35X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} \quad (\text{J/K})$$

试求出 Cu 的偏摩尔焓和偏摩尔熵并计算 $X_{\text{Cu}}=0.5$ 时 Cu 的活度。

【解】由式(7-30) $\Delta H^E = \Delta H^M$ 可写出

$$\Delta H^E = \Delta H^M = X_{\text{Ag}}H_{\text{Ag}}^E + X_{\text{Cu}}H_{\text{Cu}}^E$$

由偏摩尔量定义

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{Cu}}^E &= \Delta H^M + X_{\text{Ag}} \frac{\partial(\Delta H^E)}{\partial X_{\text{Cu}}} \\&= (23000X_{\text{Cu}} + 16320X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} \\&\quad + X_{\text{Ag}} \frac{\partial[(23000X_{\text{Cu}} + 16320X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}}]}{\partial X_{\text{Cu}}} \\&= (23000X_{\text{Cu}} + 16320X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} + [(23000(2X_{\text{Cu}}X_{\text{Ag}} \\&\quad - X_{\text{Cu}}^2) + 16320(-2X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} + X_{\text{Ag}}^2)]X_{\text{Ag}} \\&= (46000X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} - 16320X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} + 16320X_{\text{Ag}}^2)X_{\text{Ag}} \\&= (16320 + 13360X_{\text{Cu}})X_{\text{Ag}}^2\end{aligned}$$

同理,

$$\begin{aligned}S_{\text{Cu}}^E &= \Delta S^E + X_{\text{Ag}} \frac{\partial(\Delta S^E)}{\partial X_{\text{Cu}}} \\&= (5.98X_{\text{Cu}} + 1.35X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}} \\&\quad + X_{\text{Ag}} \frac{\partial[(5.98X_{\text{Cu}} + 1.35X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}X_{\text{Cu}}]}{\partial X_{\text{Cu}}} \\&= (5.98 \times 2X_{\text{Cu}} - 1.35X_{\text{Cu}} + 1.35X_{\text{Ag}})X_{\text{Ag}}^2 \\&= (1.35 + 9.26X_{\text{Cu}})X_{\text{Ag}}^2\end{aligned}$$

由(7-29)式

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i = H_i^E - TS_i^E$$

当 $X_{\text{Cu}}=0.5, T=1423\text{K}$ 时

$$\begin{aligned}\ln \gamma_{\text{Cu}} &= [(16320 + 13360 \times 0.5) \\&\quad - 1423(1.35 + 9.26 \times 0.5)] \times 0.5^2 / (8.314 \times 1423) \\&= 0.306\end{aligned}$$

也即

$$\gamma_{\text{Cu}} = 1.358, a_{\text{Cu}} = \gamma_{\text{Cu}} X_{\text{Cu}} = 1.358 \times 0.5 = 0.679$$

2. 选用碳溶于 γFe 的溶解热 $\Delta H_C^\gamma = 44685\text{J/mol}$ (Chipman 数据), 碳溶于 αFe 的溶解热 $\Delta H_C^\alpha = 83680\text{J/mol}$ (Smith 数据); 由 Fe-C 相图查得 1073K (800°C) 时, 有

$$x_c^{a/(a+\gamma)} = 0.00090$$

$$x_c^{\gamma/(a+\gamma)} = 0.0142$$

设 $\gamma_{\text{Fe}}^\gamma/\gamma_{\text{Fe}}^\alpha \approx 1$, 求 Fe-C 合金奥氏体转变为相同成分铁素体时的自由能变化值。

【解】按(6-20)式, $G = x_1\mu_1 + x_2\mu_2$, 则可列出

$$G^\gamma = (1 - x_c^\gamma)\mu_{\text{Fe}}^\gamma + x_c^\gamma\mu_c^\gamma$$

$$G^\alpha = (1 - x_c^\alpha)\mu_{\text{Fe}}^\alpha + x_c^\alpha\mu_c^\alpha$$

由于 $x_c^a = x_c^\gamma = x_c$, $x_{Fe}^a = x_{Fe}^\gamma = 1 - x_c$, 所以

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow a} = (1 - x_c)[\mu_{Fe}^a - \mu_{Fe}^\gamma] + x_c[\mu_c^a - \mu_c^\gamma]$$

而

$$\begin{aligned}\mu_{Fe}^a &= {}^0G_{Fe}^a + RT \ln a_{Fe}^a \\ &= {}^0G_{Fe}^a + RT \ln \gamma_{Fe}^a + RT \ln x_{Fe}^a \\ \mu_{Fe}^\gamma &= {}^0G_{Fe}^\gamma + RT \ln a_{Fe}^\gamma \\ &= {}^0G_{Fe}^\gamma + RT \ln \gamma_{Fe}^\gamma + RT \ln x_{Fe}^\gamma\end{aligned}$$

其中, ${}^0G_{Fe}^a$ 和 ${}^0G_{Fe}^\gamma$ 分别表示纯 α -Fe 及纯 γ -Fe 的自由能, 并且,

$$\begin{aligned}x_{Fe}^a &= x_{Fe}^\gamma = x_{Fe} \\ \mu_c^a &= G_c^0 + RT \ln a_c^a = G_c^0 + RT \ln \gamma_c^a + RT \ln x_c^a \\ \mu_c^\gamma &= G_c^0 + RT \ln a_c^\gamma = G_c^0 + RT \ln \gamma_c^\gamma + RT \ln x_c^\gamma\end{aligned}$$

其中, G_c^0 表示纯石墨的自由能。

所以

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow a} = (1 - x_c)\Delta {}^0G_{Fe}^{\gamma \rightarrow a} + (1 - x_c)RT \ln(\gamma_{Fe}^a/\gamma_{Fe}^\gamma) + x_c RT \ln(\gamma_c^a/\gamma_c^\gamma)$$

由于假设 $\gamma_{Fe}^a/\gamma_{Fe}^\gamma \approx 1$, 因此上式右首第二项可略去。

利用 Gibbs-Helmholtz 方程求 $\gamma_c^a/\gamma_c^\gamma$, 称为 Fisher 处理模型

由

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\Delta u_i/T)}{\partial(1/T)} &= \Delta \bar{H}_i \\ \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial(1/T)} &= \Delta \bar{H}_i/R \\ \frac{\partial \ln \gamma_c^a}{\partial(1/T)} &= \Delta \bar{H}_c^a/R \\ \frac{\partial \ln \gamma_c^\gamma}{\partial(1/T)} &= \Delta \bar{H}_c^\gamma/R\end{aligned}$$

假定 ΔH 对温度和浓度无关, 将上两式积分后并相减, 则得

$$RT \ln(\gamma_c^a/\gamma_c^\gamma) = \Delta H_c^a - \Delta H_c^\gamma + RT \Delta I$$

其中, ΔI 为积分常数差。

在 1073K 时, γ (Fe-C) 与 α (Fe-C) 呈平衡, 则

$$\begin{aligned}\mu_c^\gamma &= \mu_c^a & a_c^\gamma &= a_c^a \\ \gamma_c^\gamma x_c^{\gamma/(a+\gamma)} &= \gamma_c^a x_c^{a/(a+\gamma)} \\ \gamma_c^a/\gamma_c^\gamma &= x_c^{\gamma/(a+\gamma)} / x_c^{a/(a+\gamma)} = 0.0142/0.0009\end{aligned}$$

$T=1073K$, 则

$$\begin{aligned}RT \ln(\gamma_c^a/\gamma_c^\gamma) &= 24610 \\ RT \ln(\gamma_c^a/\gamma_c^\gamma) &= \Delta H_c^a - \Delta H_c^\gamma + RT \Delta I = 83680 - 44685 + RT \Delta I \\ 24610 &= 38995 + 8921 \Delta I\end{aligned}$$

得

$$\Delta I = -1.61$$

则

$$RT \ln(\gamma_c^a/\gamma_c^\gamma) = 38995 - 13.39T$$

所以

$$\Delta G^{T \rightarrow a} = (1 - x_C) \Delta^0 G_{Fe}^{T \rightarrow a} + x_C^a (38995 - 13.39T)$$

其中, $\Delta^0 G_{Fe}^{T \rightarrow a}$ 可由 SGTE 数据库得到, 为

$$1462.4 - 8.282T + 1.15T \ln T - 0.00064T^2$$

3. 分别求 $a' = -2000, +2000, +4000$ 及 $+5000$ (cal · K) 的规则溶液在 1000K 时的 ΔG^M 曲线及 a_A , 并与理想溶液 ($a' = 0$) 作比较。

【解】对理想溶液

$$\Delta G^M = -T \Delta S^{\text{理想溶液}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = 2000(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

可得 $a' = 0$ 的 ΔG^M 曲线, 如图 7-8 所示。

对规则溶液

$$\Delta H^M = a' x_A x_B$$

$$\Delta G^M = a' x_A x_B + 2000(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

可求出 $a' = -2000$ 及 $+2000$ 时的 ΔG^M 曲线, 分别在图 7-8 中示出, 其中 $a' = -2000$ 的呈负偏差, $a' = +2000$ 的呈正偏差。

由于 $a = 2$ 为 ΔG^M 曲线出现拐点的临界值, 故 $a' = aRT = 4000$ 时的 ΔG^M 曲线出现拐点; 当 $a' = 5000$ 时的 ΔG^M 曲线应出现两个最低点及一个最高点, 如图 7-8 所示。

分别由 ΔG^M 作切线求得 $\Delta \mu_A^M$, 再由 $\Delta \mu_A^M = RT \ln a_A$, 求得 a_A , 如图 7-9 所示。

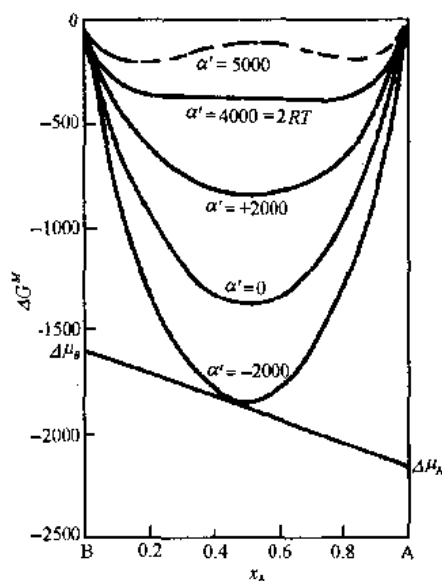


图 7-8 不同 a' 值规则溶液的 ΔG^M 曲线

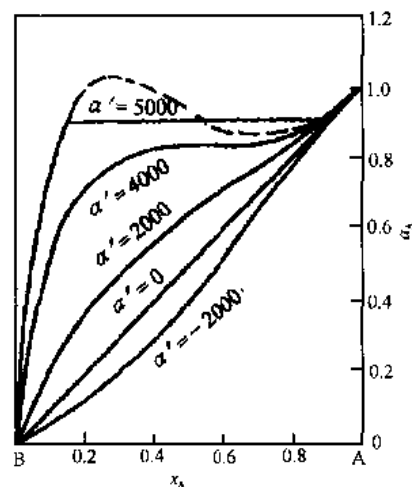


图 7-9 不同 a' 值规则溶液的 a_A 值

第八章 相平衡

8-1 单相平衡

图 8-1 为二元系中一定压强和一定温度 ($T=T_1$) 时液体溶液 l 的自由能曲线和固溶体 α 的自由能曲线, 由于自由能较低的相为更稳定相, 因此在 T_1 温度时固溶体 α 是稳定相, 合金呈 α 相单相平衡, 即在 T_1 温度时任何成分的液相都冷凝成为 α 固相。

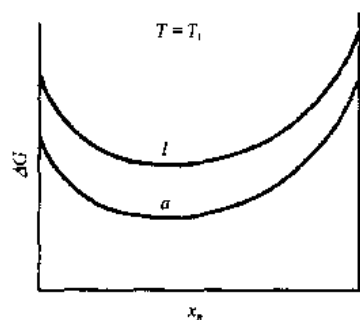


图 8-1 二元系在 T_1 温度时液相 (l) 和固溶体 (α) 相的自由能曲线

8-2 多元系复相平衡的条件

1. 简例

将铁、银、硅放入氧化镁坩埚中, 然后将坩埚移入由 1 大气压氩气保护的温度为 1600°C 的炉子中 (见图 8-2)。由于液体铁和液体银互不相溶, 氧化镁和氩气在该温度下又很稳定, 并不与周围物质作任何有实际意义的反应, 因而可将包含有两个均匀液相 (银-硅液相 α 和铁-硅液相 β) 的体系看作是等温等压下的一个多相封闭体系, 在此条件下的平衡判据应是体系自由能达最小值, 或

$$(\delta G)_{p, T, n} \geq 0 \quad (8-1)$$

即平衡态时 δG 的值总是正值或零。

体系的自由能即为二液相自由能之和

$$G = G^\alpha + G^\beta$$

或写成化学势的形式有

$$G = (\mu_{\text{Ag}}^\alpha n_{\text{Ag}}^\alpha + \mu_{\text{Si}}^\alpha n_{\text{Si}}^\alpha) + (\mu_{\text{Fe}}^\beta n_{\text{Fe}}^\beta + \mu_{\text{Si}}^\beta n_{\text{Si}}^\beta) \quad (8-2)$$

若 α 相从 β 相得到 $\delta n_{\text{Si}}^\alpha$ 的硅, 则由熟知的

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

可写出体系自由能的相应变化为

$$\delta G = \mu_{\text{Si}}^\alpha \delta n_{\text{Si}}^\alpha + \mu_{\text{Si}}^\beta \delta n_{\text{Si}}^\beta \quad (8-3)$$

且由于 Si 的总量不变, $\delta n_{\text{Si}}^\alpha = \delta n_{\text{Si}}^\beta$, 则平衡判据可写成

$$\delta G = (\mu_{\text{Si}}^\alpha - \mu_{\text{Si}}^\beta) \delta n_{\text{Si}}^\alpha \geq 0 \quad (8-4)$$

由于 $\delta n_{\text{Si}}^\alpha$ 值的正负并未有限定, (8-4) 式成立的条件为

$$\mu_{\text{Si}}^\alpha = \mu_{\text{Si}}^\beta$$

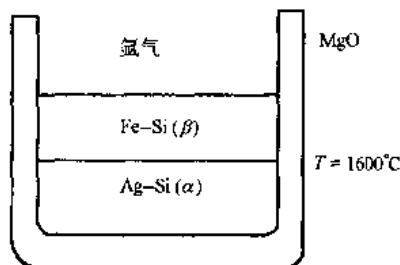


图 8-2 硅分配在互不相溶的二层液体 α 与 β 中, 平衡时 $\mu_{\text{Si}}^\alpha = \mu_{\text{Si}}^\beta$

2. 一般情况

由

$$G' = G'(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dG' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (8-5)$$

由

$$G' = U + pV - TS$$

$$dG' = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

和(8-5)式比较,也可得

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i$$

假定一个多元系含有 k 个组元, ϕ 个相, 每一个相都有其状态函数。将第 i 个组元标在状态函数的右下角, 将第 σ 相标在状态函数的右上角。

在恒温恒压的条件下, 体系中各个组元的分子(原子)仍可由一相转至另一相, 即 n_i^σ 仍是可变的。现由(8-5)式来表述多元系的复相平衡。对每一个相, 其吉布斯自由能的微分由(8-5)式表为

$$dG'^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma$$

$$(\sigma = 1, 2, 3, \dots, \phi) \quad (8-6)$$

由于吉布斯自由能为外延量, 整个体系的吉布斯自由能为各相吉布斯自由能的总和, 故有

$$G' = \sum_\sigma G^\sigma \quad (8-7)$$

$$dG' = \sum_\sigma dG^\sigma = \sum_\sigma (-S^\sigma dT + V^\sigma dp + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma)$$

$$= -SdT + Vdp + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma$$

则在等压过程中复相平衡的条件为

$$dG' = 0$$

即

$$\sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma = 0 \quad (8-8)$$

对于整个体系, 每组元在各相中摩尔数的总和是不变的, 即

$$\sum_\sigma n_i^\sigma = \text{常数} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, k) \quad (8-9)$$

因此,

$$\sum_\sigma dn_i^\sigma = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, k) \quad (8-10)$$

这表示(8-8)式中各个 dn_i^σ 不是独立的, 而有 k 个依赖关系, 应用拉格朗日乘子法, 将

(8-10)式中第*i*个式子相应地乘以 $-\lambda_i$,再和(8-8)式相加,则得

$$\sum_i \sum_{\sigma} (\mu_i^{\sigma} - \lambda_i) dn_i^{\sigma} = 0 \quad (8-11)$$

根据拉格朗日乘子的性质, (8-11)式成立时, 每个 dz_i^* 前面的系数都应等于零, 即

$$\mu_i^2 - \lambda_i = 0 \quad \begin{pmatrix} i = 1, 2, 3, \dots, k \\ \sigma = 1, 2, 3, \dots, \varphi \end{pmatrix} \quad (8-12)$$

(8-12)式可分别写成

[illegible]

(8-13)式为多元系复相平衡的普遍条件。(8-13)式指出,在一定温度和压强下,多元系各相达到平衡时,其中每个组元在各相的化学势都应相等。

二元系中两相平衡的条件为

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 \quad \mu_2^1 = \mu_2^2$$

二元系中三相平衡的条件为

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 \qquad \mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3$$

8-3 相律的推导

对包含 c 个组元分布在 p 个相中的体系, 每个相的成分可由 $(c-1)$ 项浓度来完全确定, 因为当体系中除了一个组元以外, 其他组元的浓度已经确定时, 则最后组元的浓度即为所余留的浓度。因此为了完全确定 p 个相的成分就必须有 $p(c-1)$ 项浓度, 或者所有浓度的可变数等于 $p(c-1)$ 。前已述及, 体系的所有平衡相, 其温度和压强均相同, 因此除浓度项外, 还要考虑这两个变数。当不存在其他外参变数时, 在平衡时所有总变数为 $p(c-1)+2$ 。

相平衡的条件为体系中每个组元在各相的化学势相等,则在总变数中有一些已经确定,其他变数就称为自由度数。

由(8-13)式对包含 p 个相和 c 个组元的体系,相平衡的条件为

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \mu_1^3 = \mu_1^4 = \dots \mu_1^p \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \mu_2^3 = \mu_2^4 = \dots \mu_2^p \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_c^1 &= \mu_c^2 = \mu_c^3 = \mu_c^4 = \dots \mu_c^p \end{aligned} \right\} \quad (8-14)$$

平衡条件一共有 $c(p-1)$ 个独立的方程[上列式行数为 c , 每行共 $(p-1)$ 个方程]。因此在 $p(c-1)+2$ 的总变数中, $c(p-1)$ 个变数必需固定, 只剩下

$$p(c-1)+2-c(p-1)=c-p+2$$

个变数作为自由度数 F , 即

$$F = c - p + 2 \quad (8-15)$$

这就是吉布斯相律。

在恒压时,表示相律的(8-15)式改为

$$F = c - p + 1$$

显然,当压强为变量,并外加一个其它可变参数,如磁场时,则(8-15)式应写成

$$F = c - p + 3$$

以此类推。

在作热力学分析时,常需沿用相律对系统作分析。例如:在体系中仅有一个组元,并只存在一相时,则自由度数 $F=1-1+2=2$,说明在该体系中温度和压力可任意变动。如在该体系存在固、液二相时, $F=1-2+2=1$,则温度和压力只有一项可以任意变动。也即对应于任一压力,只有唯一的一个熔点。当该体系中存在三相平衡时, $F=1-3+2=0$,此时温度和压力不可变动,它们即对应了体系中的三相点。

在二元系中,当固定了压力后, $F=3-p$ 。因而也就有更多的三相平衡。这些三相平衡出现在某一温度如共晶温度,偏晶温度等。平衡时温度不可变动,因此时自由度数零。

8-4 二元系中的两相平衡及三相平衡

1. 一相分解为两相平衡

对组元间交互作用参数 α 较大的合金,在一定温度($T < T_c$)时,液体溶液或固溶体的自由能曲线由凹形变为中间部分上翘,出现两个最低点,如图 8-3 中 m 和 q 点;一个最高点,如图 8-3 中 o 点。图 8-3 中所示 n 和 p 点为曲率拐点,此处 $\frac{\partial^2 G}{\partial X^2} = 0$,在 $n-p$ 之间自由能曲线呈凸状,即 $\frac{\partial^2 G}{\partial X^2} < 0$ 。如为规则溶液, o 点的浓度相当于 $x_B = 0.5$, m 和 q 具有相同的 ΔG^M 。

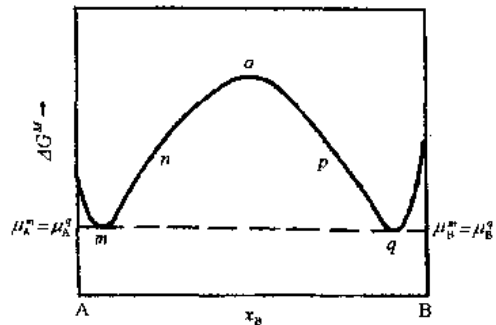


图 8-3 一相分解为两相平衡的自由能曲线

x_B 小于 m 的合金和 x_B 大于 q 的合金在此温度下仍为单相。 x_B 在 $m-q$ 之间的合金在此温度下将分解为 m 和 q 两相,形成两相平衡[浓度在 n 和 p 之间合金的分解称为增幅(Spinodal)分解]。此时,

$$\mu_A^M = \mu_A^q \quad \mu_B^M = \mu_B^q$$

对 m 点所作切线即为对 q 点所作的切线¹⁾。由于*

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

两相共存的准则也可列为

$$a_A^M = a_A^q \quad a_B^M = a_B^q$$

当 ΔH^M 正值很大、呈非规则溶液时,一相分解为两相平衡的自由能曲线(一定的 p , T 时)如图 8-4 所示。此时由 E 点作切线和 F 点所作切线所得的组元化学势相同。

*1) 实际上公切线应表示 $\frac{dG^M}{dx} = \frac{dG^q}{dx}$; 徐祖耀, 金属学原理, 1964, 1965, 178~179。

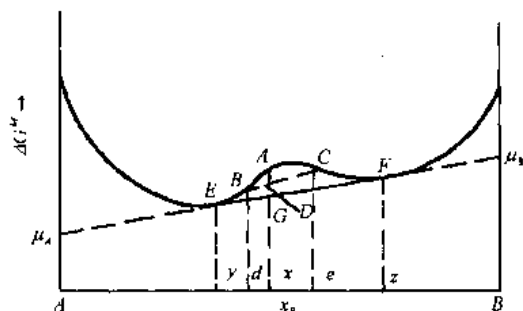


图 8-4 ΔH^M 正值很大的非规则溶液的自由能曲线

因此成分在 E, F 之间 (y, z 之间) 的合金在这温度下势必由一相分解为浓度分别为 E 和 F 的两个相, 这时 E 和 F 不一定为自由能曲线的最低点。

图 8-4 中成分为 x 的合金, 原始的自由能值为 A , 如在此温度下分解为 B (成分为 d) 和 C (成分为 e) 两相, 这时 B 相的相对量按杠杆原理为 $(e-x)/(e-d)$, C 相的相对量为 $(x-d)/(e-d)$, 整个体系的自由能 ΔG^M 为

$$\Delta G^M = B(e-x)/(e-d) + C(x-d)/(e-d) = D$$

如 x 合金在此温度下分解为 E (成分为 y) 和 F (成分为 z) 两相, 则整个体系的自由能值为 G 。显然, $A > D > G$ 。分解为 E 和 F 相后的自由能最低, 并且 E 和 F 两相共存符合两相平衡的条件 ($\mu_A^E = \mu_A^F, \mu_B^E = \mu_B^F$)。

这种在一定温度以下由一相分解为两相呈两相平衡的情况对应于相图上出现溶解度限区 (两相区), 如图 8-5 所示, 液相 L 分解为 L_1 及 L_2 ; 图 8-6 为固溶体 α 分解为 α' 及 α'' , 这时 α, α' 及 α'' 往往具有相同的点阵结构。

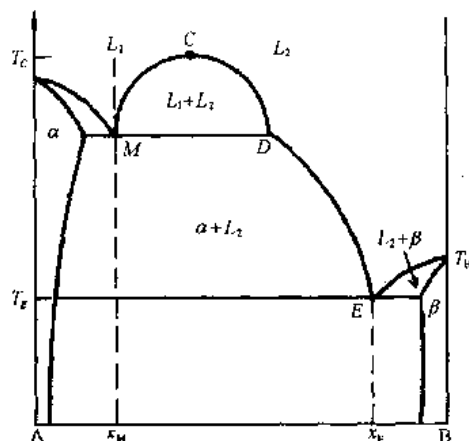


图 8-5 液相呈溶解度限区的相图

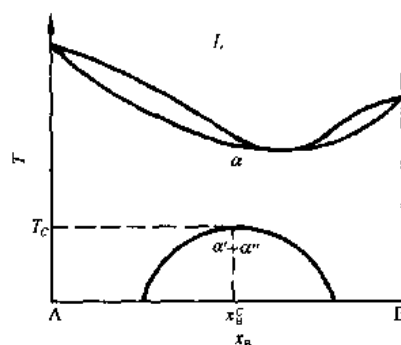


图 8-6 固溶体 α 分解为 α' 及 α'' 的相图

2. 两相平衡¹⁾

图 8-7 为 α 和 β 两相的自由能曲线 (在一定 P, T 条件下)。其中 G_A^{α} 及 G_A^{β} 分别表示纯组元 A 呈 α 和 β 相时的自由能; G_B^{α} 及 G_B^{β} 分别表示纯组元 B 呈 α 和 β 相时的自由能。作 α 和 β 相自由能曲线的公切线, 得到

$$\frac{dG^{\alpha}}{dx} = \frac{dG^{\beta}}{dx}$$

即¹⁾

1) 徐祖耀, 金属学原理, 1964, 1965, 178~179。

$$\mu_A^a = \mu_A^b \quad \mu_B^a = \mu_B^b$$

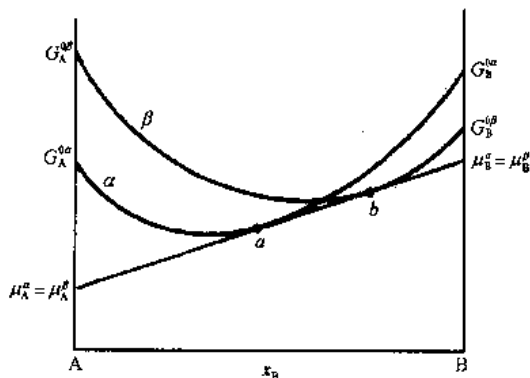


图 8-7 两相平衡时的自由能曲线

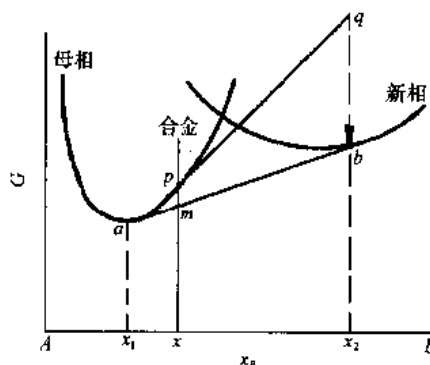


图 8-8 由母相析出新相呈两相平衡时的自由能曲线

公切线切在 α 曲线上的切点为 a , 切在 β 曲线上的切点为 b 。可见成分在 $a-b$ 之间的合金在这温度时呈两相平衡——成分为 a 的 α 和成分为 b 的 β 共存; 当呈单相 α 或单相 β 时其自由能均高于两相平衡时的自由能。当合金成分为 $x_B < a$ 及 $x_B > b$ 时, 在这温度时合金分别呈单相 α 和 β 。

如图 8-8, 成分为 x 的合金, 在这温度下将由原来单个母相变为两相平衡——由母相中析出新相。作母相和新相自由能曲线的公切线, 分别得切点为 a 和 b , 因此形成成分为 x_1 的母相和成分为 x_2 的新相平衡共存。由图可见, x 合金呈母相时的自由能值为 p , 呈两相平衡时自由能为 m

$$m = a(x_2 - x)/(x_2 - x_1) + b(x - x_1)/(x_2 - x_1)$$

这时由母相析出的新相, 其自由能值为 b , 虽然看来新相的自由能值高于原始母相的自由能值, 即 $b > p$, 但呈两相平衡时体系总的自由能降低, 即 $m < p$, 因此两相平衡态为稳定态。

当成分为 x 的母相中, 出现很微量的成分为 x_2 的核胚或起伏时, 则如图 8-8, 在 p 点作曲线 pq , 成分为 x_2 核胚的自由能高度为 q , 成分为 x_2 新相的自由能为 b , 则 qb 即为形成新相(成分为 x_2)核心的驱动力。

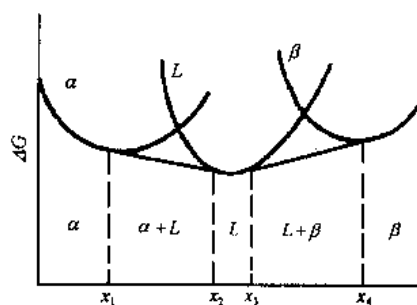


图 8-9 α - L 及 β - L 分别呈两相平衡时的自由能曲线

图 8-9 表示在一定压强和温度下 α 和 β 和 L 相的自由能曲线, 显然此时在一定成分范围内($x_1 - x_2$), 由成分为 x_1 的 α 和成分为 x_2 的 L 形成两相平衡; 在另一成分范围内($x_3 - x_4$), 由成分为 x_4 的 β 和成分为 x_3 的 L 形成两相平衡。

综上所述, 在一定温度下, 两相平衡时, 平衡相的成分是一定的(公切线的切点)。不同成分的合金只是含两个平衡相的相对量有所不同。

3. 化合物形成平衡

当 $|\mu_{AB}|$ 值很大, A-B 间亲和力较大时组成化合物相。化合物具有固定的成分, 如 A_xB_y , 只具一定的摩尔自由能。图 8-10 表示 α 相和化合物 β 相形成两相平衡, 按平衡条

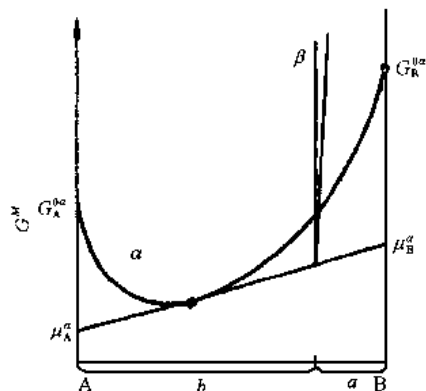


图 8-10 α 相与化合物形成平衡时的自由能曲线

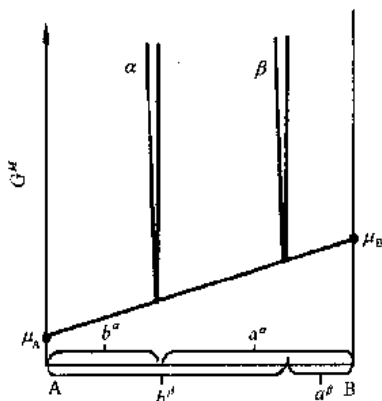


图 8-11 两个化合物呈两相平衡时的自由能曲线

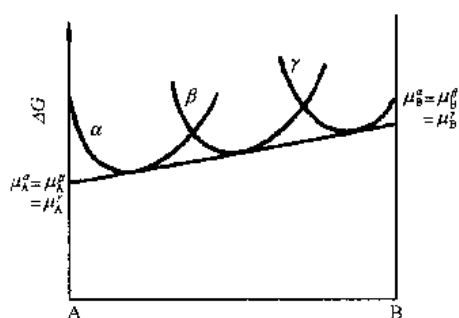


图 8-12 二元系中三相平衡时的自由能曲线

件

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

则 β 相的摩尔自由能值 $\Delta G^{0\beta}$ 为

$$G^{0\beta} = \sum x_i \mu_i^\beta = \sum x_i \mu_i^\alpha \quad (8-16)$$

对图 8-10, 可列出

$$G^{0\beta} = a \mu_A^\alpha + b \mu_B^\alpha$$

当两个化合物相形成平衡时, 如图 8-11 中 α 和 β 相形成平衡时, 按 (8-16) 式, 则有

$$G^{0\alpha} = a^\alpha \mu_A + b^\alpha \mu_B$$

$$G^{0\beta} = a^\beta \mu_A + b^\beta \mu_B$$

并可得

$$\mu_A = \frac{G^{0\alpha}/a^\alpha - G^{0\beta}/a^\beta}{b^\alpha/a^\alpha - b^\beta/a^\beta} \quad (8-17)$$

在一定压强和温度下, 只有当二元系中三个相的自由能曲线能连成一公切线时才形成三相平衡, 其三个切点分别表示平衡相的成分, 如图 8-12 所示, 此时

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma$$

在恒压时, 二元系中只在一定温度下才出现三相平衡, 平衡相的成分分别是固定不变的。

8-5 三元系中的相平衡

三元系(组元设为 k, i, j)中设 α 和 β 相形成两相平衡时, 则

$$\begin{cases} \mu_k^\alpha = \mu_k^\beta \\ \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \\ \mu_j^\alpha = \mu_j^\beta \end{cases} \quad (8-18)$$

作 α 相的自由能曲面和 β 相的自由能曲面的公切面, 公切面分别切在 α 和 β 自由能曲面上的线, 即为二相区的边界; α 和 β 切线上相对应的点即两相的平衡浓度, 组成等温

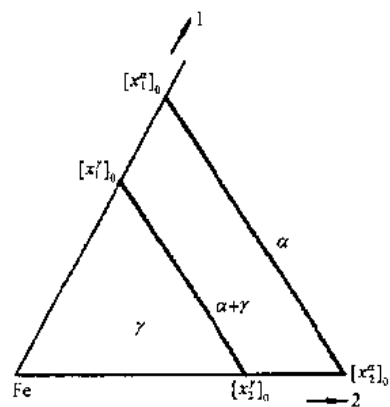
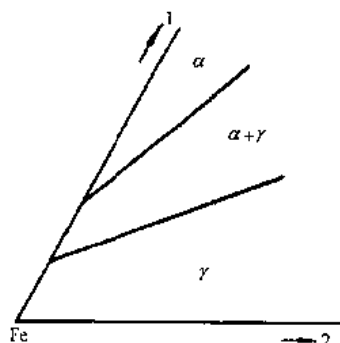


图 8-14 稀溶液铁基合金两相平衡时的等温截面(二组元均为稳定铁素体元素)

当合金原始含量较少、溶剂组元在两相中的含量可分别近似地作为常数,则等温截面上两相区的边界均为直线。如铁基合金中,当两个合金元素在 α 相和 γ 相之间的分配系数大于1($k^{\alpha/\gamma} = x^{\alpha}/x^{\gamma} > 1$),即当加入的两个组元都为稳定铁素体的元素时,其两相平衡的等温截面如图8-14所示;当两个合金元素中一个在 α 相和 γ 相之间的分配系数大于1,另一个小于1($k_1^{\alpha/\gamma} = x_1^{\alpha}/x_1^{\gamma} > 1, k_2^{\alpha/\gamma} = x_2^{\alpha}/x_2^{\gamma} < 1$)时,则两相平衡的等温截面如图8-15所示。



• 101 •

当三元系中形成一个三元化合物,其中一个组元的含量保持不变时,如在 Fe-Me-C 系中形成一个碳化物 $(\text{Fe}, \text{Me})_a\text{C}_b$ 时,则不需确定三个组元的化学势,只需确定两个简单化合物,如 Fe_aC_b 及 Me_aC_b 的化学势。当 Fe_aC_b 与 α 相形成平衡时,其平衡条件可列为

$$a\mu_{\text{Fe}}^{\alpha} + b\mu_{\text{C}}^{\alpha} = \mu_{\text{Fe}_a\text{C}_b} \quad (8-19)$$

图 8-16 表示 α 相和 $(\text{Fe}, \text{Me})_a\text{C}_b$ 相在一定温度下呈平衡时的自由能。图中所示的切面为 α 相自由能曲面和 $(\text{Fe}, \text{Me})_a\text{C}_b$ (由 Fe_aC_b 和 Me_aC_b 组成) 自由能曲面的公切面。和二元系公切线的原理相同,它公切交于 Fe 的纵轴上得 μ_{Fe}^{α} 。交于 C 的纵轴上得 μ_{C}^{α} , 交于 Me 的纵轴上得 μ_{Me}^{α} , 交于 Fe_aC_b 的纵轴上得 $\mu_{\text{Fe}_a\text{C}_b}$, 交于 Me_aC_b 的纵轴上得 $\mu_{\text{Me}_a\text{C}_b}$ 。 Fe_aC_b 和 Me_aC_b 组成含一定碳量、不同 Fe 和 Me 量的 $(\text{Fe}, \text{Me})_a\text{C}_b$ 。一定成分的 $(\text{Fe}, \text{Me})_a\text{C}_b$ 与一定成分的 α 形成平衡,组成等温截面上两相区的连线,如图中所示。

8-6 二级相变时的相平衡

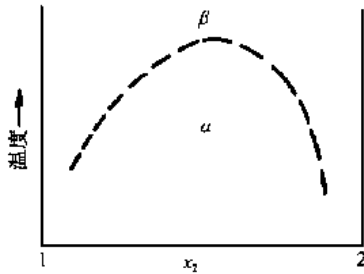


图 8-17 具有二级相变的相图(部分)

当合金具有二级相变时,如图 8-17 所示, β 相和 α 相只被单线所分隔,在任一平衡浓度下,两平衡相的成分相同,兹证明如下。

设平衡相为 α 和 β , 组元为 1 和 2。在恒压下,平衡的条件为

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta}$$

$$\mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta}$$

由于化学势是温度和浓度的函数,以微分的形式表示为

$$d\mu_1^{\alpha} = \left(\frac{\partial \mu_1^{\alpha}}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \mu_1^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right) dx^{\alpha}$$

$$d\mu_1^{\beta} = \left(\frac{\partial \mu_1^{\beta}}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \mu_1^{\beta}}{\partial x^{\beta}} \right) dx^{\beta}$$

$$d\mu_2^{\alpha} = \left(\frac{\partial \mu_2^{\alpha}}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \mu_2^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right) dx^{\alpha}$$

$$d\mu_2^{\beta} = \left(\frac{\partial \mu_2^{\beta}}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \mu_2^{\beta}}{\partial x^{\beta}} \right) dx^{\beta}$$

则当 α 和 β 相平衡时,有

$$-\bar{S}_1^{\alpha}dT + \left(\frac{\partial \mu_1^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right) dx^{\alpha} = -\bar{S}_1^{\beta}dT + \left(\frac{\partial \mu_1^{\beta}}{\partial x^{\beta}} \right) dx^{\beta} \quad (8-20)$$

$$-\bar{S}_2^{\alpha}dT + \left(\frac{\partial \mu_2^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right) dx^{\alpha} = -\bar{S}_2^{\beta}dT + \left(\frac{\partial \mu_2^{\beta}}{\partial x^{\beta}} \right) dx^{\beta} \quad (8-21)$$

式中, \bar{S} 表示偏摩尔熵; x^{α} 表示组元 1 在 α 内的原子浓度, x^{β} 表示组元 1 在 β 相内的原子浓度。根据 Gibbs-Duhem 方程

$$xd\mu_1 + (1-x)d\mu_2 = 0$$

则

$$x^{\alpha}d\mu_1 = -(1-x^{\alpha})d\mu_2 \quad (8-22)$$

$$x^\beta d\mu_1 = -(1 - x^\beta) d\mu_2 \quad (8-23)$$

以(8-21)式除以(8-20)式并将(8-22)式和(8-23)式代入, 消去 dx^β , 即得

$$\left[\frac{x^\beta}{1 - x^\beta} (\bar{S}_1^\alpha - \bar{S}_1^\beta) + \bar{S}_2^\alpha - \bar{S}_2^\beta \right] dT - \left(\frac{x^\beta}{1 - x^\beta} - \frac{x^\alpha}{1 - x^\alpha} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x^\alpha} \right) dx^\alpha = 0 \quad (8-24)$$

在二级相变的情况下, $\bar{S}^\alpha = \bar{S}^\beta$, 故在(8-24)式 dT 项的系数为零, dx^α 项的系数必须为零, 因此在平衡时, $x^\alpha = x^\beta$ 。

8-7 例 题

1. 如图 8-18 所示, 组元 2 在 α 相中成分为 x_2^α , 在 β 相中成分为 x_2^β , 组元 2 在多相体系中的总成分为 x_2 , 求 α 相在多相体系中的摩尔分数 x 。

【解】由图 8-18 可写出

$$x_2 = n_2/n = n_2^\alpha/n + n_2^\beta/n = n_2^\alpha n^\alpha / (n^\alpha n) + n_2^\beta n^\beta / (n^\beta n) = x_2^\alpha x + x_2^\beta (1 - x)$$

也即

$$x_2 = (x_2^\alpha - x_2^\beta)x + x_2^\beta$$

由图 8-18, 还可看出

$$x = (x_2^\beta - x_2) / (x_2^\beta - x_2^\alpha) = MQ/PQ$$

即二元系中各相比符合杠杆定律。

2. 以二元素的自由能-浓度曲线证明: 组成中间化合物时, 组元间的亲和力愈大, 与化

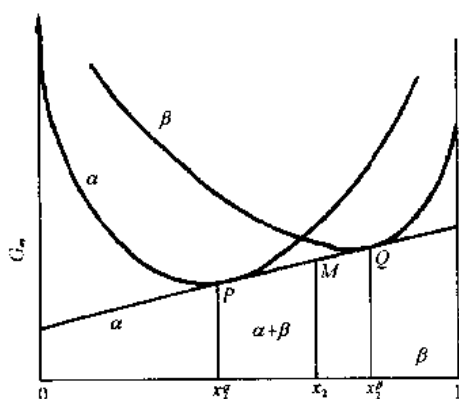


图 8-18 α 和 β 二相平衡时的成分和自由能曲线

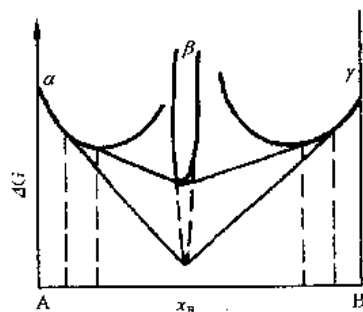


图 8-19 化合物 β 与 α 和 γ 相形成平衡时的自由能曲线

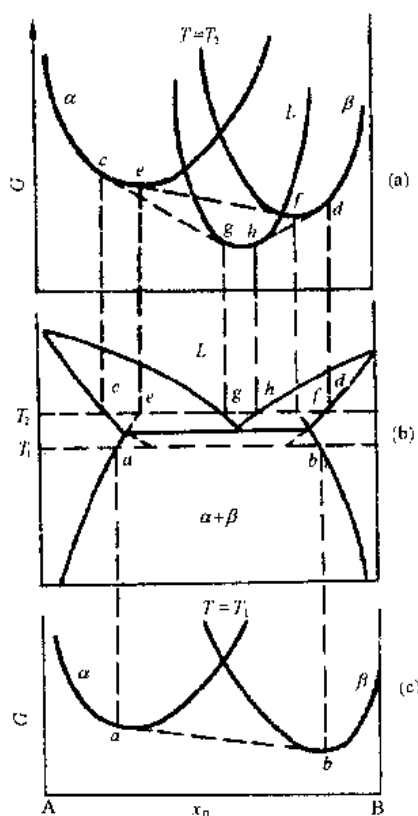


图 8-20 两相稳定平衡(c)和亚稳平衡(a)的自由能及相图上的浓度(b)

合物相邻的端际固溶体的溶解度愈小。

【解】 当组成化合物时组元间的亲和力愈大,化合物愈稳定,其自由能值愈低。如图 8-19,化合物 β 与端际固溶体 α 和 γ 分别形成平衡。当化合物 β 相的自由能曲线愈下垂时,与它形成平衡相的 α 或 γ 相的自由能曲线连成公切线的斜率愈大,使 α 和 γ 相区愈窄,即溶解度愈小。

3. 由二元系的自由能曲线证明:如图 8-20 所示 α - β 的溶解度曲线的延伸线应分别进入 $(L+\alpha)$ 及 $(L+\beta)$ 两相区内。

【解】 α - β 的溶解度曲线的延伸线表示 α - β 的亚稳平衡的浓度。在 T_1 时 α 和 β 相的自由能曲线如图 8-20(c), α 和 β 平衡相的浓度分别为 a 和 b 。在 T_2 时,由于液相 (L) 的自由能降低较多,形成如图 8-20(a) 的情况。在稳定平衡时这二元系应有 α 相区 ($X_B < c$), $(L+\alpha)$ 两相区 ($c < X_B < g$), L 相区 ($g < X_B < h$), $(L+\beta)$ 两相区 ($h < X_B < d$) 和 β 相区 ($X_B > d$)。此时如图 8-20(a) 所示, α - β 亚稳平衡的公切线 $e-f$ 在 α - l 平衡浓度 $c-g$ 和 β - l 平衡浓度 $h-d$ 之上, α 和 β 的溶解度延伸至这温度时亚稳平衡的浓度分别为 e 和 f 点,只要液相的自由能曲线低于 $e-f$, 则 e 点必位于 $c-g$ 之间,而 f 点必位于 $h-d$ 之间。因此 $(\alpha+\beta)$ 两相区的区界线 (α - β 的溶解度曲线) 必须延伸至 $(L+\alpha)$ 及 $(L+\beta)$ 两相区内。

第九章 统计热力学

9-1 概 述

统计热力学是关于热现象的平衡态微观理论。研究的对象为大量分子和原子所组成的体系。统计热力学从微观量的统计平均值作为宏观性质,根据分子和原子的运动来解释观测所得物质的宏观性质。依据力学运动定律和统计方法能导出热力学的三个基本定律。统计热力学是统计物理的一个方面。

在微观范围,原子或分子的数目既涨落不定,其所具有的能量也是起伏无常的。但在宏观上一定体积、温度和压强下,在一定时间内表现有一定原子或分子的数目,具有恒定的能量。当求微观量的统计平均值时所选的体积从微观方面看必须足够大,从宏观上看则要足够小;所考虑的时间从微观方面看必须足够长,从宏观上则要足够短,才能得到稳定的统计平均值。因为在宏观看来小的体积、短的时间内,宏观性质无显著变化,但在微观看来体积已足够大,时间已足够长,而足以发生性质的急剧变化。统计物理所要解释的宏观性质应是在一定宏观条件下大量观测数值的平均结果,所要求的平均值是在一定宏观条件下对一切可能的微观运动状态的平均值。如微观量为 x ,其相应的宏观量为 \bar{x} ,对一定宏观条件下所有可能微观运动状态的平均值 \bar{x} 。

包括所有力学体系运动状态的空间称为相空间(相宇)。设相空间的一个体积元为 $d\Omega$,在 t 时刻内在 $d\Omega$ 内出现微观状态的次数为 $\rho d\Omega$ 其中 ρ 称为分布函数, $\int \rho d\Omega$ 即为在 t 时刻所讨论的体系各不同微观状态的总和,由此, \bar{x} 可表示为

$$\bar{x} = \int x \rho d\Omega / \int \rho d\Omega \quad (9-1)$$

当把各个微观态看成一个体系时,这些微观态的总和就叫做系综。系综是由大量性质完全相同、各处在不同运动状态的力学体系所组成。

在任何时刻,分布函数 ρ 确定在相空间中的系综分布。统计热力学讨论三类系综和相应的分布。当求一个孤立体系在平衡态的宏观量时,系综的分布数 ρ 假定在全部能量曲面上为常数,即考虑在两个邻近的能量曲面 μ 和 $\mu + \Delta\mu$ 之间的区域中 ρ 为常数,最后令 $\Delta\mu \rightarrow 0$,这样的系综称为微正则系综,其在相空间中的分布称为微正则分布。当所讨论的体系在宏观条件上不是孤立的,而与一大热源相接触而达到平衡,这种体系属于正则系综。正则系综的 ρ 由下式表示:

$$\rho = e^{-\Psi - \beta\mu}$$

其中, Ψ 和 β 为常数 $[\beta = 1/(KT)]$, μ 为能量。显然,可将体系与热源一起作为一个大的孤立体系,因此正则系综可由微正则系综导出。由数目众多分子或原子所组成的正则系综就接近微正则系综。在化学反应过程中,分子数改变,如同时与大的热源接触,则所用的统计系综称为巨正则系综,巨正则系综的分布函数为

$$\rho = \frac{e^{-\xi - \sum_i N_i \alpha_i - \beta \mu}}{\prod_i N_i!}$$

其中, ξ 为 β 及 α_i 等的函数, $\alpha_i = -\mu_i/(KT)$, $\beta = 1/(KT)$ 。

本章不拟对这三类系综及其分布函数进行系统的介绍。本章目的也不在于由巨正则系综推导出热力学关系式并证明 $S = k \ln \omega$, 主要任务却是: 由微正则系综的基本概念导出玻尔兹曼分布律, 应用这个分布律可得出原子处于某一能量级的几率; 由正则系综引述平均值的偏差, 阐述能量起伏的概念以及由巨正则系综平均分子数引出浓度起伏的概念。

Ising 模型远不够成熟, 但却是统计热力学具体应用的典范。由此就可以对有序-无序转变的统计理论作简单的引述。浓度起伏对固溶体的稳定性关系密切, 虽然毋须引用起伏理论, 但也不失为浓度起伏具体应用的一个适例。

9-2 微正则系综、正则系综和巨正则系综

1. 几率

设某事件出现 A_1 的次数为 N_1 , 出现 A_2 的次数为 N_2, \dots , 而 $N = N_1 + N_2 + \dots$, 则出现 A_1 的几率 ω_{A_1} 为

$$\omega_{A_1} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1}{N}$$

或某事件出现 A_1 的时间为 t_1 , 出现 A_2 的时间为 t_2 , 而 $t = t_1 + t_2 + \dots$, 则出现 A_1 的几率 ω_{A_1} 为

$$\omega_{A_1} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t_1}{t}$$

设实现某一事件的几率为 ω_1 , 实现另一事件的几率为 ω_2 , 若这两事件互不排斥, 则同时实现这两事件的几率为它们几率之乘积, 即

$$\omega_{1,2} = \omega_1 \cdot \omega_2,$$

若这两事件并不独立, 实现这一事件时就不出现另一事件, 则出现某一事件或另一事件的几率为两种几率之和, 即

$$\omega = \omega_1 + \omega_2,$$

若有 i 个事件, 几率分别为 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i$, 则

$$\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_i = \sum \omega_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1}{N} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_2}{N} + \dots = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1 + N_2 + \dots}{N} = 1$$

所以

$$\sum \omega_i = 1$$

即在众多 i 几率中必然出现其中一个情况, 则 ω_i 为归一化几率。

如在 $x \rightarrow x + dx$ 之间出现的几率为 $d\omega_x$, 则

$$d\omega_x = f(x)dx \quad (9-2)$$

当 $f(x)dx$ 几率未归一化时,

$$\int f(x)dx \neq 1$$

使

$$\int C f(x) dx = 1$$

$$C = 1 / \int f(x) dx \quad (9-3)$$

C 称为归一化常数, $C f(x) dx$ 则为归一化几率。

设出现 a_1 的次数为 N_1 , 出现 a_2 的次数为 N_2 , 求平均值 \bar{a} , 则

$$\bar{a} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1 a_1 + N_2 a_2 + \dots}{N} = \sum a_i \omega_i$$

在 $a \rightarrow a + da$ 之间, \bar{a} 为

$$\bar{a} = \int a f(a) da / \int f(a) da$$

设 $f(a) da$ 为归一化几率, 则

$$\bar{a} = \int a f(a) da \quad (9-4)$$

对(9-1)式中使 $\int \rho d\Omega = 1$ 满足归一化条件, 则(9-1)式成为

$$\bar{x} = \int x \rho d\Omega \quad (9-5)$$

例如, N 个理想气体分子处于体积 V 中, 求 n 个分子处于 v 中的几率($v \leq V$)。

(1) 求任一个分子处于 v 中的几率, 即

$$\omega_1 = v/V$$

处在 v 以外的几率 ω_2 时应用加法, 即

$$\omega_2 = 1 - \omega_1 = 1 - v/V$$

(2) 求 n 个一定分子处在 v 中的几率, 应用乘法, 为 $\left(\frac{v}{V}\right)^n$, $(N-n)$ 个处在 v 以外的几率应为 $\left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}$, 则

$$\omega_3 = \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}$$

(3) 求 N 个分子中取任意 n 个分子处于 v , $(N-n)$ 个处于 v 以外的几率 ω_n^N 。

按(2-18)式, N 个分子中挑选任意 n 个分子处于 v , $(N-n)$ 个处于 v 以外的排列花样为 $\frac{N!}{(N-n)! n!}$, 则

$$\omega_n^N = \frac{N!}{(N-n)! n!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}$$

(4) 求最可几分布

令 $\frac{\delta \ln \omega}{\delta n} = 0$, 得

$$\ln \left(\frac{N-n}{N} \right) - \ln \left(\frac{V-v}{V} \right) = 0$$

$$\frac{N}{n} = \frac{V}{v}$$

$$n = \frac{N}{V} v = N \frac{V}{v}$$

它表示均匀分布为最可几的分布。

2. 拉格朗日未定乘数法和 Stirling 公式

设有一个多变数的函数

$$f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

其中, x_1, x_2, \dots, x_n 为独立变数。当 $\delta f = 0$, 且变数满足附加条件 $g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ 时, 则

$$\delta f = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \delta x_i = 0 \quad (9-6)$$

$$\delta g = \sum_{i=1}^n \frac{\partial g}{\partial x_i} \delta x_i = 0 \quad (9-7)$$

通过乘数 α , 做出函数 $(f + \alpha g)$, 则这函数产生相应的微变当为

$$\delta(f + \alpha g) = \delta f + \alpha \delta g = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \delta x_i = \delta f \quad (9-8)$$

这指出, 只要满足方程

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (9-9)$$

就能满足 $\delta f = 0$ 和 $g = 0$ 。这就是拉格朗日乘子的性质。应用拉格朗日乘子法可以对(9-6)和(9-7)式求解。

Stirling 公式指出

$$n! = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e} \right)^n e^{f(n)}$$

其中

$$\frac{1}{12 \left(n + \frac{1}{2} \right)} < f(n) < \frac{1}{12n}$$

当 n 为不太小的整数时,

$$\ln n! = \ln \left[\sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e} \right)^n \right] = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n)$$

当 n 很大时, $\ln n \ll n$, 上式右首的最后一项可以略去, 得

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (9-10)$$

3. 微正则系综和玻尔兹曼分布

设体系由 N 个同样的分子(原子)组成, 分子之间没有互相作用, 则体系的总能量 μ 为各分子能量 ϵ_i 之和

$$\mu = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$

事实上各分子之间仅有微弱的作用, 各分子之间交换能量使体系在足够长的时间内达到平衡态。 N 个分子在同一时刻出现 N 个微观状态, 相当于相空间(子空间)中的 N 个点。把 N 个点出现的区域分为 k 个微小的区域 $\Delta\omega_l (l=1, 2, \dots, k)$ 。设某一运动状态下, N 个点的分布为: a_l 个点位于 $\Delta\omega_l$ 内。由于分子的总数等于 N , 分子的总能量等于 μ , 由此 a_l

须满足下列两条件:

$$\sum_i a_i = N \quad (9-11)$$

$$\sum_i a_i \varepsilon_i = N \quad (9-12)$$

现在的任务是求出一组数值 a_i (即 a_1, a_2, \dots, a_k) 位于 $\Delta\omega_i$ 内的分布几率, 并求出最可几分布——几率最大的分布。根据微正则系综求平均值的公式, 在能量曲面 μ 和 $\mu + \Delta\mu$ 之间的相等的体积具有相等的几率, 因此需求出 a_i 的分布在相空间中的相应体积。

令 $\Delta\Omega$ 为在相空间中微小的体积, a_i 分布表示有 a_i 个分子的体积元相等, 故

$$\Delta\Omega = \prod_i (\Delta\omega_i)^{a_i} \quad (9-13)$$

N 个分子出现总的微观状态数 (总的排列数) 为 $N!$, 在总的排列数中应除去在同一 $\Delta\omega_i$ 内的排列数 $a_i!$, 才得到不同的组合。按 (2-18) 式, N 个分子出现不同的可能微观态数即组合数 ω 为

$$\omega = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_k!}$$

在相空间内可能的微观状态将占有 $\omega\Delta\Omega$ 区域

$$\omega\Delta\Omega = \frac{N!}{\prod_i a_i!} \prod_i (\Delta\omega_i)^{a_i} \quad (9-14)$$

(9-14) 式对所有可能的分布数 a_i 求和即为全部位于能量曲面 μ 和 $\mu + \Delta\mu$ 之间的区域

$$\int d\Omega = \sum \frac{N!}{\prod_i a_i!} \prod_i (\Delta\omega_i)^{a_i} \quad (9-15)$$

(9-15) 式中所有可能的 a_i 必须满足 (9-11) 和 (9-12) 式。由于相空间中相等的体积有相等的几率, 因此 a_i 分布的几率与 $\omega\Delta\Omega$ 成正比, 简单地说与 ω 成正比, a_i 的最可几分布就是使 $\omega\Delta\Omega$ 为极大的分布。

应用 Stirling 公式于 ω , ω 为大数, 因此

$$\ln\omega = N\ln N - N - \sum_i (a_i \ln a_i - a_i)$$

考虑到 (9-11) 式, 则有

$$\ln\omega = N\ln N - \sum_i a_i \ln a_i$$

当 a_i 改变为 δa_i 时将使 $\ln\omega$ 改变 $\delta\ln\omega$ 。要使 a_i 相当于极大的 $\omega\Delta\Omega$, 即使 $\frac{\partial F}{\partial n_i} = 0$ 或 $\delta\ln(\omega\Delta\Omega) = 0$, 即

$$\delta\ln(\omega\Delta\Omega) = - \sum_i \ln(a_i/\Delta\omega_i) \delta a_i = 0$$

这些 δa_i 不是任意的, 它们必须满足 (9-11) 和 (9-12) 式的条件, 即

$$\delta N = \sum_i \delta a_i = 0$$

$$\delta E = \sum_i \delta a_i \varepsilon_i = 0$$

用拉格朗日未定乘子 α 和 β 分别乘上两式并从 $\delta\ln(\omega\Delta\Omega)$ 中减去, 得

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$$

或

$$\delta \ln(\omega \Delta \Omega) - \alpha \delta N - \beta \delta E = - \sum_i \left(\ln \frac{a_i}{\Delta \omega_i} + \alpha + \beta \epsilon_i \right) \delta a_i = 0$$

根据拉格朗日乘子的性质,为满足最可几分布同时满足(9-11)和(9-12)式条件,则

$$\ln \frac{a_i}{\Delta \omega_i} + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

或

$$a_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \Delta \omega_i \quad (9-16)$$

这即为所求的最可几分布称为麦克斯韦-玻尔兹曼分布律,简称玻尔兹曼分布律。将(9-16)式代入(9-11)和(9-12)式

$$N = \sum_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \Delta \omega_i \quad (9-17)$$

$$\mu = \sum_i \epsilon_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \Delta \omega_i \quad (9-18)$$

由上两式可以确定 α 和 β 两个常数。令

$$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \Delta \omega_i \quad (9-19)$$

Z 称为配分函数,它是 β 的函数。由(9-17)式得 α 与 Z 的关系式为

$$\alpha = \ln \left(\frac{Z}{N} \right) \quad (9-20)$$

由(9-17)及(9-18)式中消去 α ,得

$$\mu = - N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (9-21)$$

当 $\Delta \omega_i \rightarrow 0$ 时(9-19)式变为积分式

$$Z = \int e^{-\beta \epsilon_i} d\omega \quad (9-22)$$

由正则系综证明¹⁾:

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

其中 k 为玻尔兹曼常量, $k = 1.3804 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$ 。

设体系中有 N 个相同原子,原子的能量级有 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_k$,平衡态时体系整个的内能为 μ ,求占据能量级为 ϵ_i 的原子数 a_i ,求原子处于 ϵ_i 能量级的几率。

根据玻尔兹曼分布律(9-16)式

$$a_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} \Delta \omega_i$$

a_i 即为处于能量为 ϵ_i 某一微观状态的原子(分子)数,相空间条件 $\Delta \omega_i$ 不影响几率分布,大的 $\Delta \omega_i$ 内其原子数就多,但几率仍相同,因此可将 $\Delta \omega_i$ 略去。设几率分布为 p_i , p_i 即为原子处于 ϵ_i 能量级的几率

$$p_i = a_i / N \quad (9-23)$$

1) 也可由热力学 $S = k \ln \omega$ 得到证明。

由于

$$\sum a_i = N$$

故

$$\sum_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} = N \quad (9-24)$$

将(9-16)及(9-24)式代入(9-23)式,得

$$p_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} / \sum_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

对能量级 ϵ_i 取和,不对 $e^{-\alpha}$ 取和,则

$$p_i = e^{-\beta \epsilon_i} / \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (9-25)$$

两边取和, $\sum_i p_i = 1$, 已满足归一化条件。

由于 $\Delta\omega_i$ 不影响几率分布,可以略去,故

$$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (9-26)$$

可见配分函数 Z 为诸微观状态的总和。将(9-26)式代入(9-25)式,得

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_i} \quad (9-27)$$

(9-27)式具有广泛的应用。

4. 正则系综

当力学体系与一大热源相接触而达到平衡时,这个体系(子系)的平衡性质由正则系综求平均得到。把所讨论的体系与一大热源合起来作为一个大的体系,把所讨论的体系作为其中的一个子系,设子系的能量为 μ_1 , 热源的能量为 μ_2 , 大体系的总能量为 μ ($\mu = \mu_1 + \mu_2$); 并设子系的相空间的体积元为 $\delta\Omega_1$ 。

由(9-16)式得近独立子系的最可几分布。当 N 个分子处于 $\Delta\omega_1$ 内的分子数为 a_i 最可几的数值为

$$a_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \Delta\omega_i$$

就一个分子而言,它在 $\Delta\omega_i$ 内的几率应为 a_i/N , 即

$$a_i/N = \frac{1}{N} e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \Delta\omega_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_i} \Delta\omega_i$$

把一个分子当作一个复杂的子系,把 μ_1 代替 ϵ_i , 以 $d\Omega_1$ 代替 $\Delta\omega_i$, 把 a_i/N 改作 $\rho_1 d\Omega_1$, 以配分函数 p 代替 Z , 得

$$\rho_1 d\Omega_1 = \frac{1}{p} e^{-\beta \mu_1} d\Omega_1 \quad (9-28)$$

$$\rho_1 = e^{-\Psi - \beta \mu_1}$$

或

$$\rho = e^{-\Psi - \beta \mu} \quad (9-29)$$

其中, Ψ 和 β 都是常数,而 Ψ 由归一化条件来定

$$\int \rho_1 d\Omega_1 = \int e^{-\Psi - \beta \mu_1} d\Omega_1 = 1$$

$$\Psi = \ln p$$

$$e^{\Psi} = \int e^{-\beta\mu_1} d\Omega_1$$

$$p = \int e^{-\beta\mu_1} d\Omega_1$$

或

$$p = \int e^{-\beta\mu_1} d\Omega, e^{\Psi} = \int e^{-\beta\mu_1} d\Omega \quad (9-30)$$

(9-28)式表示正则系综公式, (9-29)式为正则系综的分布函数。

正则系综的两个常数 Ψ 和 β , 可证明和热力学函数有关

$$F = -kT\Psi$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

由正则系综的平均值可导出热力学的基本微分方程为

$$TdS = d\mu - \sum_i Y_i dy_i$$

其中, Y_i 为外界对物体的作用力, y_i 为描述物体的位形的几何变数, 由正则系综还可导出熵与热力学几率之间的简单关系为

$$S = k \ln \omega$$

这和热力学中最可几分布所得的关系相同。

本章引述由正则系综所求得的平均值的偏差, 即起伏的概念。

设热力学任何一种微观状态函数 x 的平均值为 \bar{x} , x 与平均值的偏差 $\Delta x = x - \bar{x}$, 平方偏差 $(\Delta x)^2 = (x - \bar{x})^2$ 。平均平方偏差(均方起伏) $\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2}$ 。一般, 平均起伏 $\equiv \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$, 相对起伏 $\equiv \frac{\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}}{\bar{x}}$, 也有把相对起伏表为 $\frac{\overline{(\Delta x)^2}}{\bar{x}^2}$ 。按(9-1)式, 平均值的普遍公式为

$$\bar{x} = \int x \rho d\Omega$$

则平均平方偏差(均方起伏)为

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta x)^2} &= \overline{(x - \bar{x})^2} = \int (x - \bar{x})^2 \rho d\Omega = \int [x^2 - 2x\bar{x} + (\bar{x})^2] \rho d\Omega \\ &= \bar{x}^2 - 2\bar{x}\bar{x} + (\bar{x})^2 = \bar{x}^2 - (\bar{x})^2 \end{aligned} \quad (9-31)$$

由(9-29)及(9-30)式

$$\rho = e^{-\Psi - \beta\mu}$$

$$e^{\Psi} = \int e^{-\beta\mu} d\Omega$$

根据求统计平均值的(9-1)式,

$$\bar{\mu} = \int \mu \rho d\Omega = \int \mu e^{-\Psi - \beta\mu} d\Omega = e^{-\Psi} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta\mu} d\Omega \right) = e^{-\Psi} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} e^{\Psi} \right)$$

得

$$\bar{\mu} = -\frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \quad (9-32)$$

则

$$\begin{aligned}\overline{\mu^2} &= \int \mu^2 e^{-\Psi - \beta\mu} d\Omega = e^{-\Psi} \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \int e^{-\beta\mu} d\Omega \right) = e^{-\Psi} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{\Psi} = e^{-\Psi} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(e^{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \right) \\ &= \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \beta^2}\end{aligned}$$

得

$$\overline{\mu^2} - (\overline{\mu})^2 = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \beta^2}$$

按(9-31)式,能量的均方起伏为

$$\overline{(\Delta\mu)^2} = \overline{(\mu - \overline{\mu})^2} = \overline{\mu^2} - (\overline{\mu})^2 = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \overline{\mu}}{\partial \beta} \quad (9-32a)$$

由(9-32a)式可求出能量的平均起伏和相对起伏,如

$$\overline{(\mu - \overline{\mu^2})} / \overline{\mu^2} = -\frac{1}{(\overline{\mu})^2} \frac{\partial \overline{\mu}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\overline{\mu}} \quad (9-33)$$

对理想气体可求出

$$\Psi = N \ln Z, \quad Z = V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

代入(9-32)式,得

$$\overline{\mu} = 3N/2\beta$$

代入(9-33)式,得能量的相对起伏为

$$(\mu - \overline{\mu^2}) / \overline{\mu^2} = 2/(3N) \quad (9-34)$$

由(9-34)式可见,当分子数 N 很大时,能量起伏很小。

5. 巨正则系综

分子数可以变化的体系,相当与大热源接触的系综称为巨正则系统。巨正则系综的分布函数由下式表达:

$$\rho = \frac{e^{-\xi} - \sum N_i \alpha_i - \beta \mu}{\prod_i N_i!} \quad (9-35)$$

或

$$e^{\xi} = \sum_{N_i=0}^{\infty} \frac{e^{-\sum N_i \alpha_i}}{\prod_i N_i!} \int e^{-\beta \mu} d\Omega$$

其中, α_i 相当于化学势的函数: $\alpha_i = -\mu_i/kT$ 。在统计物理中,两相平衡的条件列为: $\alpha_1^I = \alpha_1^II$, ξ 为 β, α_i 和 y_i 的函数,而

$$\overline{N}_i = -\frac{\partial \xi}{\partial \alpha_i}$$

由(9-35)式

$$\begin{aligned}\sum_{N_i} \frac{e^{-\xi - \sum N_i \alpha_i - \beta \mu}}{\prod_i N_i!} &= 1 \\ \overline{x} &= \sum_{N_i} \frac{e^{-\xi - \sum N_i \alpha_i}}{\prod_i N_i!} \int x e^{-\beta \mu} d\Omega\end{aligned} \quad (9-36)$$

(14-36)式为巨正则系综的普遍公式,由此可求得浓度起伏

$$\overline{N_i^2} = e^{-\xi} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_i^2} e^{\xi} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial \alpha_i} \right)^2 + \frac{\partial^2 \xi}{\partial \alpha_i^2} \quad (9-37)$$

则

$$(\overline{N_i - \overline{N_i}})^2 = \overline{N_i^2} - (\overline{N_i})^2 = \frac{\partial^2 \xi}{\partial \alpha_i^2} = - \frac{\partial \overline{N_i}}{\partial \alpha_i} \quad (9-38)$$

$$\frac{(\overline{N_i - \overline{N_i}})^2}{(\overline{N_i})^2} = \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \frac{1}{\overline{N_i}} \quad (9-39)$$

对理想气体,相对浓度起伏等于 $\frac{1}{\overline{N_i}}$,可见相对起伏很小。

9-3 点阵统计理论和 Ising 模型

E. Ising 提出的固溶体统计模型和 10-1 节中所述准化学近似相仿,它把固溶体内原子之间的互相作用能表示为各原子对之间互相作用能的综合,如式所列。但 Ising 模型中把 A-B 对数列为 zp_{AB} 。设 A, B 两组元组成替代式固溶体,总原子数为 N ,组元 B 的原子分数为 x ,则组元 B 的原子数为 Nx ,组元 A 的原子数为 $N(1-x)$ 。近邻对的互相作用能仍分别为 μ_{AB}, μ_{AA} 和 μ_{BB} ;配位数为 z ,则 A-A 对数为 $\frac{1}{2}z[N(1-x) - p_{AB}]$; B-B 对数为 $\frac{1}{2}z(Nx - p_{AB})$ 。忽略晶体的表面效应,固溶体的组态能量可表为

$$\begin{aligned} \mu_c &= zp_{AB}\mu_{AB} + \frac{1}{2}z(Nx - p_{AB})\mu_{BB} + \frac{1}{2}z[N(1-x) - p_{AB}]\mu_{AA} \\ &= \frac{1}{2}(Nx\mu_{BB} + N(1-x)\mu_{AA}) + zp_{AB}[\mu_{AB} - \frac{1}{2}(\mu_{AA} + \mu_{BB})] \end{aligned} \quad (9-40)$$

其中, $\frac{1}{2}(Nx\mu_{BB} + N(1-x)\mu_{AA})$ 为溶解度的组态能,故混合能为

$$\Delta\mu^M = zp_{AB}[\mu_{AB} - \frac{1}{2}(\mu_{AA} + \mu_{BB})] \quad (9-41)$$

(9-41)式和(10-5)式比较,把 zp_{AB} 代替了 p_{AB} 。设

$$\mu = \mu_{AB} - \frac{1}{2}(\mu_{AA} + \mu_{BB})$$

则 $2\mu = 2\mu_{AB} - (\mu_{AA} + \mu_{BB})$,就是说,当近邻原子对 AA 中的 A 原子和近邻对 BB 中的 B 原子交换位置的过程——一个 AA 对和一个 BB 对转化为两个 AB 对的过程,其能量变化为 2μ 。和 10-1 节所述的相同, $\mu < 0$ 时易形成异类原子对,当 $\mu > 0$ 时易形成同类原子对。

在一般情况下,固溶体的能量包括:原子动能的总和 μ_k ,原子偏离平衡位置引起的畸变能 μ_i ——包括原子作弹性振动的势能和由于原子大小不同而引起的静畸变能,和由于原子分布组态所决定的相互作用能——组态能 μ_c ,即

$$\mu = U_k + U_i + U_c$$

固溶体的配分函数一般表示为

$$Z = \sum e^{-\mu/kT} \iint e^{-(\mu_k + \mu_i)/kT} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N$$

其中, $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N$ 分别表示各原子的位置矢量,设 μ_i 和原子排列的组态无关,则可将组态

配分函数独立出来

$$Z_C = \sum e^{-\mu_i/KT} \quad (9-42)$$

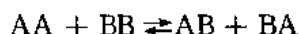
或将 Z_C 表示为 p_{AB} 的函数

$$Z_C = \sum \Omega(p_{AB}) e^{-\mu_c(p_{AB})/KT} \quad (9-43)$$

(9-43)式中 $\Omega(p_{AB})$ 表示:当 p_{AB} 为一定值时原子在点阵上不同排列的可能组态数。上式包括一切可能的 p_{AB} 。

根据上述的 Ising 模型作准化学近似方法处理固溶体在平衡态时的 μ 和 p_{AB}^* 之间的关系。

假定各原子对相互独立,将原子分布态的改变作为原子对之间的化学反应:一个 AA 对和一个 BB 对交换原子,形成两个 AB 对,即



在平衡时,

$$K = \frac{[AB][BA]}{[AA][BB]}$$

反应的平衡常数 K 与自由能变化有如下关系:

$$\Delta G_T = -RT \ln K$$

而 $\Delta G_T = 2\mu$, 因此,对单个原子来说,

$$K = e^{-2\mu/KT} \quad (9-44)$$

在平衡态时的 p_{AB} 标为 p_{AB}^* , 则

$$[AA] = \frac{1}{2} z [N(1-x) - p_{AB}^*]$$

$$[BB] = \frac{1}{2} z [Nx - p_{AB}^*]$$

$$[AB] = [BA] = \frac{1}{2} z p_{AB}^*$$

$$\text{则 } \frac{1}{2} z [N(1-x) - p_{AB}^*] \cdot \frac{1}{2} z [Nx - p_{AB}^*] e^{-2\mu/KT} = \left(\frac{1}{2} z p_{AB}^* \right)^2$$

或

$$p_{AB}^{*2} e^{2\mu/KT} = [N(1-x) - p_{AB}^*][Nx - p_{AB}^*] \quad (9-45)$$

当 $\mu=0$ 时, (9-45) 式成为

$$p_{AB}^* = Nx(1-x) \quad (9-46)$$

设短程有序度为 $a = 1 - \frac{p_{AB}}{Nx(1-x)}$, 则当 $\mu=0$ 时, $a=0$, 即固溶体内原子统计地分布在阵点上, 呈完全无序态, 这就是理想溶液的组态分布。

对非理想溶液, $\mu \neq 0$, 由 (9-45) 式得 p_{AB}^* 的解为

$$p_{AB}^* = \frac{-N \pm N[1 + 4x(1-x)(e^{2\mu/KT} - 1)]^{1/2}}{2(e^{2\mu/KT} - 1)}$$

取 p_{AB}^* 的正值解, 并令

$$\beta = [1 + 4x(1-x)(e^{2\mu/KT} - 1)]^{1/2}$$

则得

$$p_{AB}^* = 2Nx(1-x)/(\beta + 1) \quad (9-47)$$

由(9-47)式,当 $\mu > 0$, 则 $\beta > 1$, $p_{AB} < Nx(1-x)$, $a > 0$, 同类原子对的数目多于异类原子对的数目, 形成原子的偏聚现象; 当 $\mu < 0$, 则 $\beta < 1$, $p_{AB} > Nx(1-x)$, $a < 0$, 异类原子对的数目多于同类原子对的数目, 形成短程有序态。

利用 Ising 模型对固溶体的准化学近似处理只能是近似的, Ising 模型本身也有待改善。

9-4 有序-无序转变

由(9-47)式,当 $\mu < 0$ 时, 则固溶体在一定温度下将可能产生无序→有序的转变。无序固溶体和有序固溶体中原子的分布可作如下的描述, 仍设由 A, B 二组元所组成的固溶体。把阵点与原子的位置分为两组。一组为 A 原子所占据的位置, 标作 a ; 另一组为 B 原子所占据的位置, 标为 b 。当完全有序时, a, b 阵势分明; 如分布为部分有序, 则 a 位置上并不全部为 A 原子所占据。设 a 位置由 A 原子所占据的几率为 r , 则 a 位置上 A 原子的总数为 $\frac{1}{2}Nr$, 在 b 位置上 A 原子数等于 $\frac{1}{2}N(1-r)$, 在 a 位置上 B 原子数等于 $\frac{1}{2}N(1-r)$; 在 b 位置上 B 原子数等于 $\frac{1}{2}Nr$ 。

当参数 $r=1$, 为完全有序态; 当 $r=\frac{1}{2}$, 即为完全无序态; 部分有序(无序)态时, $\frac{1}{2} \leq r \leq 1$ 。

为表明原子的近邻对, 引入参数 ξ , 令晶体中 A(a)-A(b)对的总数为 $zN\xi/2$ 。由于 a 位置上 A 原子数为 $\frac{1}{2}Nr$, 则 AA 及 AB 邻近对的总数为 $zNr/2$, 从 AA 邻近对总数 $zNr/2$ 中减去 A(a)-A(b)对数 $zN\xi/2$, 即为 A(a)-A(b)对的数目 $zN(r-\xi)/2$ 。同样, B(b)-B(a)对的数目为 $zN\xi/2$, A(b)-B(a)对的数目为 $zN(1-r-\xi)/2$ 。设 $\mu' = -\mu$, 有

$$\mu' = \frac{1}{2}(\mu_{AA} + \mu_{BB}) - \mu_{AB}$$

对 CuZn(或 CuAu)型有序固溶体,

$$N_A = N_B = N/2$$

则晶体的组态能为

$$\begin{aligned} \mu_C &= \frac{zN}{2}\xi\mu_{AA} + \frac{zN}{2}\xi\mu_{BB} + \frac{zN}{2}(r-\xi)\mu_{AB} + \frac{zN}{2}(1-r-\xi)\mu_{AB} \\ &= \frac{1}{2}Nz\mu_{AB} + Nz\xi\mu' \end{aligned} \quad (9-48)$$

组态的配分函数可表为

$$Z_C = \sum_r \sum_{\xi} G(N, r, \xi) \exp[-(Nz\mu_{AB}/2 + Nz\xi\mu')/kT] \quad (9-49)$$

组态的自由能

$$F_C = -kT \ln Z_C \quad (9-50)$$

因此由(9-49)及(9-50)式, 不同的 r 值对应不同的组态自由能, 当组态自由能为最低值时的 r 值即为平衡态时 a 位置占有 A 原子的几率-组态的有序分布程度。要得到 F_C 还需进行数学处理。

把 r 值相同的各项集中,并令

$$Z_{Cr} = \sum_{\xi} G(N, r, \xi) \exp[-(Nz\mu_{AB}/2 + Nz\xi\mu')/kT]$$

则

$$Z_C = \sum_r Z_{Cr}$$

将 $G(N, r)$ 近似地等于 $\sum_{\xi} (N, r, \xi)$, $G(N, r)$ 相当于 N, r 为一定值(不考虑 AA 对的数目)时的组态数目,即相当于 $N/2$ 个阵点位置上分布有 $\frac{1}{2}Nr$ 个占“对”位的原子和 $\frac{1}{2}N(1-r)$ 个占“错”位原子的总可能组态数。按不同组合, $G(N, r)$ 可有下列式所列的可能总数:

$$G(N, r) = \left[\frac{(N/2)!}{\left(\frac{1}{2}Nr\right)! \left[\frac{1}{2}N(1-r)\right]!} \right]^2 \quad (9-51)$$

利用 Stirling 近似,得

$$\ln G(N, r) \approx -N[r \ln r + (1-r) \ln(1-r)] \quad (9-52)$$

以下定义 ξ 的平均值 $\bar{\xi}$:

$$\begin{aligned} Z_{Cr} &= \sum_{\xi} G(N, r, \xi) \exp[-(Nz\mu_{AB}/2 + Nz\xi\mu')/kT] \\ &= G(N, r) \exp[-(Nz\mu_{AB}/2 + Nz\bar{\xi}\mu')/kT] \end{aligned} \quad (9-53)$$

则组态作用能 F_c 为

$$F_c = -KT \ln G(N, r) + Nz\mu_{AB}/2 + Nz\bar{\xi}\mu' \quad (9-54)$$

由(9-54)式计算组态的内能为

$$\mu_c = F_c - T \frac{\partial F_c}{\partial T} = Nz\mu_{AB}/2 + Nz \left(\bar{\xi} - T \frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \right) \mu' \quad (9-55)$$

令平衡态的 ξ 为 ξ^* , 按(9-48)式又得组态的内能为

$$\mu_c = \frac{1}{2} Nz\mu_{AB} + Nz\xi^* \mu' \quad (9-56)$$

比较(9-55)和(9-56)式,得

$$\xi^* = \bar{\xi} - T \frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \quad (9-57)$$

此方程的解为

$$\bar{\xi} = T \int_0^1 \xi^* d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (9-58)$$

积分限 $\frac{1}{T} \rightarrow 0$ 时, $\bar{\xi}$ 趋于完全无序态的情况。

假定 r 为一定值时,原子 A, B 在 a, b 位置上的分布是任意的,对(9-54)式求解,为零级近似的计算。对一定 r 值, A-A 对在平衡态时的总数为 $\frac{1}{2}Nzr(1-r)$, 则平衡态的 ξ^* 和温度无关。因此

$$\bar{\xi} = \xi^* = r(1-r)$$

代入(9-54)式,得

$$F_c = \frac{1}{2} Nz\mu_{AB} + Nzr(1-r)\mu' + NkT[r \ln r + (1-r) \ln(1-r)] \quad (9-59)$$

令

$$\frac{\partial F_c}{\partial r} = 0$$

得

$$\frac{1}{2r-1} \ln \frac{r}{1-r} = \frac{z\mu'}{kT} \quad (9-60)$$

并使

$$\frac{\partial^2 F_c}{\partial r^2} = 0$$

以求得在临界温度 T_c 时 r 的唯一解, 在 T_c 以上, $r = \frac{1}{2}$ 呈完全无序态, 在 T_c 以下, $\frac{1}{2} < r \leq 1$, 呈有序态。在 T_c 时进行无序 \rightarrow 有序转变, 得

$$T_c = \frac{z\mu'}{2k}$$

长程有序度以 s 标示

$$s = \frac{r - x_A}{1 - x_A}$$

在 $X_A = \frac{1}{2}$ 情况下:

$$s = 2r - 1 \quad (9-61)$$

$s=1$ 表示完全有序, $s=0$ 表示完全无序态, 将(9-61)式代入(9-60)式, 即可求得 s 与温度的关系

$$T_c/T = \frac{1}{2(2r-1)} \ln \frac{r}{1-r} = \frac{1}{2s} \ln \frac{1+s}{1-s}$$

$$T_c/T = \tanh^{-1} s/s$$

但 $\xi^* = r(1-r) = \frac{1-s^2}{4}$

代入(9-56)式求得内能 μ_c

$$\mu_c = \frac{1}{2} Nz \mu_{AB} + \frac{1}{4} Nz(1-s^2)\mu'$$

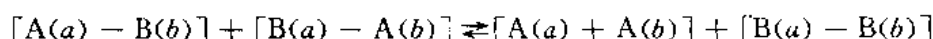
或

$$\frac{\mu_c(T) - \mu_c(0)}{\mu_c(\infty) - \mu_c(0)} = 1 - [s(T)]^2 \quad (9-62)$$

由(9-62)可见, 内能随温度连续变化, 由 $\partial \mu_c / \partial T$ 求出热容量 C_v , 在临界温度时呈突变, 表示具有二级相变的特征。

考虑到当 r 为一定值时, 在 a, b 位置上 A, B 原子的分布并不是任意的, 对(9-54)式的 F_c 作一级近似解。

将原子位置互换视为近邻对的反应, 可列出准化学方程



则 ξ^* 应满足

$$\frac{\xi^{*2}}{(1-r-\xi^*)(r-\xi^*)} = e^{-2\mu'/kT} \quad (9-63)$$

由此求得 ξ^* 的解, 代入(9-58)式及(9-54)式, 求出 F_c , 以 $\partial F_c / \partial s = 0$ 为条件, 可求出平衡态时 s 与温度的关系为

$$\ln \frac{\gamma + s}{\gamma - s} = \frac{z-2}{z} \ln \frac{1+s}{1-s}$$

其中, $\gamma = [1 + (1-s^2)(e^{-2\mu/kT} - 1)]^{1/2}$ 。根据 $\frac{\partial^2 F_c}{\partial s^2} = 0$ 为条件, 可求出临界温度 T_c 为

$$T_c = \frac{\mu'}{kT} \ln \frac{z}{z-2} \quad (9-64)$$

组态的内能 μ_c 为

$$\frac{\mu_c(T) - \mu_c(0)}{\mu_c(\gamma) - \mu_c(0)} = \frac{1-s^2}{1+\gamma} \quad (9-65)$$

据此, 也可得出相变具二级特征。在 T_c 温度以上长程有序消失, 但仍保留短程有序, 当 $T \rightarrow \infty$ 时, 短程有序才完全消失, 以 β 黄铜为例, 一级近似解比零级近似更为接近, 实验的结果, 使两者定性地获得一致, 但还存在定量上的差异。Ising 模型中配分函数的计算以及准化学近似方法均有待改进。

9-5 浓度起伏与固溶体分解

设固溶体的平均成分为 C_0 , 又设固溶体中不包含缺陷且摩尔体积和成分及压强无关, 其自由能 F 为

$$F = \int_V [f'(c) + X(\nabla c)^2] dV \quad (9-66)$$

其中, $f'(c)$ 为单位体积成分为 c 的均匀材料的自由能(等容)。 $X(\nabla c)^2$ 表示形成成分梯度时自由能的增值, 包括形成浓度起伏(起伏很小但广及整体)时的表面能。以平均成分 C_0 对 $f'(c)$ 展开:

$$f'(c) = f'(c_0) + (c - c_0) \left(\frac{\partial f'}{\partial c} \right)_{c=c_0} + \frac{1}{2} (c - c_0)^2 \left(\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} \right)_{c=c_0}$$

原始均匀固溶体与晶体成分为 $(c - c_0)$ 固溶体之间的单位体积自由能差为 ΔF , 当浓度呈正弦起伏, 浓度波动(波幅)为 A , 起伏距(波长)为 β , 则 $c - c_0 = A \cos \beta x$ 时,

$$\frac{\Delta F}{V} = \frac{A^4}{4} \left(\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} + 2X\beta^2 \right) \quad (9-67)$$

X 包括表面张力, 应为正值。(9-67)式中当 $\Delta F < 0$ 时固溶体呈不稳定, 将进行分解, 由于含 A 的两项 A 都为平方, 固溶体的稳定性和 A 无关, 只决定于 $\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2}$ 值。当 $\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} > 0$ 时, 在所有波长的极小浓度起伏下, 固溶体都是稳定的。只有很大的浓度起伏使 $\Delta F < 0$ 时才会进行脱溶分解。当 $\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} < 0$ 时即使无限小的正弦起伏, 其波长大于 $2\pi/\beta_c$, 固溶体就呈不稳定, 进行增幅分解, 其中 $2\pi/\beta_c$ 值为

$$2\pi/\beta_c = \left[-8\pi^2 X / \frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} \right]^{1/2} \quad (9-68)$$

因此, 当趋向增幅线时临界波长趋近于无穷大¹⁾。

Cahn¹⁾考虑到浓度起伏引起应变的弹性能, 设 η 为单位成分改变的线膨胀量, E 为杨

1) M. Hillert, Acta Met., 9(1961), 525.

氏模量, ν 为泊松比, 则对一个任意浓度起伏的弹性能, 由傅里叶分析得到为

$$\frac{\eta^2 E}{1-\nu} \int_V (c - c_0)^2 dV$$

这样(9-66)式需改为

$$F = \int_V \left[f'(c) + \frac{\eta^2 E}{1-\nu} (c - c_0)^2 + X(\nabla c)^2 \right] dV \quad (9-69)$$

(9-67)式需改为

$$\frac{\Delta F}{V} = \frac{A^2}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} \right) + 2 \frac{\eta^2 E}{1-\nu} + 2X\beta^2 \right] \quad (9-70)$$

同样, 对波长为 $2\pi/\beta$ 的正弦起伏, $\Delta F < 0$ 时固溶体将呈不稳定。含 A 项 A 都为平方项, 因此固溶体的稳定性仍和 A 无关。对在增幅线内无限小的起伏, 当

$$\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} < -2 \frac{\eta^2 E}{1-\nu}$$

固溶体呈不稳定, 因此稳定限可列为

$$\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} + 2 \frac{\eta^2 E}{1-\nu} = 0 \quad (9-71)$$

显然, 由(9-71)式, 当 $\eta=0$ 时, 无限小的浓度起伏能否使固溶体呈现不稳定性的界限仍为 $\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} = 0$ 。对 η 较大的合金, 无限小的浓度起伏使临界浓度固溶体分解的临界温度需低于增幅线, 即由浓度起伏所引起的共格能需由过冷度来补偿, 可近似地列出

$$\left(\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} \right) = 4K(T - T_c)N_v$$

$$\Delta T = T_c - T = \frac{\eta^2 E}{2(1-\nu)KN_v} \quad (9-72)$$

其中, N_v 为单位体积的原子数, K 为能量梯度系数。在 $T=T_c$ 时为增幅线, 当达到 ΔT 时固溶体将分解。Au-Ni 的 η 值较大(0.15), ΔT 达 2000°C, Al-Zn 的 η 值很小(0.0257), ΔT 仅 40°C。

9-6 材料的电导、磁性和比热

1. 电导

考虑包含大量自由移动的带电粒子的体系, 如果在某一特定方向(如 E 方向)加上微小的均匀电场 E , 非平衡情况将导致在 Z 方向上建立起电流密度 i_z 。如果电场 E 足够小, 实验证实存在下列线性关系式

$$i_z = \sigma_e E \quad (9-73)$$

其中, σ_e 为体系的电导率。

当沿 Z 方向加一电场 E 的时候, 它使带电粒子有一个平均的 Z 分量速度 \bar{v}_z , 如果 n 为单位体积内平均带电粒子数, 则在单位时间内穿越垂直于 Z 方向的单位面积的平均粒

1) J. W. Cahn, Acta Met., 9(1961), 795.

子数为 $n\bar{V}_z$, 因为每个粒子带电荷 q , 所以有

$$i_z = nq\bar{V}_z \quad (9-74)$$

若从粒子前一次碰撞后的瞬间 $t=0$ 开始计量时间, 每二次碰撞间粒子的运动方程为

$$m \frac{dV_z}{dt} = qE$$

其中, m 为粒子的质量, 对上式积分后有

$$V_z = \frac{qE}{m}t + V_z(o) \quad (9-75)$$

其中, $V_z(o)$ 为碰撞后的瞬间速度, 假定每次碰撞都充分有效, 使得粒子立刻恢复到热平衡, 则碰撞后的瞬时速度 $V_z(o)$ 方向是无规的, 也即不管粒子碰撞前的经历如何, 其平均值都有 $\bar{V}_z(o)=0$ 。

若定义粒子在下一二次碰撞前经过的时间的平均值为平均自由时间 τ , 则粒子的平均 z 分量速度 \bar{V}_z 为

$$\bar{V}_z = \frac{qE}{m}\tau \quad (9-76)$$

电流密度的表达式可写成

$$i_z = nq\bar{V}_z = \frac{nq^2E}{m}\tau = \sigma_e E \quad (9-77)$$

其中

$$\sigma_e = \frac{nq^2}{m}\tau \quad (9-78)$$

由(9-77)可见, 以经典统计导出的结果与实验符合。(9-78)式给出了普遍有效的结果, 对金属中的电子当然也适用。

2. 顺磁性

设单位体积物质内包含 N_0 个磁原子, 并被置于外磁场 B 中, 为简单计, 设每个磁原子的自旋量子数为 $\frac{1}{2}$, 带有磁矩为 μ_0 。对于顺磁场物质而言, 其磁性是由各个原子磁矩的取向而决定的。

假设每个磁原子只是极微弱地与其它原子作用, 邻近磁原子产生的磁场可以忽略, 则可将单个磁原子作为考察的体系, 而将其它磁原子一齐作为一个绝对温度为 T 的热库, 就可以用正则分布来讨论物质的顺磁性。

每个原子可处于两个可能的状态: 态(+), 表示原子磁矩平行于磁场; 态(-), 表示磁矩反平行于外场。

在态(+)中, $\mu = \mu_0$, 原子磁能是 $\epsilon_+ = -\mu_0 B$, 由正则分布可给出在这个态中找到原子的几率 P_+ 是

$$P_+ = Ce^{-\beta\epsilon_+} = Ce^{\beta\mu_0 B} \quad (9-79)$$

在态(-)中, $\mu = -\mu_0$, 原子磁能是 $\epsilon_- = +\mu_0 B$, 在这个态中找到原子的几率 P_- 是

$$P_- = Ce^{-\beta\epsilon_-} = Ce^{-\beta\mu_0 B} \quad (9-80)$$

常数 C 可由量子力学的归一化条件确定, 即在两个态的任意态中找到原子的几率为 1, 就有

$$P_+ + P_- = C(e^{\beta\mu_0 B} + Ce^{-\beta\mu_0 B}) = 1$$

$$C = 1/(e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}) \quad (9-81)$$

由于磁矩平行于外场原子较低能态,原子倾向处于此态,平均磁矩 $\bar{\mu}$ 必定指向外场方向。根据(9-79)及(9-80)式,表征磁矩取向的重要参量是

$$\omega = \beta\mu_0 B = \frac{\mu_0 B}{kT} \quad (9-82)$$

$$\bar{\mu} = P_+(\mu_0) + P_-(-\mu_0) = \mu_0 \frac{\exp(\beta\mu_0 B) - \exp(-\beta\mu_0 B)}{\exp(\beta\mu_0 B) + \exp(-\beta\mu_0 B)} \quad (9-83)$$

或

$$\bar{\mu} = \mu_0 \cdot \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) \quad (9-84)$$

如果单位体积有 N_0 个磁原子,那么它的磁矩的值为

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu} \quad (9-85)$$

当 $\omega \ll 1$, 即 $\mu_0 B \ll kT$ 时,

$$\tanh(\omega) = \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) = \omega$$

$$\bar{\mu} = \mu_0 \cdot \omega = \mu_0 \cdot \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$

$$\bar{M}_0 = (N_0 \mu_0^2 B)/kT = XB \quad (9-86)$$

其中, X 是与 B 无关的比例常数,称为物质的磁化率。

当 $\omega \gg 1$, 即 $\mu_0 B \gg kT$ 时,

$$\tanh(\omega) \approx 1$$

$$\bar{\mu} = \mu_0 \cdot \omega = \mu_0$$

$$\bar{M}_0 = N_0 \mu_0 \quad (9-87)$$

此时,磁矩的值或磁化强度为其最大许可值,并因而与 B 和 T 无关。

3. 固体的比热

以经典统计理论可估算固体的比热。

设构成固体的各个原子在它们的平衡位置作微小的简谐振动,各原子的振动互相独立。一个含有 N 个原子的固体具有 $3N$ 个自由度,由能量均分原理,整个固体的能量可表示为

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \epsilon_i \quad (9-88)$$

其中, E_0 是固体原子处在平衡位置时的能量,也即结合能。 ϵ_i 是第 i 个振动自由度的能量,可记为

$$\epsilon = \frac{1}{2m} P^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \quad (9-89)$$

其中, q 是原子相对于平衡位置的坐标, P 是与 q 共轭的动量, m 是原子质量, ω 是圆频率。每个振动自由度的平均能量为 KT 。由(9-88)式,固体的总能量的平均值为

$$\bar{U} = 3NKT + U_0 \quad (9-90)$$

由此得

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = 3NK \quad (9-91)$$

由于 C_V 值较难测得,由(4-26)式

$$C_P - C_V = VT\alpha^2/\beta$$

其中, α 为膨胀系数, β 为压缩系数, C_P 较易测得,可测出 C_P 后再求 C_V 。

也有采用经验公式

$$C_P - C_V = ATC_P^2 \quad (9-92)$$

其中, A 为常数,当体积为 1 摩尔时,

$$A = \frac{0.0214}{T_s}$$

其中, T_s 为固体熔点。

由经典统计导出的固体比热(9-91)式,在室温及较高温度时可与实验值(4-26)式及(9-92式)较好吻合,但在低温时实验得到的比热值较小,温度越低,误差越大,须采用量子统计才能正确解释低温时固体比热。

4. 量子统计概念

量子统计与经典统计的区别在于,量子统计认为相同质点的交换不引起新的量子态,这使得在量子统计力学中所用的权重不同于经典统计力学。可由下面讨论说明。

考虑 N 个同样质点组成的体系,忽略它们之间的相互作用而把它们作为近独立子系。设每个质点的能级为 $\epsilon_i (i=0,1,2\cdots)$,并假设能级 ϵ_i 上有 ω_i 个量子态。考虑一组整数 $\{a_i\}$ 所代表的能量分布,其中 a_i 是具有能量 ϵ_i 的质点数,则可写出

$$N = \sum_i a_i \quad (9-93)$$

$$\mu = \sum_i a_i \epsilon_i \quad (9-94)$$

其中, N 为总质点数, μ 为总能量。设 W 为分布 $\{a_i\}$ 的总量子态数,依经典统计,即质点交换引起不同量子态,可有

$$W = \frac{N!}{\prod_i a_i!} \prod_i \omega_i^{a_i} \quad (9-95)$$

若考虑质点交换不引起新的量子态,又可分为二种不同的情形:一种是质点必须服从泡利不相容原理,在每一个质点的量子态中最多被一个质点所填充(也可以没有一个质点具有这个量子态);另一种情形是质点不服从泡利不相容原理。每个量子态的质点数不受限制,容许两个或两个以上的质点具有同一量子态。由于这一差别,使这两种情形下系统的微观态的表述不一样。服从泡利不相容原理依照的统计规律称为费米-狄拉克分布、不服从泡利原理的统计规律称为玻色-爱因斯坦分布。在自然界所发现的质点只有两种,一种遵守费米-狄拉克分布称为费密子,另一种遵守玻色-爱因斯坦分布,称为玻色子。费密子的例子是阴电子、阳电子、质子、中子,玻色子的例子是光子和介子。泡利指明,凡是具有整数的自旋的质点组成的系统,其波函数是对称的,不受泡利原理的约束。该系统服从玻色-爱因斯坦统计。凡是具有半整数自旋的粒子组成的系统,其波函数是反对称的,遵守泡利原理,服从费米-狄拉克统计。

当讨论给定分布 $\{a_i\}$ 下的量子统计法的总量子态数 W 时,若取玻色-爱因斯坦统计法,由于每个量子态的质点不受限制,则把 a_i 个质点安排在 w_i 个量子态的组合数为

$$C_{w_i+a_i-1}^{a_i} = \frac{(w_i + a_i - 1)!}{a_i! (w_i - 1)!} \quad (9-96)$$

由于有 i 个能级,总的量子态数应是各能级的量子态的乘积,即

$$W = \prod_i C_{w_i+a_i-1}^{a_i} = \prod_i \frac{(w_i + a_i - 1)!}{a_i! (w_i - 1)!} \quad (9-97)$$

若取费米-狄拉克统计法,由于每个量子态最多只能有 1 个质点,所以质点数不能大于量子态数 w_i ,容易看出,此种情况下的组合数相当于在 w_i 个样本中每次取 a_i 个的组合数,即

$$C_{w_i}^{a_i} = \frac{w_i!}{a_i! (w_i - a_i)!} \quad (9-98)$$

总的量子态数亦为各个 i 数值结果的乘积,即

$$W = \prod_i C_{w_i}^{a_i} = \prod_i \frac{w_i!}{a_i! (w_i - a_i)!} \quad (9-99)$$

现讨论量子统计的平衡分布,以求最可几分布的方法,求使得 W 为极大时的分布 $\{a_i\}$ 。

设 $a_i \gg 1, w_i \gg 1$, 则 $w_i + 1 = w_i$, 对 (9-97) 式应用 Stirling 近似,得

$$\begin{aligned} \ln W &\approx \sum_i \{ \ln(w_i + a_i)! - \ln a_i! - \ln w_i! \} \\ &\approx \sum_i \{ (w_i + a_i) \ln(w_i + a_i) - a_i \ln a_i - w_i \ln w_i \} \end{aligned}$$

容易看出

$$\delta \ln W = \sum_i \{ \ln(w_i + a_i) - \ln a_i \} \delta a_i = 0$$

由 (9-93), (9-94) 式还可得出的约束统计为

$$\delta N = \sum_i \delta a_i = 0, \delta \mu = \sum_i \epsilon_i \delta a_i = 0$$

用拉格朗日乘子 α 和 β 分别乘上述二式子,并从 $\delta \ln W$ 中减去,可得

$$\sum_i \{ \ln(w_i + a_i) - \ln a_i - \alpha - \beta \epsilon_i \} \delta a_i = 0$$

可得

$$\ln(w_i + a_i) - \ln a_i - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

即

$$a_i = \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} \quad (9-100)$$

(9-100) 式即为玻色子-爱因斯坦统计法的平衡分布。

将同样方法应用到 (9-99) 式,可得到费米-狄拉克统计的各个公式为

$$\begin{aligned} \ln W &\approx \sum_i \{ w_i \ln w_i - a_i \ln a_i - (w_i - a_i) \ln (w_i - a_i) \} \\ a_i &= \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} \end{aligned} \quad (9-101)$$

(9-101) 式即为费米-狄拉克分布。

将同样方法应用到(9-95)式,可得到经典统计的各个公式

$$\ln W \approx N \ln N - \sum_i a_i (\ln a_i - \ln w_i)$$

$$a_i = w_i e^{-\epsilon_i} \quad (9-102)$$

可见,当 $\alpha \gg 1$ 时,量子统计法的分布(9-100)及(9-101)均简化为经典的分布(9-102)。

9-7 分子合金的热力学

在本世纪初叶就进行了关于聚合物的讨论,经数十年工作发现,虽然这种所谓分子合金与通常金属合金在许多方面有较大区别,但仍可将处理金属的方法沿用到分子合金上。

若要计算物质 A 和物质 B 生成一个晶体的可能性,首先须考虑二个孤立分子 A 和 B 的几何相似性。可将此参数记为 ϵ_K 。若将二分子重叠在一起,则叠合的部分为 T ,而不叠合的部分为 Δ , ϵ_K 为

$$\epsilon_K = 1 - \Delta/T \quad (9-103)$$

二分子的大小和形状越接近, ϵ_K 的值越接近于 1。然而上述处理并未考虑分子间的排列,也即分子的真实结构。Haget¹⁾等为更好地逼近实际情况,引入另一参数 ϵ_m 来表示晶胞的相似性。该参数不仅仅考虑分子的大小和形状,尚计入了分子间的交互作用,位向效应及无序化影响。同型性参数 ϵ_m 记为

$$\epsilon_m = 1 - \Delta_m/T_m \quad (9-104)$$

其中, T_m 为 A, B 二种分子组成的单胞的最大叠合部分,而 Δ_m 为未叠合部分。

上述比较只有在 A, B 二分子同型时才可作出。Haget¹⁾等给出了计算有机化合物 ϵ_m 和 ϵ_K 的方法和例子。在奈系中,还通过 ϵ_m 的计算给出了对不同溶解度的估算。

近年来 Haget 及其合作者将同型性参数 ϵ_m 与热力学的相图分析法结合在一起,导出了固、液相的多余自由能差,如式(9-105)所示:

$$\Delta G_{(T,X)}^E = \Omega(T)X(1-X)[1+B(1-2x)] \quad (9-105)$$

其中, Ω 为体系交互作用依赖参数, B 为 $X = \frac{1}{2}$ 时多余自由能的非对称性量度。在对二氯代奈族中,结合了相图分析得出的多余自由能差值为

$$\Delta G_{(T,X)}^E = A(1-T/H)X(1-X)[1+B(1-2x)] \quad (9-106)$$

其中, H 是特征温度,在上述系中, $H = 500\text{K}$, $B = 0.2$, A 为与同型性参数 ϵ_m 有关的常数,且 $A = -62(1 - \epsilon_m)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 Oonk 等设计的程序 prophase 中,先依照 Haget 方法求出 ϵ_m 后,在程度中输入点阵稳定参数,转变时比热差值及多余自由能差值等,即可算出分子合金的相图(见第十一章)。

1) Y. Haget, L. Bonpunt, F. Michaud, Ph. Negrier, M. Cuevas-Diarte, H. A. J. Oonk, J. Appl. Cryst., 23(1990), 492.

第十章 溶液的统计热力学

10-1 溶液的准化学模型

在非理想溶液的混合自由能中必须考虑混合热 ΔH^M , 这决定于原子大小效应、电子结构效应及化学键效应。溶液准化学模型只考虑原子间的键能, 并只考虑最近邻原子之间的键能, 因此只是对 ΔH^M 的近似处理, 对非规则溶液尤其有差距。

设 1 摩尔 ($n_A + n_B = N_0$) 晶体中含 n_A 个原子 A [摩尔分数 $x_A = n_A / (n_A + n_B)$] 及 n_B 个原子 B (摩尔分数 $x_B = n_B / (n_A + n_B)$); 其中每对 A-A 原子间的键能为 u_{AA} , B-B 原子间的键能为 u_{BB} , A-B 原子间的键能为 u_{AB} ; 并设原子相隔无限远时其键能为零, 则 u_{AA} , u_{BB} 及 u_{AB} 均为负值。设晶体中原子的配位数 (最近邻原子数) 为 z , 如溶液中存在 P_{AA} 对 A-A 键, P_{BB} 对 B-B 键及 P_{AB} 对 A-B 键, 则溶液的能量的线性综合为

$$u = P_{AA}u_{AA} + P_{BB}u_{BB} + P_{AB}u_{AB} \quad (10-1)$$

必须对 P_{AA} , P_{BB} 及 P_{AB} 进行计算。

溶液中 A 原子数目 \times 每个原子的键数 = A-B 键的数目 + A-A 键的数目 $\times 2$ (每对 A-A 键含 2 个原子)

因此,

$$n_A z = P_{AB} + 2P_{AA}$$

或

$$P_{AA} = n_A z / 2 - P_{AB} / 2 \quad (10-2)$$

对于 B 原子, 同样有

$$n_B z = P_{AB} + 2P_{BB}$$

或

$$P_{BB} = n_B z / 2 - P_{AB} / 2 \quad (10-3)$$

将 (10-2) 及 (10-3) 式代入 (10-1) 式, 得

$$\begin{aligned} u &= (n_A z / 2 - P_{AB} / 2) u_{AA} + (n_B z / 2 - P_{AB} / 2) u_{BB} + P_{AB} u_{AB} \\ &= \frac{1}{2} z n_A u_{AA} + \frac{1}{2} z n_B u_{BB} + P_{AB} \left[u_{AB} - \frac{1}{2} (u_{AA} + u_{BB}) \right] \end{aligned} \quad (10-4)$$

在组元未混合前, n_A 个 A 原子为纯 A 态, 此时

A-A 键数 $\times 2 =$ A 原子数 \times 键数/原子

即

$$P_{AA} = \frac{1}{2} n_A z$$

同样, 对 n_B 个纯 B 原子, 有

$$P_{BB} = \frac{1}{2} n_B z$$

组成溶液时能量的改变 Δu^M 为

$$\Delta u^M = (\text{溶液的能量}) - (\text{组元未混合前的能量})$$

$$\begin{aligned}
&= u - [P_{AA}u_{AA} + P_{BB}u_{BB}] \\
&= u - \left[\frac{1}{2}n_A z u_{AA} + \frac{1}{2}n_B z u_{BB} \right]
\end{aligned}$$

对照(10-4)式,得

$$\Delta u^M = P_{AB}[u_{AB} - 1/2(u_{AA} + u_{BB})]$$

由 $H = u + pV$, $dH = TdS + Vdp$, 则在组成溶液的混合过程时,有

$$\Delta H^M = \Delta u^M + p\Delta V^M$$

设 $\Delta V^M = 0$, 则

$$\Delta H^M = \Delta u^M = P_{AB}[u_{AB} - 1/2(u_{AA} + u_{BB})] \quad (10-5)$$

(10-5)表示当 u_{AA} , u_{BB} 及 u_{AB} 为一定值时, ΔH^M 决定于 P_{AB} 。

对理想溶液, $\Delta V^M = 0$, $\Delta H^M = 0$, 则由(10-5)式

$$u_{AB} = (u_{AA} + u_{BB})/2 \quad (10-6)$$

(10-6)式为理想溶液的充分条件。理想溶液的组成条件为 A-A 原子之间和 B-B, A-B 之间须具有同样的交互作用, 在定量上来说应指(10-6)式。

当 $|u_{AB}| > |(u_{AA} + u_{BB})/2|$ 时(注意 u 为负值), 则由(10-5)式得 $\Delta H^M < 0$, 相当于对 Raoult 定律呈负偏差的溶液; 当 $|u_{AB}| < |(u_{AA} + u_{BB})/2|$ 时, 则 $\Delta H^M > 0$, 相当于对 Raoult 定律呈正偏差的溶液。当 $\Delta H^M = 0$, n_A 个原子数的 A 原子和 n_B 个原子数的 B 原子漫乱混合, $\Delta S^M = \Delta S^{\text{理想混合}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ 。

当 $|\Delta H^M|$ 不太大时, $|\Delta H^M| \leq RT$, 这溶液偏离理想性不太远, $\Delta S^M = \Delta S^{\text{理想混合}}$, 这种规则溶液的 P_{AB} 可由下述途径计算。

设 1 摩尔 A-B 晶体中两个相邻阵点位置为 1 和 2, 则位置 1 被 A 原子占领的几率为
晶体中 A 原子数 / 晶体中阵点位置数 $= n_A / N_0 = x_A$

同样, 位置 2 被 B 原子占领的几率为 x_B 。位置 1 被 A 原子占领, 同时位置 2 被 B 原子占领的几率就为 $x_A x_B$ 。位置 1 被 B 原子占领, 同时位置 2 被 A 原子占领的几率也为 $x_A x_B$ 。因此相邻一对位置出现 A-B 对的几率为 $2x_A x_B$ 。同样可推得相邻位置出现 A-A 对的几率为 x_A^2 , 而出现 B-B 对的几率为 x_B^2 。由于 1 摩尔晶体中包含 $\frac{1}{2}zN_0$ 对的相邻阵点位置, 因此 A-B 对的数目 = 相邻位置对的数目 \times 出现 A-B 对的几率, 即

$$P_{AB} = \frac{1}{2}zN_0 \times 2x_A x_B = zN_0 x_A x_B$$

同样,

$$\begin{aligned}
P_{AA} &= \frac{1}{2}zN_0 \times x_A^2 = \frac{1}{2}zN_0 x_A^2 \\
P_{BB} &= \frac{1}{2}zN_0 \times x_B^2 = \frac{1}{2}zN_0 x_B^2
\end{aligned} \quad (10-7)$$

将(10-7)式代入(10-5)式,得

$$\Delta H^M = zN_0 x_A x_B [u_{AB} - 1/2(u_{AA} + u_{BB})] \quad (10-8)$$

设 $\alpha' = zN_0 \left[u_{AB} - \frac{1}{2}(u_{AA} + u_{BB}) \right]$, 则

$$\Delta H^M = \alpha' x_A x_B$$

此即为规则溶液的(7-25)式,可见准化学模型与规则溶液模型相对应, α' 决定于组元之间的键能,上式表示 ΔH^M 为成分的抛物线函数,因此对 $\Delta H^M \neq 0, \Delta S^M = \Delta S^{\text{理想混合}}$ 的规则溶液

$$\Delta H^M = G^{\text{多余}} = \alpha' x_A x_B = RT \alpha x_A x_B$$

而

$$\alpha = \alpha' / RT$$

应用(7-4)及(7-5)式

$$\Delta u_A^M = \Delta G^M + x_B \frac{d\Delta G^M}{dx_A}$$

$$\Delta u_B^M = \Delta G^M + x_A \frac{d\Delta G^M}{dx_B}$$

于混合热,得

$$\Delta \bar{H}_A^M = \Delta H^M + x_B \frac{d\Delta H^M}{dx_A}$$

而由(7-25)式 $\Delta H^M = \alpha' x_A x_B$,将 ΔH^M 对 x_A 微分(以 $x_B = 1 - x_A$),得

$$\frac{\partial \Delta H^M}{\partial x_A} = \alpha' (1 - 2x_A) = \alpha' (x_B - x_A)$$

因此

$$\Delta \bar{H}_A^M = \alpha' x_A x_B + x_B \alpha' (x_B - x_A) = \alpha' x_B^2 \quad (10-9a)$$

同样,

$$\Delta \bar{H}_B^M = \alpha' x_A^2 \quad (10-9b)$$

而

$$\Delta u_i^M = \Delta \bar{H}_i^M - T \Delta S_i^M$$

由于

$$\Delta S = \Delta S^{\text{理想混合}}$$

$$\Delta S_A^M = -R \ln x_A$$

$$\Delta S_B^M = -R \ln x_B$$

因此

$$\Delta u_A^M = \Delta \bar{H}_A^M - T \Delta S_A^M = \alpha' x_B^2 + RT \ln x_A \quad (10-10)$$

$$\Delta u_A^M = RT \ln a_A \quad (10-11)$$

比较(10-10)式和(10-11)式,得

$$\ln \gamma_A = \alpha' x_B^2 / (RT) = \alpha x_B^2 \quad (10-12)$$

可见 γ 决定于 α' ,也就是决定于键能 u_{AA}, u_{BB} 和 u_{AB} 。如 $\alpha' < 0$,则 $\gamma_A < 1$;如 $\alpha' > 0$,则 $\gamma_A > 1$ 。(10-12)式指出,在一定温度下当 $x_B \rightarrow 1$ 时, $\ln \gamma_A$ 趋近于常数值,即 $\ln \gamma_A \rightarrow \ln \gamma_A^0 = \alpha' / RT = \alpha$,符合亨利定律。

准化学模型的应用是在假定 $\Delta S = \Delta S^{\text{理想混合}}$ 的基础上,因此准化学模型的应用程度随 α' 的增大而减小,即当 $u_{AB} \gg (u_{AA} + u_{BB})/2$ 或 $u_{AB} \ll (u_{AA} + u_{BB})/2$ 时, $\Delta S \neq \Delta S^{\text{理想混合}}$,准化学模型的使用受到限制,可能只是定性地符合实际情况。

对非规则溶液,在固溶体中由于原子大小不同所引起的应变显著地影响 ΔH^M 值,准化学模型较难应用,只在液体溶液中还能应用。

对非规则溶液, Guggenheim 等人导出

$$P_{AB} = x_A x_B z N_0 \{1 - x_A x_B [\exp(-2\alpha'/zRT) - 1]\} \quad (10-13)$$

将(10-13)式中对数指数项展开, 并消去高次项, 得

$$\Delta H^M \approx x_A x_B \alpha' (1 + x_A x_B 2\alpha'/zRT) \quad (10-14)$$

$$\Delta S_{\text{混合, 多余}} \approx x_A^2 x_B^2 \alpha'^2 / zRT \quad (10-15)$$

$$\Delta G_{\text{混合, 多余}} \approx x_A x_B \alpha' (1 + x_A x_B \alpha'/zRT) \quad (10-16)$$

10-2 溶液的中心原子模型

1. 概述

前已述及准化学模型在处理溶液混合热时, 未涉及原子大小效应、电子结构效应及化学键效应对混合的影响。在中心原子模型里, 上述一些问题得到较好的处理。

中心原子模型不再仅计及每一原子对的作用而是把原子及其最近邻壳层作为一个集团来考虑。溶液的配分函数将以最近邻壳层中不同的组态的几率以及这些组态对作用于中心原子的场的扰动来描述。计算时将每一个原子均作为中心原子处理后再求和, 这就是中心原子模型名称的来源。

中心原子模型的一个重要假设就是溶液中原子呈球对称分布。这一假设甚至被沿用至固体状态。假设的核心是: 最近邻壳层的组态特性是由其组成所确定而不是由其实际的原子排布方式所决定。例如, 图 10-1(a)中二个紧邻的 B 原子施加于中心原子 A 的能量场与(b)中二个径向对称的 B 原子所施加的场相等。B 原子的这二种不同排布所造成能量差, 将在依次计算以 B 原子为中心原子时得到反映。

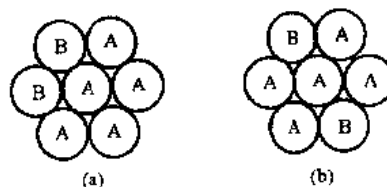


图 10-1(a), (b) 最近邻壳层中完全不同的二种组态, 对中心原子施以同等的能量场

由统计力学、配分函数可记为

$$Q = \sum g \exp(-E/kT) \quad (10-17)$$

其中, E 是含 N_A 个 A 原子与 N_B 个 B 原子系综的能量, $g = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$ 。由于化学能可与其它能量如振动能、直线运动能等分开, 而后者可从指数形式中分离出来, 所以有

$$Q = \sum g q_A^{N_A} q_B^{N_B} e^{-E/kT} \quad (10-18)$$

其中, E 为系综的化学能而 q_A 和 q_B 为 A 原子和 B 原子的平均配分函数(不包括化学能)。如 A_1, A_2, \dots, A_N 来标记 A 原子, 则 $q_A^{N_A}$ 即为各 A 原子配分函数的乘积 $q_{A_1} q_{A_2} \dots q_{A_N}$, 在对规则溶液和准化学溶液模型做统计力学处理时, 个别原子的配分函数未进入计算, 因它们未予考虑个别原子的作用。

2. 配分函数

假设一个原子可在其最近邻原子构成的格子内自由运动, 假如原子不受任何力作用, 由经典统计力学可导出配分函数 q

$$q = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} V \quad (10-19)$$

其中, m 为原子质量, h 为普朗克常量, 由于原子和近邻间的交互作用势 Ψ 是其在格子中位置 r 的函数, 在一个给定大小的体积元中发现中心原子的几率并不一致, 因而以一有效体积 V_f 来替代(10-19)式中的 V

$$V_f = \int_{\text{cell}} \exp\{-[\varphi(r) - \varphi(0)]/kT\} 4\pi r^2 dr \quad (10-20)$$

其中, 起点 $r=0$ 对应了势函数 Ψ 的极小值。为简单计, 假定势函数是抛物线型的, 可有

$$V_f = [(\partial^2 \Psi / \partial r^2) / 2\pi kT]^{-3/2} \quad (10-21)$$

上述结果亦可从爱因斯坦的晶体模型导出。在该模型中, 原子是三维各向同性的具有频率 ν 的谐振子

$$\nu = (\partial^2 \Psi / \partial r^2)^{1/2} / 2\pi m^{1/2} \quad (10-22)$$

特征温度 θ 为

$$\theta = h\nu/k$$

当温度远高于特征温度时, 配分函数可用 $kT/h\nu$ 来近似。这样, 对于三个独立坐标轴 X, Y, Z , 可有

$$q = \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^3 = \left(\frac{2\pi m^{1/2} kT}{h}\right)^3 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2}\right)^{-3/2} \quad (10-23)$$

3. 不同组态时的几率和热力学函数

在一无规溶液中, 发现一个被其最近邻壳层中 i 个 B 原子和 $Z-i$ 个 A 原子所包围的中心原子 A 的几率 p_{iB}^{*A} 为

$$p_{iB}^{*A} = C_Z X_A^{Z-i} X_B^i \quad (10-24)$$

其中, $C_Z = Z! / (Z-i)! i!$, 上述式子可由排列组合法容易地导出。在一非无规的溶液中, 几率的表达式须加以修正, 可记为

$$p_{iB}^A = p_{iB}^{*A} f_{iB}^A / p_A = C_Z X_A^{Z-i} X_B^i f_{iB}^A / p_A \quad (10-25)$$

其中, p_{iB}^A 是在非无规溶液中以上述方法发现中心原子 A 的几率。 f_{iB}^A 是校正因子, p_A 是正规化因子, 为

$$p_A = \sum_{i=0}^Z C_Z X_A^{Z-i} X_B^i f_{iB}^A \quad (10-26)$$

由此可见, $\sum_{i=0}^Z p_{iB}^A = 1$, p_{iB}^B 有一相近表达式

$$p_{iB}^B = p_{iB}^{*B} f_{iB}^B / p_B = C_Z X_A^{Z-i} X_B^i f_{iB}^B / p_B \quad (10-27)$$

及

$$p_B = \sum_{i=0}^Z C_Z X_A^{Z-i} X_B^i f_{iB}^B \quad (10-28)$$

由统计力学可证明, 在配分函数表达式(10-17)式, 其和式可由其最大项所替代, 于是就有

$$Q = \bar{g} \bar{q}_A^{N_A} \bar{q}_B^{N_B} e^{-E/kT} \quad (10-29)$$

且

$$G \approx \bar{E} - kT(\ln \bar{g} + \ln \bar{q}_A^{N_A} \bar{q}_B^{N_B}) \quad (10-30)$$

各物理量上横线表示最大项。

每一个被 i 个 B 原子和 $Z-i$ 个 A 原子所包围的 A 原子(或 B 原子)均具有势能 U_{iB}^A (或 U_{iB}^B), E 即可表示为以每个原子依次作为中心原子后所贡献的能量和

$$E = \frac{1}{2} x_A \sum_{i=0}^Z p_{iB}^A U_{iB}^A + \frac{1}{2} x_B \sum_{i=0}^Z p_{iB}^B U_{iB}^B \quad (10-31)$$

p_{iB}^A 和 p_{iB}^B 为对应产生配分函数最大项的分布的几率。因子 $\frac{1}{2}$ 是用以避免重复计算。对凝聚态, 可略去 pV 项, 多余熵可表示为

$$H_{\text{Chem}}^E = E - x_A E_A - x_B E_B = E - \frac{1}{2} x_A U_{0B}^A - \frac{1}{2} x_B U_{0B}^B \quad (10-32)$$

结合(10-31)和(10-32)两式, 有

$$H_{\text{Chem}}^E = \frac{1}{2} x_A \sum_{i=0}^Z (p_{iB}^A U_{iB}^A - U_{0B}^A) + \frac{1}{2} x_B \sum_{i=0}^Z (p_{iB}^B U_{iB}^B - U_{0B}^B) \quad (10-33)$$

即

$$H_{\text{Chem}}^E = \frac{1}{2} x_A \sum_{i=0}^Z P_{iB}^A \delta U_{iB}^A + \frac{1}{2} x_B \sum_{i=0}^Z P_{iB}^B \delta U_{iB}^B - \frac{1}{2} x_B \delta U_{0B}^B \quad (10-34)$$

其中,

$$\delta U_{iB}^A = U_{iB}^A - U_{0B}^A, \delta U_{iB}^B = U_{iB}^B - U_{0B}^B$$

δU_{iB}^A 及 δU_{iB}^B 给出了当 B 原子取代了最近邻壳层中 Z 个 A 原子中的 i 个时对中心原子势能带来的微扰。

(10-30)式亦可写成

$$G = H_{\text{Chem}} - TS_{\text{conf}} - TS_{\text{nonconf}} \quad (10-35)$$

而

$$G^M = H_{\text{Chem}}^E - TS_{\text{conf}}^E - TS_{\text{nonconf}}^E \quad (10-36)$$

其中, $S_{\text{conf}}^E = R \ln g$, 为多余组态熵。

由于

$$S_{\text{nonconf}} = R \left(\sum_{i=0}^Z P_{iB}^A X_A \ln q_{iB}^A + \sum_{i=0}^Z P_{iB}^B X_B \ln q_{iB}^B \right) \quad (10-37)$$

对上式采用如对焓的处理以得到多余非组态熵, 并将各多余部分叠加起来, 有

$$G^M = -RT \ln g + x_A \sum_{i=0}^Z P_{iB}^A \left(\frac{1}{2} \delta U_{iB}^A - RT \delta \ln q_{iB}^A \right) + x_B \sum_{i=0}^Z P_{iB}^B \left(\frac{1}{2} \delta U_{iB}^B - RT \delta \ln q_{iB}^B \right) + x_B \left(\frac{1}{2} \delta U_{0B}^B - RT \delta \ln q_{0B}^B \right) \quad (10-38)$$

其中, $\delta \ln q_{iB}^A = \ln q_{iB}^A - \ln q_{0B}^A$, $\delta \ln q_{iB}^B = \ln q_{iB}^B - \ln q_{0B}^B$ 。

(10-38)式由于有太多的系数(δU_{iB}^A , δU_{iB}^B , $\delta \ln q_{iB}^A$, $\delta \ln q_{iB}^B$)而不便于应用, 计算时须根据实际体系而加以简化。Miedema¹⁾基于电负性和电子密度的变化, 合理地探讨了中心原子能量的变化, 其方法可供参考。

1) A. R. Miedema, Z. Metallk., 69(1978), 183

10-3 二元间隙溶液的中心原子模型

1. 模型

在替代点阵中,空位的作用由于太小而常被略去。在间隙点阵中,必须要考虑空位的作用且常将其作为一种溶质 V 来处理。在每一点阵中,一般有二种位置。在本章中,以 Z 和 z 分别表示当替代位置为中心位置时其最近邻壳层中替代位置数和间隙位置数,而 Z' 和 z' 表示当间隙位置为中心位置时最近邻壳层中替代位置数和间隙位置数,以 r 代表间隙位置数与替代位置数的比值,亦 z 和 Z' 之比,如

$$r = \frac{N_I}{N_S} = \frac{z}{Z'} \quad (10-39)$$

对面心立方点阵,容易得到

$$Z = z' = 12, Z' = z = 6, r = 1 \quad (10-40)$$

为计算方便,尚可再引入二个成分变量。其一是间隙原子 C 的数目,或空位数与整个间隙位置数目之比,即

$$Y_C = N_C/N_I, Y_V = N_V/N_I \quad (10-41)$$

其二为

$$y_C = N_C/N_V \quad (10-42)$$

这些成分变量可以下列方式与 C 的摩尔分数 X_C 相联系:

$$Y_C = X_C/[r(1 - X_C)] \quad (10-43)$$

$$Y_C = \frac{1}{r} \frac{X_C}{1 - X_C \left(1 + \frac{1}{r}\right)} \quad (10-44)$$

以 $p_{iC}^A(p_{iC}^C)$ 代表发现一个被 i 个 C 原子和 $Z-i$ 个空位所包围的中心原子 A(C) 的几率,若指定了在最近邻壳层的 C 原子和空位位置,则以 a_{iC}^A 来表示几率,因而有 C_z^i 个这样的分布

$$p_{iC}^A = C_z^i a_{iC}^A = \frac{Z!}{i!(Z-i)!} a_{iC}^A \quad (10-45)$$

当无规分布时,配分函数中 g 为 $\frac{N_I!}{N_C! N_D!}$ 。点阵能量为

$$E = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=0}^z p_{iC}^A N_A U_{iC}^A + \sum_{i=0}^{z'} p_{iC}^C N_C U_{iC}^C \right) \quad (10-46)$$

其中, U_{iC}^A 和 U_{iC}^C 为被 i 个间隙原子 C 所包围的 A 原子和 C 原子的能量。具有

$$\ln q_A = \sum_{i=0}^z p_{iC}^A N_A \ln q_{iC}^A \quad (10-47)$$

$$\ln q_C = \sum_{i=0}^{z'} p_{iC}^C N_C \ln q_{iC}^C \quad (10-48)$$

其中, q_A 和 q_C 为 A 原子和 C 原子的配分函数。由统计力学,可写出体系的配分函数 $Q = \sum g q_A^{N_A} q_C^{N_C} e^{-E/KT}$, 并代入相应值,经优化后可得到下列两个平衡式:

$$N_A \sum_{i=0}^z i p_{ic}^A - Z' N_C = 0 \quad (10-49)$$

$$N_C \sum_{i=0}^z i p_{ic}^C + N_V \sum_{i=0}^z i p_{ic}^V - Z' N_C = 0 \quad (10-50)$$

为计算方便引入以下参数:

$$\phi_{ic}^A = \frac{1}{2} (U_{ic}^A / KT) - \ln q_{ic}^A \quad (10-51)$$

$$\phi_{ic}^C = \frac{1}{2} (U_{ic}^C / KT) - \ln q_{ic}^C \quad (10-52)$$

应用拉格朗日乘子法,得到

$$p_{ic}^A = C_i Y_i Y_V^{-i} \exp(i\Lambda' - \phi_{ic}^A) / \left(\sum_{i=0}^z C_i Y_i Y_V^{-i} \exp(i\Lambda' - \phi_{ic}^A) \right) \quad (10-53)$$

$$p_{ic}^C = C_i Y_i Y_V^{-i} \exp(i\Lambda - \phi_{ic}^C) / \left(\sum_{i=0}^z C_i Y_i Y_V^{-i} \exp(i\Lambda - \phi_{ic}^C) \right) \quad (10-54)$$

其中, Λ 和 Λ' 是拉格朗日乘子。

2. 中心原子势能的简单算法

上述模型中引入了 $z+z'$ 个 ϕ 参数(在面心立方点阵中,此数目为 18),为简单计必须引入一些假设, Foo 等¹⁾设定下列线性关系:

$$\delta\phi_{ic}^A = i\delta\phi_{ic}^C, \quad \delta\phi_{ic}^C = i\delta\phi_{ic}^C \quad (10-55)$$

即证明 i 个 C 原子的作用等价于 i 倍一个 C 原子的作用。由此,拉格朗日乘子为

$$\Lambda = -\ln \frac{1}{2} \{ [(1 - y_c)^2 + 4y_c \exp(-\delta\phi_{ic}^C)]^{1/2} + (1 - y_c) \} \quad (10-56)$$

$$\Lambda' = \delta\phi_{ic}^A \quad (10-57)$$

$$P_{ic}^A = c_i y_i / [(1 + y_c)^z] \quad (10-58)$$

$$P_{ic}^C = c_i y_i \exp[i(\Lambda - \delta\phi_{ic}^C)] / (1 + y_c \exp(\Lambda - \delta\phi_{ic}^C))^z \quad (10-59)$$

进一步的推算可得到 A 和 C 的活度

$$\ln a_A = -r \ln(1 + y_c) - rz' \ln[(1 + y_c e^\Lambda) / (1 + y_c)] \quad (10-60)$$

$$\ln a_C = \ln y_c + \ln(r\gamma_c^\infty) + 2z' \Lambda \quad (10-61)$$

而

$$\ln(r\gamma_c^\infty) = Z' \delta\phi_{ic}^A + \phi_{ic}^C - \phi_{ic}^C$$

其中, ϕ_{ic}^C 为 C 原子的纯物质标准态。

Foo 等以上述模型计算了 fcc 铁中的碳的活度。由(10-56)及(10-61)式可得出

$$\ln(a_C / y_C) = \ln \gamma_c^\infty - 24 \ln \frac{1}{2} \{ [(1 - y_c)^2 + 4y_c \exp(-\delta\phi_{ic}^C)]^{1/2} + (1 - y_c) \} \quad (10-62)$$

其中, $\ln \gamma_c^\infty = -2.1 + (5300/T)$, $\delta\phi_{ic}^C = 0.10 + (290/T)$, 由 Foo 等采用统计方法处理得到, 计算值与实验值示于图 10-2 中, 可见吻合得很好。

1) E. H. Foo and C. H. P. Lupis, Suppl. Trans. Iron Steel Inst. Japan, 11(1971), 404.

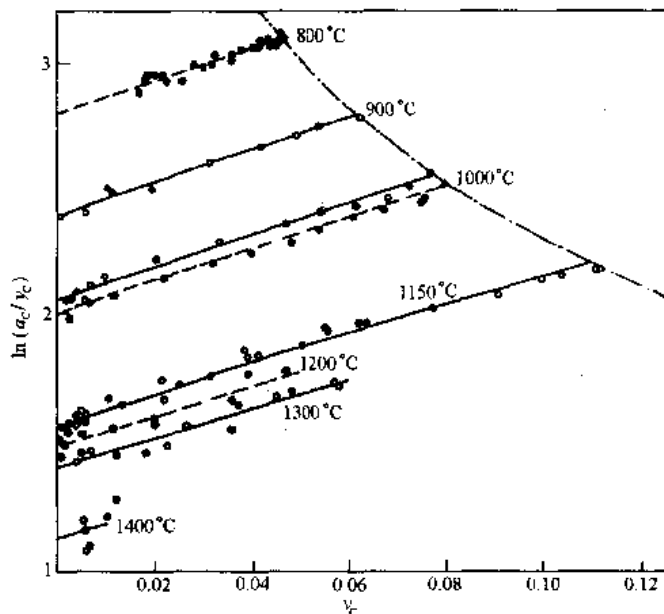


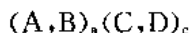
图 10-2 以中心原子模型计算的奥氏体中碳的活度。

○和·表示实验值；—表示计算值；- - -表示碳饱和溶解线

10-4 亚点阵模型

1. 概述

亚点阵模型最初被应用于离子熔体及化学计量比相。当处理化学计量比相时, Hillert 等¹⁾曾设定其由 2 个亚点阵所组成, 每个亚点阵各容纳化学计量比相的某一种元素。当每个亚点阵均容纳一个以上的元素时, 其最简单的情况可写成



其中 A, B 表示处于一个亚点阵的二种元素, C, D 表示处于另一亚点阵的另二元素, a 和 c 分别表示各亚点阵的位置数, 为简单计, 常设 $a+c=1$ 。

每种类型元素的摩尔数(如 A 元素的摩尔数 n_A)由下列关系予以联结:

$$n_c = n_A/a + n_B/a = n_C/c + n_D/c \quad (10-63)$$

其中, n_c 表示了体系的大小。

在离子熔体中, 为保持电中性, 有

$$n_c = n_A/a + n_B/b = n_C/c + n_D/d \quad (10-64)$$

在离子熔体中, 常分别定义正离子和负离子的摩尔分数

$$Y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}; Y_A + Y_B = 1 \quad (10-65)$$

$$Y_C = \frac{n_C}{n_C + n_D}; Y_C + Y_D = 1 \quad (10-66)$$

为方便计算, 常计入离子的电荷数以获下列分数:

1) M. Hillert and L. I. Staffansson, Acta Chemica Scandinavica, 24(1970), 3618.

$$Z_A = \frac{n_A/a}{n_A/a + n_B/b} = \frac{n_A}{an_c}; Z_A + Z_B = 1 \quad (10-67)$$

$$Z_C = \frac{n_C/c}{n_C/c + n_D/d} = \frac{n_C}{cn_c}; Z_C + Z_D = 1 \quad (10-68)$$

在化学计量比相中,由于 $a=b$ 及 $c=d$,引入元素的摩尔分数 x ,有

$$Z_A = Y_A = X_A \frac{a+c}{a}; Z_B = Y_B = X_B \frac{a+c}{a} \quad (10-69)$$

$$Z_C = Y_C = X_C \frac{a+c}{c}; Z_D = Y_D = X_D \frac{a+c}{c} \quad (10-70)$$

2. 单位结构式的摩尔自由能

设定正离子和负离子各自在其亚点阵内随机混合,则在离子熔体中的混合熵可记为

$$-S/R = n_A \ln Y_A + n_B \ln Y_B + n_C \ln Y_C + n_D \ln Y_D \quad (10-71)$$

若除以 n_c 以得到单位结构式的摩尔混合熵,有

$$-S_m/R = aZ_A \ln Y_A + bZ_B \ln Y_B + cZ_C \ln Y_C + dZ_D \ln Y_D \quad (10-72)$$

若为原子在各自亚点阵内随机混合,就有 $a=b, c=d$ 的条件,则

$$-S_m/R = aY_A \ln Y_A + bY_B \ln Y_B + cY_C \ln Y_C + dY_D \ln Y_D \quad (10-73)$$

单位结构式的摩尔自由能一般可以表述为

$$G_m = \sum_i X_i {}^0G_i - TS_m + {}^E G_m \quad (10-74)$$

其中, 0G_i 为纯 i 元素的自由能。(10-74)式的第一项表示了体系的标准自由能,但当体系组元数大于 3 时,一般难以找到一个标准态平面,使其可通过所有组元,故以下列各项和来表示标准态面:

$$G_m^* = Z_A Z_C {}^0G_{A_3C_3} + Z_A Z_D {}^0G_{A_3D_3} + Z_B Z_C {}^0G_{B_3C_3} + Z_B Z_D {}^0G_{B_3D_3} \quad (10-75)$$

其中, A_3C_3 等结构式可是实际存在的,也可是虚拟的。

依规则溶液模型,多余自由能可写成

$${}^E G_m = Z_A Z_B K_{AB} + Z_C Z_D K_{CD} \quad (10-76)$$

其中, K_{AB} 及 K_{CD} 为同一亚点阵内元素之间的交互作用参数。若计及不同亚点阵内元素的作用,有

$${}^E G_m = Z_A Z_B Z_C L_{AB}^C + Z_A Z_B Z_D L_{AB}^D + Z_C Z_D Z_A L_{CD}^A + Z_C Z_D Z_B L_{CD}^B \quad (10-77)$$

其中, L_{AB}^C 为当另一亚点阵中充满了 C 元素时,在同一亚点阵中 A 与 B 间的交互作用。 L_{AB}^D, L_{CD}^A 和 L_{CD}^B 表示了相似的物理意义。

3. 偏吉布斯自由能

以求偏吉布斯自由能的标准方法(见第六章),并注意到自变量变换:

$(n_A/a, n_B/b, n_C/c, n_D/d) \rightarrow (n_c, Z_A, Z_C)$ 可导出

$$\bar{G}_{A_3C_3} = G_m + (1 - Z_A) \frac{\partial G_m}{\partial z_A} + (1 - Z_C) \frac{\partial G_m}{\partial z_C} \quad (10-78)$$

其中, $G_m = G_m - TS_m + {}^E G_m$, 可得

$$\bar{G}_{A_3C_3} = {}^0G_{A_3C_3} + Z_B Z_D \Delta G + RTa \ln Y_A + RTc \ln Y_C + {}^E G_{A_3C_3} \quad (10-79)$$

$$\bar{G}_{A,D_d} = {}^0G_{A,D_d} - Z_B Z_C \Delta G + RT \ln Y_A + RT \ln Y_D + {}^E G_{A,D_d} \quad (10-80)$$

$$\bar{G}_{B,C_c} = {}^0G_{B,C_c} - Z_A Z_D \Delta G + RT \ln Y_B + RT \ln Y_C + {}^E G_{B,C_c} \quad (10-81)$$

$$\bar{G}_{B,D_d} = {}^0G_{B,D_d} + Z_A Z_C \Delta G + RT \ln Y_B + RT \ln Y_D + {}^E G_{B,D_d} \quad (10-82)$$

其中

$$\Delta G = {}^0G_{A,D_d} + {}^0G_{B,C_c} - {}^0G_{A,C_c} - {}^0G_{B,D_d} \quad (10-83)$$

4. 亚点阵模型在间隙溶液中的应用

间隙溶液可看作由二个亚点阵组成,一个由基体元素及另一替代元素充满,而另一个仅部分地为一间隙元素占据,但可将空位作间隙元素处理,这样整个体系可被考虑作为一个化学计量比相,其形式为 $(A,B)_a(C,V)_c$,其中A,B分别为基体元素及替代元素,C为间隙元素,V为空位,且 $a+c=1$ 。

在该体系中,存在如下关系式:

$$Z_A = Y_A = X_A / (1 - X_C) \quad (10-84)$$

$$Z_B = Y_B = X_B / (1 - X_C) \quad (10-85)$$

$$Z_C = Y_C = (a/c) X_C / (1 - X_C) \quad (10-86)$$

$$Z_V = Y_V = 1 - (a/c) X_A / (1 - X_C) \quad (10-87)$$

考虑到 ${}^0G_{A,V_c}/a$ 实际就是 0G_A , ${}^0G_{B,V_c}/a$ 就是 0G_B [因为若“化合物” $A_aV_c(B_bV_c)$ 的间隙点阵中仅为空位的话,则“化合物”即为纯A(纯B)]。但对于间隙元素C,则不可沿用上述处理,因依照亚点阵模型,它不可以纯态方式存在而仅溶解在间隙亚点阵中。由此分析并结合(10-79)~(10-83)式以V取代其中的D,可列出各元素的化学势:

$$\bar{G}_A = \frac{1}{a} \bar{G}_{A,V_c} = {}^0G_A + RT \ln Y_A + RT \frac{c}{a} \ln(1 - Y_C) + {}^E G_A \quad (10-88)$$

$$\bar{G}_B = \frac{1}{a} \bar{G}_{B,V_c} = {}^0G_B + RT \ln Y_B + RT \frac{c}{a} \ln(1 - Y_C) + {}^E G_B \quad (10-89)$$

$$\bar{G}_C = (\bar{G}_{A,V_c} - \bar{G}_{B,V_c})/c = {}^0G_C + RT \ln[Y_C / (1 - Y_C)] + {}^E G_C \quad (10-90)$$

其中,

$$a {}^E G_A = -Y_B Y_C \Delta G + Y_B^2 L_{AB} + Y_C^2 L_{CV} \quad (10-91)$$

$$a {}^E G_B = Y_A Y_C \Delta G + Y_A^2 L_{AB} + Y_C^2 L_{CV} \quad (10-92)$$

$$c {}^E G_C = Y_B \Delta G - Y_C^2 L_{CV} \quad (10-93)$$

$$c {}^0G_C = {}^0G_{A,C_c} - {}^0G_{A,V_c} + L_{CV} \quad (10-94)$$

在(10-91)~(10-94)各式中,仅考虑元素在同一亚点阵内的交互作用,各式中的 ΔG 即为(10-83)式。

5. 亚点阵模型的扩展

在Hillert和Staffansson的亚点阵模型发表后一年,Harvig在同一期刊上登出了对该

1) B. Sundman et al., J. Phys. Chem. Solids, 42(1981), 297.

模型的扩展,使每个亚点阵内可容纳任意多个组元,随后 Hillert 和 Waldenström 又引入与成分相关的交互作用参数(非规则溶液)。Sundman 等¹⁾在规则溶液基础上又推广出含有任意多个亚点阵与任意多个组元的亚点阵模型,Sundman 和 Agren 设定体系中有 l 个亚点阵,各亚点阵中有 C 个组元,单位结构式的摩尔自由能为

$$G_m = G_m^r - TS_m + {}^E G_m \quad (10-95)$$

而

$$-S_m = R \sum_s a^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \quad (10-96)$$

其中, a^s 为 S 亚点阵中的位置数, y_i^s 为组元 i 在 S 亚点阵的摩尔分数。

而

$${}^E G_m = \frac{1}{2} \sum_s \sum_i \sum_j \sum_k y_i^s y_j^s y_k^t I_{ijk}^{st} \quad (10-97)$$

其中, S 表示同一亚点阵而 t 表示另一亚点阵, I_{ijk}^{st} 表示 i, j 组元占据了 S 亚点阵而 k 组元占据了 t 亚点阵时 i, j 之间的交互作用参数。

$$G_m^r = \sum_i \sum_j {}^0 y_i^s y_j^t G_{ij}^{st} \quad (10-98)$$

其中, ${}^0 G_{ij}^{st}$ 表示当 s 亚点阵的 i 组元与 t 亚点阵的 j 组元构成“化合物”时,1 摩尔结构式单位的“化合物”的自由能。

由 Sundman 等推广了的亚点阵模型被广泛地应用于相变及相图热力学的探讨上,尤其适用于计算机计算中,详见第十一章内容。

第十一章 相图热力学

11-1 概 述

如果得到不同温度下体系各相的自由能曲线,那么根据相平衡的概念(公切线原理),得到各一定温度下平衡相的成分,就可绘得体系的相图(在常压下)。图 11-1 示出由 T_0, T_1, T_2, T_3, T_4 及 T_5 温度下 L 相和 α 相的自由能曲线,得到 A-B 互相完全溶解合金的相图。图 11-2 示由 T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 及 T_6 温度下 L, α 和 β 相的自由能曲线,得到 A-B 共晶系的相图。

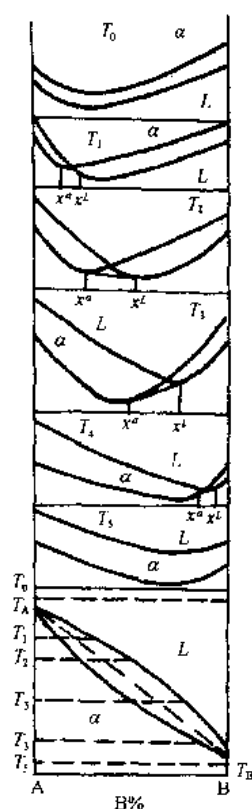


图 11-1 由自由能曲线测定 A-B 互相完全溶解合金系的相图

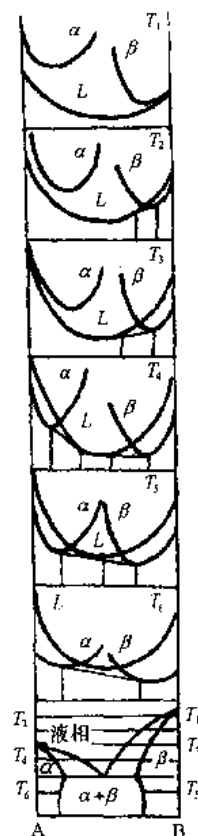


图 11-2 由自由能曲线测定 A-B 共晶系的相图

实际上在测制相图时,不需求得各温度下各相的自由能曲线,而只需测得不同温度下某一组元在各相的活度值,根据 $a_i^s = a_i^l$,确定平衡相的温度和成分,直接绘得相图。以往测制相图时,往往由电池的电动势实验测得活度值。例如,为求得 Sn-Zn 系相图,以液态纯锌为标准态,分别测出不同温度下锌在固体锌的活度(a'_{Zn})和锌在不同成分液体合金中的活度(a_{Zn}),由平衡条件

$$\mu_{Zn}^s = \mu_{Zn}^l$$

即

$$a_{Zn}^s = a_{Zn}^l$$

求得锌在两相中活度相等的温度,如图 11-3 中两条活度值线相交的温度,即可得不同成分液相与锌形成平衡的液相线的温度。同样,以液态纯锡为标准态,测出不同温度下锡在固体锡的活度(a'_{Sn})和锡在不同成分液体合金中的活度(a_{Sn}),即可求得锡在两相中活度相等的温度,见图 11-4,由此可得不同成分液相和锡形成平衡的液相线温度。这样就能分别连成液相线,得 Sn-Zn 相图如图 11-5 所示。当 $x_{Zn} < 0.5$ 时由活度所得的液相线和实验测定的符合得很好¹⁾。

目前由于已积累有较丰富的热力学数据库,包括很多经实验测得的二元和三元相图,可通过热力学计算测制相图,特别是电子计算机存储量提高和检索方便以及能迅速运算,已有可能直接由热力学计算测制较为复杂的相图。所得结果比测定活度来绘制相图更为准确、迅速有效,正取得很大的进展。

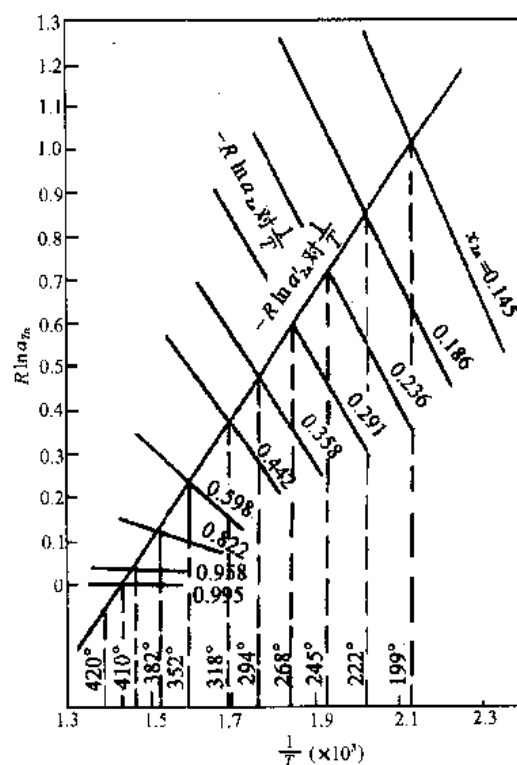


图 11-3 Zn-Sn 系中锌的活度和温度的关系

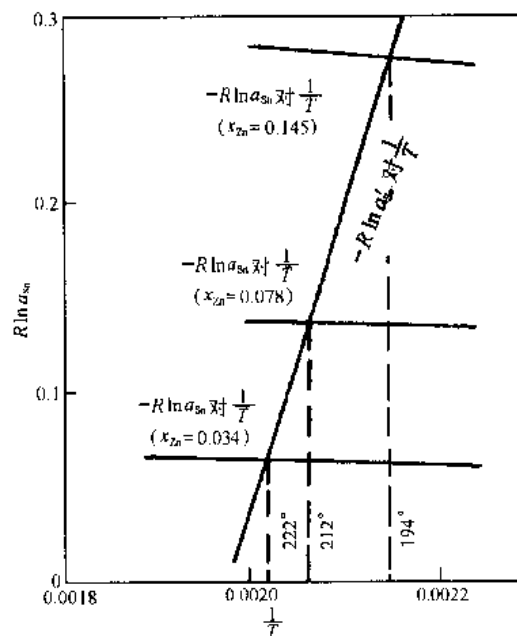


图 11-4 Zn-Sn 系中锡的活度和温度的关系

1) F. J. Dunkerley, G. J. Mills, Thermodynamics in Physical Metallurgy, ASM, 1950, 55.

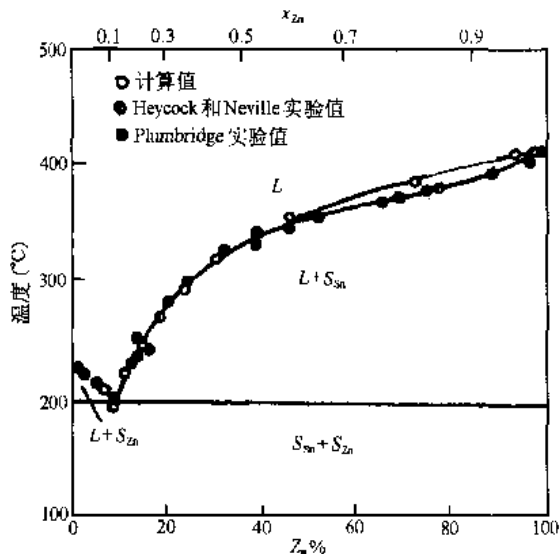


图 11-5 Sn-Zn 合金相图

本章主要讨论恒压下平衡相浓度的热力学计算。至于高压下的相平衡,以及在不同压强下两相的平衡(包括由弯曲界面张力所引起的情况),对每组元的平衡条件需加上压强项

$$\mu_A^a(\text{在 } p = 0) + p^a \bar{V}_A^a = \mu_A^b(\text{在 } p = 0) + p^b \bar{V}_A^b$$

本章不作详述。

11-2 平衡相浓度的计算原理

合金系的整体摩尔自由能 G , 应为各组元摩尔自由能之和加上混合自由能 ΔG^M , 即

$$G = \sum (x_i \cdot G_i^0) + \Delta G^M \quad (11-1)$$

(11-1) 式中 G^0 为组元在标准态时的摩尔自由能, 对规则溶液, 按 (7-22) 式 ΔG^M 为

$$\Delta G^M = -T\Delta S^{\text{理想混合}} + G^{\text{多余}}$$

代入 (11-1) 式得

$$G = \sum (x_i \cdot G_i^0) - T\Delta S^{\text{理想混合}} + G^{\text{多余}} \quad (11-2)$$

而由 (7-3) 式可导出

$$S^{\text{理想混合}} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (11-3)$$

由 (7-25) 式, 对二元系

$$G^{\text{多余}} = \alpha' x_A x_B$$

此外, 还有人以不同途径求得 $G^{\text{多余}}$ 。如对富 A 的二元系, $G^{\text{多余}}$ 列为

$$G^{\text{多余}} = x_A x_B (A_0 + A_1 x_B + A_2 x_B^2 + A_3 x_B^3 + \dots) \quad (11-4)$$

还有下述各途径, 以所需准确程度及计算方便加以选择, 如 (11-5) ~ (11-9) 式所列

$$G^{\text{多余}} = x_A x_B [A_0 + A_1 (x_A - x_B) + A_2 (x_A - x_B)^2 + A_3 (x_A - x_B)^3 + \dots] \quad (11-5)$$

$$G^{\text{多余}} = x_A x_B A \quad (11-6)$$

$$G^{\text{多余}} = x_A x_B (A_2 + A_3 x_B) \quad (11-7)$$

$$G^{\text{多余}} = x_A x_B (A_1 x_A^2 + A_2 x_A x_B + A_3 x_B^2) \quad (11-8)$$

$$G^{\text{多余}} = x_A x_B (A_1 x_A^3 + A_2 x_A^2 x_B + A_3 x_A x_B^2 + A_4 x_B^3) \quad (11-9)$$

(11-4)式至(11-9)式中 A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 及 A 均表示组元间交互作用参数。它们亦可为温度的函数,近年来常以下式来表示交互作用参数:

$$A_i = a + bT + cT \ln T + dT^2 + e/T + fT^3 \quad (11-10)$$

已如前述,相平衡的条件为

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (11-11)$$

在二元系中由公切线法则

$$\mu_i = G_m + (1 - x_i) \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \quad (11-12)$$

在多元系中,由

$$\mu_i = G_m + \sum_{j=2}^r (\delta_{ij} - x_j) \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \quad (11-13)$$

可求得组元 i 的化学势。由于

$$\mu_i = G_i^0 - T\bar{S}_i - G^{\text{多余}}_i \quad (11-14)$$

由(11-3)式

$$\bar{S}_i = -R \ln x_i \quad (11-15)$$

对 α, β 两相平衡,通过(11-11)及(11-14)式,得

$$K_i^{\alpha/\beta} = x_i^\alpha / x_i^\beta = \exp \{ [G_i^{0\beta} - G_i^{0\alpha} + G_i^{\text{多余},\beta} - G_i^{\text{多余},\alpha}] / RT \} \quad (11-16)$$

(11-16)式中 $K_i^{\alpha/\beta}$ 表示 i 组元在 α 和 β 相中浓度之比,称为组元的分配系数。求得组元的分配系数后,在一定情况下也可求得 α 和 β 相的平衡浓度。

在相图计算中,关键问题为对组元交互作用参数的求解。

11-3 端际固溶体的溶解度

1. 端际固溶体与纯组元形成平衡时的浓度(即溶解度)

当端际固溶体 α 与纯组元 B(或固定成分的 $A_x B_y$) 形成平衡时,其相图如图 11-6 所示,现求 T_1 温度时组元 B 溶于 α 内的饱和溶解度 x_B^s 。

以纯组元 B 为标准态,则 $a_B^0 = 1$,当 T_1 温度、 α 与纯 B 呈平衡时

$$a_B^0 = a_B^s = 1$$

而

$$a_B^s = \gamma_B^s x_B^s = 1$$

如 α 为稀溶液, γ_B^s 即为亨利定律常数 γ_B^0 ,由上两式得

$$\gamma_B^s = \gamma_B^0 = \frac{1}{x_B^s} \quad (11-17)$$

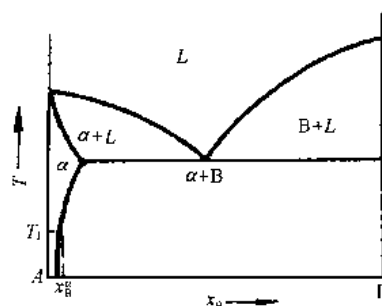


图 11-6 A-B 系中 B 有限溶于 A, 而 A 不溶于 B 的相图

设含有 $x_B=0.01$ 的 α 与纯 B 形成平衡, 则

$$\Delta G_1 = \mu_B^a - \mu_B^0 = RT \ln \frac{a_B^a}{a_B^0}$$

$$a_B^0 = 1, a_B^a = \gamma_B^a \cdot 0.01 = \frac{0.01}{x_B^a}$$

$$\mu_B^a - \mu_B^0 = RT \ln(0.01) = RT \ln x_B^a \quad (11-18a)$$

我们求 T_1 温度时的饱和溶解度 x_B^a , 并与纯 B 相比较。由 (7-12) 式, 有

$$\frac{\partial[(u_i - u_i^0)/T]}{\partial(1/T)} = \Delta \bar{H}_i^M$$

因此

$$\Delta \bar{H}_B = -R \left[\frac{\partial \ln x_B^a}{\partial(1/T)} \right] \quad (11-18b)$$

或

$$x_B^a = A \exp(-\Delta \bar{H}_B/RT) \quad (11-19)$$

由实验测得 $\ln x_B^a$ 对 $\frac{1}{T}$ 的关系很接近线性关系, 如图 11-7 所示。

由于稀溶液中溶质服从亨利定律, 因此 $\Delta \bar{H}_B$ 不因成分不同而异, 在大多数固态转变中 $\Delta \bar{H}_B$ 也与温度无关。在图 11-7 中 $\ln x_B^a$ 对 $\frac{1}{T}$ 的直线关系, 其斜率即为 $\Delta \bar{H}_B/R$, 正如 (11-19) 式所列, 由

$$\Delta \mu^M = \mu_B - \mu_B^0 = \Delta \bar{H}_B^M - T \Delta \bar{S}_B^M$$

其中, $\Delta \bar{S}_B^M$ 应包括偏摩尔配置熵 ($-R \ln x_B$) 和振动熵 ($\Delta \bar{S}_v$), 则

$$\Delta \mu^M = \Delta \bar{H}_B^M + RT \ln x_B - T \Delta \bar{S}_v$$

从而

$$x_B^a = \exp(\Delta \bar{S}_v/R) \exp(-\Delta \bar{H}_B/RT) \quad (11-20)$$

(11-20) 式对照 (11-19) 式, 可见 $A = \exp(\Delta \bar{S}_v/R)$ 。

对单个原子的化学势变化, (11-20) 式列成

$$x_B^a = \exp(\Delta \bar{S}_v/k) \exp(-\Delta \bar{H}_B/kT) \quad (11-21)$$

或

$$\ln x_B^a = \Delta \bar{S}_v/k - \Delta \bar{H}_B/kT$$

一般 $\Delta \bar{H}_B$ 值较高时, $\Delta \bar{S}_v$ 值也较大, 这是由于原子大小不同引起的应变能使 $\Delta \bar{H}_B$ 值增大, 同时使振动频率降低, 从而使 $\Delta \bar{S}_v$ 增大。

Ni, Cr, Mn 等合金元素与 Al 组成端际固溶体 (与化合物 A_2B_3 呈平衡) 的溶解度如图 11-8 所示, 由此可求得 $\Delta \bar{H}_B$ 及 $\Delta \bar{S}_v$ 。

但一般共晶合金系中与纯组元 B 呈平衡的 α , 其溶解度超过 1a/o, 不能作为亨利溶液

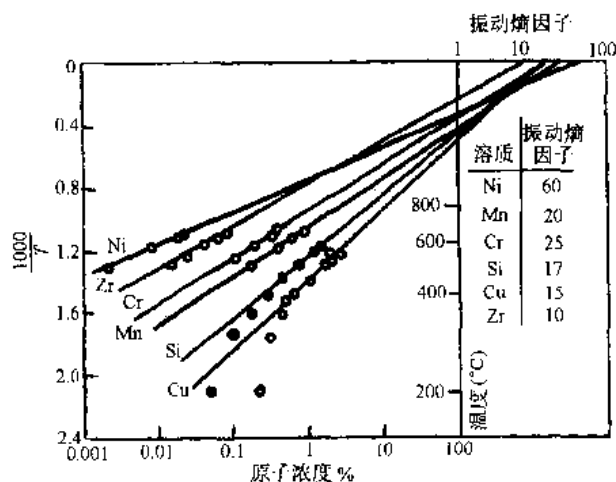


图 11-8 合金元素溶于铝中的溶解度(Zener)

处理。Freedman 和 Nowick¹⁾改变(11-21)式,将 $\overline{\Delta H_B}$ 和 $\overline{\Delta S_V}$ 以泰勒级数展开,并取二次项,则 $\overline{\Delta H_B}$ 和 $\overline{\Delta S_V}$ 不但与 x_B 有关,并与 x_B^2 有关,得到*

$$\frac{\ln x_B^0}{1 - 2x_B^0} = -\frac{\overline{\Delta H_B}/kT}{1} + \frac{\overline{\Delta S_V}/k}{1}$$

并将一些共晶系的 $\overline{\Delta S_V}/k$ 及 $\overline{\Delta H_B}/k$ 列表如 11-1,其中 $\overline{\Delta S_V}$ (除一个例外)及 $\overline{\Delta H_B}$ 都为正值,且 $\overline{\Delta H_B}$ 正值较大。

表 11-1 一些简单共晶系中的偏摩尔焓和振动熵

溶剂	溶质	$\overline{\Delta S_V}/k$	$\overline{\Delta H_B}/k$	溶剂	溶质	$\overline{\Delta S_V}/k$	$\overline{\Delta H_B}/k$
Cu	Ag	1.4	4790	En	Co	0.64	5110
Ag	Cu	1.4	3960	Cu	Fe	3.0	8520
Ag	Pb	2.5	4320	Ag	Ni	-1.1	4530
Al	Si	1.7	5120	Pb	Ni	1.8	5480
Au	Co	2.5	5900	Pb	Cd	0.81	2160
Pb	Sb	0.77	2170				

2. 退化固态溶解度

有很多因素影响温度与固溶体溶解度的关系。在多数情况下,同一合金固溶体的溶解度随温度的升高而增大。当温度升高时, TS 值增大,因此固溶体的自由能降低,同时无序固溶体随温度升高,它的混合熵增大,使 TS 值更加增大,因此在高温下,固溶体将是稳定的。但在一些合金中,也有固溶体的溶解度随温度的升高而降低的现象。这可由自由能曲线来定性加以说明。如图 11-9 中,假如 β 相的熵值较大而 α 相的熵值较小,则由 $\frac{dG}{dT} = -S$ 可知,当温度升高时, β 相的自由能曲线比 α 相的自由能曲线下垂得更多些,因此使 PQ 线的坡度更陡,使 P 点移向 A 轴,也就是说,溶解度减小了。一般当 α 相是无序相且具

*1) J. F. Freedman, A. S. Nowick, Acta Met., 6(1958), 176.

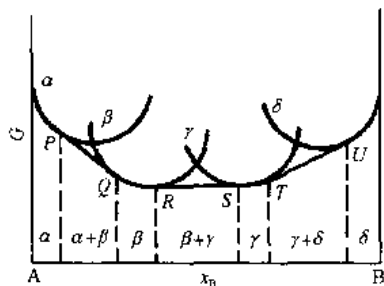


图 11-9 中间相的自由能曲线对 α 溶解度的影响

有更大的混合熵时才发生上述情况。在 Cu-Zn 相图中, α 固液体在 450°C 以上, 随温度升高, α 固溶体的溶解度减小, 在 450°C 以下溶解度的变化很小, 这是由于在 450°C 以上 β 为无序相, 而在 450°C 以下 β 为有序相。在 450°C 以上, 随温度升高, β 相的熵值增加很大, 使 α 的溶解度减小。按 (11-19) 式, 在 450°C 以上, $\overline{\Delta H_B}$ 变为 < 0 。

可见固态溶解度随温度的变化, 不但决定于本身能量的改变情况, 也决定于邻相的本质和它的固态转变情况。

11-4 有限溶解度固相线的计算

二元系中形成有限溶解度固溶体的固相线如图 11-10 所示, 其中 (a) 为一般情况, (b) 为退化固相线。

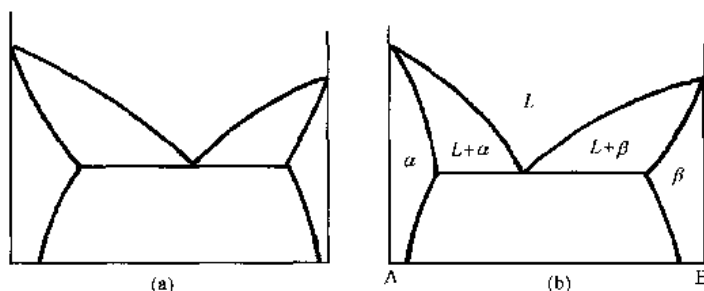


图 11-10 一般固相线(a)和退化固相线(b)

在一些共晶系如 Ge-Sb, Ge-Cu 和 Cu-Si 等, 在溶剂的熔点和共晶温度之间的一个温度, 固相线显示最大的溶解度, 即 $dx/dT=0$ 的称之为退化固相线。

假定液体溶体为理想溶液, 固溶体为稀规则溶液, 对稀固体溶液, 溶质 B 服从亨利定律, 溶剂 A 服从 Raoult 定律, 则有

$$\mu_B' = G_B^{0s} + RT \ln \gamma_B^{0s} x_B^i \quad (11-22)$$

对 α 规则溶液, 由 (10-9a) 及 (10-12) 式得

$$\overline{\Delta H_B^M} = RT \ln \gamma_B = \alpha' x_A^2$$

而 $\gamma_B = \gamma_B^{0s}$, 故

$$\overline{\Delta H_B^{0sM}} = RT \ln \gamma_B^{0s} \quad (11-23)$$

以 (11-23) 式代入 (11-22) 式, 得

$$\mu_B' = G_B^{0s} + RT \ln x_B^i + \overline{\Delta H_B^{0sM}} \quad (11-24)$$

而

$$\mu_A' = G_A^{0s} + RT \ln a_A'$$

对液体溶液, 由于设其具有理想性, 因此

$$\mu_B' = G_B^{0l} + RT \ln x_B^l \quad (11-25)$$

由于平衡时, $\mu_B^l = \mu_B^s$, 令(11-24)和(11-25)式相等,

$$\begin{aligned} G_B^{0l} + RT \ln x_B^l + \Delta \bar{H}_B^{sM} &= G_B^{0s} + RT \ln x_B^s \\ \ln x_B^l - \ln x_B^s &= \{[G_B^{0l} - G_B^{0s}] - \Delta \bar{H}_B^{sM}\} / RT \end{aligned} \quad (11-26)$$

应用熔化自由能(T)的近似式,

$$\Delta G_{mB} = \Delta H_{mB}(1 - T/T_B)$$

其中, ΔH_{mB} 为纯 B 的熔化热, T_B 为纯 B 的熔点。以 $\Delta G_{mB} = [G_B^{0l} - G_B^{0s}]$ 代入(11-26)式, 得

$$\ln x_B^l - \ln x_B^s = \Delta H_{mB}[(1 - T/T_B)/RT] - \Delta \bar{H}_B^{sM}/RT \quad (11-27)$$

为求得 x_B^s , 须消去(11-27)式中 x_B^l 项, 考虑平衡时 A 组元的偏摩尔自由能应相等

$$\mu_A^l = \mu_A^s \quad (11-28)$$

由于 A 在固溶体中服从 Raoult 定律, 因此

$$\mu_A^s = G_A^{0s} + RT \ln x_A^s \quad (11-29)$$

已设液体溶液为理想溶液, 故

$$\mu_A^l = G_A^{0l} + RT \ln x_A^l \quad (11-30)$$

代入(11-28)式, 得

$$-\ln x_A^l + \ln x_A^s = [G_A^{0l} - G_A^{0s}]/RT \quad (11-31)$$

应用熔化自由能(T)的近似式

$$\Delta G_{mA} = G_A^{0l} - G_A^{0s} = \Delta H_{mA}(1 - T/T_A)$$

其中, ΔH_{mA} 为纯 A 的熔化热, T_A 为纯 A 的熔点, 代入(11-31)式得

$$-\ln x_A^l + \ln x_A^s = \Delta H_{mA}(1 - T/T_A)/RT \quad (11-32)$$

在稀溶液中 x_A^s 接近于 1, $\ln x_A^s \approx 0$, 因此(11-32)式可简化为

$$-\ln x_A^l = -(1 - \ln x_B^l) = \Delta H_{mA}(1 - T/T_A)/RT \quad (11-33)$$

由(11-33)式及(11-27)式即可求得不同温度时的 x_B^s 值。

如以 Ge 作为 A 组元, 已知 $\Delta H_{mA} = 8100$ 卡/摩尔, $T_A = 1210K$, 当已知 $\Delta \bar{H}_B^{sM} = (a' x_A^s)$ 时, 即可求得不同温度下的 x_B^s —固相线的浓度。为计算方便, 假定 B 组元的 $\Delta H_{mB} = 3500$ 卡/摩尔, $T_B = 1160K$, 则由(11-33)式即可求得液相线上不同温度时的 x_B^l 。取 $\Delta \bar{H}_B^{sM} = 5500, 11000, 16500$ 及 22000 cal/mol , 应用(11-33)式和(11-27)式可求得不同的固相线如图 11-11 所示。

由图 11-11 可见, 曲线(d)由于 $\Delta \bar{H}_B^{sM}$ 较低, 因此不出现退化固相线, 较大的 $\Delta \bar{H}_B^{sM}$ 值对形成退化固相线具有较大的倾向, 一般合金系的 $\Delta \bar{H}_B^{sM}$ 值较低, 因此都未见退化固溶度。

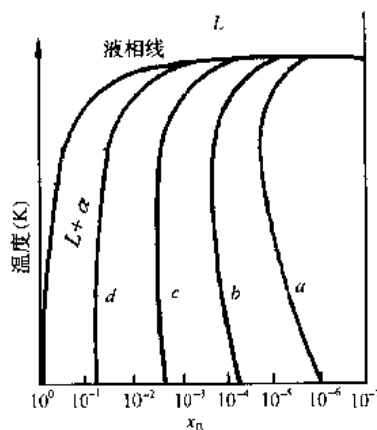


图 11-11 Ge-B 系的液相线(假定 B 组元的熔化热为 3500 cal/mol , B 组元的熔点为 $1160K$)及固相线[假定 $\Delta \bar{H}_B^{sM} = 22000(a)$, $16500(b)$, $11000(c)$ 及 $5500(d) \text{ cal/mol}$]
(C. D. Thurmond, J. D. Struttiers, J. Phys. Chem., 57(1953), 832)

11-5 亚稳相的溶解度

1. 亚稳相的亚稳平衡浓度

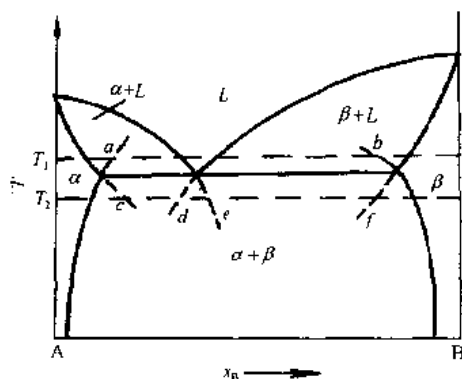


图 11-12 A-B 系相图中的亚稳相的亚稳平衡

以 B 溶于 α 相作为稀溶液时具亨利特性,而 B 在 β 相作为溶剂服从 Raoult 定律,即 $\bar{H}_B^{\alpha} = H_B^{\alpha}$, 则

$$\frac{\partial \ln x_B^{\alpha}}{\partial (1/T)} - \frac{\partial \ln x_B^{\beta}}{\partial (1/T)} = -\Delta \bar{H}_B^{\alpha} / R \quad (11-34)$$

在共晶温度以上或以下, $\Delta \bar{H}_B^{\alpha}$ 值一般保持不变,因此上式在共晶温度以上 T_1 时保持不变,已知平衡温度时 α 和 β 相的成分,即可求得 T_1 时亚稳 α 相和亚稳 β 相的成分分别为 a 和 b ;同样可求得在共晶温度下 T_2 时亚稳 α 相和亚稳 β 相的成分分别为 f 和 c 。由图 11-12 可见,在平衡温度以上或以下时,亚稳相的成分在相图的延伸线上,而且亚稳相含溶质的浓度(如亚稳 α 中的 x_B^{α})高于平衡时的浓度(β 相内的 x_B^{β} 也高于平衡时的浓度)。由于在 T_1 时 α 和 β 相共存是亚稳定的, β 在过热 α 相中的化学势较高,以 B 在 α 相中作为服从亨利定律的稀溶液,可有: $\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\alpha} + RT \ln x_B^{\alpha} + RT \ln \gamma_B^{\alpha}$, 可知较高的 μ_B^{α} 应具有较高的 x_B^{α} 。

因此,作为稀溶液,以溶质服从亨利定律为基础,可导出相图上的溶解度曲线能延伸作为亚稳相的溶解度,即

$$\ln x = K_1 + K_2/T$$

或

$$RT \ln x = RK_2 + RK_1 T$$

其中, RK_2 和 $-RK_1$ 分别表示合金元素溶于基体金属形成溶液时的 ΔH 和 ΔS 。将 ΔH 和 ΔS 视为恒值时,则(3-37)式简易近似求 ΔG 值成立,即

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H(T_c - T)/T_c$$

由上式,在一定过冷度下过饱和固溶体沉淀时的驱动力即可近似求得。

众所周知,由 Fe-C 相图作溶解度曲线的延伸(见图

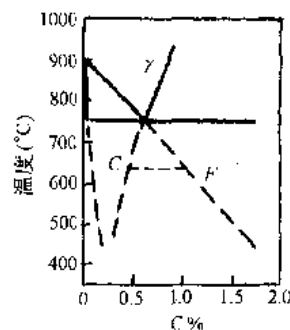


图 11-13 Fe-C 相图中共析温度下溶解度曲线的延伸

11-13)可分别求得亚稳 α 的成分以及亚稳 $\gamma/\gamma+\alpha, \gamma/\text{Fe}_3\text{C}+\gamma$ 的成分,后两者之间的浓度差控制珠光体的长大速率。

另一方面,从已知相图中溶解度曲线上两个不同温度下的浓度 $x_0(T_0)$ 和 $x_1(T_1)$ 由亨利定律即可求得

$$\Delta G = RT_1 \ln(x_0/x_1)$$

2. 固溶体粒子大小对溶解度的影响

相图上所示的固态溶解度系指固溶体粒子半径为 ∞ 的溶解度。当粒子很小时,溶解度将大为增加。由(3-61)式

$$\ln \frac{p_1}{p} = \frac{2\sigma M}{r_1 RT \rho}$$

其中, p_1 系半径为 r_1 粒子的蒸气压, p 为具有平面界面($r=\infty$)大晶体的蒸气压。将(3-61)式应用于 $r=\infty$ 的 α 及 $r=r$ 的 α 固溶体,则可列出

$$\mu_r - \mu_\infty = RT \ln(a_r/a_\infty) = \frac{2\sigma M}{r\rho} \quad (11-35)$$

以 $r=\infty$ 作为标准态, $\mu_\infty = \mu^0$, 则 $a_\infty = 1$ 。设 α 固溶体中溶质 B 服从亨利定律, γ_B^0 为亨利定律常数, 则

$$a_\infty = 1 = \gamma_B^0 x_B^a$$

$$a_r = \gamma_B^0 (x_B^a)_r$$

因此得

$$\ln \frac{(x_B^a)_r}{x_B^a} = \frac{2\sigma M}{r RT \rho} \quad (11-36)$$

(11-36)式称为 Thomson-Freundlich 方程,它指出在一定温度下溶质 B 在 α 中的溶解度与粒子半径的指数有关。粒子的半径愈小,其化学势愈大,溶解度愈大。以一般材料的原子量 $M=50$, 密度 $\rho=10\text{g/cm}^3$, 在 500K 时 $\sigma=500\text{erg/cm}^2$, 代入(11-36)式可得到 $\frac{(x_B^a)_r}{x_B^a}$ 和粒子半径之间的定量关系,见图 11-14。由图可见,粒子大小在 50\AA 以下才对溶解度具有显著的影响。

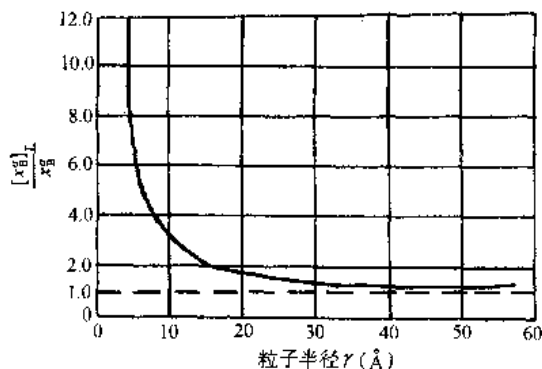


图 11-14 粒子半径和 B 在 α 中溶解度之间的关系

11-6 二元系组元完全互溶的相图

设 A 和 B 组元组成液相及固相均为理想溶液。在 T 温度时成分为 x_B^s 的固溶体 α 与成分为 x_B^l 的液体溶液形成平衡, 求出不同温度下的 x_B^s 及 x_B^l , 即可制得这类二元系相图。

在平衡时,

$$\mu_A = \mu_A^l \quad (11-37)$$

$$\mu_B = \mu_B^l \quad (11-38)$$

而在一定温度时,

$$\mu_A^l = G_A^l + RT \ln a_A^l \quad (11-39)$$

$$\mu_A^s = G_A^s + RT \ln a_A^s \quad (11-40)$$

其中, G_A^l 和 G_A^s 分别为纯液体 A 及纯固态 A 的摩尔自由能, a_A^l 及 a_A^s 分别为 A 在液体及固溶体中的活度。以(11-39)及(11-40)式代入(11-37)式, 得

$$G_A^l - G_A^s = RT \ln(a_A^l/a_A^s) \quad (11-41)$$

(11-41)式中的左首应等于 A 在 T 时的熔化自由能。当 TK 时纯 A 的固相与纯 A 的液相形成平衡 $A(s) = A(l)$, 则

$$\Delta G_{mA} = \Delta H_{mA} - T \Delta S_{mA} \quad (11-42)$$

其中, ΔG_{mA} , ΔH_{mA} 及 ΔS_{mA} 分别表示 TK 时的熔化自由能、熔化焓及熔化熵。在 A 的熔点 T_A 时, 熔化自由能为零, 由(11-42)式得

$$\Delta S_{mA} = \Delta H_{mA}/T_A$$

设 C_P 的改变小, 对 ΔH_{mA} 及 ΔS_{mA} 的影响可忽略不计, 则在 TK 时熔化自由能按简易求法(3-37)式为

$$\Delta G_{mA} = \Delta H_{mA}(1 - T/T_A) \quad (11-43)$$

而

$$\Delta G_{mA} = G_A^l(T) - G_A^s(T)$$

由(11-41)及(11-43)式, 得

$$RT(a_A^s/a_A^l) = \Delta H_{mA}(1 - T/T_A)$$

或

$$\log(a_A^s/a_A^l) = \Delta H_{mA} \frac{1/T - 1/T_A}{4.575} \quad (11-44)$$

对理想溶液, $a_i^s = x_i^s$, $a_i^l = x_i^l$, 因此

$$\log(x_A^s/x_A^l) = \Delta H_{mA} \frac{1/T - 1/T_A}{4.575} \quad (11-45)$$

同样由(11-38)式可导得

$$\log(x_B^s/x_B^l) = \Delta H_{mB} \frac{1/T - 1/T_B}{4.575} \quad (11-46)$$

由(11-45)和(11-46)式解得不同温度下的平衡相浓度 x_B^s ($x_A^s = 1 - x_B^s$) 和 x_B^l ($x_A^l = 1 - x_B^l$), 得到如图 11-15 类型的相图。

Thurmond¹⁾应用这种处理求得 Ge-Si 相图与实验测得的甚为接近,如图 11-16 所示。

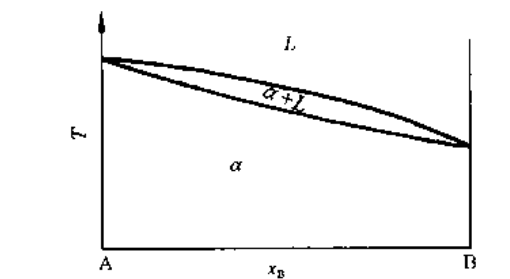


图 11-15 A,B 形成理想溶液在固相完全互溶的二元系相图

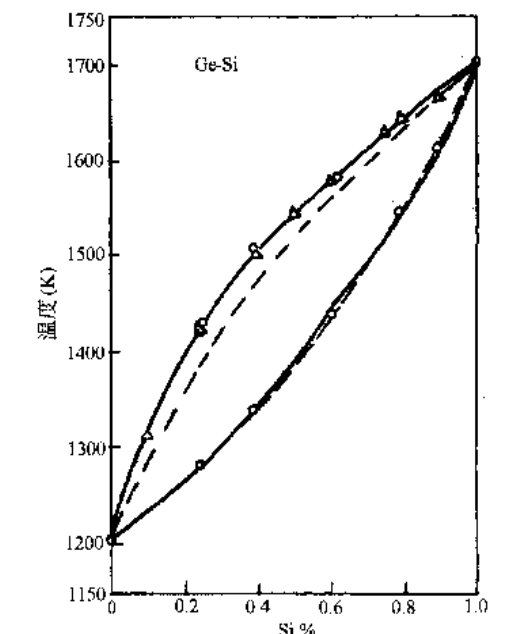


图 11-16 Ge-Si 相图(实线为实验值,虚线为计算值)

11-7 由电子计算机测制相图

相平衡的电子计算机计算有两种主要的方法

(1) 等化学位法

由于相平衡时,有关系式

$$\mu_i^s = \mu_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (11-47)$$

当固定了压力后,上式为

$$\mu_i^s(x_1 \dots x_n, T) = \mu_i^l(x_1 \dots x_n, T) \quad (11-48)$$

若以 T 为参变量,就可列出含有 n 个等式的联立方程组,解此方程组就可求出各平衡相的组元成分($x_1 \dots, x_n$)。

(2) 求解体系自由能

体系自由能一般可记为

$$G/RT = \sum_i n_i (\mu_i^0/RT + \ln P + \ln x_i) + \sum_j n_j (\mu_j^0/RT + \ln a_j) \quad (11-49)$$

其中, n_i, n_j 分别表示气相和凝聚相的摩尔数, μ_i^0 和 μ_j^0 分别表示气相和凝聚相的标准态化学势。由于相平衡时,体系自由能须达最低值,故以优化方法求出体系自由能的极小值,并以极小值时的各相成分作为平衡相成分。

1) C. D. Thurmond, J. Phys. Chem., 57(1953), 837.

随着实验相图以及测得的热力学数据的增多,常见有关于一个体系的众多的实验结果,为取得最优的值,发展了一种以高斯最小二乘法为中心的计算程序,可同时优化实验相图及热力学函数,限于篇幅,不再介绍。详情可见文献¹⁾及 Lukas 程序说明书。

1. 以牛顿-拉夫森法求解等化学位的联立方程组

Kaufman 和 Bernstein²⁾用(1)法——等化学位法计算了耐热合金的相图。对于三元系,他们采用规则溶液模型,列出 ϕ 相的摩尔自由能为

$$G_m^{\phi}(X_A, X_B, T) = X_A^0 G_A^{\phi} + X_B^0 G_B^{\phi} + X_C^0 G_C^{\phi} + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_C \ln X_C) \\ + X_A X_C E_{A,C}^{\phi} + X_A X_B E_{A,B}^{\phi} + X_B X_C E_{B,C}^{\phi} \quad (11-50)$$

由熟知的求化学势式子

$$\mu_i = G_m + \sum_{j=2}^r (\delta_{ij} - X_j) \partial G_m / \partial X_j$$

得出组元 A, B, C 在 ϕ 相中的化学势为

$$\mu_A^{\phi} = G_m^{\phi} + (1 - X_A) \partial G_m^{\phi} / \partial X_A - X_B \partial G_m^{\phi} / \partial X_B \\ = {}^0 G_A^{\phi} + RT \ln X_A + (1 - X_A)^2 E_{A,C}^{\phi} + X_B^2 E_{B,C}^{\phi} - X_B (1 - X_A) \Delta E^{\phi} \quad (11-51)$$

$$\mu_B^{\phi} = G_m^{\phi} - X_A \partial G_m^{\phi} / \partial X_A - (1 - X_B) \partial G_m^{\phi} / \partial X_B \\ = {}^0 G_B^{\phi} + RT \ln X_B + X_A^2 E_{A,C}^{\phi} + (1 - X_B)^2 E_{B,C}^{\phi} - X_A (1 - X_B) \Delta E^{\phi} \quad (11-52)$$

$$\mu_C^{\phi} = G_m^{\phi} - X_A \partial G_m^{\phi} / \partial X_A - X_B \partial G_m^{\phi} / \partial X_B \\ = {}^0 G_C^{\phi} + RT \ln X_C + X_A^2 E_{A,C}^{\phi} + X_B^2 E_{B,C}^{\phi} + X_A X_B \Delta E^{\phi} \quad (11-53)$$

$$\Delta E = E_{A,C}^{\phi} + E_{B,C}^{\phi} - E_{A,B}^{\phi}$$

在上述式子中以 α 或 β 取代 ϕ 后可得到组元在 α 相或 β 相中的化学势,再由(11-48)式,可得

$$\mu_i^{\alpha}(A, B, C, T) = \mu_i^{\beta}(A, B, C, T) \quad (i = A, B, C)$$

移项后就有

$$f(1) = \Delta G_C^{\alpha-\beta} + RT \ln(X_C^{\beta}/X_C^{\alpha}) + (E_{A,C}^{\beta}(X_A^{\beta})^2 - E_{A,C}^{\alpha}(X_A^{\alpha})^2) + (E_{B,C}^{\beta}(X_B^{\beta})^2 \\ - E_{B,C}^{\alpha}(X_B^{\alpha})^2) + (\Delta E^{\beta} X_A^{\beta} X_B^{\beta} - \Delta E^{\alpha} X_A^{\alpha} X_B^{\alpha}) = 0 \quad (11-54)$$

$$f(2) = \Delta G_A^{\alpha-\beta} + RT \ln(X_A^{\beta}/X_A^{\alpha}) + (E_{A,C}^{\beta}(1 - X_A^{\beta})^2 - E_{A,C}^{\alpha}(1 - X_A^{\alpha})^2) + (E_{B,C}^{\beta}(X_B^{\beta})^2 \\ - E_{B,C}^{\alpha}(X_B^{\alpha})^2) - (\Delta E^{\beta}(1 - X_A^{\beta})X_B^{\beta} - \Delta E^{\alpha}(1 - X_A^{\alpha})X_B^{\alpha}) = 0 \quad (11-55)$$

$$f(3) = \Delta G_B^{\alpha-\beta} + RT \ln(X_B^{\beta}/X_B^{\alpha}) + (E_{A,C}^{\beta}(X_A^{\beta})^2 - E_{A,C}^{\alpha}(X_A^{\alpha})^2) + (E_{B,C}^{\beta}(1 - X_B^{\beta})^2 \\ - E_{B,C}^{\alpha}(1 - X_B^{\alpha})^2) + (\Delta E^{\beta} X_A^{\beta}(1 - X_B^{\beta}) - \Delta E^{\alpha} X_A^{\alpha}(1 - X_B^{\alpha})) = 0 \quad (11-56)$$

上式中共有六个成分变量,即 $x_A^{\alpha}, x_B^{\alpha}, x_C^{\alpha}, x_A^{\beta}, x_B^{\beta}, x_C^{\beta}$ 。由于要有 $\sum X_i^{\phi} = 1$, 故共有四个独立成分变量。若设定其中之一,如 x_A^{α} , 并固定温度参变量, 则方程组共有三个变量, 就可利用牛顿-拉夫森方法求解。

考察下列矩阵(11-57)~(11-60), 并对(11-54)~(11-56)式求偏导以得出矩阵中各元素的值, 代入矩阵后以计算机算出(11-57)~(11-60)式, 并以(11-60)式除(11-57)~

1) H. L. Lukas, E. Th. Henig, B. Zimmerman, CALPHAD, 1(1977), 225.

2) L. Kaufman and H. Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, 1970.

(11-59)式,可得每次叠代后的 x_A^β, x_B^β 及 x_B^α 。

$$D(1) = A(X)\Delta X_B^\alpha = \begin{vmatrix} \partial f(1)/\partial x_A^\beta & -f(1) & \partial f(1)/\partial x_B^\beta \\ \partial f(2)/\partial x_A^\beta & -f(2) & \partial f(2)/\partial x_B^\beta \\ \partial f(3)/\partial x_A^\beta & -f(3) & \partial f(3)/\partial x_B^\beta \end{vmatrix} \quad (11-57)$$

$$D(2) = A(X)\Delta X_A^\beta = \begin{vmatrix} -f(1) & \partial f(1)/\partial x_A^\alpha & \partial f(1)/\partial x_B^\beta \\ -f(2) & \partial f(2)/\partial x_A^\alpha & \partial f(2)/\partial x_B^\beta \\ -f(3) & \partial f(3)/\partial x_A^\alpha & \partial f(3)/\partial x_B^\beta \end{vmatrix} \quad (11-58)$$

$$D(3) = A(X)\Delta X_B^\beta = \begin{vmatrix} \partial f(1)/\partial x_A^\beta & \partial f(1)/\partial x_B^\alpha & -f(1) \\ \partial f(2)/\partial x_A^\beta & \partial f(2)/\partial x_B^\alpha & -f(2) \\ \partial f(3)/\partial x_A^\beta & \partial f(3)/\partial x_B^\alpha & -f(3) \end{vmatrix} \quad (11-59)$$

$$A(x) = \begin{vmatrix} \partial f(1)/\partial x_A^\beta & \partial f(1)/\partial x_B^\alpha & \partial f(1)/\partial x_B^\beta \\ \partial f(2)/\partial x_A^\beta & \partial f(2)/\partial x_B^\alpha & \partial f(2)/\partial x_B^\beta \\ \partial f(3)/\partial x_A^\beta & \partial f(3)/\partial x_B^\alpha & \partial f(3)/\partial x_B^\beta \end{vmatrix} \quad (11-60)$$

注意到

$$X_A^{\beta(k+1)} = X_A^{\beta(k)} + \Delta X_A^{\beta(k)}, X_B^{\alpha(k+1)} = X_B^{\alpha(k)} + \Delta X_B^{\alpha(k)}, X_B^{\beta(k+1)} = X_B^{\beta(k)} + \Delta X_B^{\beta(k)} \quad (11-61)$$

其中, $x_i^{\beta(k+1)}$ 为第 $k+1$ 次叠代后得到的 x_i^β 值。 $x_i^{\alpha(k)}$ 为第 k 次叠代后得到的 x_i^α 值。 $\Delta x_i^{\beta(k)}$ 为二次叠代后得到的 x_i^β 的差值。可预先设定一小量 ϵ (如 0.0001) 以作为收敛的判据, 若

$$\Delta X_A^{\beta(k)} < \epsilon X_A^{\beta(k)}, \Delta X_B^{\alpha(k)} < \epsilon X_B^{\alpha(k)}, \Delta X_B^{\beta(k)} < \epsilon X_B^{\beta(k)}$$

则所得 x_A^β, x_B^β 及 x_B^α 即为平衡相成分。因 x_A^α 已预先设定, 由 $x_C^\alpha = 1 - x_A^\alpha - x_B^\alpha, x_C^\beta = 1 - x_A^\beta - x_B^\beta$, 可得到二平衡相的所有成分值。

以牛顿-拉夫森法求平衡相成分时, 因须求出(11-57)~(11-60)式中各偏导数, 编程工作量大(若由计算机求偏导, 则未必收敛), 但若用已有程序计算, 可避免繁冗编程, 且所得解可证明为平衡相成分。

2. 以优化方法求解体系自由能极小时各相成分值

由于以牛顿-拉夫森方法计算相图时编程工作量大, 目前通用的计算程序中, 多数以非线性系统的优化方法编程——因该法只需算出(11-49)式中的自由能即可。以下以单纯形法简要说明计算过程:

(1) 给出估计的平衡相成分初值及各项热力学参数。

(2) 计算机依给出的初值计算自由能函数值。

$$S_i = f(x_i) \quad (i = 0, 1, \dots, n)$$

并比较诸函数值大小, 选出最好的点 X_L 及最差的点 X_H , 即

$$S_L = f(x_L) = \min_i S_i \quad (i = 0, 1, \dots, n)$$

$$S_H = f(x_H) = \max_i S_i \quad (i = 0, 1, \dots, n)$$

以及除 S_H 之外 n 个函数中最差点 X_G , 即

$$S_G = f(x_G) = \max_i S_i \quad (i = 0, 1, \dots, n, i \neq H)$$

(3) 求出反射点 X_R , 一般取最差点的对称点为反射点, 即

$$X_R = \frac{2}{n} \left(\sum_{i=0}^n X_i - X_H \right) - X_H$$

(4) 若 $S_R = f(x_R) \geq S_G$, 则进行步长的压缩, 令

$$X_E = (1 - \lambda)X_H + \lambda X_R \quad (0 < \lambda < 1)$$

转向步骤(6)。

(5) 若 $S_R < S_G$, 则加大步长, 令

$$X_E = (1 - u)X_H + uX_R \quad (u > 1)$$

若 $S_E < S_R$, 则令 $S_S = S_E, X_S = X_E$

否则令 $S_S = S_R, X_S = X_R$, 返回步骤(2)

(6) 若 $S_S < S_G$, 则将 X_H 舍去, 以 X_S 和其它 n 个点构成新的单纯形。否则, 转向步骤(7)。

(7) 进行单纯形收缩, 令

$$X_i = (X_i + X_L)/2 \quad (i = 0, 1, \dots, n)$$

然后以 X_i 为新的单纯形重新开始。

(8) 继续上述过程直至

$$\left| \frac{f(X_H) - f(X_L)}{f(X_L)} \right| < \epsilon$$

ϵ 为预先给定的充分小的正数。

计算结束时给出的成分值为体系自由能极小时的成分值, 即将其作为平衡相的成分。

以优化方法编制的程序往往可容纳极多的模型, 计算时只要依照程序规定的方法输入初值和参数即可得到计算的相图。举例将一些热力学参数的表示法介绍如下:

(1) 一般将溶液相(ϕ)吉布斯自由能表示为(以稳定元素为标准态):

$$G^\phi(T) = \sum_{i=1}^n H_i^{\text{SER}} = {}^{\text{ref}}G + {}^{\text{id}}G^\phi + {}^E G^\phi \quad (11-62a)$$

其中, SER 为 Stable Element Reference, 对二元系:

标准自由能为

$${}^{\text{ref}}G = \sum_{i=1}^2 x_i (G_i^\phi(T) - H_i^{\text{SER}});$$

采用替代溶液模型的理想混合自由能为

$${}^{\text{id}}G^\phi = RT [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2];$$

如用 Redlich-Kister 多项式, 多余自由能为

$${}^E G^\phi = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n k_{i+3} (x_1 - x_2)^i$$

如用 Legendre 多项式, 多余自由能为

$${}^E G^\phi = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n k_{i+3} P_i(x_1 - x_2)$$

Redlich-Kister 多项式与 Legendre 多项式可交互转换, 而系数 K_i 为

$$K_i = A_i + B_i T + C_i T \ln(T) + D_i T^2 + E_i/T + F_i T^3 \quad (11-62b)$$

(2) 对化学计量比相的自由能, 可表示为

$$G^f(T) - H^{\text{SER}} = {}^{\text{ref}}G + \Delta^f G^f$$

其中, $\Delta^f G^f$ 为生成自由能, ${}^{\text{ref}}G$ 可取 SER 标准态, 也可作零处理。

(3) 对 $A_p B_q (A, B)_r$ 化合物, 可设定其由三个亚点阵构成, 一个亚点阵仅含有 A, 一个仅含有 B, 而第三个可同时含有 A 和 B。依程序说明可算出位置分数 y

$$y = (x(p + q + r) - q)/r$$

其中, x 为真实溶液中 B 的摩尔分数, 自由能中各项为

$${}^{\text{id}}G^f = \frac{r}{p + q + r} RT [y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y)]$$

$$\Delta^f G^f = (1 - y) \Delta^f G^f_{A_{p+1}, B_q} + y \Delta^f G^f_{A_p B_{q+r}},$$

$${}^E G = y(1 - y) \sum_{i=0}^n k_{i+5} (1 - 2y)^i$$

计算时只要输入化合物类型、化合物系数、位置分数、多余自由能多项式类型及计算途径等即可进行相平衡计算。以优化技术编制的程序的缺点是: 若不经复杂处理(对实际系统很难进行这种处理), 优化计算的结果, 只能得到极小(大)值而不能得到最小(大)值。但相平衡的充要条件是体系自由能达到最小值, 故优化计算给出的平衡相成分有可能为亚稳平衡或者甚至是错误的解。计算时应加以注意。

3. 其它计算方法

一些根据不同思路设计的程序和方法, 亦简要例举少许如下:

(1) Duijneveldt 和 Oonk 设计了“prophase”程序, 以公切线法求解二元系的相平衡。

对溶液相的摩尔吉布斯自由能, 他们列出

$$G^o(X, T) = (1 - x) {}^o G_1^o(T) + x {}^o G_2^o(T) + RT \sum x \ln x + {}^E G^o(x, T) \quad (11-63)$$

当设定一“高温相”, 即在高温下的稳定相 μ , 其自由能为

$${}^o G^\mu = RT \sum x \ln x + {}^E G^\mu(x, T) \quad (11-64)$$

对所有平衡相(μ 除外)均叠加一线性部分

$$\Delta G = - (1 - x) {}^o G_1^{\mu'}(T) - x {}^o G_2^{\mu'}(T),$$

其中, ${}^o G_1^{\mu'}$ 和 ${}^o G_2^{\mu'}$ 是组元 1 和 2 在高温相的摩尔自由能, 可得 α' 相的自由能($\alpha' = \alpha$):

$$G^{\alpha'} = G^o + \Delta G = (1 - x) {}^o G_1^{\mu'-\alpha} - x {}^o G_2^{\mu'-\alpha} + RT \sum x \ln x + {}^E G^{\alpha'} \quad (11-65)$$

由于

$${}^o G_i^{\mu'-\alpha}(T) = {}^o H_i^{\mu'-\alpha}(T) - T {}^o S_i^{\mu'-\alpha}(T) \quad (11-66)$$

而

$${}^o H_i^{\mu'-\alpha}(T) = {}^o H_i^{\mu'-\alpha}(T_0) + \int_{T_0}^T C_{P_i}^{\mu'-\alpha}(T) dT \quad (11-67)$$

$${}^o S_i^{\mu'-\alpha}(T) = {}^o S_i^{\mu'-\alpha}(T_0) + \int_{T_0}^T (C_{P_i}^{\mu'-\alpha}(T)/T) dT \quad (11-68)$$

其中, T_0 为相平衡温度。

计算时只需输入相平衡温度 T_0 、转变熵 ${}^o S_i^{\mu'-\alpha}$ 及转变时比热差值 $C_{P_i}^{\mu'-\alpha}$, 程序即画出各平衡相在不同温度下的自由能曲线, 绘出其公切线, 并将切点连接起来后即构成二元相

图。

(2) Klingbeil 和 Schmid-Fetzer¹⁾设计了“Terquat”程序,以计算三元及四元系中的化学计量比相。

设想在一三元系 A-B-C 中有 AC, BC 及 AB 三个化学计量比相。

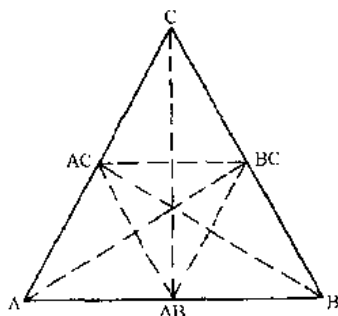
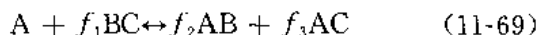


图 11-17 A-B-C 三元系中可能存在的共轭线

体系中任意二个相均可能以共轭线联结起来(如图 11-17 中虚线所示),但需经计算才能证实这种可能性。

若二条共轭线交截,则必有如下的反应:



在已知各相的生成自由能条件下,可写出反应自由能

$\Delta_R G$

$$\Delta_R G = f_2 \cdot \Delta^f G_{AB}^0 + f_3 \cdot \Delta^f G_{AC}^0 - 1 \cdot \Delta^f G_A^0 - f_1 \cdot \Delta^f G_{BC}^0 \quad (11-70)$$

其中, $\Delta^f G_i^0$ 为组元 i 的生成自由能,系数 f 可由质量平衡方程算出,在上述情况下各 f 值可由下列矩阵求出:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{bmatrix} \quad (11-71)$$

易见(11-71)出自于(11-69),从(11-71)可解出 $f_1 = f_2 = f_3 = 0.5$ 。

假设 $\Delta^f G_{AB}^0 = -10 \text{ kJ/mol}$, $\Delta^f G_{BC}^0 = -22 \text{ kJ/mol}$, $\Delta^f G_{AC}^0 = -30 \text{ kJ/mol}$, 则

$$\Delta_R G = 0.5(-10) + 0.5(-30) - 0.5(-22) = -9 \text{ kJ/mol}$$

这说明式(11-69)中反应会向右进行,生成稳定 AB 与 AC 化学计量比相。

上述计算方法可适用于任一对共轭线的计算,该三元系的计算结果示于图 11-18 中。实线表示实际存在的共轭线。

上述方法亦适用于四元系,计算时仅须输入每化学计量比相的生成自由能便可得到各固相之间的相关系。

(3) 亚点阵模型可成功应用于离子熔体和化学计量比相(见 10-4 节),但数学处理较为复杂。一般的溶液模型在处理有序化液体,如硅酸盐炉渣时,其以多项式表示的多余自由能[见(11-62b)式]又难以正确描述溶液中的分子结构。为探求一种半经验的既能正确计算有序溶液又不致太复杂方法, Pelton 及 Blander²⁾提出一种修正了的准化学模型。

对于二元系,他们设定有两种替代粒子“1”和“2”,在混合后具有配位数 Z ; 在溶液中三种最近邻对子为 1-1, 2-2 及 1-2, 其键能为 ϵ_{11} , ϵ_{22} 及 ϵ_{12} 。由此定义摩尔焓变 ω 为

$$\omega = \frac{N^0 Z}{2} (2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}) \quad (11-72)$$

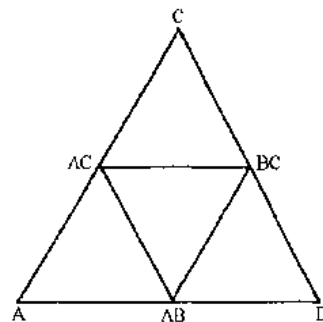


图 11-18 以 Terquat 程序算得的 A-B-C 三元系

1) J. Klingbeil and R. Schmid-Fetzer, J. Phase Equilibria, 13(1992), 522.

2) A. D. Pelton and M. Blander, Met. Trans., 17B(1986), 805.

其中, N^0 为阿伏伽得罗常量。

同理, 摩尔非组态熵变 η 为

$$\eta = \frac{N^0 Z}{2} (2\sigma_{12} - \sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad (11-73)$$

其中, σ_{ij} 为最近邻对子的非组态熵。

设 n_{11} , n_{22} 及 n_{12} 为溶液中每种对子的摩尔数, 则对子的摩尔分数为

$$X_{ij} = n_{ij} / (n_{11} + n_{22} + n_{12}) \quad (11-74)$$

由于 1-2 对的形成消耗 1-1 及 2-2 对子, 溶液的混合焓为

$$\Delta H = (x_{12}/2)\omega \quad (11-75)$$

非组态熵亦为

$$\Delta S^{NC} = (x_{12}/2)\eta \quad (11-76)$$

粒子对在三维空间的组态熵在经典统计范围内尚未能精确计算, 作为近似, 设其完全混乱排列并加以校对因子后可写成

$$\begin{aligned} \Delta S^C = & -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) - \frac{1}{2} RZ \{ x_{11} \ln(x_{11}/x_1^2) \\ & + x_{22} \ln(x_{22}/x_2^2) + x_{12} \ln[x_{12}/2(x_1 x_2)] \} \end{aligned} \quad (11-77)$$

则多余熵应记作(去除理想部分)

$$^E S = \frac{1}{2} RZ \{ x_{11} \ln(x_{11}/x_1^2) + x_{22} \ln(x_{22}/x_2^2) + x_{12} \ln[x_{12}/(2x_1 x_2)] \} \quad (11-78)$$

由于以准化学模型计算时, 总以 $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$ 处为最大有序度, 为使该模型可处理实际问题, 应使计算得最大有序度的成分与实际情况一致。

为此特引入等量分数 Y_1 与 Y_2 来替代摩尔分数, 如

$$Y_1 = \frac{b_1 x_1}{b_1 x_1 + b_2 x_2}, Y_2 = \frac{b_2 x_2}{b_1 x_1 + b_2 x_2} \quad (11-79)$$

b_1, b_2 的作用是: 当代入(11-79)式后, 可使 $Y_1 = Y_2 = \frac{1}{2}$ 并对应最大有序度处。例如在 MO-SiO₂ 系中当 MO 为金属氧化物, 若选 $\frac{b_1}{b_1 + b_2} = \frac{1}{3}$, $x_1 = \frac{2}{3}$, $x_2 = \frac{1}{3}$, 将得到 $Y_1 = Y_2 = \frac{1}{2}$, 此处正对应了最大有序度, 容易看出, 为维持上述结论, 须固定 b_1/b_2 比。例如取 $b_1 = 2$, $b_2 = 4$; 或取 $b_1 = 1$, $b_2 = 2$, 当 $x_1 = \frac{2}{3}$, $x_2 = \frac{1}{3}$ 时均得到 $Y_1 = Y_2 = \frac{1}{2}$ 。

将等量分数 Y 代替摩尔分数 X 后, 溶液的摩尔混合焓应为

$$\Delta H = (b_1 x_1 + b_2 x_2)(x_{11}/2)\omega \quad (11-80)$$

溶液的摩尔多余熵为

$$\begin{aligned} ^E S = & \frac{1}{2} RZ (b_1 x_1 + b_2 x_2) \{ x_{11} \ln(x_{11}/Y_1^2) + x_{22} \ln(x_{22}/Y_2^2) + x_{12} \ln[x_{12}/(2Y_1 Y_2)] \} \\ & + (b_1 x_1 + b_2 x_2)(x_{11}/2)\eta \end{aligned} \quad (11-81)$$

Pelton 等曾以修正了的准化学模型计算 SiO₂-MO, Al₂O₃-MO 系溶液, 多数与实验吻合得很好。

(4) 前已述及, 以牛顿-拉夫森法计算相图时, 编程工作量大, 但收敛快, 并可得稳定

解,以优化方法计算相图时,编程虽简单,但收敛较慢,且由于相平衡时的热力学条件与优化计算所能达到的目标并不一致,若处理不当,计算结果中会引入错误的解。为此李麟和 Delaey¹⁾等提出一种新的计算方法,该法既具有编程简单的优点,亦可得相平衡稳定解。

设体系中有 n 个组元,当存在 γ 个平衡相时,有

$$\begin{cases} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \cdots = \mu_1^\gamma \\ \cdots \cdots \cdots \\ \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^\gamma \\ \cdots \cdots \cdots \\ \mu_n^\alpha = \mu_n^\beta = \cdots = \mu_n^\gamma \end{cases} \quad (11-82)$$

当对 α 和 β 相不作限制时,(11-82)式的变通表达式可写成

$$\begin{cases} \mu_1^\alpha - \mu_1^\beta = 0 \\ \cdots \cdots \cdots \\ \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = 0 \\ \cdots \cdots \cdots \\ \mu_n^\alpha - \mu_n^\beta = 0 \end{cases} \quad (11-83)$$

若定义一函数 F ,

$$F(x_1 \cdots x_n, T) = \sum f_i^2(x_1 \cdots x_n, T) \quad (11-84)$$

其中,

$$\begin{cases} f_1(x_1 \cdots x_n, T) = \mu_1^\alpha - \mu_1^\beta = 0 \\ \cdots \cdots \cdots \\ f_i(x_1 \cdots x_n, T) = \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = 0 \\ \cdots \cdots \cdots \\ f_n(x_1 \cdots x_n, T) = \mu_n^\alpha - \mu_n^\beta = 0 \end{cases} \quad (11-85)$$

且

$$F = \sum f_i^2(x_1 \cdots x_n, T) = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)^2 = 0 \quad (11-86)$$

当温度固定时,(11-85)式可以牛顿-拉夫森方法求解,只要满足:

若 X_k (成分矩阵的第 k 次叠代值)是解 X 的一个好的近似,略去高价小量后,有

$$f_i(X) = f_i(X_k) + \sum_{j=1}^n (x_j - x_{j,k}) (\partial f_i / \partial x_j)_{X=X_k} \quad (11-87)$$

则 X_{k+1} 是比 X_k 更好的近似,其可满足下列条件:

$$\sum_{j=1}^n (x_{j,k+1} - x_{j,k}) (\partial f_i / \partial x_j)_{X=X_k} = -f_i(X_k) \quad (i = 1, 2, \cdots, n) \quad (11-88)$$

当温度固定时,(11-86)式亦可由优化方法求解。当对(11-86)式中自变量不加以限制条件时,由数值分析技术可证:(11-85)的解存在并存在于 F 函数的极小值(零处)。若以(11-86)式中 F 为目标函数,并在优化程序中加一附加条件 $F < \epsilon$ (ϵ 为正的小量,如 0.0001),则搜索到的极小值(组元在二相中化学势差的平方)因小于 ϵ ,实际上已达到整

1) Li Lin, L. Delaey, O. V. D. Biest, P. Wollants, CALPHAD, 18(1994), 89.

体极小,也即体系最小值。这样,热力学与数学的要求可达统一,所得解正确。

4. 三元系溶液温度的预测

目前在各系中均有大量二元相图,而相比之下,三元相图要少得多,四元系相图则更为凤毛麟角。为探索用二元系各性质来表达多元系的途径,不少人在理论上和经验公式上都做了工作。本节主要介绍后者方面的工作。

经验公式可分对称型和不对称型。对称型的模型主要有 Kohler 模型,Colinet 模型及 Muggianu 模型,而不对称型的有 Toop 模型。当上述模型被应用于亚规则溶液时(亚规则二元溶液的多余自由能不等式为 $\Delta G^E = x_1 x_2 [{}^0A_{12} + {}^1A_{12}(x_1 - x_2)]$),可列出为

$$\text{Kohler}; \Delta G^E = \sum x_1 x_2 \left[{}^0A_{12} \left(x_1 - x_2 + \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} x_3 \right) \right] \quad (11-89)$$

$$\text{Colinet}; \Delta G^E = \sum x_1 x_2 [{}^0A_{12} + {}^1A_{12}(x_1 - x_2)] \quad (11-90)$$

$$\text{Muggianu}; \Delta G^E = \sum x_1 x_2 [{}^0A_{12} + {}^1A_{12}(x_1 - x_2)] \quad (11-91)$$

以上各式的求和须对每一个二元系进行。

$$\begin{aligned} \text{Toop}; \Delta G^E = & x_1 x_2 [{}^0A_{12} + {}^1A_{12}(x_1 - x_2 - x_3)] + x_1 x_3 [{}^0A_{13} + {}^1A_{13}(x_1 - x_3 - x_2)] \\ & + x_2 x_3 [{}^0A_{23} + {}^1A_{23} \left(x_2 - x_3 + \frac{x_2 - x_3}{x_2 + x_3} x_1 \right)] \end{aligned} \quad (11-92)$$

在计算前选择模型时,应先分析被研究体系的对称性,以正确选定模型。

王之昌¹⁾提出一种通用模型,即将 Muggianu,左侧 Colinet,右侧 Colinet 及 Kohler 四种模型依不同权重叠加起来,依此即可变化出各种溶液模型(左侧 Colinet 及右侧 Colinet 即依 Colinet 模型不同分支积分结果)。周国治²⁾也提出一种溶液的通用模型,认为由二元系外推须考虑二元系自身的情况,提出 η 系数以表示各二元系偏差值

$$\eta_i = \int_0^1 (\Delta G_{12}^E - \Delta G_{13}^E)^2 dX_1 \quad (11-93)$$

$$\eta_{\text{I}} = \int_0^1 (\Delta G_{21}^E - \Delta G_{23}^E)^2 dX_2 \quad (11-94)$$

$$\eta_{\text{II}} = \int_0^1 (\Delta G_{31}^E - \Delta G_{32}^E)^2 dX_3 \quad (11-95)$$

其中,各 ΔG_{ij}^E 表示了二元系的多余自由能, X_1 表示组元 1 在“12”或“31”二元系中的摩尔分数。

他又提出 ξ 系数来表示相似性

$$\xi_{12} = \frac{\eta_{\text{I}}}{\eta_{\text{I}} + \eta_{\text{II}}}, \xi_{31} = \frac{\eta_{\text{I}}}{\eta_{\text{I}} + \eta_{\text{II}}}, \xi_{23} = \frac{\eta_{\text{II}}}{\eta_{\text{I}} + \eta_{\text{II}}} \quad (11-96)$$

并以下式来表示组元在二元系中成分与三元系中成分的关系:

$$X_{1(12)} = x_1 + x_3 \xi_{12}, X_{3(31)} = x_3 + x_2 \xi_{31}, X_{2(23)} = x_2 + x_1 \xi_{23} \quad (11-97)$$

其中, $X_{i(j)}$ 表示组元 i 在 ij 二元系中摩尔分数, x_i 表示组元 i 在二元系中的摩尔分数。

他建议以下式计算三元系多余自由能:

1) Z.-C. Wang, CALPHAD, 14(1990), 217.

2) Kuo-Chih Chou, CALPHAD, 19(1995), 315.

$$\begin{aligned}\Delta G^E = & \frac{x_1 x_2}{(x_1 + \xi_{12} x_3)(x_2 + (1 - \xi_{12}) x_3)} \Delta G_{12}^E \\ & + \frac{x_1 x_3}{(x_3 + \xi_{31} x_2)(x_1 + (1 - \xi_{31}) x_2)} \Delta G_{31}^E \\ & + \frac{x_3 x_2}{(x_2 + \xi_{23} x_1)(x_3 + (1 - \xi_{23}) x_1)} \Delta G_{23}^E\end{aligned}\quad (11-98)$$

11-8 例 题

在 Ni-Nb 二元系中,有二个金属间化合物 Ni_3Nb 及 Ni_6Nb_7 ,且各有一定的均匀成分区间(见图 11-19),Zeng Kejun 和 Jin Zhan Peng¹⁾以亚点阵模型处理了其自由能函数,并计算了该系相图。

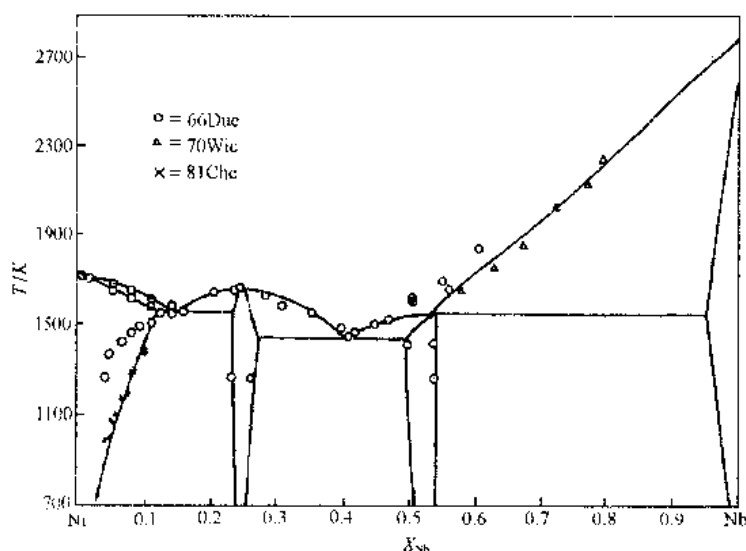


图 11-19 Ni-Nb 二元相图。图中○、△、×表示实验结果,实线为计算结果¹⁾

(1) 因 Ni_6Nb_7 具有 W_6Fe_7 型晶体结构,该晶型单胞内有 13 个原子,共分配在 5 个亚点阵 CN12,12,14,15 和 16 中,每个亚点阵分别含原子为 1,6,2,2,2。由于缺乏 Ni_6Nb_7 有序化的实验数据,故设二种原子可同时溶解在 CN16 及仅含一个阵点位置的 CN12 中,且为简单计,将具有相同阵点数的 CN14 及 CN15 合并为一个亚点阵,由此得到适应 Ni_6Nb_7 的四个亚点阵

$$(\text{Ni}, \text{Nb})_2(\text{Ni}, \text{Nb})_1(\text{Ni})_4(\text{Nb})_6 \quad (11-99)$$

其中第一个亚点阵为 CN16,第二个为 CN12,第三个为合并的 CN14 和 CN15,第四个为 CN12。这样 Nb 的成分将在 46%~69%(摩尔分数)之间变化,包括了相图中 Ni_6Nb_7 的成分范围。

依 Sundman 等处理(10-95)式,体系自由能可写成

$$G_m = G_m^x - TS_m + {}^E G_m$$

1) Zeng Kejun and Jin Zhanpeng, Scripta Met. Mat., 26(1992), 417.

其中, G_m^w 依(10-98)式可写成

$$G_m^w = {}^1Y_{Ni} {}^2Y_{Ni} {}^0G_{Ni_3Nb_7Ni_1Nb} + {}^1Y_{Ni} {}^2Y_{Nb} {}^0G_{Ni_3Nb_7Ni_1Nb} \\ + {}^1Y_{Nb} {}^2Y_{Ni} {}^0G_{Nb_7Ni_3Ni_1Nb} + {}^1Y_{Nb} {}^2Y_{Nb} {}^0G_{Nb_7Nb_3Ni_1Nb} \quad (11-100)$$

其中, ${}^0G_{Ni_3Nb_7Ni_1Nb}$ 中各冒号分隔开在不同亚点阵中的原子, 由(11-99)式可见, 其代表了化学计量比相 Ni_6Nb_7 的吉布斯生成自由能, 而 ${}^0G_{Ni_3Nb_7Ni_1Nb}$, ${}^0G_{Nb_7Ni_3Ni_1Nb}$ 及 ${}^0G_{Nb_7Nb_3Ni_1Nb}$ 则分别代表假想的化合物 Ni_7Nb_6 , Ni_4Nb_9 及 Ni_5Nb_8 的生成自由能, 这些化合物与 Ni_6Nb_7 具有相同晶体结构。式中 1Y_i , 2Y_i 分别代表组元 i 在第一及第二亚点阵中的位置分数。

$-TS_m$ 项依(10-96)式可写成

$$-TS_m = RT[2({}^1Y_{Ni} \ln {}^1Y_{Ni} + {}^1Y_{Nb} \ln {}^1Y_{Nb}) + RT[2({}^2Y_{Ni} \ln {}^2Y_{Ni} + {}^2Y_{Nb} \ln {}^2Y_{Nb}) \\ = 2RT({}^1Y_{Ni} \ln {}^1Y_{Ni} + {}^1Y_{Nb} \ln {}^1Y_{Nb}) + RT(2Y_{Ni} \ln {}^2Y_{Ni} + {}^2Y_{Nb} \ln {}^2Y_{Nb}) \quad (11-101)$$

由于相图中均匀成分的范围与化学计量比相差不多, 且由于缺乏有关实验数据, 未定义原子间的交互作用, 故所有交互作用均被略去。计算时, 这部分能量将被包括在生成自由能中。

由上可见, Ni_6Nb_7 的自由能为

$$G_m = G_m^w - TS_m$$

(2) Ni_3Nb 具有 bCu_3Ti 结构, 鉴于 bCu_3Ti 单位晶胞内原子位置的实验数据, 设定 Ni_3Nb 中有二个亚点阵, Ni 和 Nb 均可溶解于各个亚点阵中, 即

$$(Ni, Nb)_3(Ni, Nb)_1 \quad (11-102)$$

同 Ni_6Nb_7 处理, 所有交互作用均被设定为零, 则有

$$G_m^w = {}^1Y_{Ni} {}^2Y_{Ni} {}^0G_{Ni_3Ni} + {}^1Y_{Ni} {}^2Y_{Nb} {}^0G_{Ni_3Nb} + {}^1Y_{Nb} {}^2Y_{Ni} {}^0G_{Nb_3Ni} + {}^1Y_{Nb} {}^2Y_{Nb} {}^0G_{Nb_3Nb} \quad (11-103)$$

其中, ${}^0G_{Ni_3Nb}$ 为化学计量比相 Ni_3Nb 的吉布斯生成自由能, ${}^0G_{Nb_3Ni}$ 为假想化合物 Nb_3Ni 的生成自由能, ${}^0G_{Nb_3Nb}$ 和 ${}^0G_{Ni_3Ni}$ 表示将 4mol 的 Nb 及 Ni 转变为 Ni_3Nb 结构的相变自由能

$$-TS_m = 3RT({}^1Y_{Ni} \ln {}^1Y_{Ni} + {}^1Y_{Nb} \ln {}^1Y_{Nb}) + RT(2Y_{Ni} \ln {}^2Y_{Ni} + {}^2Y_{Nb} \ln {}^2Y_{Nb}) \quad (11-104)$$

将(11-103)与(11-104)式合并起来, 即可得金属间化合物 Ni_3Nb 的 G_m 。

(3) 若计及多余自由能, 化合物 Ni_6Nb_7 的 ${}^E G$ 由(10-97)式可写成

$${}^E G = {}^2Y_{Ni} {}^2Y_{Nb} ({}^1Y_{Ni} L_{Ni_3Ni, Nb_3Ni, Ni_1Nb} + {}^1Y_{Nb} L_{Nb_3Nb, Ni_3Ni, Nb_1Ni}) + \\ {}^1Y_{Ni} {}^1Y_{Nb} ({}^2Y_{Ni} L_{Ni_3Nb, Nb_3Ni, Ni_1Nb} + {}^2Y_{Nb} L_{Ni_3Ni, Nb_3Nb, Nb_1Ni}) + {}^1Y_{Ni} {}^1Y_{Nb} {}^2Y_{Ni} {}^2Y_{Nb} L_{Ni_3Nb, Nb_3Ni, Ni_1Nb, Nb_1Ni} \quad (11-105)$$

其中, 逗号将同一点阵内原子分开, L 为交互作用系数, 可以由类似于(11-62b)式中的 K_i 多项式表示。

由上述方式得到的 Ni_6Nb_7 和 Ni_3Nb 的自由能表达式, 结合了图 11-19 中相图数据, 以 Lukas 程序优化计算后得到确定的数值, 再将此数据值代回 Lukas 程序后算得的相图与实际较好吻合(见图 11-19)。

11-9 CeO_2 - ZrO_2 系四方 \rightleftharpoons 单斜转变温度的计算

含 CeO_2 的 ZrO_2 材料在低温下会发生应力诱发马氏体转变而使材料增韧, 在马氏体

点(M_s), 转变驱动力 ΔG^{*m} 可记为

$$\Delta G^{*m} = \Delta G_{ch} + \Delta G_{str} + \Delta G_{sur} + \Delta G_s + \Delta G_{mic} \quad (11-106)$$

其中, ΔG_{ch} 为由四方结构(t)的母相转变为单斜结构(m)的新相时的化学自由能差, ΔG_{str} 为相变应变能(包括切变及膨胀能), ΔG_{sur} 为相变的表面能贡献, ΔG_s 和 ΔG_{mic} 分别为贮存能及形成微裂纹的能量。 ΔG_{ch} 可由相图计算得出, 其余各项为马氏体相变的非化学自由能, 亦可由实验与计算得到。 徐祖耀等¹⁾作了上述估算, 本节中仅介绍化学自由能的计算。

虽有众多作者对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 相图进行了测定, 但各作者的结果并不吻合, 尤其在 1400 °C 以下离散度更大。 Tani 等²⁾认为由于该体系中阳离子的扩散要比氧离子慢的多, 用通常的热处理方法已不可能获得稳定平衡态。 他们采用低温下水热式方法来加速反应速度并获得该系的相图。 故徐祖耀等仅采用了 Tani 的相图, 并采用 Lukas 程序进行了优化计算, 采用替代溶液模型的溶液 B 的摩尔自由能为

$$G_m^B(x, T) = \sum_{i=1}^2 x_i^0 G_i^B(T) + RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i + x_1 x_2 \sum_{j=0}^x k_{j+3} (x_1 - x_2)^j \quad (11-107)$$

表 11-2 ZrO_2 和 CeO_2 的点阵稳定参数
(单位: J/mol 阳离子, 温度: K)

$G^{\gamma\text{-ZrO}_2} = 0.00$
$G^{\gamma\text{-ZrO}_2} = -87986.6 + 29.496T$
$G^{\alpha\text{-ZrO}_2} = -93954.8 + 31.955T$
$G^{\gamma\text{-ZrO}_2} = -99978.5 + 35.898T$
$G^{\gamma\text{-CeO}_2} = 0.00$
$G^{\gamma\text{-CeO}_2} = -195800.00 + 70.018T$
$G^{\gamma\text{-CeO}_2} = -87917.500 + 39.783T$
$G^{\gamma\text{-CeO}_2} = -11697.50 + 288.915T$

其中, G_i^B 为组元 i (CeO_2 或 ZrO_2) 在 B 结构下的标准自由能, 右面第三项为采用 Redlich-Kister 多项式的多余自由能。

引用了 Du 等³⁾的 ZrO_2 点阵稳定参数并在计算过程中保持恒定不变, 将液体 CeO_2 的点阵稳定参数规定为零, 依资料查得的纯 CeO_2 的各相变点及相变焓以前述方法的待定点阵稳定参数, 使多余自由能的 K 系数变动以适合 Tani 实验得到的相界线, 在优化过程中, 注意使 $t-m$ 相区的计量结果与实验结果吻合。 优化计算的结果示于图 11-20⁴⁾。

得到的点阵稳定参数与溶液系数分别列于表 11-2 与表 11-3 中(其中 ZrO_2 点阵稳定参数引自 Du 的工作)³⁾。

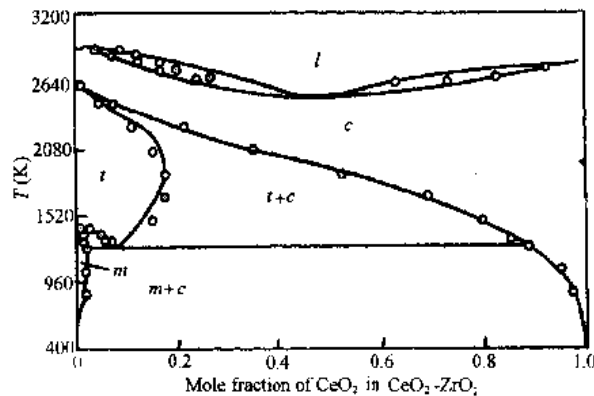


图 11-20 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系相图, 其中圆圈为 Tani 实验结果, 实线为李等计算结果

- 1) T. Y. Hsu(徐祖耀), Lin Li and Bohong Jiang, Materials Transactions, JIM, 37(1996), 6, 1281-1286.
- 2) E. Tani, M. Yoshimura and S. Sorniya, J. Am. Ceram. Soc., 66(1983), 506.
- 3) Y. Du, J. P. Jin and P. Huang, J. Am. Ceram. Soc., 74(1991), 1569.
- 4) Lin Li, Zuyao Xu and Qing Ao, J. Mat. Sci. & Tec., 12(1996), 159.

表 11-3 CeO₂-ZrO₂ 系溶液系数(单位:J/mol 阳离子,温度:K)

相	K_3	K_4
液体	$-243651.45 + 58.96182T$	$123981.04 - 47.84299T$
立体(c)	$108583.50 - 54.62258T$	$60175.77 - 24.91597T$
四方(t)	-54284.36	
单斜(m)	$-146064.78 - 238.20385T$	

依表 2,3 中热力学数据,用 Lukas 程度可直接计算出 CeO₂-ZrO₂ 材料中四方相与单斜相自由能相等的温度,即 $G^t = G^m$ 温度,对含 CeO₂ 分别为 0.08,0.10,0.12 摩尔分数的 CeO₂-ZrO₂,其相平衡温度分别为 999K,838K 及 697K,若再计算非化学自由能对相变的贡献,可直接得出该材料的 M_s 点。

11-10 Fe-Mn-Si 系面心立方(fcc)⇌六方(hcp)相平衡温度 T_0 点的计算

Fe-Mn-Si 三元系 fcc⇌hcp 马氏体相变及逆相变具有完全的记忆行为。为求得二相化学自由能相等的温度(T_0),从而求出马氏体相变转变点 M_s ,李麟等列出三元替代溶液 Φ 相的摩尔自由能¹⁾

$$G^\Phi = X_{Fe}G_{Fe}^\Phi + X_{Mn}G_{Mn}^\Phi + X_{Si}G_{Si}^\Phi + RT(X_{Fe}\ln X_{Fe} + X_{Mn}\ln X_{Mn} + X_{Si}\ln X_{Si}) + {}^E G^\Phi + {}^{M\kappa} G^\Phi \quad (11-108)$$

其中, ${}^0G_i^\Phi$ 为组元取 Φ 结构时的标准自由能, ${}^E G^\Phi$ 为多余自由能, ${}^{M\kappa} G^\Phi$ 为磁性能。磁性能依 Hillert 和 Jarl(见 3-6 节),须考虑与磁性熵相关的参数 B 及磁性转变温度 T_c (Curie 或 Neel 温度),它们可分别依下式计算:

$$B^\Phi = X_{Fe}{}^0B_{Fe}^\Phi + X_{Mn}{}^0B_{Mn}^\Phi + X_{Fe}X_{Mn}B_{FeMn}^\Phi + X_{Fe}X_{Si}B_{FeSi}^\Phi + X_{Mn}X_{Si}B_{MnSi}^\Phi \quad (11-109)$$

$$T_c^\Phi = X_{Fe}{}^0T_{c,Fe}^\Phi + X_{Mn}{}^0T_{c,Mn}^\Phi + X_{Fe}X_{Mn}T_{c,FeMn}^\Phi + X_{Fe}X_{Si}T_{c,FeSi}^\Phi + X_{Mn}X_{Si}T_{c,MnSi}^\Phi \quad (11-110)$$

由 Huang²⁾处得到 fcc 和 hcp 相的 B 及 T 参数,代入(11-109)及(11-110)式并应用式(3-93)~(3-96),可得各相的磁性能数值。

为求得三元系的多余自由能 ${}^E G^\Phi$,一般的处理方法是列出各二元系的多余自由能并叠加了三元系参数,后者可通过实验校正得到,也可采用经验公式由二元外推至三元(见 11-7 节)。李麟等采用周国治方法,推算出由式(11-93)至(11-96)式中各解析式,并求出各相中的相似系数 ξ 及偏差 η

$$\eta_1^{fcc} = 4.690 \times 10^8 + 46.25T^2 - 2.599 \times 10^5T \quad (11-111)$$

$$\eta_1^{hcp} = 2.179 \times 10^8 + 0.02852T^2 + 4.9822 \times 10^3T \quad (11-112)$$

$$\eta_2^{fcc} = 1.133 \times 10^8 + 48.58T^2 - 6.070 \times 10^4T \quad (11-113)$$

$$\xi_{FeMn}^{fcc} = (4.690 \times 10^8 + 46.25T^2 - 2.599 \times 10^5T)$$

1) Liu Li and T. Y. Hsu(徐祖耀),CALPHAD,21(1997),443.

2) W. Huang,CALPHAD,13(1989),243.

$$/(6.869 \times 10^8 + 46.2785T^2 - 2.549 \times 10^5T) \quad (11-114)$$

$$\xi_{\text{MnSi}}^{\text{fcc}} = (2.179 \times 10^8 + 0.02852T^2 + 4.9822 \times 10^3T) / (3.312 \times 10^8 + 48.6085T^2 - 55717.8T) \quad (11-115)$$

$$\xi_{\text{FeSi}}^{\text{fcc}} = (1.133 \times 10^8 + 48.58T^2 - 6.070 \times 10^4T) / (5.823 \times 10^8 + 94.83T^2 - 320600T) \quad (11-116)$$

$$\eta_{\text{I}}^{\text{hcp}} = 4.724 \times 10^8 + 46.25T^2 - 2.609 \times 10^5T \quad (11-117)$$

$$\eta_{\text{I}}^{\text{hcp}} = 2.200 \times 10^8 + 0.02852T^2 + 5.0062 \times 10^3T \quad (11-118)$$

$$\eta_{\text{I}}^{\text{hcp}} = 1.133 \times 10^8 + 48.55T^2 - 6.070 \times 10^4T \quad (11-119)$$

$$\xi_{\text{FeMn}}^{\text{hcp}} = (4.724 \times 10^8 + 46.25T^2 - 2.609 \times 10^5T) / (6.924 \times 10^8 + 46.2785T^2 - 2.598931 \times 10^5T) \quad (11-120)$$

$$\xi_{\text{FeMn}}^{\text{hcp}} = (2.200 \times 10^8 + 0.02852T^2 + 5.0069 \times 10^3T) / (3.333 \times 10^8 + 48.6085T^2 - 55693.1T) \quad (11-121)$$

$$\xi_{\text{FeSi}}^{\text{hcp}} = (1.133 \times 10^8 + 48.58T^2 - 6.070 \times 10^4T) / (5.857 \times 10^8 + 94.83T^2 - 321600T) \quad (11-122)$$

将上述各值并各二元系多元自由能^[1),(2)]代入(11-98)式以求出 Fe-Mn-Si 系的多余自由能,加上前述的磁性能数值,并从 SGTE 数据库中查得点阵稳定参数,一齐代入(11-108)式可分别求出 fcc 相及 hcp 相自由能数值,编程后计算得到的相平衡温度 T_0 及实验值列于表 11-4 中,可见实验值与计算值吻合较好。Forsberg 等以不同方法计算的结果也列于该表中。

表 11-4 不同成分 Fe-Mn-Si 合金 T_0 温度的计算值与实验值

序 号	成 分		计算值		实验值	
	X_{Mn}	X_{Si}	李麟等	Forsberg 等	$(M_s + A_s)/2$	来 源
1	0.2103	0.0841	424		432	Donner
2	0.2549	0.0506	378		388	Donner
3	0.2602	0.1118	388	400	396	Murakami
4	0.2633	0.0690	377	400	383	Ghosh
5	0.2735	0.0623	379		406	Sade
6	0.2812	0.0765	378		399	Sade
7	0.2866	0.1117	376		355	Murakami
8	0.2866	0.1120	375		362	徐祖耀等
9	0.2899	0.0936	374		369	Donner
10	0.3088	0.1117	376		341	Otsuka
11	0.3231	0.0573	365	350	350	Sade

1) A. Forsberg and J. Ågren, J. Phase Equilibria, 14(1993), 354

2) J. Lacaze and B. Sundman, Metall. Trans. A, 22(1991), 2211.

第十二章 相变热力学

相变热力学的基本内容为计算相变驱动力,以相变驱动力大小决定相变的倾向,有时还能判定相变机制,在能够估算临界相变驱动力(在临界温度时所需的相变驱动力)的条件下,还可求得相变的临界温度。本章在阐述新相形成的热力学概念后,分别介绍材料中一些常见相变的热力学。

12-1 新相的形成

热力学指明某一新相的形成是否属于可能。材料发生相变时,在形成新相前往往出现浓度起伏,形成核胚再成为核心、长大。在相变过程中,所出现的核胚,不论是稳定相或亚稳相,只要符合热力学条件,都可能成核长大,因此相变中可能会出现一系列亚稳定的新相。

例如材料凝固时往往出现亚稳相,甚至得到非晶态。根据热力学,虽然自由能最低的相最为稳定,但只要在一个相的熔点(理论熔点)以下,这个相虽然对稳定相来说,具有较高的自由能,只要亚稳相的形成会使体系的自由能降低,材料的凝固就是可能的。如图 12-1 所示液相 L 、稳定相 α 、亚稳定相 β 、 γ 和 δ 单元系的自由能曲线。如过冷至 T_m^γ 以下(T_m^α, T_m^β 以下),由液相凝固为 α, β 和 γ 都是可能的,都引起自由能的下降,当然 δ 相是不可能存在的。

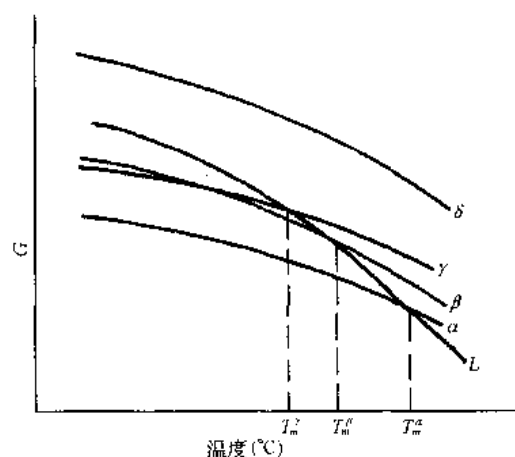


图 12-1 具有几个亚稳相单元系的自由能

在合金中,成分为 x_a 的 α 合金,具有自由能位为 $G(x_a)$,其 μ_a^a 及 μ_b^a 可由切线原则求得。在大量成分为 x_a 的 α 中如加入极微量(例如 1 摩尔)成分为 x 的材料,则这部分自由能将为 $G_m(x, x_a)$,如图 12-2 所示。由于 $G_m(x, x_a) > G_m(x_a)$,这部分起伏或核胚将显而复灭,不能持续存在。

又如图 12-3,此时合金的稳定相为 α 和 β ,其平衡相浓度可由公切线求得(稳定 β 相的浓度为 x_β)。当成分为 x_a 的相 α 内先出现微量的、浓度为 x_γ 的起伏时,我们可将它看作由大量的 α 转移少量成分为 x_γ 的 B 组元至成分为 x_β 的 β 相。此时自由能的变化值 ΔG 为

$$\Delta G = (1 - x_\gamma)(\mu_a^\beta - \mu_a^\alpha) + x_\gamma(\mu_b^\beta - \mu_b^\alpha)$$

由图 12-3 可见,此时 $\Delta G < 0$,因此成分为 x_γ 的起伏或核胚将能持续存在、长大成为稳定新相。

当转移组元的成分与一个稳定相的成分相同时,如图 12-4 所示,此时 $x_\gamma = x_\beta$,则自由能变化 ΔG 为自 α 的切线至成分为 x_β 的 β 相自由能曲线上的截距。显然此时 $\Delta G < 0$,成分

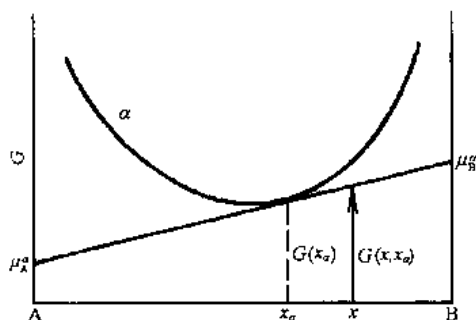


图 12-2 将一摩尔成分为 x 的材料加至大量的 α (成分为 x_0) 时自由能的变化

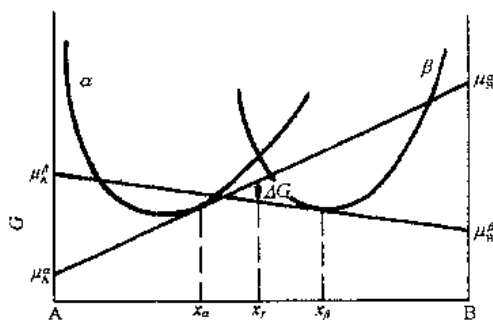


图 12-3 由成分为 x_0 的 α 相转移 x_γ 成分的 B 组元至成分为 x_β 的 β 相时自由能的变化

为 $x_\gamma(x_\beta)$ 的核胚将长大形成新相。 ΔG 就成为由起伏或核胚形成新相核心的驱动力。

由图 12-3 及 12-4 可得出,当一定温度下 α 和 β 为稳定平衡相时(平衡相的成分为 x_β),只要形成的起伏或核胚使 $\Delta G < 0$,就能形成新相。这样,当母相 α 中如出现很大的过饱和度(浓度很高)的另一种核胚时,其摩尔驱动力 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$ 比形成稳定 β 相的驱动力 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$ 更大,见图 12-5,那就可以出现 γ 和成分为 x_0 的 α 形成亚稳平衡,使合金中形成亚稳 γ 相。

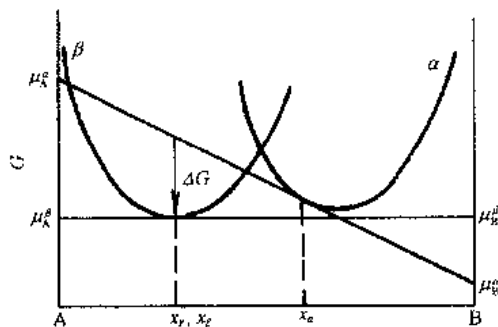


图 12-4 自 α 相转移的成分与 β 相的成分相同 ($x_\gamma = x_\beta$) 时自由能的变化

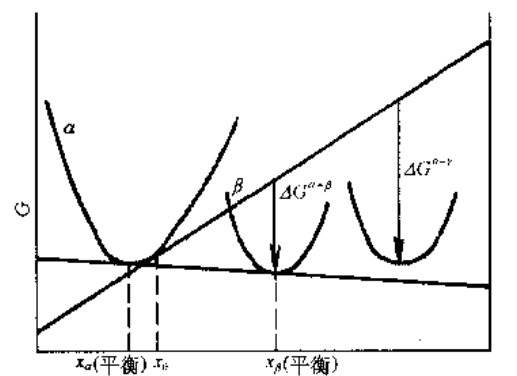


图 12-5 具有很高饱和度时形成亚稳相的驱动力 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$ 大于形成稳定性的驱动力 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$ 的情况

如按平衡图应由两个稳定相形成平衡,但当相变时已存在有一个亚稳定相时,如图 12-6 中先存在成分为 x_0 的 γ 相时,稳定的 β 相因其自由能位较高在这时就不能形成,即使产生也将溶于 γ 相,直至驱动力较大的 α 相形成后,稳定相 β 才得形成。

如图 12-7,在这温度下平衡相应为 α 和 β ,由成分为 x_0 的 γ 相自由能曲线的切线可见, $\gamma \rightarrow \alpha$ 的驱动力 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 很大, α 可作为稳定相而形成,但如由 γ 中先形成成分为 x_0 的 δ 相时,作 δ 相的自由能曲线的切线可见,此时形成 β 相的驱动力 $\Delta G^{\delta \rightarrow \beta}$ 很大, β 作为稳定相而形成,因此在新相形成顺序较复杂时,稳定相是可变的。

上述规律在凝固中出现,也会在固态相变中出现。

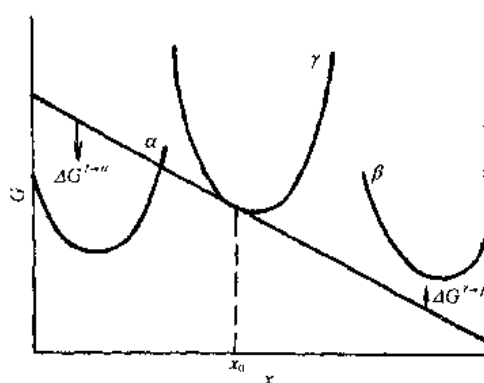


图 12-6 当先存在亚稳相 γ 时,在 α 未形成前,稳定相 β 不能形成

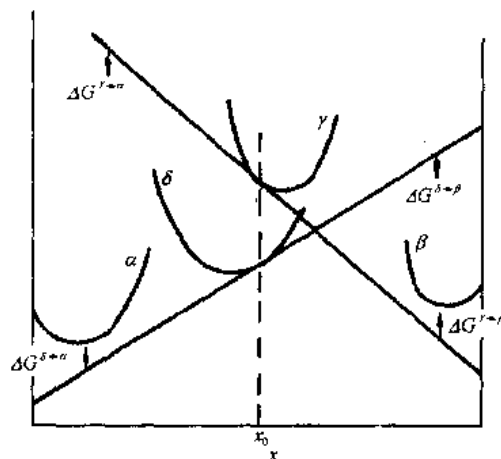


图 12-7 α 相和 β 相的稳定性随形成 γ 或 δ 而变化的示意图

12-2 凝固热力学

1. 固相表面曲率对熔点的影响

先讨论单组元纯材料的情况。设 r_1 和 r_2 分别为界面曲率的两个主要半径, κ 为平均表面曲率, 则

$$\kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

已知曲率较大的小粒子, 其蒸汽压较大, 具有较高的自由能, 可由 (3-63) 式写成

$$\Delta G = 2\sigma V \kappa \quad (12-1)$$

其中, V 为摩尔体积, 这部分较高的自由能作为熔点降低 ($\Delta T = T_m - T$) 时自由能的变化, ΔT 较小时, 接近似公式 (3-37) 有

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_m} \quad (12-2)$$

使 (12-1) 和 (12-2) 式相等, 得

$$\Delta T = \frac{2\sigma V \kappa T_m}{\Delta H} \quad (12-3)$$

由 (12-3) 式可见, 当曲率 κ 为正值时, 如在树枝晶的尖端, 则 ΔT 为正的, ΔT 即为由于固相曲率而引起的熔点的降低。在凝固过程中, 树枝晶易被熔化、断开, 使小晶体漂移他处, 作为结晶核心。

对合金, 由于固相表面存在曲率使固相的化学热增加, 可表示为

$$\Delta \mu_i^s = 2\bar{V}_i^s \sigma \kappa \quad (12-4)$$

$$\mu_i^s = \mu_i^{0s} + RT \ln x_i^s + 2\bar{V}_i^s \sigma \kappa$$

$$\mu_i^l = \mu_i^{0l} + RT \ln x_i^l$$

当液相和固相平衡时, $\mu_i^l = \mu_i^s$, 则

$$RT \ln \frac{x_i^l}{x_i^s} = \Delta \mu_i^{0s-l} - 2\bar{V}_i^s \sigma \kappa \quad (12-5)$$

设平衡时分配系数 $K = x_i^s/x_i^l$, 对具有曲率的固相, 分配系数设为 K' , 则

$$\ln \frac{x_i^s}{x_i^l} = \ln K' = \frac{\Delta \mu_i^{ss-l}}{RT} - \frac{2\bar{V}_i^s \sigma \kappa}{RT}$$

$$K' = \exp \frac{1}{RT} [\Delta \mu_i^{ss-l} - 2\bar{V}_i^s \sigma \kappa]$$

$$K = \exp \frac{\Delta \mu_i^{ss-l}}{RT}$$

$$\frac{K'}{K} = \exp(-2\bar{V}_i^s \sigma \kappa / RT)$$

对稀溶液, K'/K 值小, 可近似地列为

$$\frac{K'}{K} = 1 - \frac{2\bar{V}_i^s \sigma \kappa}{RT} \quad (12-6)$$

以典型数据代入(12-6)式可得: 只是当曲率半径小于 10^{-6}cm 时 K' 与 K 才显示偏差, 而一般凝固所得固相的曲率半径为 10^{-4}cm 或更大, 因此分配系数的比率和曲率无关。故由(12-4)式, 当 ΔT 不大时, 可近似地由(12-3)式表述。所以当合金凝固时出现固相的曲率将引起液相线和固相线均匀地按 ΔT 下移, 如图 12-8 所示。

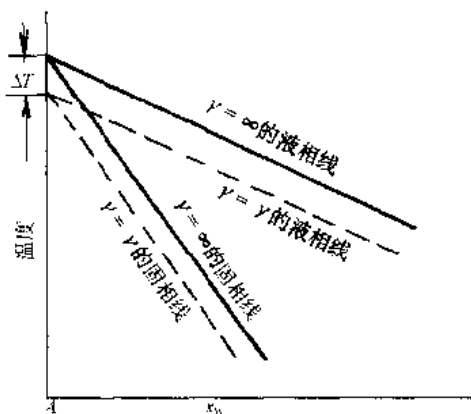


图 12-8 固相的曲率对液相线和固相线的影响示意图

2. 压力对凝固的影响

按 Clausius-Clapeyron 方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T_m \Delta V}$$

对液体金属, 压力对熔点的影响很小, 约在 $10^{-2}\text{C}/\text{大气压}$ 的数量级。但当液体中形成气泡, 当它消失时将产生很大的压力, 可使熔点升高达几十度。

压力升高使固相的化学势引起变化, 可写成

$$\Delta \mu_i^s = \bar{V}_i^s \Delta p \quad (12-7)$$

如(12-6)式, 可将因压力引起分配系数(偏离平衡时的数值 K)设为 K'' , 则由(12-7)式, 也可近似地写成

$$\frac{K''}{K} = 1 - \frac{\Delta \bar{V}_i \Delta p}{RT} \quad (12-8)$$

(12-8)式中 $\Delta \bar{V}_i$ 为溶质 i 在稀溶液中偏摩尔体积的改变。将金属的典型数据代入(12-8)式, 得到只有当压力超过 10^2 大气压时, K'' 与 K 才有明显偏离。一般情况下, 分配系数可视为不变。

这样, 当形成气泡使产生压力、升高合金的液相线和固相线温度, 如图 12-9 所示。

3. 第二相的平衡形状

当合金第一相已凝固, 而遗留第二相的液滴时, 两相之间界面能量平衡的简单情况如

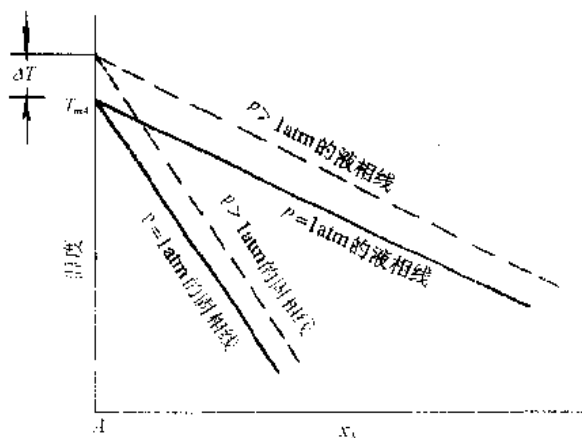


图 12-9 压力对液相线和固相线的影响示意图

图 12-10 所示。其中,1 相晶粒之间的界面能为 $\sigma_{1,1}$,1 相和 2 相之间的界面能为 $\sigma_{1,2}$,在平衡时则有

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\sigma_{1,1}}{2\sigma_{1,2}} \quad (12-9)$$

当 $\sigma_{1,2} \geq 0.5\sigma_{1,1}$ 时,(12-9)式可求解。这时 θ 称为二面角,随着界面能量之比的增高,由 $0 \rightarrow 180^\circ$,如图 12-11 所示。可见大的二面角使第二相接近球状。

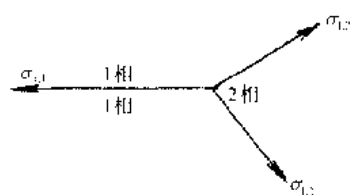


图 12-10 相界面能量的平衡

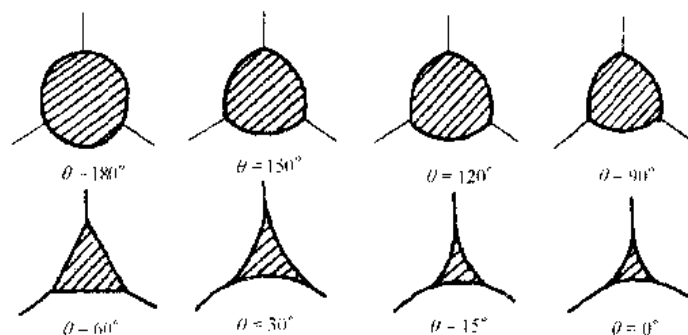


图 12-11 二面角影响第二相的形状

改变界面能从而改变二面角可用来控制凝固后的平衡组织。例如 Cu-Pb 及 Cu-Zn-Pb 中经偏晶反应后所形成铅滴和富铜相之间的二面角很大,使铅滴呈球状,凝固后铝相也呈球状。钢内的氧、硫化物也是如此。在 Al-Sn 中,增加铝使 $\sigma_{1,2}/\sigma_{1,1}$ 降低;增加锡量使 $\sigma_{1,2}/\sigma_{1,1}$ 上升。合金中加入少量降低表面能的组元往往使混合物表面能显著减少,而加入少量提高表面能的组元对混合物表面能影响较小。

12-3 脱溶分解

1. 脱溶时沉淀相的起伏和形核

固溶体 α 在一定温度下脱溶析出 β 固溶体,其自由能曲线如图 12-12 所示。原始亚稳 α 固溶体的浓度为 x ,相应的自由能值为 G 。当均匀亚稳固溶体中出现较大的浓度起伏时,

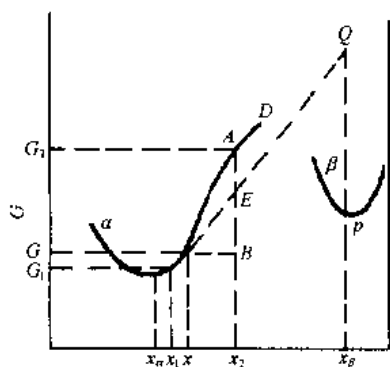


图 12-12 α 固溶体脱溶分解为 β 相时的自由能变化

起伏可作为新相的核胚。如在浓度为 x 的 α 中出现由 n_1 摩尔组成的、浓度为 x_1 的原子集团,其自由能值为 G_1 ;以及由 n_2 摩尔组成的、浓度为 x_2 的原子集团,其自由能值为 G_2 。当不考虑相间的界面能时,出现浓度起伏时对体系自由能量的增量应为

$$\Delta G = n_1(G_1 - G) + n_2(G_2 - G) \quad (12-10)$$

根据质量平衡规则,由图 12-12 可知

$$n_1(x - x_1) = n_2(x_2 - x) \quad (12-11)$$

因此,

$$\Delta G = n_2 \left\{ (G_2 - G) + \left[\frac{(G_1 - G)(x_2 - x)}{x - x_1} \right] \right\} \quad (12-12)$$

以 n_2 代表核胚的摩尔数,设 x_1 很近于 x ,核胚只占整个体系中很小的部分,即 $n_1 \gg n_2$,则可近似写成

$$\frac{G_1 - G}{x - x_1} = - \left(\frac{dG}{dx} \right)_x \quad (12-13)$$

其中, $(dG/dx)_x$ 代表浓度为 x 处的自由能曲线的斜率。这样将(12-13)式代入(12-12)式,把(12-12)式化为

$$\Delta G = n_2 \left[(G_2 - G) - (x_2 - x) \left(\frac{dG}{dx} \right)_x \right] \quad (12-14)$$

对照图 12-12 中的几何关系,得

$$G_2 = Ax_2 \quad G = Bx_2$$

而

$$(x_2 - x) \left(\frac{dG}{dx} \right)_x = BE$$

代入(12-14)式得

$$\Delta G = n_2 [(Ax_2 - Bx_2) - BE] = n_2 [AB - BE] = n_2 (AE) \quad (12-14')$$

可见,浓度起伏的自由能值落在由原合金成分的自由能曲线所作的切线上,但偏离 x 较小(如形成 x_2 的起伏)时,由(12-14')式得,体系的自由能将增高 $n_2(AE)$ 。但当浓度起伏很强,即偏离 x 很大,新相的自由能又较低时,则 ΔG 将变为负值。如出现浓度为 x_β 的核胚(见图 12-12),其 $\Delta G/n_2 = -PQ$,当表面能量不很大时,以浓度为 x_β 的核胚就能以 PQ 为驱动力发展成为 β 相的临界核心,进行脱溶(沉淀)。

2. 脱溶驱动力计算

设由 α 相沉淀出 β 相,母相 α 的浓度改变成为 α_1 ,则脱溶(沉淀)相变可列为 $\alpha \rightarrow \beta + \alpha_1$,其相变驱动力 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + \alpha_1}$ 的具体计算如下。

设 α_1 在 T 温度时的平衡浓度为 $x_\alpha^{\alpha_1/\beta}$,沉淀相 β 的平衡浓度为 $x_\beta^{\alpha/\beta}$,此时自由能-浓度曲线($G-x$ 曲线)如图 12-13 所示,其中 G 表示偏摩尔自由能(μ)。

$\alpha \rightarrow \beta + \alpha_1$ 相变的总驱动力(一般称相变驱动力)为自 x_α 沿 α 自由能曲线所作的切线和 α, β 自由能曲线公切线之间的距离,如图中箭头所示的垂直间距。按热力学关系式 $G = \sum x_i \bar{G}_i$,在 x_α 处相变前 α 相的自由能为

$$G^{\alpha} = (1 - x_a)\bar{G}_{A_a} + x_a\bar{G}_{B_a} \quad (12-15)$$

(12-15)式也可由图解方法求得。根据图12-14(a)中两个相似三角形性质,有

$$\frac{\overline{CD}}{\overline{ED}} = \frac{\overline{HJ}}{\overline{EJ}}$$

分别代入相应的数值: $\overline{CD} = G^{\alpha}(x_a) - \bar{G}_{A_a}$,
 $\overline{ED} = x_a$, $\overline{HJ} = \bar{G}_{B_a} - \bar{G}_{A_a}$, 及 $\overline{EJ} = 1$,
 得

$$\frac{G^{\alpha}(x_a) - \bar{G}_{A_a}}{x_a} = \frac{\bar{G}_{B_a} - \bar{G}_{A_a}}{1}$$

或

$$G^{\alpha}(x_a) - \bar{G}_{A_a} = x_a(\bar{G}_{B_a} - \bar{G}_{A_a})$$

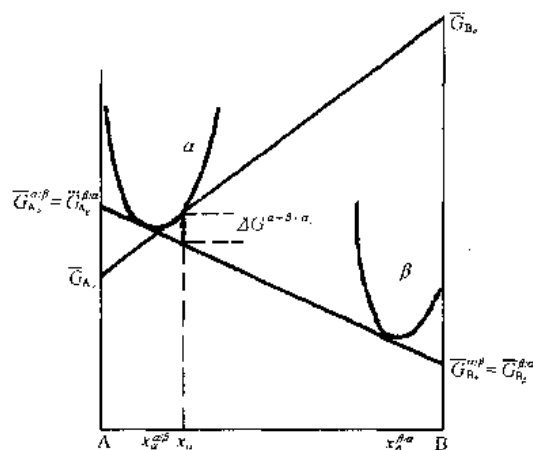


图 12-13 由浓度为 x_a 的 α 相沉淀 β 相时的相变驱动力示意图

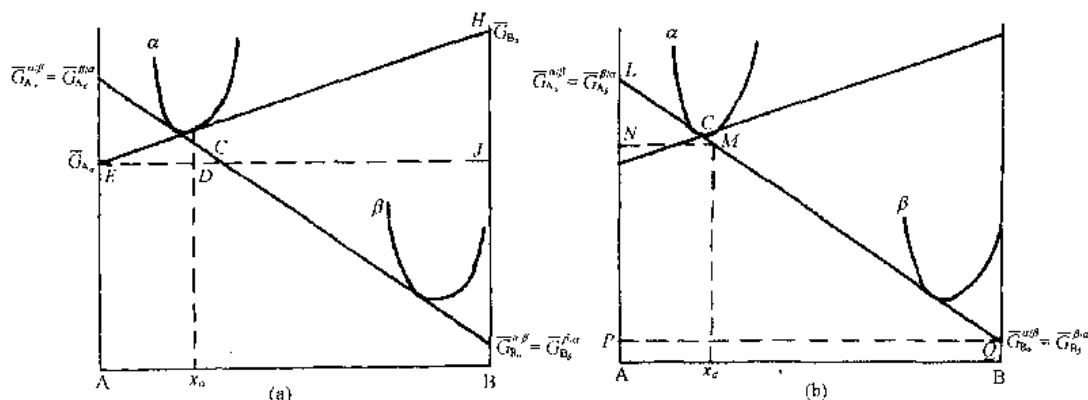


图 12-14 图解求证(12-15)式(a)及(12-16)式(b)的示意图

即得(12-15)式

$$G^{\alpha}(x_a) = \bar{G}_{A_a} + x_a\bar{G}_{B_a} = (1 - x_a)\bar{G}_{A_a} + x_a\bar{G}_{B_a}$$

同样可列出混合相($\beta + \alpha_1$)的自由能 $G^{\beta + \alpha_1}$

$$G^{\beta + \alpha_1} = (1 - x_a)\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} + x_a\bar{G}_{B_a}^{a/\beta} \quad (12-16)$$

(12-16)式可由图12-14(b)中两个相似三角形的性质求得

$$\frac{\overline{LN}}{\overline{MN}} = \frac{\overline{LP}}{\overline{PQ}}$$

则有

$$\frac{\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} - G^{\beta + \alpha_1}(x_a)}{x_a} = \frac{\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} - \bar{G}_{B_a}^{a/\beta}}{1}$$

$$\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} - G^{\beta + \alpha_1}(x_a) = x_a(\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} - \bar{G}_{B_a}^{a/\beta})$$

即得(12-16)式

$$G^{\beta + \alpha_1}(x_a) = \bar{G}_{A_a}^{a/\beta} - x_a\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} + x_a\bar{G}_{B_a}^{a/\beta} = (1 - x_a)\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} + x_a\bar{G}_{B_a}^{a/\beta}$$

以(12-16)式减去(12-15)式,并以 $\bar{G}_i = G_i + RT \ln a_i$, 其中 G_i 为纯组元 i 在一定晶体中的自由能, a_i 为 i 组元在 A B 固溶体(与 i 具相同晶体结构)中的活度, 求 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + \alpha_1}$, 得

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + a_1} &= (1 - x_a)(\bar{G}_{A_a}^{\alpha/\beta} - \bar{G}_{A_a}) + x_a(\bar{G}_{B_a}^{\alpha/\beta} - \bar{G}_{B_a}) \\
&= (1 - x_a)(G_{A_a} + RT \ln a_{A_a}^{\alpha/\beta} - G_{A_a} - RT \ln a_{A_a}) \\
&\quad + x_a(G_{B_a} + RT \ln a_{B_a}^{\alpha/\beta} - G_{B_a} - RT \ln a_{B_a}) \\
&= RT \left[(1 - x_a) \ln \frac{a_{A_a}^{\alpha/\beta}}{a_{A_a}} + x_a \ln \frac{a_{B_a}^{\alpha/\beta}}{a_{B_a}} \right] \quad (12-17)
\end{aligned}$$

其中, $a_i^{\alpha/\beta}$ 为 $\alpha/(\alpha+\beta)$ 相界上组元 i 在 α (浓度为 $x_a^{\alpha/\beta}$) 中的活度, a_i 为组元 i 在浓度为 x_a 的 α 中的活度。

(12-16) 式也可写成组元 A, B 在 β 相中的偏摩尔量

$$G^{\beta+a_1} = (1 - x_a)\bar{G}_{A_\beta}^{\beta/a} + x_a\bar{G}_{B_\beta}^{\beta/a} \quad (12-18)$$

(12-17) 式相应地可写成

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + a_1} &= (1 - x_a)(\bar{G}_{A_\beta}^{\beta/a} - \bar{G}_{A_a}) + x_a(\bar{G}_{B_\beta}^{\beta/a} - \bar{G}_{B_a}) \\
&= (1 - x_a)(G_{A_\beta} + RT \ln a_{A_\beta}^{\beta/a} - G_{A_a} - RT \ln a_{A_a}) \\
&\quad + x_a(G_{B_\beta} + RT \ln a_{B_\beta}^{\beta/a} - G_{B_a} - RT \ln a_{B_a}) \\
&= (1 - x_a) \left[\Delta G_A^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{a_{A_\beta}^{\beta/a}}{a_{A_a}} \right] + x_a \left[\Delta G_B^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{a_{B_\beta}^{\beta/a}}{a_{B_a}} \right] \quad (12-19)
\end{aligned}$$

当有活度数据时可按(12-17)式作准确运算求 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + a_1}$, 否则需按不同 G^M 模型进行估算。如 α 为理想溶液, 则(12-17)式成为

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + a_1} = RT \left[(1 - x_a) \ln \frac{1 - x_a^{\alpha/\beta}}{1 - x_a} + x_a \ln \frac{x_a^{\alpha/\beta}}{x_a} \right] \quad (12-20)$$

如 α 相为规则溶液, 则

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + a_1} &= (1 - x_a) \left\{ RT \ln \left(\frac{1 - x_a^{\alpha/\beta}}{1 - x_a} \right) + B[(x_a^{\alpha/\beta})^2 - x_a^2] \right\} \\
&\quad + x_a \left\{ RT \ln \frac{x_a^{\alpha/\beta}}{x_a} + B[(1 - x_a^{\alpha/\beta})^2 - (1 - x_a)^2] \right\} \\
&= RT \left[(1 - x_a) \ln \left(\frac{1 - x_a^{\alpha/\beta}}{1 - x_a} \right) + x_a \ln \frac{x_a^{\alpha/\beta}}{x_a} \right] + B(x_a^{\alpha/\beta} - x_a)^2 \quad (12-21)
\end{aligned}$$

当 $B=0$, 即为理想溶液, (12-21) 式成为(12-20)式。

当在大量浓度为 x_a 的 α 中析出很少量浓度为 $x_a^{\beta/a}$ 的 β 相时, 如图12-15所示。其驱动力

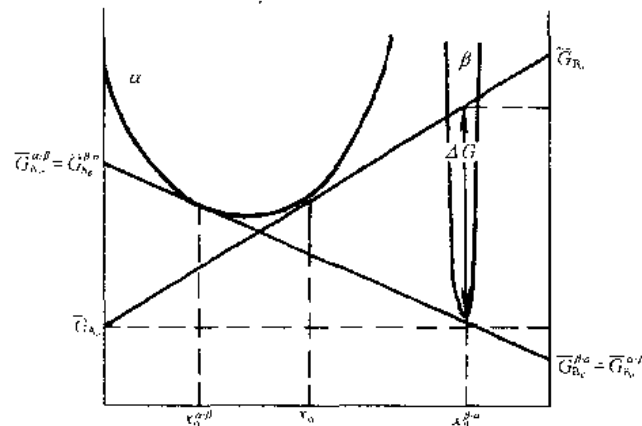


图 12-15 在大量浓度为 x_a 的 α 中析出很少量浓度为 $x_a^{\beta/a}$ 的 β 相的驱动力

ΔG , 对 $x_{\beta}^{\beta/\alpha}$ 作计算, 与(12-17)式相仿, 得

$$\begin{aligned}\Delta G &= (1 - x_{\beta}^{\beta/\alpha})(\bar{G}_{A_{\alpha}}^{a/\beta} - \bar{G}_{A_{\alpha}}) + x_{\beta}^{\beta/\alpha}(\bar{G}_{B_{\alpha}}^{a/\beta} - \bar{G}_{B_{\alpha}}) \\ &= RT \left[(1 - x_{\beta}^{\beta/\alpha}) \ln \frac{a_{A_{\alpha}}^{a/\beta}}{a_{A_{\alpha}}} + x_{\beta}^{\beta/\alpha} \ln \frac{a_{B_{\alpha}}^{a/\beta}}{a_{B_{\alpha}}} \right] \quad (12-22)\end{aligned}$$

母相中少量起伏进行扩散形核时的驱动力、以及包括界面迁动和扩散的长大驱动力也按上式计算。

3. 沉淀相长大的驱动力

(1) 表面自由能与扩散驱动自由能

当 α 相基体沉淀出 β 相时, 产生富溶质的 β 相和贫化的 $\alpha(\alpha_1)$, 当沉淀相 β 的尺寸(维数 = 1, 2, 3)很小时, 部分的自由能被留作表面能, 因此用于扩散的驱动力就较小。凡因表面能效应使自由能改变的部分, 称为表面作用。图 12-13 的自由能曲线并不考虑表面作用的情况。当考虑表面现象时应作修正, 由于表面能作用, 使 β 相的自由能较高, 如图 12-16 所示, 其中下脚 r 表示(半径为 r)具有表面作用的影响。当用浓度为 x_{α} 的母相进行计算时, $G^{\alpha}-x$ 与 $G^{\beta}-x$ 的公切线和 $G^{\alpha}-x$ 与 $G^{\beta_r}-x$ 公切线之间的距离, 即为储在表面上的自由能 ΔG_{cap} 。在总的相变驱动力中, 除 ΔG_{cap} 外, 就是用于驱动扩散的自由能部分, 标作 ΔG_{diff} 。在上述例子中 β 较 α 相浓度更高, 则 $x_{\alpha}^{\alpha/\beta}$ 必须大于 $x_{\alpha}^{\alpha/\beta}$ 。可将 $\alpha \rightarrow \beta_r + \alpha_1$ 的 ΔG_{diff} 写成

$$\Delta G_{\text{diff}}^{\alpha \rightarrow \beta_r + \alpha_1} = (1 - x_{\alpha})(\bar{G}_{A_{\alpha_r}}^{a/\beta} - \bar{G}_{A_{\alpha}}) + x_{\alpha}(\bar{G}_{B_{\alpha_r}}^{a/\beta} - \bar{G}_{B_{\alpha}}) \quad (12-23)$$

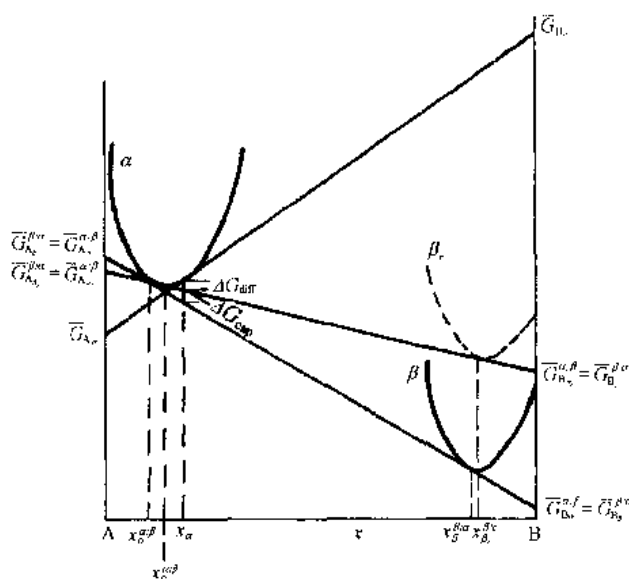


图 12-16 表面作用对自由能曲线的影响

其中, β_r 和 α_1 表示两亚稳平衡相, 它们由于表面作用而改变了浓度, 因表面作用引起自由能的改变为

$$\Delta G_{\text{cap}}^{\beta_r + \alpha_1 \rightarrow \beta + \alpha} = (1 - x_{\alpha})(\bar{G}_{A_{\alpha_r}}^{a/\beta} - \bar{G}_{A_{\alpha}}^{a/\beta}) + x_{\alpha}(\bar{G}_{B_{\alpha_r}}^{a/\beta} - \bar{G}_{B_{\alpha}}^{a/\beta}) \quad (12-24)$$

(12-23)和(12-24)式相加应得到(12-17)式的首行。

已知理想溶液的偏摩尔自由能为

$$\bar{G}_A^s = G_A^s + RT \ln a_A = G_A^s + RT \ln(1-x)$$

$$\bar{G}_B^s = G_B^s + RT \ln a_B = G_B^s + RT \ln x$$

作为理想溶液, (12-24) 式简化为

$$\Delta G_{\text{cap}}^{\beta \rightarrow \alpha, \beta, \beta, \beta, \beta, \beta} = RT \left[(1-x_\alpha) \ln \frac{(1-x_\alpha)^{\alpha/\beta}}{(1-x_\alpha)^{\alpha/\beta}} + x_\alpha \ln \frac{x_\alpha^{\alpha/\beta}}{x_\alpha^{\alpha/\beta}} \right] \quad (12-25)$$

由图 12-16 可得表面作用使固溶线 $\alpha(\alpha+\beta)$ 界移向浓度更高的 $\alpha_r/(\alpha_r+\beta_r)$, 如图 12-17 所示。

(2) 表面作用对溶解度的影响

由于表面作用使一个相的自由能升高, 相当于压强的增高。压强的增高值 Δp 和基体-沉淀相间的表面能(相界能量)的关系可表示为

$$\Delta p = p^\beta - p^\alpha = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (12-26)$$

图 12-17 表面作用对固溶线的改变

其中, p^α 和 p^β 为 α 和 β 相的压强, σ 为比表面自由能(表面能), r_1 和 r_2 为主曲率半径, 对薄板的边,

$r_2 = \infty$, 对圆球体, $r_1 = r_2 = r$ 。为简化讨论, 设新相为球体。

当 α 及 β 中存在压强时, 其自由能将增加 pV , 其中 V 为 i 相的摩尔体积。图 12-18 表明了 $G-x$ 曲线因表面作用而改变(对 α 相升高了 $p^\alpha V^\alpha$, 对 β 相升高了 $p^\beta V^\beta$), 一般 $p^\alpha V^\alpha$ 和 $p^\beta V^\beta$ 并不相等。 $G-x$ 曲线的改变也影响了偏摩尔自由能值。下面的图(b)清晰地示出公切线、有关成分的自由能高度和一些偏摩尔自由能值以及浓度间隔; 其中表示出两个相似三角形, 它们的顶角分别以 \odot 及 \bullet 表示, 它们的高与底之比应相等, 即

$$\frac{\Delta \bar{G}_{B_r} - p^\beta V^\beta}{1 - x_\beta^{\beta/\alpha}} = \frac{\Delta \bar{G}_{B_r} - p^\alpha V^\alpha}{1 - x_\alpha^{\alpha/\beta}} \quad (12-27)$$

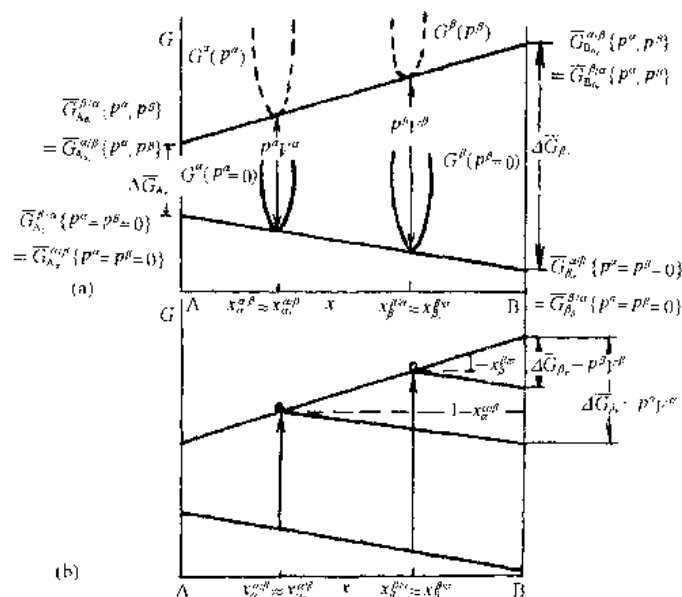


图 12-18 具有曲率半径为 r 时的自由能及偏摩尔量

经整理后得

$$\Delta \bar{G}_{B_r} = \frac{(1 - x_a^{a/\beta}) p^\beta V^\beta - (1 - x_a^{b/a}) p^a V^a}{x_\beta^{b/a} - x_a^{a/\beta}} \quad (12-28)$$

重要的是 ΔP 项。为简化起见,只取沉淀相的压强,即令 $p^a = 0$,则 $\Delta p = p^\beta = 2\sigma/r$ (形状为球体),代入(12-28)式,并将图 12-18(a)右首的 \bar{G}_{B_r} 以 $\bar{G}_{B_r}^{a/\beta}$ 和 $\bar{G}_{B_r}^{a/\beta}$ 之差表示,则

$$\Delta \bar{G}_{B_r} = \bar{G}_{B_r}^{a/\beta} - \bar{G}_{B_r}^{a/\beta} = \frac{2\sigma V^\beta (1 - x_a^{a/\beta})}{r(x_\beta^{b/a} - x_a^{a/\beta})}$$

当压强对浓度的改变影响很小时,可以理想溶液进行处理。

$$RT \ln \frac{x_a^{a/\beta}}{x_a^{a/\beta}} = \frac{2\sigma V^\beta (1 - x_a^{a/\beta})}{r(x_\beta^{b/a} - x_a^{a/\beta})} \quad (12-29)$$

整理后得

$$x_{a_r}^{a/\beta} = x_a^{a/\beta} \exp \left[\frac{2\sigma V^\beta (1 - x_a^{a/\beta})}{RT r (x_\beta^{b/a} - x_a^{a/\beta})} \right]$$

由于当 $Y \ll 1$ 时, $e^Y = 1 + \frac{Y}{1!} + \frac{Y^2}{2!} + \dots \cong 1 + Y$, 则上式成为

$$x_{a_r}^{a/\beta} = x_a^{a/\beta} \left[1 + \frac{2\sigma V^\beta (1 - x_a^{a/\beta})}{RT r (x_\beta^{b/a} - x_a^{a/\beta})} \right] \quad (12-30)$$

此式适用于 α 在有限浓度间隔存在,且 α 和 β 两相都为稀溶液。

(12-30)式一般常以下列简单式

$$x_{a_r}^{a/\beta} = x_a^{a/\beta} \left(1 + \frac{2\sigma \bar{V}_B^a}{RT r} \right) \quad (12-31)$$

表示,其中 \bar{V}_B^a 为溶质在 α 基体中的偏摩尔体积,这对固态相变不够正确。

(3) 新相长大(扩展及均匀界面反应)的驱动力

沉淀相的长大速率常低于体积扩散控制动力学。有人认为这是通过相界面上扩散困难(不能连续、均匀地通过),有人认为均匀界面反应的能垒使基体相的平衡浓度 $x_a^{a/\beta}$ 改变为 x_a^I (I 指均匀界面反应),因此可将总的自由能改变分解为用于相界面反应(迁动)的和

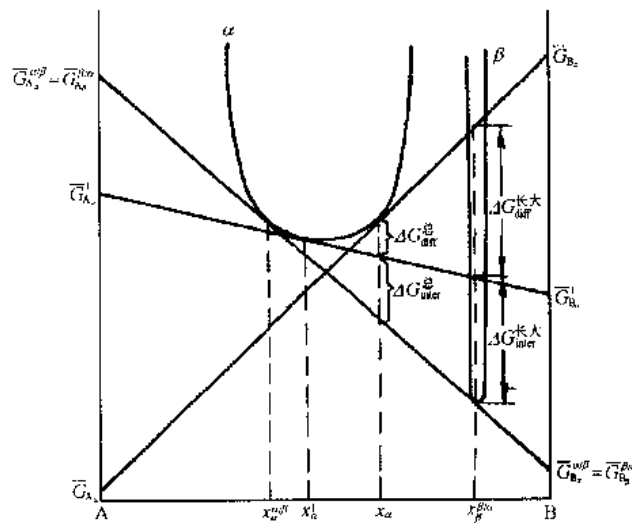


图 12-19 长大驱动力

用于扩散的部分。

图 12-19 表示出总的驱动力($\Delta G_{\text{diff}}^{\beta} + \Delta G_{\text{int}}^{\beta}$, int 表示界面反应)及少量 β 析出的驱动力(长大或形核的驱动力)。对总的驱动力部分

$$\Delta G_{\text{diff}, \beta}^{\alpha \rightarrow \beta_1 + \alpha_1} = (1 - x_\alpha)(\bar{G}_{A_\alpha}^I - \bar{G}_{A_\alpha}) + x_\alpha(\bar{G}_{B_\alpha}^I - \bar{G}_{B_\alpha}) \quad (12-32)$$

$$\Delta G_{\text{int}, \beta}^{\beta + \alpha_1 \rightarrow \beta_1 + \alpha_1} = (1 - x_\alpha)(\bar{G}_{A_\alpha}^{\alpha/\beta} - \bar{G}_{A_\alpha}^I) + x_\alpha(\bar{G}_{B_\alpha}^{\alpha/\beta} - \bar{G}_{B_\alpha}^I) \quad (12-33)$$

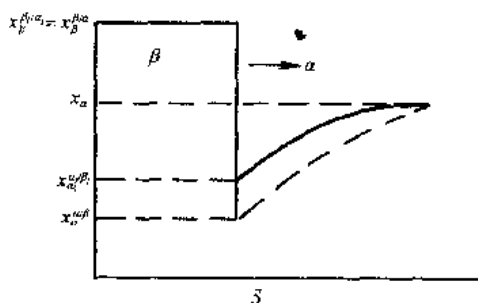


图 12-20 沿均匀界面 $\alpha_1-\beta_1$ 的浓度分布

其中, β_1 和 α_1 分别表示 β 和 α 相经相变后进行均匀相界反应(迁动)的均匀成分。 \bar{G}_α^I 为长大时或长大停止后,非稳定相成分达到均匀时,在 $\alpha_1-\beta_1$ 界面上 A 或 B 在 α 相内的偏摩尔自由能。通过 $\alpha_1-\beta_1$ 界面的浓度分布(距离为 s),如图 12-20 示意。实线表示均匀界面浓度 α_1, β_1 , 虚线表示相应的 α 和 β 相浓度(图中 $x_{\beta_1}^{\alpha/\beta_1}$ 和 $x_\alpha^{\alpha/\beta}$ 相等)。

(12-32)和(12-33)式中以 $x_\beta^{\beta/\alpha}$ 代替 x_α 时就成为少量沉淀相 β 析出时的相应方程。

12-4 Spinodal 分解^{1,2)}

Spinodal 分解是扩散型连续相变之一,相变时不需要形核,直接由起伏长大成为新相,本节仅涉及 Spinodal 分解的热力学条件^{3),4)}。

1. 二元系 Spinodal 分解的热力学条件

图 12-21(a)表示合金具有不互溶区间(溶解度区间)的相图部分,(b)表示在 $T=T_1$ 时相应的自由能-浓度($G-C$)曲线。当合金由单相 α (液体溶液或固溶体)自 T_2 温度以上被过冷至 T_1 温度时,将进行脱溶分解。



α' 和 α'' 的平衡浓度分别为 C_1 和 C_2 。

Spinodal 一词应来源于 Spinode,即拉丁文 Spina(刺)加 node(节),含有回旋的意思,因此中国科学院物理学名词(1970 科学版)中将 Spinodal 分解译作“旋节分解”,但这似乎望词而难揣其意。二元系温度-浓度图中 Spinodal 线上的每个点,相当于自由能-浓度曲线上 $d^2G/dx^2=0$ 的拐点,因此国内有的书刊上曾将 Spinodal 分解译成“拐点分解”,这又未能直接表达相变的特征。将晶体中浓度起伏看作正弦分布的波,起伏程度以波幅表示,鉴于 Spinodal 分解时,波幅改变(调幅),而且分解后往往形成特征的调幅组织,因此译成“调幅分解”。但调幅组织可由 Spinodal 分解形成,也可经其他相变获得,译作“调幅分解”似乎容易混淆。由于 Spinodal 分解时母相形成任意起伏即成亚稳态,王竹溪教授建议将此分解译为亚稳分解³⁾。在合金相变中,母相在临界温度以下,都呈亚稳态,似乎不宜以亚稳分解专指 Spinodal 分解。Spinodal 分解时,起伏波不断增幅,由母相析出一个新相,其含溶质浓度逐步增高,母相形成另一相,含溶剂浓度逐渐增高,波幅聚集,直至达到极值。因此将 Spinodal 分解译成“增幅分解”似较合宜⁴⁾,妥否待议。在译名未取得统一以前,暂用“Spinodal”原名。

1) J. W. Cahn, Acta Metall., 9(1961), 795.

2) J. E. Hilliard, In: Aaronson H I ed. Phase Transformations, Metals Park, Ohio, ASM, 1970, 497.

3) 王竹溪,金属材料研究,3(1975),533.

4) 徐祖耀,金属热处理学报,1(1980),1.

图 12-21 (a) 中的虚线表示 Spinodal 线, 相当于 $d^2G/dc^2=0$, 即图 12-21 (b) 中 r 和 r' 点。在 $r-r'$ 之内, $d^2G/dc^2<0$, 而在 $r-r'$ 之外则 $d^2G/dc^2>0$ 。成分在 C_1-C_r 或 $C_r'-C_2$ 之间的合金, 在 T_1 时脱溶, 将按经典形核-长大过程进行, 其相变驱动力可由切线原理求得。如成分为 C_m 的合金中出现成分为 C_n 的新相核心, 其分解驱动力为图 12-21 (b) 中的 PQ 。成分为 C_r-C_r' 之间的合金在 T_1 时进行 Spinodal 分解, 例如成分为 C 的合金, 在 T_1 时的分解驱动力为 RG 。相变驱动力可按下述方法计算。

设浓度为 C_0 的溶液中形成浓度为 C' 的起伏, $\delta C=C'-C_0$, 其自由能的改变对 B 组元为 $[\mu_B(C')-\mu_B(C_0)]C'$, 对 A 组元则为 $[\mu_A(C')-\mu_A(C_0)](1-C')$; 因此体系总的自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = [\mu_B(C') - \mu_B(C_0)]C' + [\mu_A(C') - \mu_A(C_0)](1 - C')$$

或

$$\begin{aligned} \Delta G &= C\mu_B(C') + (1 - C')\mu_A(C') - C_0\mu_B(C_0) \\ &\quad - (1 - C_0)\mu_A(C_0) + (C_0 - C')[\mu_B(C_0) - \mu_A(C_0)] \\ \Delta G &= G(C') - G(C_0) - (C' - C_0)\left(\frac{dG}{dC}\right)_{C_0} \end{aligned} \quad (12-34)$$

G 以 C_0 作泰勒级数展开, 得

$$G(C') = G(C_0) + \delta C G'(C_0) + \frac{1}{2} (\delta C)^2 G''(C_0) + \dots \quad (12-35)$$

(12-35) 式中, G' 表示对 C 的一阶导数, G'' 为二阶导数。将 (12-35) 式代入 (12-34) 式, 就有

$$\Delta G = \frac{1}{2} (\delta C)^2 G''(C_0) + \dots \quad (12-36)$$

由 (12-36) 式, 不计高次项, 可见: 对 Spinodal 线以外的合金, 由于 $G''=(d^2G/dc^2)>0$, 形成极小起伏 (δc) 将使 $\Delta G>0$, 因此小的起伏将现而复灭, 不能引起母相的失稳; 而对 Spinodal 线以内的合金, 由于 $G''=(d^2G/dc^2)<0$, 任何小的起伏的形成, 均使 $\Delta G<0$ 。这类一定波长的小的起伏借上坡扩散, 使浓度波幅连续增高, 形成新相, 由于此时 $(d^2G/dc^2)<0$, 因此, 符合上坡扩散的条件。

由图 12-22 可见, 在 Spinodal 线以内的合金, 例如成分为 C_0 合金中, 出现任何小的起伏, 使 ΔG 下降; 而在 Spinodal 线以外的合金, 例如 C_0 , 如出现 C_n 的起伏使 ΔG 上升, 只有当起伏浓度超过 C_n 时, 才提

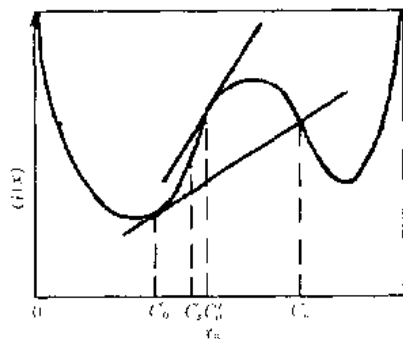


图 12-22 起伏形成对 ΔG 的影响

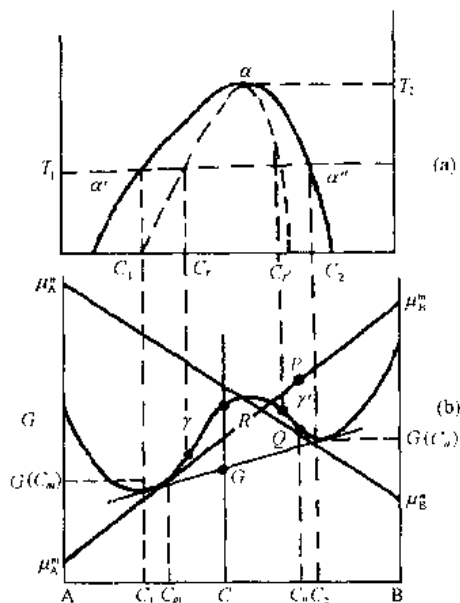


图 12-21 (a) 具有不溶区合金的相图;
(b) 在 T_1 时的自由能-浓度曲线

供形核的驱动力,进行脱溶分解。Spinodal 分解时,起伏浓度应随时间而连续地改变。波幅呈正弦分布的一定波长的起伏,只有当波长使 $|G''|$ 大于一定值时,波幅才随时间增长而加大。

Cahn 利用非均匀体系的自由能可由多变量泰勒展开来进行处理

$$f(y, z, \dots) = y(\partial f / \partial y) + z(\partial f / \partial z) + \dots \\ + (1/2)[y^2(\partial^2 f / \partial y^2) + z^2(\partial^2 f / \partial z^2) + 2yz(\partial^2 f / \partial y \partial z) + \dots] + \dots$$

其中, y, z 等变量为空间成分导数; $dC/dx, d^2C/dx^2$, 等等。对一维成分变化及小体积元的自由能, 可将三次项以上忽略不计, 则

$$f = f(C) + L(dC/dx) + K_1(d^2C/dx^2) + K_2(dC/dx)^2 \quad (12-37)$$

其中,

$$L = \partial f / \partial (dC/dx) \\ K_1 = \partial f / \partial (d^2C/dx^2) \\ K_2 = (X_2) \partial^2 f / \partial (dC/dx)^2$$

$f(C)$ 表示成分为 C 的均匀体积元的自由能。对以中心对称的晶体, 当轴的方向(符号)改变时自由能并无变化, 因此(12-37)式中 $L=0$ 。对截面积为 A 的体系, 总的表面自由能 G_T 为

$$G_T = A \int [f(C) + K_1(d^2C/dx^2) + K_2(dC/dx)^2] dx \quad (12-38)$$

将第二项积分

$$\int K_1(d^2C/dx^2) dx [K_1(dC/dx)]_0 - \int (dK_1/dC)(dC/dx)^2 dx$$

假定体系在表面为均匀态, 则上式右首第一项为零(对宏观体系, 即使 dC/dx 不为零, 这项也可忽略)。这样(12-38)式成为

$$G_T = A \int [f(C) + K(dC/dx)^2] dx \quad (12-39)$$

其中,

$$K = K_2 - (dK_1/dC)$$

K 称为梯度能量系数。

当考虑共格应变能时, (12-39)式中应包括弹性应变能项 $\eta^2 Y(C - C_0)^2$ 。设固溶体的点阵常数为 a , $\eta = (1/a)(da/dC)$, 如固溶体为各向异性, 则 $Y = E/(1 - \nu)$, 其中 E 为弹性模量, ν 为泊松比, C_0 为无应变时的平均成分。(12-39)式成为

$$G_T = A \int [f(C) + \eta^2 Y(C - C_0)^2 + K(dC/dx)^2] dx \quad (12-40)$$

已知

$$J = -M(d/dx)(dG/dC)$$

其中, M 为原子的迁移率。由

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (M/N_V) G''(\partial^2 C / \partial x^2) \quad (12-41)$$

与 Fick 第二定律比较, 得 $M = \tilde{D} N_V / G''$, 其中, N_V 为单位体积中的原子数, M/N_V 恒为正值。将(12-40)式代入(12-41)式, 得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D} \{ [1 + (2\eta^2 Y/G'')] (d^2 C/dx^2) - (2K/G'') (d^4 C/dx^4) \} \quad (12-42)$$

(12-42)式为广义的 Fick 扩散方程。此方程的解即为 Spinodal 分解形成的成分分布线。

(12-42)式的通解形式为

$$C - C_0 = e^{R(\lambda)t} \cos \frac{2\pi}{\lambda} x \quad (12-43)$$

其中, λ 为调幅波波长, $R(\lambda) = -M \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \left(G'' + 2\eta^2 Y + \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2} \right)$ 。由(12-43)式可见, 只有当 $R(\lambda) > 0$ 时, 波幅才随时间的增长而加大。 $2\eta^2 Y$ 和 $\frac{8\pi^2 K}{\lambda^2}$ 均为正值, 因此, 只有当

$$|G''| > \left(2\eta^2 Y + \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2} \right)$$

时, $R(\lambda)$ 才出现正值, 此时才发生 Spinodal 分解。因此将 $G''=0$ 的轨迹线称为化学 Spinodal 线, 而以 $G''(C) + 2\eta^2 Y = 0$ 的轨线称为共格 Spinodal 线。当两相共格、具有应变能时, 需在共格 Spinodal 线温度以下进行 Spinodal 分解, 波幅随时间的延长而增加, 直至达到平衡浓度。

2. 三元系 Spinodal 分解的热力学条件

De Fontaine¹⁾以自由能对成分的旋度小于零($\det \Psi < 0$)作为多元系发生不稳定分解的热力学条件。Lupis 和 Gaye²⁾以及 Lupis³⁾提出: 含 m 组元的单相固溶体处于稳定的主要条件为各组元的自由能二阶偏微分 G_{ij} 为元的 $m-1$ 阶矩阵行列式大于或等于零; 对三元系, 即 $G_{22} > 0$ 和 $G_{22}G_{33} - G_{23}^2 \geq 0$ 为不发生自发分解的条件。Morral⁴⁾讨论了各类交互作用对不稳定区域的影响。江伯鸿和徐祖耀等⁵⁾提出三元系 Spinodal 分解的热力学判据为 $G_{xx}(\delta_x)^2 + 2G_{xy}\delta_x\delta_y + G_{yy}(\delta_y)^2 < 0$, 其中, G_{xx} 及 G_{yy} 均表示自由能的二阶偏导; 当 $G_{xx} < 0$, $G_{xy}^2 - G_{xx}G_{yy} < 0$ 时, 为不受成分起伏方向约束的 Spinodal 分解, 即任意方向的成分起伏均可发生自发分解; 当 $G_{xx} < 0$, $G_{xy}^2 - G_{xx}G_{yy} > 0$ 和 $G_{xx} > 0$, $G_{xy}^2 - G_{xx}G_{yy} > 0$ 以及 $G_{xx} = 0$ 时, 为受成分起伏方向约束的 Spinodal 分解, δ_x/δ_y 限制在一定范围之内; 以下对此作较详的阐述。

设三元系 A-B-C 中组元 A, B 和 C 的摩尔浓度分别为 x, y 和 $(1-x-y)$ 。并设体系在分解前为单一的均匀固溶体, 其成分为 x_0 和 y_0 。当存在无限小量的成分起伏 $\delta_x = x - x_0$ 和 $\delta_y = y - y_0$ 时, 引起的自由能变化可以各组元的化学势 μ_i 表示

$$\begin{aligned} \Delta G = & [\mu_A(x, y) - \mu_A(x_0, y_0)]x + [\mu_B(x, y) - \mu_B(x_0, y_0)]y \\ & + [\mu_C(x, y) - \mu_C(x_0, y_0)](1 - x - y) \end{aligned} \quad (12-44)$$

其中,

1) D. de Fontaine, J Phys Chem Solids, 33(1972), 297.

2) C. H. P. Lupis, H. Gaye, in: Kubaschewski O ed., Metallurgical Chemistry, Proceedings of a Symposium held at Brunel University and the National Physical Laboratory on the 14, 15 and 16 July 1971. London, Her Majesty's Stationery Office, 1972, 469.

3) C. H. P. Lupis, in: Chemical Thermodynamics of Materials, New York, Elsevier Science, 1983, 304.

4) J. E. Morral, Acta Metall, 20(1972), 1069.

5) 江伯鸿, 张美华, 魏庆, 徐祖耀, 金属学报, 26(1990), B303.

$$\left. \begin{aligned} \mu_A(x, y) &= G(x, y) + (1-x) \frac{\partial G}{\partial x} - y \frac{\partial G}{\partial y} \\ \mu_B(x, y) &= G(x, y) - x \frac{\partial G}{\partial x} + (1-y) \frac{\partial G}{\partial y} \\ \mu_C(x, y) &= G(x, y) - x \frac{\partial G}{\partial x} - y \frac{\partial G}{\partial y} \end{aligned} \right\} \quad (12-45)$$

将(12-45)式代入(12-44)式得

$$\Delta G = G(x, y) - G(x_0, y_0) - G_x(x_0, y_0)\delta_x - G_y(x_0, y_0)\delta_y \quad (12-46)$$

其中, $G_x(x_0, y_0)$ 和 $G_y(x_0, y_0)$ 是自由能在 (x_0, y_0) 处的一阶偏导。将自由能 $G(x, y)$ 在 (x_0, y_0) 处作 Taylor 展开, 并忽略三次以上项得

$$\begin{aligned} G(x, y) &= G(x_0, y_0) + G_x(x_0, y_0)\delta_x + G_y(x_0, y_0)\delta_y \\ &+ \frac{1}{2}[G_{xx}(x_0, y_0)(\delta_x)^2 + 2G_{xy}(x_0, y_0)\delta_x\delta_y + G_{yy}(x_0, y_0)(\delta_y)^2] \end{aligned} \quad (12-47)$$

其中, $G_{xx}(x_0, y_0)$, $G_{yy}(x_0, y_0)$ 和 $G_{xy}(x_0, y_0)$, 为自由能在 (x_0, y_0) 处的二阶偏导, 将(12-47)式代入(12-46)式, 得

$$\Delta G = \frac{1}{2}[G_{xx}(\delta_x)^2 + 2G_{xy}\delta_x\delta_y + G_{yy}(\delta_y)^2] \quad (12-48)$$

当 $\Delta G < 0$ 时, 表示由无限小的成分起伏引起自由能下降, 使体系失稳而发生自发分解, 因此

$$G_{xx}(\delta_x)^2 + 2G_{xy}\delta_x\delta_y + G_{yy}(\delta_y)^2 < 0 \quad (12-49)$$

(12-49)式即为三元系 Spinodal 分解的热力学判据。

进一步求解不等式(12-49), 可以有以下几种情况:

$$\begin{aligned} 1) \text{ 当 } G_{xx} < 0, \text{ 由(12-49)式 } \left(\frac{\delta_x}{\delta_y}\right)^2 + \frac{2G_{xy}}{G_{xx}} \cdot \frac{\delta_x}{\delta_y} > -\frac{G_{yy}}{G_{xx}}, \text{ 即} \\ \left(\frac{\delta_x}{\delta_y} + \frac{G_{xy}}{G_{xx}}\right)^2 > \left(\frac{G_{yy}^2 - G_{xx}G_{yy}}{G_{xx}^2}\right) \end{aligned} \quad (12-50)$$

若 $G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy} < 0$, 则(12-50)式恒成立, 表示 δ_x 和 δ_y 不管沿什么方向起伏, 都使 $\Delta G < 0$, 没有限制条件, 特称为不受成分起伏方向约束的 Spinodal 分解。

2) 当 $G_{xx} < 0$, 若 $G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy} > 0$, 欲使(12-50)式成立, 需

$$\begin{cases} \frac{\delta_x}{\delta_y} > -\frac{(G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy})^{\frac{1}{2}}}{G_{xx}} - \frac{G_{xy}}{G_{xx}} \\ \frac{\delta_x}{\delta_y} < -\frac{(G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy})^{\frac{1}{2}}}{G_{xx}} - \frac{G_{xy}}{G_{xx}} \end{cases} \quad (12-51)$$

才使 $\Delta G < 0$ 。

$$\begin{aligned} 3) \text{ 当 } G_{xx} > 0, \text{ 由(12-49)式 } \left(\frac{\delta_x}{\delta_y}\right)^2 + \frac{2G_{xy}}{G_{xx}} \cdot \frac{\delta_x}{\delta_y} < -\frac{G_{yy}}{G_{xx}}, \text{ 即} \\ \left(\frac{\delta_x}{\delta_y} + \frac{G_{xy}}{G_{xx}}\right)^2 < \left(\frac{G_{yy}^2 - G_{xx}G_{yy}}{G_{xx}^2}\right) \end{aligned} \quad (12-52)$$

若 $G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy} > 0$, 则

$$-\frac{(G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy})^{\frac{1}{2}}}{G_{xx}} - \frac{G_{xy}}{G_{xx}} < \frac{\delta_x}{\delta_y} < \frac{(G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy})^{\frac{1}{2}}}{G_{xx}} - \frac{G_{xy}}{G_{xx}} \quad (12-53)$$

也能满足 $\Delta G < 0$ 。

4) 当 $G_{xx} = 0$, 直接由 (12-49) 式得

$$\frac{\delta_x}{\delta_y} < -\frac{G_{yy}}{G_{xy}} \quad (12-54)$$

也使 $\Delta G < 0$ 。

以上 (2), (3) 和 (4) 三种情况都要求成分起伏 $\frac{\delta_x}{\delta_y}$ 满足一定范围方能使 $\Delta G < 0$, 称之为受成分起伏方向约束的 Spinodal 分解。图 12-23 示意成分起伏方向 mn 与浓度三角形二组元边的夹角 θ 之间的关系。设 O 点成分为 (x, y) , 沿 x 和 y 方向分别发生 δ_x 和 δ_y 的微小起伏, 则

$$\frac{\delta_x}{\delta_y} = \frac{\sin(60^\circ - \theta)}{\sin \theta} \quad (12-55)$$

$$\theta = \cot^{-1} \left[\frac{\delta_x}{\delta_y} + \frac{1}{2} \right] \frac{2}{\sqrt{3}} \quad (12-56)$$

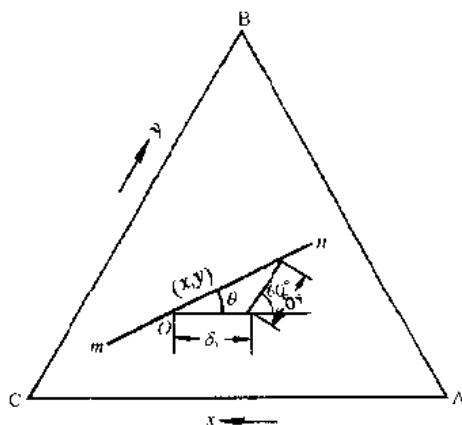


图 12-23 成分起伏方向示意图

以往提出的相稳定性判据^[1,2]属于所讨论的第 2 种情况, 未能包括其它三种情况, 更未考虑到成分起伏方向 $\frac{\delta_x}{\delta_y}$ 的概念。上述提出的判据实际上扩大了三元系 Spinodal 分解的条件, 只要 $\frac{\delta_x}{\delta_y}$ 在一定的制约范围内, 即使 $G_{xx} > 0$, 也能发生不稳定分解。

从三元自由能曲面可进一步定性地理解 Spinodal 分解是否受成分起伏方向的约束等不同情况, 设 A, B, C 三组元构成规则溶液, 两两组元间的交互作用系数为 I_{AB} , I_{BC} 和 I_{AC} , 则

$$\begin{aligned} G(x, y) = & xG_A^\circ + yG_B^\circ + (1 - x - y)G_C^\circ \\ & + RT[x \ln x + y \ln y + (1 - x - y) \ln(1 - x - y)] \\ & + xyI_{AB} + y(1 - x - y)I_{BC} + x(1 - x - y)I_{AC} \end{aligned} \quad (12-57)$$

其中, G_A° , G_B° 和 G_C° 分别为三组元的标准自由能。假设 I_{ij} ($i, j = x, y, z$) 与温度和成分无关, 由 (12-57) 式可求得自由能的二阶偏导

$$G_{xx} = RT \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{1 - x - y} \right] - 2I_{AC} \quad (12-58)$$

$$G_{yy} = RT \left[\frac{1}{y} + \frac{1}{1 - x - y} \right] - 2I_{BC} \quad (12-59)$$

$$G_{xy} = RT \left[-\frac{1}{1 - x - y} \right] - I_{AB} - I_{BC} - I_{AC} \quad (12-60)$$

令 $G_{xx} = 0$, 由 (12-58) 式可求得拐点在浓度三角形中的轨迹

$$y = -\frac{Mx^2 - Mx + 1}{Mx - 1} \quad \left(M = \frac{2I_{AC}}{RT} \right) \quad (12-61)$$

示意表示在图 12-24(a) 中, 即 $m'u'$ 和 $n'u'$, 这两条曲线之间的区域 $G_{xx} < 0$, 同理 $s'u'$ 和 $t'u'$ 之间 $G_{yy} < 0$, $s'm'$ 和 $t'n'$ 之间 $G_{xx} < 0$ 。显然在这三对曲线重叠的区域 def 以内, 可能存在一个自由能曲面呈凸顶的区域, 满足 $G_{xx} < 0$ 和 $G_{xx}G_{yy} < 0$, 无论沿哪个成分方向发生起伏, 都发生自发分解, 相当于上述的第 1 种情况。又如在 $m'u't's'$ 区内, 尽管 $G_{xx} > 0$, 但只要

$G_{xy}^2 - G_{xx}G_{yy} > 0$, $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ 满足 (12-56) 式仍可能发生 Spinodal 分解, 相当于上述第 3 种情况。

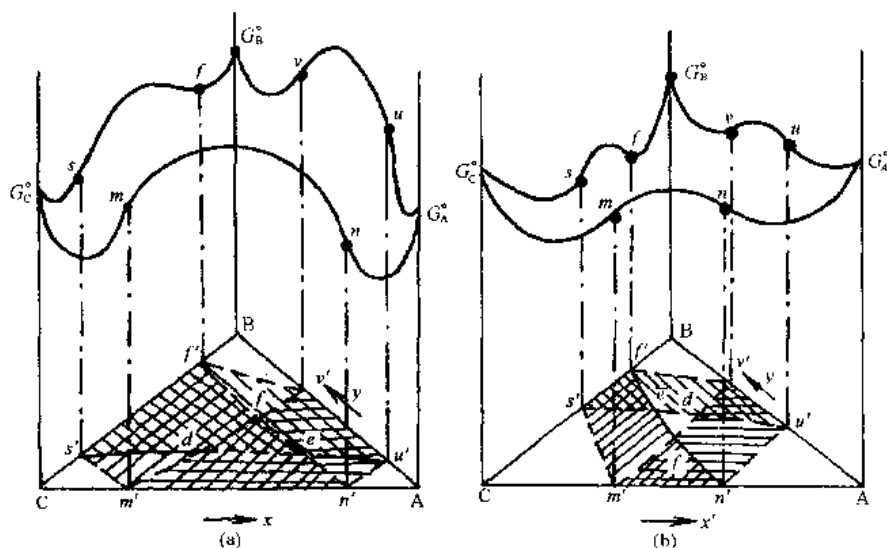


图 12-24 三元规则溶液 Spinodal 分解区域示意图 ($I_{ij} > 0$)

(a) 自由能曲面呈凸顶; (b) 自由能曲面呈凹坑稳定区域

封闭凸顶区和受成分方向约束的 Spinodal 分解区的大小及形状, 完全取决于三元元之间交互作用能的大小和自由能曲面的形状。当 I_{ij} 均为正, 三对拐点投影线间距离比较靠拢时, 便出现图 12-24(b) 所示的情况, 在 $G_{xx} < 0, G_{yy} < 0$ 和 $G_{zz} < 0$ 的 def 区域内存在二阶偏导都大于零的稳定区, 不发生自发分解, 相当于自由能曲面上存在凹坑(空洞)。如果有一对组元间的交互作用参数(如 I_{AC})较小, 则在某温度下自由能曲面有可能出现如图 12-25 的情况, 即 AC 间自由能曲线为全凹型, $G_{xx} > 0$, 而 AB 和 BC 间自由能曲线存在拐

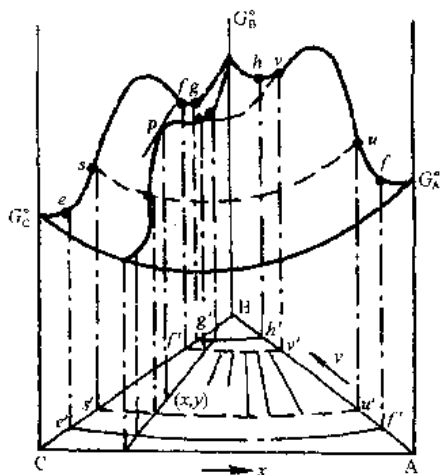


图 12-25 一对组元交互作用系数较小时在 T_1 温度下的自由能曲面和 Spinodal 分解区

$G_{xx} > 0, G_{yy}$ 及 $G_{zz} < 0$

$e'f'g'h'$ —— 固溶面

$s'u'v't'$ ---- Spinodal 区域

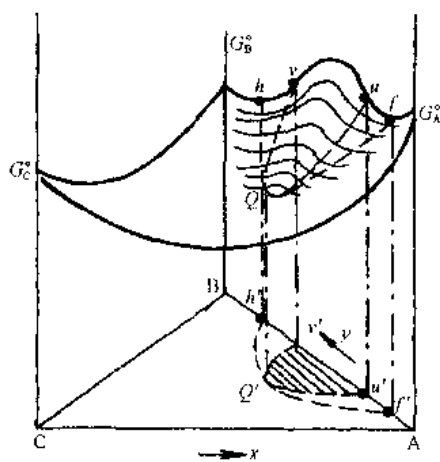


图 12-26 在 T_1 温度下, 具有一对组元间具有较大的交互作用系数时的 Spinodal 分解区

$G_{xx} > 0, G_{zz} > 0, G_{yy} < 0$

$f'Q'h'$ ---- 固溶面

$u'Q'v'$ ---- Spinodal 区域

点,则由 $s'u'$ 和 $t'v'$ 所包围的区域为 Spinodal 分解区。显然,分解时成分起伏方向不是任意的,而是在一定范围内,但分解的两相最终成分必沿通过原始成分点的共轭线。如果只有一对组元间有较大的交互作用系数(如 I_{AB}),拐点内 $G_{yy} < 0$,其余 G_{xx} 和 G_{zz} 均大于零,则自由能曲面形状和 Spinodal 分解区如图 12-26 所示,也属有约束条件的 Spinodal 分解。因此,除了封闭凸顶区为不受成分起伏方向约束的 Spinodal 分解,在其他不稳定区发生分解时,成分起伏 δ_x 和 δ_y 均限定在一定范围内。在分解初期,可能沿该范围内某一成分方向——可能是原子迁移阻力最小的方向——发生扩散偏聚,但最终分解的成分应该是两相平衡所要求的

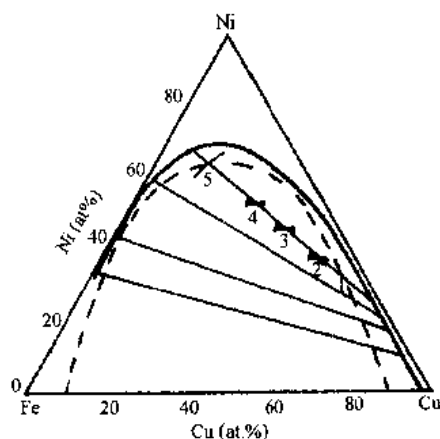


图 12-27 Cu-Ni-Fe 三元系在 600℃ 的等温截面
--- Spinodal 线计算值, — 固相线¹⁾

成分,即应沿通过原始成分点的共轭线方向。因此随着分解的进行,两相成分将以原始成分为中心发生转动,向共轭线靠拢。这就从热力学观点解释了 Hoyt 等¹⁾在 Al-Zn-Ag 合金中所发现的成分转动现象。

因此对任一个三元系,只要求得组元间的交互作用参数 I_{ij} ,便可估计不稳定分解区域的范围,应用计算机搜找满足(12-49)式的所有可能的成分范围,作出给定温度下的 Spinodal 分解区,从而判断具体合金是否可能发生 Spinodal 分解。

例如,对 Cu-Ni-Fe,由 Cu-Ni 系热力学数据,Ni-Fe 和 Cu-Fe 相图分别求得组元间交互作用系数,发现只有 Cu-Fe 交互作用系数较大,预测其 Spinodal 分解区应如图 12-26 的情况。应用(12-58)~(12-60)式并以计算和搜索寻找满足(12-49)式($\Delta G < 0$)的所有成分范围,作于浓度三角形中,对在 600℃ 时的截面示如图 12-27;其中虚线为计算所得的 Spinodal 分解限,粗实线为 Dahlgren²⁾给出的固溶度极限线,2,3 和 4 的点为 Butler 和 Thomas³⁾研究过具有 Spinodal 分解的合金成分,可见计算值较为可靠。

12-5 共析分解热力学

以含间隙原子的二元系 Fe-C 的共析分解(珠光体相变)为例,阐述共析分解驱动力的计算;也附带地对先共析铁素体析出的驱动力及 Fe-C 相图中的 $\alpha/\gamma + \alpha$ 相界浓度的计算加以引介。

由奥氏体(fcc 固溶体,能溶解碳约 9at%)分解出先共析铁素体(bcc 固溶体,仅溶解碳低于 0.1at%)及富碳奥氏体——先共析铁素体的析出,以及奥氏体分解为铁素体及渗碳体——共析分解是 Fe-C 中最基本的相变,也是在传统工业应用上最重要的相变。

1) J. J. Hoyt, M. Sluiter, B. Clark, M. Kraitchman, D. de Fontaine, Acta Metall., 35(1987), 2315.

2) S. D. Dahlgren, Metall. Trans., 8A(1977), 347.

3) E. P. Butler, G. Thomas, Acta Metall., 18(1970), 347.

1. Fe-C 合金热力学的原始 KRC 模型

(1) 间隙固溶体的自由能和配置熵

设溶剂原子为 A 和间隙原子为 C 形成的固溶体为 β , 则 β 的自由能 G^β 可表为

$$G^\beta = \left[1 - \frac{n+1}{n}x\right]G_A^\beta + \left[\frac{n+1}{n}x\right]xG_{AC_n}^\beta + G_E^\beta - TS_P^\beta \quad (12-62)$$

其中, G_A^β 为纯 A 在晶体结构中的自由能, n 为每替代位置邻近的间隙位置数目 (对 bcc, $n=3$, 对 fcc, $n=1$), x 为碳原子的原子分数, 当所有间隙位置都被充填时 $x=n/(n+1)$, 这相当于 AC_n^β 。当 $x=n/(n+1)$, AC_n^β 的摩尔分数=1; 当 x 小于 $n/(n+1)$ 时, AC_n^β 的摩尔分数为 $x/(n/(n+1)) = ((n+1)/n)x$, 而 A 的摩尔分数为 $1 - [(n+1)/n]x$ 。 $G_{AC_n}^\beta$ 为纯 AC_n 在 β 晶体结构中的自由能, G_E^β 为除配置熵之外的所有混合自由能, S_P^β 为间隙原子的配置熵。

令 N_0 为每摩尔的 (A+C) 所有原子数, xN_0 为间隙原子 C 的原子数/摩尔, $(1-x)N_0$ 为替代原子 A 的原子数/摩尔, $n(1-x)N_0$ 为间隙位置数目/摩尔, 则 β 固溶体的 S_P^β 为

$$\begin{aligned} S_P^\beta &= k \ln \omega = k \ln (\text{所有间隙位置数目})! / (\text{充填位置数})! (\text{空的位置数})! \\ &= k \ln \frac{[n(1-x)N_0]!}{(xN_0)! [n(1-x)N_0 - xN_0]!} \end{aligned}$$

应用 Stirling 近似后可得理想配置熵

$$\begin{aligned} S_P^{\beta, \text{ideal}} &= -R \left\{ x \ln \left(\frac{x}{n} \right) - n(1-x) \ln (1-x) \right. \\ &\quad \left. + n \times \left[1 - \frac{x(n+1)}{n} \right] \times \ln \left[1 - \frac{x(n+1)}{n} \right] \right\} \quad (12-63) \end{aligned}$$

(12-63) 式显然和二元无序替代固溶体的理想配置熵 $-R[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]$ 迥异。(12-63) 式不能应用于 Fe-C 及 Fe-N, 因为无论 C 或 N 在奥氏体或铁素体中均不呈理想性质。当只考虑间隙最近邻原子互斥的情况时, 每个间隙原子平均有 S_c 个位置不能再被充填, 每间隙原子共有 $Z=1+S_c$ 个位置, 这样化合物 AC_n 对应于 $x=n/(n+Z)$ [而不是上述的 $x=n/(n+1)$], 化合物的摩尔分数为 $x/(n/(n+Z))$ 。因此自由能方程为

$$G^\beta = \left[1 - \left(\frac{n+Z}{n}\right)x\right]G_A^\beta + \left[\frac{n+Z}{n}x\right]xG_{AC_{n/Z}}^\beta + G_E^\beta - TS_P^\beta \quad (12-64)$$

对 AC_n 相, 其中所有间隙位置都经充填, 而对 $AC_{n/Z}$ 相, 其中能充填的位置被充填, 两者是不同的。设 Z 与温度无关, 配置熵改为

$$\begin{aligned} S_P^\beta &= k \ln (\text{能允许充填的所有间隙位置数目})! / (\text{在 } Z \text{ 位置中可能排列的途径})! / \\ &\quad (\text{充填的间隙位置数目})! (\text{能允许充填的空位置数目})! \\ &= k \ln \frac{\left[\frac{n(1-x)N_0}{Z}\right]! Z^{xN_0}}{(xN_0)! \left[\frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0\right]!} \quad (12-65) \end{aligned}$$

其中, Z^{xN_0} 项可由下述求得。每个 C 原子可充填 Z 位置中的任一位置, 即每个 C 原子实际上占有 $1+S_c$ 个其他位置。彼此独立的两个 C 原子可排列成 Z^2 种不同途径, 依此类推。利用 Stirling 近似, 并注意到 $R=kN_0$, 则

$$S_P^g = k \left\{ xN_0 \ln Z + \frac{n(1-x)N_0}{Z} \ln \left[\frac{n(1-x)N_0}{Z} \right] \right. \\
- \frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \ln(xN_0) + xN_0 \\
\left. - \left[\frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \right] \ln \left[\frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \right] + \frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \right\}$$

令 $R = kN_0$, 则

$$S_P^g = \frac{R}{Z} \left\{ xZ \ln Z + n(1-x) \ln \left[\frac{n(1-x)N_0}{Z} \right] \right. \\
- xZ \ln xN_0 - [n(1-x) - xZ] \ln \left[\frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \right] \Big\} \\
= \frac{R}{Z} \left\{ xZ \ln Z + n(1-x) \ln [n(1-x)N_0] \right. \\
- n(1-x) \ln Z \\
- xZ \ln(xN_0) - n(1-x) \ln \left[\frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \right] \\
+ xZ \ln \left[\frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \right] \Big\} \\
= \frac{R}{Z} \left\{ xZ \ln \left[\frac{n(1-x)N_0 - xN_0Z}{xN_0} \right] + n(1-x) \right. \\
\left. \times \ln \left[\frac{n(1-x)N_0}{Z} \times \frac{Z}{n(1-x)N_0 - xZN_0} \right] \right\} \\
= \frac{R}{Z} \{ xZ \ln [n(1-x) - xZ] - xZ \ln x \\
- n(1-x) \ln \left[\frac{n(1-x) - xZ}{n(1-x)} \right] \Big\} \\
= \frac{R}{Z} \{ (xZ - n + nx) \ln(n - nx - xZ) \\
- xZ \ln x + n(1-x) \ln [n(1-x)] \Big\} \\
= \frac{R}{Z} \{ [-n + x(n+Z)] \ln [n - x(n+Z)] \\
- xZ \ln x + n(1-x) \ln n + n(1-x) \ln(1-x) \Big\} \\
= \frac{R}{Z} \{ [-n + x(n+Z)] \ln [n - x(n+Z)] \\
+ n(1-x) \ln(1-x) - xZ \ln x + n \ln n - nx \ln n \Big\} \\
= -\frac{R}{Z} \left\{ n \left[1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \ln \left[n \left(1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) \right] \right. \\
- n(1-x) \ln(1-x) + xZ \ln x - n \ln n + nx \ln n \Big\} \\
= -\frac{R}{Z} \left\{ n \left[1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \ln \left[1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \right. \\
- n(1-x) \ln(1-x) + n \left[1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \ln n \\
+ xZ \ln x - n \ln n + nx \ln n \Big\}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{R}{Z} \left\{ n \left[1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \right. \\
&\quad \times \ln \left[1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] - n(1-x) \ln(1-x) \\
&\quad + n \ln n - x(n+Z) \ln n + xZ \ln x \\
&\quad \left. - n \ln n + nx \ln n \right\} \\
&= -\frac{R}{Z} \left\{ n \left[1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \ln \left[1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \right. \\
&\quad - n(1-x) \ln(1-x) - nx \ln n - xZ \ln n \\
&\quad \left. + xZ \ln x + nx \ln n \right\} \\
&= -\frac{R}{Z} \left\{ n \left[1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \ln \left[1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \right. \\
&\quad \left. - n(1-x) \ln(1-x) + xZ \ln \left(\frac{x}{n} \right) \right\} \quad (12-66)
\end{aligned}$$

而 A-B 系的偏摩尔自由能为

$$\bar{G}_A^\beta = G^\beta - x(\partial G^\beta / \partial x) \quad (12-67)$$

$$\bar{G}_B^\beta = G^\beta + (1-x)(\partial G^\beta / \partial x) \quad (12-68)$$

将(12-66)式代入(12-64)式并应用(12-67)式,得

$$\begin{aligned}
\bar{G}_A^\beta &= \left[1 - \left(\frac{x+Z}{n} \right) x \right] G_A^\beta + \left(\frac{n+Z}{n} \right) x G_{AC_{n/Z}}^\beta + G_E^\beta \\
&\quad + \frac{RT}{Z} \left[n \left(1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) \ln \left(1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) \right. \\
&\quad \left. - n(1-x) \ln(1-x) + xZ \ln \left(\frac{x}{Z} \right) \right] \\
&\quad - x \left\{ - \left(\frac{n+Z}{n} \right) G_A^\beta + \left(\frac{n+Z}{n} \right) G_{AC_{n/Z}}^\beta + \frac{\partial G_E^\beta}{\partial x} \right. \\
&\quad + \frac{RT}{Z} \left[n \ln \left(1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) - \frac{(n+Z)}{n} \right. \\
&\quad \left. + n \left(1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) \frac{1}{\left(1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right)} \times \left(- \frac{n+Z}{n} \right) \right. \\
&\quad \left. + n(1-x) \frac{1}{1-x} + n \ln(1-x) + xZ \times \frac{n}{x} \cdot \frac{1}{n} + Z \ln \left(\frac{x}{n} \right) \right] \left. \right\} \\
&= G_A^\beta + G_E^\beta - x \frac{\partial G_E^\beta}{\partial x} + \frac{RT}{Z} \left\{ n \ln \left(1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) \right. \\
&\quad - x(n+Z) \ln \left(1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) - n \ln(1-x) \\
&\quad \left. + nx \ln(1-x) + x(n+Z) \ln \left(1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) - nx \ln(1-x) \right\} \\
&= G_A^\beta + G_E^\beta - x \frac{\partial G_E^\beta}{\partial x} + \frac{RT}{Z} n \ln \left[\frac{n - x(n+Z)}{n(1-x)} \right] \quad (12-69)
\end{aligned}$$

同样可得

$$\bar{G}_C^\beta = \left(\frac{n+Z}{n} \right) G_{AC_{n/Z}}^\beta - \frac{Z}{n} G_A^\beta + RT \ln \left[\frac{x}{n - (n+Z)x} \right] + G_E^\beta + (1-x) \frac{\partial G_E^\beta}{\partial x} \quad (12-70)$$

由于 $G_{AC_{n/Z}}^\beta$ 及 G_A^β 为温度的函数, 但不是 x 的函数, 将上式改写为

$$\bar{G}_C^\beta = \Phi(T) + RT \ln \left[\frac{x}{n - (n+Z)x} \right] + G_E^\beta + (1-x) \frac{\partial G_E^\beta}{\partial x} \quad (12-71)$$

由于多余混合自由能 $G_{XS}^M = H^M - T(S - S^{\text{ideal}})$,

$$\begin{aligned} G_{XS}^M &= x(1-x)[(E_0 + E_{01}T + E_{02}T^2) + \cdots] \\ &\quad + x(E_1 + E_{11}T + E_{12}T^2 + \cdots) \\ &\quad + x^2(E_2 + E_{21}T + E_{22}T^2 + \cdots) \end{aligned}$$

取上式最小可能部分, 则

$$H_E^\beta = xH^\beta \quad (12-72)$$

$$S_E^\beta = xS^\beta \quad (12-73)$$

其中, H^β 和 S^β 为常数, 和 T 及 x 均无关。利用这些关系及偏摩尔自由能与活度之间的关系, (12-69) 式可改写为

$$\begin{aligned} \bar{G}_A^\beta - G_A^\beta &= RT \ln a_A^\beta = \frac{RTn}{Z} \ln \left[\frac{n - x(n+Z)}{n(1-x)} \right] \\ &\quad + xH^\beta - TxS^\beta - xH^\beta + xTS^\beta \\ &= \frac{RTn}{Z} \ln \left[\frac{n - x(n+Z)}{n(1-x)} \right] \end{aligned} \quad (12-74)$$

同样, 当将 (12-71) 式中 $\Phi(T)$ 等于 G_C^β (G_C^β 为纯 C 在晶体结构 β 中的自由能), 则

$$\begin{aligned} \bar{G}_C^\beta - G_C^\beta &= RT \ln a_C^\beta = RT \ln \left[\frac{x}{n - (n+Z)x} \right] + xH^\beta \\ &\quad - TxS^\beta + H^\beta - TS^\beta - xH^\beta + TxS^\beta \\ &= RT \ln \left[\frac{x}{n - (n+Z)x} \right] + H^\beta - TS^\beta \end{aligned} \quad (12-75)$$

可见 x 通过配置熵影响活度。

(12-74) 和 (12-75) 式用于奥氏体, $n=1$, 由 (12-75) 式, 在一定温度下以实验值 a_C^β 作为 x 的函数, 作 a_C^β 和 $\ln \frac{x_\gamma}{1 - (1+Z)x_\gamma}$ 图, 由计算机可求得最小二乘斜率为 1 的 Z 值, 以 $Z=5$ 即 $S_c=4$ 符合 Smith 和 Scheil 的准确实验 a_C^β 值。因此, 对给定碳原子, 平均有 4/12 的最近邻间隙位置不允许被填充。继续试凑, 可得到 $(\bar{G}_C^\beta - G_C^\beta)$ 作为温度的函数 (G_C^β 为纯碳作为石墨态的自由能):

$$\begin{aligned} (\bar{G}_C^\beta - G_C^\beta) &= RT \ln a_C^\beta \\ &= RT \ln \frac{x_\gamma}{1 - 6x_\gamma} + 10580 - 4.01T \quad (\text{cal/mol}) \end{aligned} \quad (12-76)$$

对 (12-75) 式另两个常数 H^β 和 S^β , 可由下式求得, 应用

$$\frac{\partial \ln a_C^\beta}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta H_C^\beta}{R} = \frac{\bar{H}_C^\beta - H_C^\beta}{R} \quad (12-77)$$

其中, \bar{H}_C^β 为碳溶在奥氏体内的偏摩尔溶解热或焓, H_C^β 为碳在奥氏体晶体中的焓 (标准态), ΔH_C^β 为碳在奥氏体内相对偏摩尔溶解热。对 (12-76) 式除以 RT , 并应用 (12-77) 式,

可得 $\overline{\Delta H}_C^{\gamma} = 44220 \text{ J/mol} (10580 \text{ cal/mol})$ 。由

$$\frac{\partial \overline{G}_C^{\gamma}}{\partial T} = -\overline{S}_C^{\gamma} \quad (12-78)$$

应用(12-76)式,得

$$\overline{S}_C^{\gamma} = 4.01 - R \ln \frac{x_{\gamma}}{1 - 6x_{\gamma}} [\text{cal}/(\text{deg} \cdot \text{mol})] \quad (12-79)$$

其中, \overline{S}_C^{γ} 为碳在奥氏体内的偏摩尔熵。多余偏摩尔熵为

$$\overline{S}_{C_E}^{\gamma} = \overline{S}_C^{\gamma} - \overline{S}_{C_{\text{ideal}}}^{\gamma} \quad (12-80)$$

将(12-78)式应用于(12-80)式,并假定为理想溶液,即 $G_E^{\beta} = 0$ 及 $Z = 1$, 则得

$$\overline{S}_{C_{\text{ideal}}}^{\gamma} = -R \ln \frac{x_{\gamma}}{1 - 2x_{\gamma}} \quad (12-81)$$

将上式代入(12-80)式

$$\overline{S}_{C_E}^{\gamma} = 4.01 + R \ln \left(\frac{1 - 6x_{\gamma}}{1 - 2x_{\gamma}} \right) \quad (12-82)$$

对共析成分——0.80wt% C 或 $x = 0.0361$, 多余配置熵仅 $1.42 \text{ J}/(\text{deg} \cdot \text{mol}) [-0.34 \text{ cal}/(\text{deg} \cdot \text{mol})]$ 。

对铁素体, Kaufman-Redcliffe-Cohen (KRC)¹⁾ 认为活度数据不充足, 因此不能应用上述方法。 G_C 将由间接方法求得。由于 $n^{\alpha} = 3$, 在铁素体区 $n^{\alpha} \gg (n^{\alpha} + Z^{\alpha})x_{\alpha}$ ($x < 0.001$), 因此(12-75)式可简化成

$$\overline{G}_C^{\alpha} - G_C^{\alpha} = RT(x_{\alpha}/3) + A + BT \quad (12-83)$$

其中, $G_C^{\alpha} = \Phi(T)$, $A = H^{\alpha}$ 及 $B = -S^{\alpha}$ 。由于 α 和 γ 两相平衡时, 在 $\alpha/(\alpha + \gamma)$ 相界面上碳在铁素体中的偏摩尔自由能应等于 $\gamma/(\gamma + \alpha)$ 相界面上碳在奥氏体中的偏摩尔自由能, 因此(12-83)式和(12-76)式相等

$$RT \ln \frac{x_{\alpha}^{\alpha/\gamma}}{3} + A + BT = RT \ln \frac{x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}}{1 - 6x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}} + 10580 - 4.01T (\text{cal/mol}) \quad (12-84)$$

其中, $x_{\alpha}^{\alpha/\gamma}$ 、 $x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}$ 为碳分别在铁素体及奥氏体相界上的原子分数。以 Fe-C 相图上两个温度的 $x_{\alpha}^{\alpha/\gamma}$ 及 $x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}$ 值代入, KRC 由下式估计 A 及 B:

$$\overline{G}_C^{\alpha} - G_C^{\alpha} = RT \ln \frac{x_{\alpha}^{\alpha/\gamma}}{3} + 26160 - 9.75T (\text{cal/mol}) \quad (12-85)$$

对 $\overline{G}_{Fe}^{\alpha}$, 在(12-74)式中对数前存在 Z 项, 因此很难对此方程作近似估算, 此式不宜应用。而对 $\overline{G}_{Fe}^{\gamma}$ 可由(12-74)式直接求得

$$\overline{G}_{Fe}^{\gamma} - G_{Fe}^{\gamma} = \frac{RT}{5} \ln \frac{1 - 6x_{\gamma}}{1 - x_{\gamma}} \quad (12-86)$$

(2) 计算 Fe-C 图中 $\gamma/(\gamma + \alpha)$ 或 A_{C_3} 相界

在 γ/α 相界上, 铁在奥氏体的偏摩尔自由能应等于铁在铁素体的偏摩尔自由能, 由

1) L. Kaufman, S. V. Radcliffe, M. Cohen, in: Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, ed. V. F. Zackay, H. I. Aaronson, Interscience, New York, 1962, p. 313.

(12-86)式,写出

$$\bar{G}_{\text{Fe}}^{\alpha} + RT \ln a_{\text{Fe}_\alpha}^{\alpha/\gamma} = G_{\text{Fe}}^{\gamma} + \frac{RT}{5} \ln \frac{1 - 6x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}}{1 - x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}} \quad (12-87)$$

其中, $a_{\text{Fe}_\alpha}^{\alpha/\gamma}$ 为 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 界面上铁在铁素体内的活度, $x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}$ 为 $\gamma/(\gamma+\alpha)$ 界面上碳在奥氏体中的原子分数。由 $a_{\text{Fe}_\alpha}^{\alpha/\gamma}$ 接近于 1, 因此

$$\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} = \frac{RT}{5} \ln \frac{1 - 6x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}}{1 - x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}} \quad (12-88)$$

$$x_{\gamma}^{\gamma/\alpha} = \frac{\exp\left(\frac{5\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}}{RT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{5\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}}{RT}\right) - 6} \quad (12-89)$$

$\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 为一复杂函数, 各家测定不一致, 已综合如图 12-28 所示, 图中数据采自文献^{1~3)}。

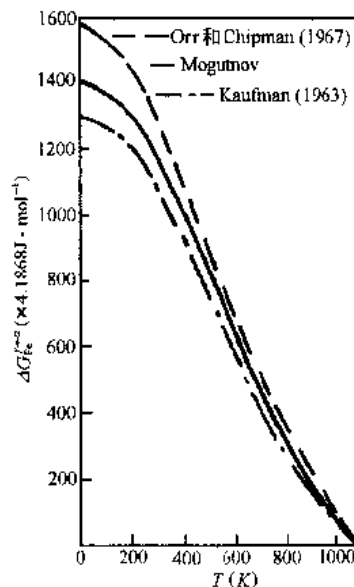


图 12-28 各作者所测定的 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值
($1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.1868 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

(3) Fe-C 中块状转变的驱动力

块状转变的驱动力 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha_m}$ 可列为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha_m} = (1 - x)(\bar{G}_{\text{Fe}}^{\alpha} - \bar{G}_{\text{Fe}}^{\gamma}) + x(\bar{G}_{\text{C}}^{\alpha} - \bar{G}_{\text{C}}^{\gamma})$$

其中, α_m 指块状转变的产物。以(12-74), (12-76), (12-85)及(12-86)式的偏摩尔自由能代入, 得

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha_m} = & (1 - x)G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x(15580 - 5.7T) - RT \\ & \times \left\{ x \ln \left[\frac{3 - x(3 + Z_a)}{1 - 6x} \right] + \frac{1 - x}{5} \ln \frac{1 - 6x}{1 - x} \right. \\ & \left. + \frac{-3(1 - x)}{Z_a} \ln \left[\frac{3 - x(3 + Z_a)}{3(1 - x)} \right] \right\} \quad (12-90) \end{aligned}$$

其中, Z_a 为 α 的未知 Z 值。KRC 估计 $\alpha = 1 \sim 10$, 此值对整个式子影响不大, 一般取平均值。

(4) 先共析铁素体析出的驱动力

和上述脱溶驱动力相对应, 可将先共析铁素体析出的驱动力列为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha - \gamma} = (1 - x_{\gamma})(\bar{G}_{\text{Fe}_\gamma}^{\gamma/\alpha} - \bar{G}_{\text{Fe}_\gamma}^{\gamma}) + x_{\gamma}(\bar{G}_{\text{C}_\gamma}^{\gamma/\alpha} - \bar{G}_{\text{C}_\gamma}^{\gamma}) \quad (12-91)$$

其中 $\bar{G}_{\text{Fe}_\gamma}^{\gamma/\alpha}$ 指在 $\gamma/(\gamma+\alpha)$ 界面上 C 或 Fe 在奥氏体内的偏摩尔自由能; $\bar{G}_{\text{Fe}_\gamma}$ 指未转变前母相基体中 C 或 Fe 的偏摩尔自由能。代入(12-85)及(12-86)式, 得 KRC 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha - \gamma}$

1) R. L. Orr, J. Chipman, Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), 630.

2) B. M. Mogutnov, I. A. Tomilin, H. A. Shartsman, Thermodynamics of Fe-C Alloys, Metallurgy Press, Moscow, 1972, 109.

3) L. Kaufman, et al., Acta Metall., 11(1963), 323.

$$\begin{aligned}\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma} &= (1 - 6x_{\gamma})\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_{\gamma}RT \ln \left(\frac{x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}}{1 - x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}} \right) \\ &\quad - RT \left[\frac{1 - x_{\gamma}}{5} \ln \left(\frac{1 - 6x_{\gamma}}{1 - x_{\gamma}} \right) + x_{\gamma} \ln \left(\frac{x_{\gamma}}{1 - 6x_{\gamma}} \right) \right] \quad (12-92)\end{aligned}$$

(5) 奥氏体分解为铁素体及渗碳体的驱动力

奥氏体分解为平衡浓度的铁素体及渗碳体时,铁素体含碳量很小,近似地可设铁素体的自由能和纯铁的自由能 G_{Fe}^{α} 相等,则自由能的变化 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} = (1 - x)G_{\text{Fe}}^{\alpha} + xG_{\text{C}}^{\text{C}} + x(G^{\text{cm}} - 3G_{\text{Fe}}^{\alpha} - G_{\text{C}}^{\text{C}}) - G^{\gamma}(x)$$

其中, $G^{\gamma}(x)$ 为奥氏体的自由能,可表示为

$$G^{\gamma} = (1 - x)\bar{G}_{\text{Fe}}^{\gamma} + x\bar{G}_{\text{C}}^{\gamma}$$

由(12-76)及(12-86)式,得

$$\begin{aligned}G^{\gamma} &= (1 - x) \left[G_{\text{Fe}}^{\gamma} + \frac{RT}{5} \ln \frac{1 - 6x}{1 - x} \right] \\ &\quad + x \left[G_{\text{C}}^{\gamma} + RT \ln \frac{x}{1 - 6x} + 10580 + 4.01T \right]\end{aligned}$$

因此,

$$\begin{aligned}\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} &= (1 - x)\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x(\Delta G^{\text{cm}} + 4.01T - 10580) \\ &\quad - RT \left[\frac{1 - x}{5} \ln \left(\frac{1 - 6x}{1 - x} \right) + x \ln \left(\frac{x}{1 - 6x} \right) \right] \quad (12-93)\end{aligned}$$

其中, $\Delta G^{\text{cm}} = G^{\text{cm}} - 3G_{\text{Fe}}^{\alpha} - G_{\text{C}}^{\text{C}}$ 。 ΔG^{cm} 可由 Darken 和 Gurry 数据¹⁾得如表 12-1 所列。

以 $x = 0.02$ 及 0.08 合金,利用(12-93)式及表 12-1 数据求得不同温度下的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$,如图 12-29 所示。

表 12-1 不同温度下的 ΔG^{cm} 值(J/mol)

温度(K)	ΔG^{cm} (J/mol)	温度(K)	ΔG^{cm} (J/mol)
1200	-1799.1	700	+9137.9
1100	-966.5	600	+12200.5
1000	+1142.2	500	+15217.2
900	+3464.4	400	+17832.2
800	+6184.0		

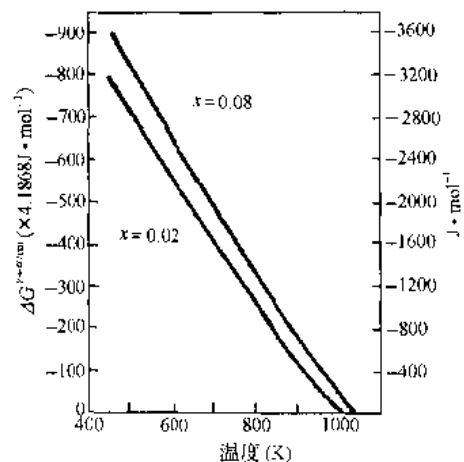


图 12-29 $x=0.02$ 及 $x=0.08$ 两合金的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$

1) L. S. Darken, R. W. Gurry, Physical Chemistry of Metals, Mc Graw Hill, New York, 1953, 397, 401.

2. 经修正的 KRC 和 LFG^{1),2)}方法及其对奥氏体分解驱动力的应用

Darken 和 Smith 认为不被允许的充填位置 Z 应因温度而改变,他们修正了 KRC 方法,将 a_C^{γ} 表示为

$$\ln a_C^{\gamma} = \ln \frac{x_{\gamma}}{1 - Z_{\gamma}x_{\gamma}} + \frac{\overline{\Delta H}_C^{\gamma} - \overline{\Delta S}^{\gamma}T}{RT} \quad (12-94)$$

其中, $Z_{\gamma} = 14 - 12\exp(-w_{\gamma}/RT)$, w_{γ} 为碳原子在 γ 相内的 C-C 交互作用能,³⁾ SBA⁴⁾得到 w_{γ} 的平均值为 1905 cal/mol (8054 J/mol), $\overline{\Delta H}_C^{\gamma} = 9213$ cal/mol (38573 J/mol), $\overline{\Delta S}^{\gamma} = 3.22$ cal/(mol · K) [13.48 J/(mol · K)]。

将 a_C^{α} 表示为

$$\ln a_C^{\alpha} = \ln \frac{x_{\alpha}}{3 - Z_{\alpha}x_{\alpha}} + \frac{\overline{\Delta H}_C^{\alpha} - \overline{\Delta S}^{\alpha}T}{RT} \quad (12-95)$$

其中, $Z_{\alpha} = 12 - 8\exp(-w_{\alpha}/RT)$ 。

SBA 为避免使用 w_{α} , 将 (12-95) 式简化为

$$\ln a_C^{\alpha} = \ln x_{\alpha} + \frac{\overline{\Delta H}_C^{\alpha} - \overline{\Delta S}^{\alpha}T}{RT} \quad (12-96)$$

其中, 取 $\overline{\Delta H}_C^{\alpha} = 26800$ cal/mol (112206 J/mol) 及 $\overline{\Delta S}^{\alpha} = 12.29$ cal/(mol · K) (51.46 J/mol · K), 按 (12-95) 式, 则可将 a_C^{α} 写成

$$\ln a_C^{\alpha} = \ln \frac{x_{\alpha}}{3 - x_{\alpha}(12 - 8\exp(-w_{\alpha}/RT))} + \frac{\overline{\Delta H}_C^{\alpha} - \overline{\Delta S}^{\alpha}T}{RT} \quad (12-97)$$

应用 Gibbs-Duhem 方程于 (12-94), (12-95), (12-96) 及 (12-97) 式, 得

$$\ln a_{Fe}^{\gamma} = - \int_0^{x_{\gamma}} \frac{x_{\gamma}}{1 - x_{\gamma}} d(\ln a_C^{\gamma}) = \frac{1}{Z_{\gamma} - 1} \ln \left[\frac{1 - Z_{\gamma}x_{\gamma}}{1 - x_{\gamma}} \right] \quad (12-98)$$

以 $Z_{\gamma} = 14 - 12e^{-w_{\gamma}/RT}$ 代入, 得

$$\ln a_{Fe}^{\gamma} = \frac{1}{13 - 12e^{-w_{\gamma}/RT}} \ln \frac{1 - (14 - 12e^{-w_{\gamma}/RT})x_{\gamma}}{1 - x_{\gamma}} \quad (12-99)$$

$$\ln a_{Fe}^{\alpha} = - \int_0^{x_{\alpha}} \frac{x_{\alpha}}{1 - x_{\alpha}} d(\ln a_C^{\alpha}) = \frac{3}{Z_{\alpha} - 3} \ln \frac{3 - Z_{\alpha}x_{\alpha}}{3(1 - x_{\alpha})} \quad (12-100)$$

以 $Z_{\alpha} = 12 - 8e^{-w_{\alpha}/RT}$ 代入, 得

$$\ln a_{Fe}^{\alpha} = \frac{3}{9 - 8e^{-w_{\alpha}/RT}} \ln \frac{3 - (12 - 8e^{-w_{\alpha}/RT})x_{\alpha}}{3(1 - x_{\alpha})} \quad (12-101)$$

ADP⁵⁾ 采用 LFG 对 a_C^{γ} 的表示式

1) I. R. Lacher, Proc. Cambridge Phil. Soc., 33(1937), 518.

2) R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, New York, 1939.

3) 当考虑到碳原子之间的交互作用时, 将 Z 定义为 $1 + Se$, 其中 Se 为: 一个特定间隙原子的平均最近邻间隙位置数目, 当这个特定间隙原子充填后, 其他 Se 个间隙原子就被排斥。参考: 徐祖耀, 相变原理, 科学出版社, 1988~1991, 82; Mou Yiwon, Hsu T Y (徐祖耀), Acta Metall., 34(1986), 325.

4) G. J. Shiflet, J. R. Bradley, H. I. Aaronson, Metall. Trans., 9A(1978), 999.

5) H. I. Aaronson, H. A. Domain, G. M. Pound, Trans. Met. Soc. AIME, 1966; 236; 753.

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{C}}^{\gamma} = & 5 \ln \left(\frac{1 - 2x_{\gamma}}{x_{\gamma}} \right) + \frac{6w_{\gamma}}{RT} \\ & + 6 \ln \left\{ \frac{[1 - 2(1 + 2J_{\gamma})x_{\gamma} + (1 + 8J_{\gamma})x_{\gamma}^2]^{1/2} - 1 + 3x_{\gamma}}{[1 - 2(1 + 2J_{\gamma})x_{\gamma} + (1 + 8J_{\gamma})x_{\gamma}^2]^{1/2} + 1 - 3x_{\gamma}} \right\} \\ & + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{C}}^{\gamma} - \Delta \bar{S}_{\text{C}}^{\gamma} \cdot T}{RT} \end{aligned} \quad (12-102)$$

其中, $J_{\gamma} = 1 - \exp(-w_{\gamma}/RT)$ 。

对 a_{C}^{α} , 表示为

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{C}}^{\alpha} = & 3 \ln \frac{3 - 4x_{\alpha}}{x_{\alpha}} + \frac{4w_{\alpha}}{RT} + 4 \ln \\ & \times \{ [9 - 6x_{\alpha}(3 + 2J_{\alpha}) + (9 + 16J_{\alpha})x_{\alpha}^2]^{1/2} - 3 \\ & + 5x_{\alpha} \} / \{ [9 - 6x_{\alpha}(3 + 2J_{\alpha}) + (9 + 16J_{\alpha})x_{\alpha}^2]^{1/2} \\ & + 3 - 5x_{\alpha} \} + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{C}}^{\alpha} - \Delta \bar{S}_{\text{C}}^{\alpha} \cdot T}{RT} \end{aligned} \quad (12-103)$$

其中, $J_{\alpha} = 1 - e^{-w_{\alpha}/RT}$, w_{α} 为 α 中 C-C 的交互作用能。

(12-102) 式中 a_{C}^{γ} 并未考虑到碳原子周围最近邻的间隙位置不能完全被充填。McLellan 和 Dunn¹⁾ 对此作了纠正, 应用准化学处理改善了 LFG 模型, 提出 fcc 中取 $Z_{\gamma} = 12$, 得

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{C}}^{\gamma} = & 11 \ln \left(\frac{1 - 2x_{\gamma}}{x_{\gamma}} \right) + \frac{6w_{\gamma}}{RT} \\ & + 6 \ln \left\{ \frac{[1 - 2(1 + 2J_{\gamma})x_{\gamma} + (1 + 8J_{\gamma})x_{\gamma}^2]^{1/2} - 1}{(1 + 2J_{\gamma})x_{\gamma}} \right\} \\ & + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{C}}^{\gamma} - \Delta \bar{S}_{\text{C}}^{\gamma} \cdot T}{RT} \end{aligned} \quad (12-104)$$

MD 以 $Z_{\alpha} = 8$, 将 a_{C}^{α} 表示为

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{C}}^{\alpha} = & 7 \ln \frac{3 - 4x_{\alpha}}{x_{\alpha}} + \frac{4w_{\alpha}}{RT} \\ & + 4 \ln \left\{ \frac{[9 - 6x_{\alpha}(3 + 2J_{\alpha})x_{\alpha}^2(9 + 16J_{\alpha})]^{1/2} - 3}{x_{\alpha}(3 + 2J_{\alpha})} \right\} \\ & + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{C}}^{\alpha} - \Delta \bar{S}_{\text{C}}^{\alpha} \cdot T}{RT} \end{aligned} \quad (12-105)$$

其中, $J_{\alpha} = 1 - e^{-w_{\alpha}/RT}$ 。

应用 Gibbs-Duhem 方程于 (12-102) 式所得 $\ln a_{\text{Fe}}^{\gamma}$ 和由 (12-104) 式导出的 MD 的 a_{Fe}^{γ} 结果相同。应用 Gibbs-Duhem 方程于 (12-103) 式, 并以 $\delta_{\alpha} = [9 - 6(2J_{\alpha} + 3) + (9 + 16J_{\alpha})x_{\alpha}^2]^{1/2}$, 得

$$\ln a_{\text{Fe}}^{\alpha} = - \int_0^{x_{\alpha}} \frac{x_{\alpha}}{1 - x_{\alpha}} \left[- \frac{12}{3 - 4x_{\alpha}} - \frac{3}{x_{\alpha}} + \frac{36(1 - x_{\alpha})}{\delta_{\alpha} x_{\alpha}(3 - 4x_{\alpha})} \right] dx_{\alpha} \quad (12-106)$$

(12-106) 式中积分可分两部分积出²⁾。

1) R. B. McLellan, W. W. Dunn, J. Phys. Chem. Solids, 30(1969), 2631.

2) T. Y. Hsu (徐祖耀), Y. W. Mou, Acta Metall., 32(1984), 1469.

$$\begin{aligned}
 I_1 &= - \int_0^{x_a} \frac{x_a}{1-x_a} \left[-\frac{12}{3-4x_a} - \frac{3}{x_a} \right] dx_a \\
 &= 9 \ln \frac{3(1-x_a)}{3-4x_a}
 \end{aligned} \tag{12-107}$$

$$\begin{aligned}
 I_2 &= - \int \frac{36}{\delta_a(3-4x_a)} dx_a \\
 &= \int \frac{36 dx_a}{(4x_a-3) \sqrt{9-6(2J_a+3)x_a+(9+16J_a)x_a^2}}
 \end{aligned}$$

令 $y=4x_a-3$, 上式成为

$$I_2 = \int \frac{9 dy}{y \sqrt{\frac{9}{16} + \left(3J_a - \frac{9}{8}\right)y + \left(J_a + \frac{9}{16}\right)y^2}}$$

利用积分式

$$\int \frac{dx}{x \sqrt{a+bx+cx^2}} = -\frac{1}{\sqrt{a}} \ln \left(\frac{\sqrt{a+bx+cx^2} + \sqrt{a}}{x} + \frac{b}{2\sqrt{a}} \right) + c(a>0)$$

I_2 积出

$$\begin{aligned}
 I_2 &= 12 \ln \left\{ \left[\sqrt{9-6(2J_a+3)x_a+(9+16J_a)x_a^2} + (8J_a-3)x_a \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + 3(1-2J_a) \right] / [4x_a-3] \right\} + c
 \end{aligned}$$

代入积分限得

$$\begin{aligned}
 I_2 &= 12 \ln \{ 3(1-2J_a) + (8J_a-3)x_a \\
 &\quad - [9-6(2J_a+3)x_a+(9+16J_a)x_a^2]^{1/2} \} / \{ 2J_a(4x_a-3) \} \tag{12-108}
 \end{aligned}$$

将(12-107)及(12-108)式相加, 得到 LFG 的 a_{Fe}^a 表达式为

$$\begin{aligned}
 \ln a_{Fe}^a &= 9 \ln \frac{3(1-x_a)}{3-4x_a} \\
 &\quad + 12 \ln \left[\frac{3(1-2J_a) + (8J_a-3)x_a - \delta_a}{2J_a(4x_a-3)} \right] \tag{12-109}
 \end{aligned}$$

由上列活度计算值, 可由一般式 $\mu_C^{a/a} = \mu_C^{a/\gamma}$ 求得 γ - α 相界浓度, 由 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma} = RT \left[x_\gamma \ln \frac{a_C^{\gamma/a}}{a_C^\gamma} + (1-x_\gamma) \ln \frac{a_{Fe}^{\gamma/a}}{a_{Fe}^\gamma} \right]$, 求得 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma}$ 及由不同模型的 G^γ , 再求得 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma} - \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma}$ 。

(1) $\gamma/(\gamma+\alpha)$ 和 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 的相界浓度

ADP 导得 $\gamma/(\gamma+\alpha)$ 相界浓度为

$$x_{\gamma/a}^{\gamma/a} = \frac{1-e^\varphi}{Z_\gamma - e^\varphi} \tag{12-110}$$

其中, $\varphi = \frac{(Z_\gamma-1)\Delta G_{Fe}^{\gamma/a}}{RT}$, 此为 KRC 的 $x_{\gamma/a}^{\gamma/a}$ 求法。由 KRC 的(12-95)式可求得 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 的相界浓度。取纯石墨为标准态, 由 $\mu_C^{\gamma/a} = \mu_C^{a/\gamma}$ 得

$$\ln a_C^{\gamma/a} = \ln a_C^{a/\gamma} \tag{12-111}$$

将 KRC 的(12-94)式所表达的 $\ln a_C^a$ 和(12-95)式的 $\ln a_C^a$ 代入(12-111)式, 并以相界碳浓度 $x_\gamma^{\gamma/a}$ 和 $x_a^{a/\gamma}$ 表示, 则

$$\ln \frac{x_\gamma^{1/a}}{1 - Z_\gamma x_\gamma^{1/a}} + \frac{\Delta \bar{H}_\gamma - \Delta \bar{S}_\gamma^* T}{RT} = \ln \frac{x_a^{a/\gamma}}{3 - Z_a x_a^{a/\gamma}} + \frac{\Delta \bar{H}_a - \Delta \bar{S}_a^* T}{RT} \quad (12-112)$$

注意到 $x_a^{a/\gamma}$ 极小, 并利用(12-110)式, 则(12-112)式成为

$$x_a^{a/\gamma} = \frac{3\tau}{1 + Z_a \tau}$$

其中,

$$\tau = \frac{1 - e^p}{e^p(Z_\gamma - 1)} \exp \left[\frac{(\Delta \bar{H}_\gamma - \Delta \bar{H}_a) - (\Delta \bar{S}_\gamma^* - \Delta \bar{S}_a^*) T}{RT} \right] \quad (12-113)$$

(12-113)式为 KRC 的 $x_a^{a/\gamma}$ 表达式。

将 LFG 的(12-102)式所表述的 a_c^γ 和(12-103)式的 a_c^a 代入(12-111)式; 同样以 $x_\gamma^{1/a}$ 和 $x_a^{a/\gamma}$ 表示相界浓度, 得

$$\begin{aligned} & 3 \ln \frac{3 - 4x_a^{a/\gamma}}{x_a^{a/\gamma}} + 4 \ln \left(\frac{\delta_a^{a/\gamma} - 3 + 5x_a^{a/\gamma}}{\delta_a^{a/\gamma} + 3 - 5x_a^{a/\gamma}} \right) \\ &= 5 \ln \frac{1 - 2x_\gamma^{1/a}}{x_\gamma^{1/a}} + 6 \ln \left(\frac{\delta_\gamma^{1/a} - 1 + 3x_\gamma^{1/a}}{\delta_\gamma^{1/a} + 1 - 3x_\gamma^{1/a}} \right) \\ &+ \frac{(\Delta \bar{H}_\gamma - \Delta \bar{H}_a) - (\Delta \bar{S}_\gamma^* - \Delta \bar{S}_a^*) T + 6w_\gamma - 4w_a}{RT} \end{aligned} \quad (12-114)$$

其中, $\delta_a^{a/\gamma}$ 仍为 $[9 - 6(2J_a + 3)x_a^{a/\gamma} + (9 + 16J_a)(x_a^{a/\gamma})^2]^{1/2}$ 。ADP 得到

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Fc}}^{\gamma \rightarrow a} = RT \left\{ 5 \ln \left(\frac{1 - x_\gamma^{1/a}}{1 - 2x_\gamma^{1/a}} \right) \right. \\ \left. + 6 \ln \left[\frac{1 - 2J_\gamma + (4J_a - 1)x_\gamma^{1/a} - \delta_\gamma^{1/a}}{2J_\gamma(2x_\gamma^{1/a} - 1)} \right] \right\} \end{aligned} \quad (12-115)$$

其中, $\delta_\gamma^{1/a} = [1 - 2(1 + 2J_\gamma)x_\gamma^{1/a} + (1 + 8J_\gamma)(x_\gamma^{1/a})^2]^{1/2}$ 。 $x_\gamma^{1/a}$ 可用试探法由(12-115)式求解, 将(12-115)式的 $x_\gamma^{1/a}$ 代入(12-114)式, $x_a^{a/\gamma}$ 可由试探法求解。

(2) 先共析铁素体析出 $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_a$ 时的 ΔG

原始的 KRC 所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma}$ 已如(12-92)式所列。ADP 利用(12-94)及(12-98)式求得 KRC 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma}$ 为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma} = RT \left[x_\gamma \ln \frac{a_c^\gamma}{a_c^\gamma} + (1 - x_\gamma) \ln \frac{a_{\text{Fc}}^\gamma}{a_{\text{Fc}}^\gamma} \right] \\ \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma} = RT \left\{ x_\gamma \ln \left[\frac{(1 - e^p)(1 - Z_\gamma x_\gamma)}{(Z_\gamma - 1)(x_\gamma e^p)} \right] + \frac{(1 - x_\gamma)}{(Z_\gamma - 1)} \ln \left[\frac{(1 - x_\gamma)e^p}{(1 - Z_\gamma x_\gamma)} \right] \right\} \end{aligned} \quad (12-116)$$

利用 LFG 对 a_c^γ 的表述式——(12-102)式及 ADP 和 SBA 对 a_{Fc}^γ 的表述式

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{Fc}}^\gamma = 5 \ln \left(\frac{1 - x_\gamma}{1 - 2x_\gamma} \right) + 6 \ln \{ (1 - 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma \\ - [1 - 2(1 + 2J_\gamma)x_\gamma + (1 + 8J_\gamma)x_\gamma^2]^{1/2}) / (2J_\gamma(2x_\gamma - 1)) \} \end{aligned} \quad (12-117)$$

求得 LFG 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma}$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma} = RT \left\{ x_\gamma \left\{ 5 \ln \left[\frac{(1 - 2x_\gamma^{1/a})x_\gamma}{(1 - 2x_\gamma)x_\gamma^{1/a}} \right] \right. \right. \\ \left. \left. + 6 \ln \left[\frac{(\delta_\gamma^{1/a} - 1 + 3x_\gamma^{1/a})(\delta_\gamma - 1 - 3x_\gamma)}{(\delta_\gamma^{1/a} + 1 - 3x_\gamma^{1/a})(\delta_\gamma - 1 + 3x_\gamma)} \right] \right\} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (1 - x_\gamma) \left\{ \left[5 \ln \frac{(1 - x_\gamma^{2/a})(1 - 2x_\gamma)}{(1 - x_\gamma)(1 - 2x_\gamma^{2/a})} \right] \right. \\
& \left. + 6 \ln \left[\frac{(1 - 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma^{2/a} - \delta_\gamma^{2/a})(2x_\gamma - 1)}{(1 - 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma - \delta_\gamma)(2x_\gamma^{2/a} - 1)} \right] \right\} \quad (12-118)
\end{aligned}$$

由(12-116)和(12-118)式,应用 Kaufman 等和 Mogutnov 的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值,求得先共析铁素体析出的驱动力如图 12-30, 12-31 和 12-32 所示。

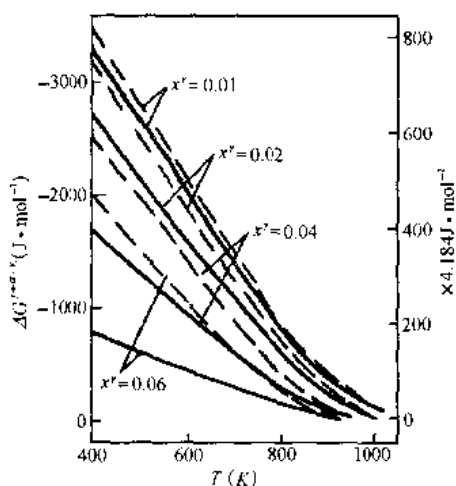


图 12-30 由 KRC 模型和 Kaufman 等的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha - \gamma}$ 。——表示 $w_\gamma = 8054 \text{ J/mol}$;
---表示 $w_\gamma = 1569 \text{ J/mol}$

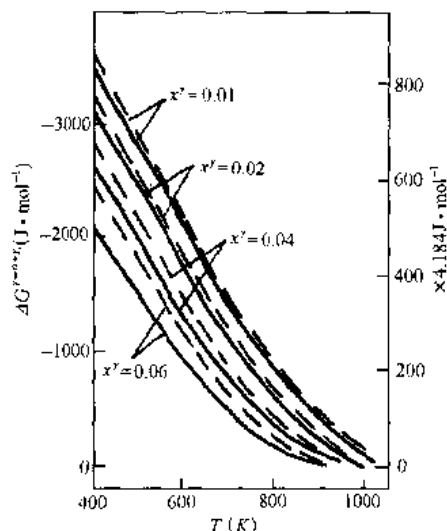


图 12-31 由 LFG 模型和 Kaufman 等的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha - \gamma}$ 。——表示 $w_\gamma = 8054 \text{ J/mol}$;
---表示 $w_\gamma = 1569 \text{ J/mol}$

(3) 奥氏体分解为铁素体及渗碳体的驱动力

由原始 KRC 方法计算奥氏体分解为铁素体及渗碳体的驱动力 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$, 已如(12-93)式所列, 计算结果如图 12-29 所示。由 SBA 修正的 KRC 模型, G^γ 为

$$\begin{aligned}
G^\gamma = & \frac{RT}{Z_\gamma - 1} \left[(1 - Z_\gamma x_\gamma) \ln(1 - Z_\gamma x_\gamma) \right. \\
& - (1 - x_\gamma) \times \ln(1 - x_\gamma) + x_\gamma (Z_\gamma - 1) \\
& \ln x_\gamma \left. \right] + x_\gamma [\Delta \bar{H}_\gamma - \Delta \bar{S}^{\gamma \rightarrow \gamma'} T \\
& + G_\gamma^C] + (1 - x_\gamma) G_{Fe}^\gamma \quad (12-119)
\end{aligned}$$

经 SBA 修正的 LFG 模型的 G^γ 为

$$\begin{aligned}
G^\gamma = & 5RT[(1 - x_\gamma) \ln(1 - x_\gamma) \\
& - (1 - 2x_\gamma) \ln(1 - 2x_\gamma) - x_\gamma \ln x_\gamma] \\
& + 6RT \left[x_\gamma \ln \left(\frac{\delta_\gamma - 1 + 3x_\gamma}{\delta_\gamma + 1 - 3x_\gamma} \right) \right]
\end{aligned}$$

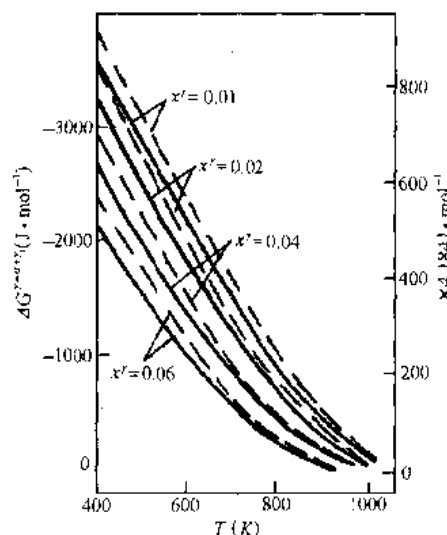


图 12-32 由 LFG 模型, 应用 Kaufman 等 (——) 和 Mogutnov (---) 的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha - \gamma}$

$$\begin{aligned}
& + (1 - x_\gamma) \ln \left(\frac{1 + 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma - \delta_\gamma}{2J_\gamma(2x_\gamma - 1)} \right) \Big] + x_\gamma [\Delta \bar{H}_\gamma - \Delta \bar{S}^{\gamma\gamma} T \\
& + 6w_\gamma + G_\gamma^G] + (1 - x_\gamma) G_{\text{Fe}}^\gamma
\end{aligned} \quad (12-120)$$

仍按

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} = (1 - x_\gamma) G_{\text{Fe}}^\alpha + x_\gamma G_{\text{C}}^{\text{C}} + x_\gamma \Delta G^{\gamma\text{cm}} - G^\gamma$$

计算 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$, 得 KRC 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 式为

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} &= (1 - x_\gamma) \Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_\gamma (\Delta G^{\gamma\text{cm}} - \Delta \bar{H}_\gamma + \Delta \bar{S}^{\gamma\gamma} T) \\
&\quad - \frac{RT}{Z_\gamma - 1} [(1 - Z_\gamma x_\gamma) \ln(1 - Z_\gamma x_\gamma) \\
&\quad - (1 - x_\gamma) \ln(1 - x_\gamma) + x_\gamma (Z_\gamma - 1) \ln x_\gamma]
\end{aligned} \quad (12-121)$$

得 LFG 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 式为

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} &= (1 - x_\gamma) \Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_\gamma (\Delta G^{\gamma\text{cm}} - 6w_\gamma - \Delta \bar{H}_\gamma + \Delta \bar{S}^{\gamma\gamma} T) \\
&\quad - 5RT [(1 - x_\gamma) \ln(1 - x_\gamma) - (1 - 2x_\gamma) \ln(1 - 2x_\gamma) - x_\gamma \ln x_\gamma] \\
&\quad - 6RT \left[x_\gamma \ln \left(\frac{\delta_\gamma - 1 + 3x_\gamma}{\delta_\gamma + 1 - 3x_\gamma} \right) \right. \\
&\quad \left. + (1 - x_\gamma) \ln \left(\frac{1 - 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma - \delta_\gamma}{2J_\gamma(2x_\gamma - 1)} \right) \right]
\end{aligned} \quad (12-122)$$

由修正过的 KRC 和 LFG 模型经徐祖耀等计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$, 分别如图 12-33 及 12-34 所示¹⁾。由于 x_γ 在 0.01~0.06 范围内 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 值变化不大, 图中仅列出 $x_\gamma = 0.02$ 及 $x_\gamma = 0.06$ 两条曲线。与图 12-29 比较, 计算结果略有差别。

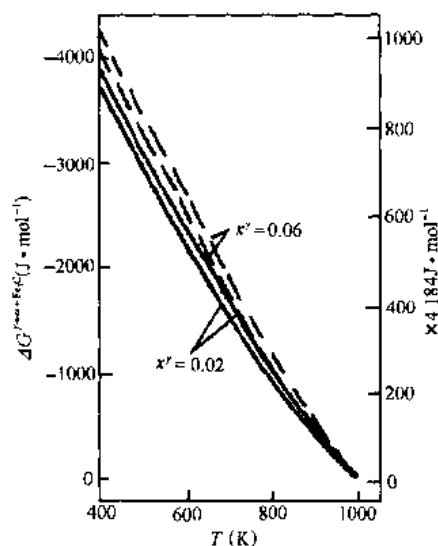


图 12-33 由修正过的 KRC 模型, 应用 Kaufman 等(—)和 Mogutnov(---)的 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$

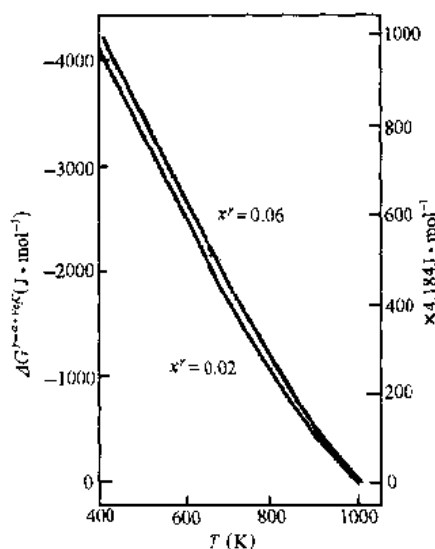


图 12-34 由 LFG 模型, 应用 Mogutnov 的 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$

1) T. Y. Hsu, Y. W. Mou, Acta Metall., 32(1984), 1469.

12-6 有序-无序相变驱动力的计算

以 β Cu 合金 (Cu-Zn, Cu-Al 和 Cu-Zn-Al) 中 $\beta \rightarrow \beta'$ (B2, DO₃ 和 L2₁) 有序化为例, 阐述有序化驱动力 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta'}$ 的计算。

将 β 相的体心立方点阵分 a, b, c, d 四个亚点阵, 见图 12-35。设 j 亚点阵中找到 i 原子的概率为 P_{ij} , 则可列出有序相最近邻(1)及次近邻(2)各键键数 $A_{ii'}$ 分别为

$$A_{ii'}^{(1)} = mN_0(P_{ia}P_{i'e} + P_{ia}P_{i'd} + P_{ib}P_{i'e} + P_{ib}P_{i'd} + P_{ic}P_{i'e} + P_{ic}P_{i'd} + P_{id}P_{i'e} + P_{id}P_{i'd}) \quad (12-123)$$

$$A_{ii'}^{(2)} = 1.5mN_0(P_{ia}P_{i'b} + P_{ia}P_{i'd} + P_{ib}P_{i'a} + P_{ib}P_{i'd} + P_{ic}P_{i'a} + P_{ic}P_{i'd} + P_{id}P_{i'a} + P_{id}P_{i'd}) \quad (12-124)$$

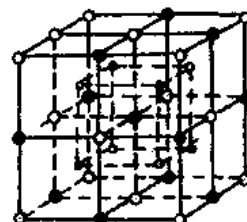


图 12-35 β 相体心立方点阵中 a, b, c, d 四个亚点阵
●—— a ; ○—— b ; ●—— c ;
○—— d

其中, $i=i'$ 时, $m=0.5$; $i \neq i'$ 时, $m=1$ 。假定有序相变的内能变化近似为键能变化, 且仅考虑最近邻及次近邻原子的交互作用, 应有

$$\Delta U^{\beta \rightarrow \beta'} = \sum_{i,i'} (\Delta A_{ii'}^{(1)} e_{ii'}^{(1)} + \Delta A_{ii'}^{(2)} e_{ii'}^{(2)}) \quad (12-125)$$

其中, $e_{ii'}$ 为 $i-i'$ 间键能。Cu-Zn 合金中 β' 为 B2 有序结构, $P_{Cu a} = P_{Cu b} \neq P_{Cu c} = P_{Cu d}$, 而无序 β 相中 $P_{Cu a} = P_{Cu b} = P_{Cu c} = P_{Cu d} = X_{Cu}$ 。

对 A-B 二元素, 以 W_{AB} 表示 $\Delta A_{AB} e_{AB}$, 并根据 $\Delta G = \Delta U - T\Delta S$, Inden 等引用原子交换能的概念及 BWG 模型的处理方法, 导出了有序固溶体的自由能^{(1),(2)}。将 Inden 公式整理化简后可得

$$\begin{aligned} \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} = N_0 & (3W_{AB}^{(2)} - 4W_{AB}^{(1)})\eta^2 - \frac{RT}{2x} [2X_A \ln X_A + 2X_B \ln X_B \\ & - (\eta + X_A) \ln (\eta + X_A) - (X_B - \eta) \ln (X_B - \eta) \\ & - (\eta + X_B) \ln (\eta + X_B) - (X_A - \eta) \ln (X_A - \eta)] \end{aligned} \quad (12-126)$$

这里, $\eta = P_{Cu a} - X_{Cu}$ ($P_{Cu a}$ 为 a 亚点阵中找到 Cu 原子的概率) 代表有序度, $N_0(3W_{AB}^{(2)} - 4W_{AB}^{(1)}) = \Delta U^{\beta \rightarrow \beta'}$ 。由于 BWG 模型只考虑了原子间的长程有序, 而忽略了短程有序作用, 为此, 在上式中引入了短程有序修正因子 x 。Inden 采用了 CVM (cluster variation method) 进行了计算, 并与 BWG 模型的结果进行了比较, 发现在 Cu-Zn 合金中, $x = 0.67^{(1)}$, 令 $\partial^2 \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} / \partial \eta^2|_{\eta=0} = 0$, 求得有序化温度为

$$T_c = 2968.1 X_{Cu} X_{Zn} \quad (12-127)$$

由 (12-127) 式计算的结果示于图 12-36, 可见与相图^{(2),(3)}符合较好^{(4),(5)}。

1) G. Inden, Z. Metallk., 66(1975), 577; 648.

2) M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, 1958, p. 649.

3) Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, The Amer. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1973, p. 812

4) X. W. Zhou, T. Y. Hsu (徐祖耀), Acta Metall., 37(1989), 3085.

5) 周晓望, 徐祖耀, 金属学报, 24(1988), SB33.

一定温度下热力学平衡有序度按 $\partial \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} / \partial \eta = 0$ 求得。图 12-37 列出了各成分合金有序度的计算结果。

由图 12-37 可见,有序度随温度下降迅速增大。当 $T = \frac{1}{2}T_c$ 时, η 就很接近该成分合金所能达到的最大有序度。但是当以合金理论上所能达到的最大有序度进行相图运算时,结果与相图并不符合。这可能是合金并没有达到配比条件所能允许的最大有序度。理论最大有序度越大,越难以实现。须对最大有序度进行修正,使实际 η_{\max} 随 X_{Zn} 的关系变得平坦。 $X_{Zn} = 0.35 \sim 0.65$ 的合金,取最大有序度 η_{\max} 近似与成分无关。为了便于计算,根据图

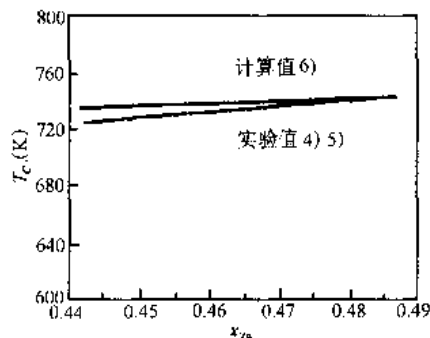


图 12-36 Cu-Zn 合金有序化温度 T_c

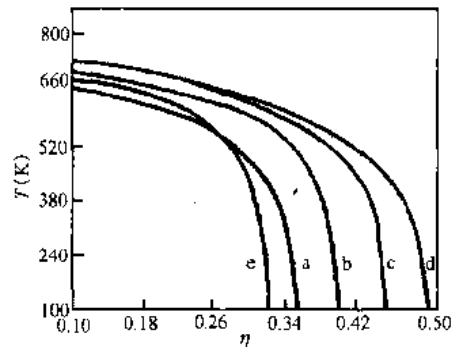


图 12-37 Cu-Zn 不同成分合金有序度与温度的关系 a: $X_{Zn} = 0.35$; b: $X_{Zn} = 0.40$; c: $X_{Zn} = 0.45$; d: $X_{Zn} = 0.50$; e: $X_{Zn} = 0.35 \sim 0.65$ 的近似方程

12-37 得出了有序度随温度变化的近似表达式为

$$\left(\frac{\eta}{\eta_{\max}} \right)^2 + \left(\frac{T}{700} \right)^5 = 1 \quad (12-128)$$

其中,取 $\eta_{\max} = 0.32$,其它与温度的关系列于图 12-37 中 e 线。由此计算 $(\alpha + \beta')$ 两相区的相界平衡浓度 $X_{Zn}^{\alpha/\alpha+\beta'}$ 及 $X_{Zn}^{\beta'/\alpha+\beta'}$ 与 Hansen 和 Anderko 的 Cu-Zn 相图的数据极为吻合^[1,2]。

以 $\eta_{\max} = 0.32$,由(12-128)式及(12-126)式即可求得 β Cu-Zn 中 $\beta \rightarrow \beta'$ ($B2$)有序化的相变驱动力。

在 Cu-Al 合金中,母相 β' 为有序 DO_3 结构,即 $p_{Cu\alpha} = p_{Cu\beta} = p_{Cu\gamma} > p_{Cu\delta}$ 。取 $\eta_{\max} = 0.16$,即为 Cu-Zn 中 $B2$ 的一半^[3~5];按 Cu-Al 相图^[6],并按(12-128)式,取 $x = 0.78$,将有序化温度 T_c 回归为成分的函数: $T_c(\text{Cu-Al}) = 128 + 3841X_{Al} = 5188X_{Al}^2 (\text{K})$ 。利用上述数据由(12-126)式即可求得 Cu-Al 中 $\beta \rightarrow \beta'$ (DO_3)有序化的驱动力。

在 Cu-Zn-Al 中, β' 有序结构为 $B2$, DO_3 及 $L2_1$ (一般条件下, $L2_1$ 最为常见),无序 β 及各类有序态分别由下列式定义:

- 1) M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, 1958, 649.
- 2) Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, The Amer Soc Metals, Metals Park, Ohio, 1973, 812.
- 3) X. W. Zhou, T. Y. Hsu (徐祖耀), Acta Metall. Mater., 39(1991), 1041.
- 4) 徐祖耀, 周晓望, 金属学报, 27(1991), A162.
- 5) 周晓望, 徐祖耀, 材料科学进展, 5(1991), 205.
- 6) P. R. Swan, H. Warlimont, Acta Metall., 17(1969), 511.

$$\text{无序}\beta: P_{\text{Cu}a} = P_{\text{Cu}b} = P_{\text{Cu}c} = P_{\text{Cu}d} = X_{\text{Cu}} \quad (12-129)$$

$$\text{B2}: P_{\text{Cu}a} = P_{\text{Cu}b} > P_{\text{Cu}c} = P_{\text{Cu}d} \quad (12-130)$$

$$\text{DO}_3: P_{\text{Cu}a} = P_{\text{Cu}b} = P_{\text{Cu}c} > P_{\text{Cu}d} \quad (12-131)$$

$$\text{L2}_1: P_{\text{Cu}a} = P_{\text{Cu}b} > P_{\text{Cu}c} > P_{\text{Cu}d} \quad (12-132)$$

Cu-*i-j* 三元系中 $\beta \rightarrow \beta'$ 有序化时的内能变化 ΔU 及熵的变化 ΔS 分别如(12-133)至(12-135)式和(12-139)至(12-141)式所列^{1),2)}。

B2 β' 结构:

$$\begin{aligned} \Delta U^{\beta \rightarrow \beta'} = 0.5N_0\eta^2 & \left[\frac{X_i}{1 - X_{\text{Cu}}} (Z_2 W_{\text{Cu}i}^{(2)} - Z_1 X_{\text{Cu}i}^{(1)}) \right. \\ & + \frac{X_j}{1 - X_{\text{Cu}}} (Z_2 W_{\text{Cu}j}^{(2)} - Z_1 X_{\text{Cu}j}^{(1)}) \\ & \left. - \frac{X_i X_j}{(1 - X_{\text{Cu}})^2} (Z_2 W_{ij}^{(2)} - Z_1 X_{ij}^{(1)}) \right] \end{aligned} \quad (12-133)$$

DO₃ β' 结构:

$$\begin{aligned} \Delta U^{\beta \rightarrow \beta'} = -0.5N_0\eta^2 & \left[\frac{X_i}{1 - X_{\text{Cu}}} (Z_2 W_{\text{Cu}i}^{(2)} + Z_1 W_{\text{Cu}i}^{(1)}) \right. \\ & + \frac{X_j}{1 - X_{\text{Cu}}} (Z_2 W_{\text{Cu}j}^{(2)} + Z_1 W_{\text{Cu}j}^{(1)}) \\ & \left. - \frac{X_i X_j}{(1 - X_{\text{Cu}})^2} (Z_2 W_{ij}^{(2)} + Z_1 W_{ij}^{(1)}) \right] \end{aligned} \quad (12-134)$$

及 L2₁ β' 结构:

$$\begin{aligned} \Delta U^{\beta \rightarrow \beta'} = 0.25N_0 & \left\{ \frac{X_i}{1 - X_{\text{Cu}}} [(\eta_1^2 - 2\eta_1\eta_2 - \eta_2^2)Z_2 W_{\text{Cu}i}^{(2)} - 2\eta_1^2 Z_1 W_{\text{Cu}i}^{(1)}] \right. \\ & + \frac{X_j}{1 - X_{\text{Cu}}} [(\eta_1^2 - 2\eta_1\eta_2 - \eta_2^2)Z_2 W_{\text{Cu}j}^{(2)} - 2\eta_1^2 Z_1 W_{\text{Cu}j}^{(1)}] \\ & \left. - \frac{X_i X_j}{(1 - X_{\text{Cu}})^2} [(\eta_1^2 - 2\eta_1\eta_2 - \eta_2^2)Z_2 W_{ij}^{(2)} - 2\eta_1^2 Z_1 W_{ij}^{(1)}] \right\} \end{aligned} \quad (12-135)$$

其中, N_0 为 Avogadro 常数, Z_1 表示最近邻数, Z_2 表示次近邻数, $W_{ij} = e_{ii} + e_{jj} + 2e_{ij}$ 。有序度定义为 $\eta = \eta_1 = P_{\text{Cu}a} - X_{\text{Cu}}$ 及 $\eta_2 = P_{\text{Cu}c} - X_{\text{Cu}}$, L2₁ 结构中 $P_{\text{Cu}c} \neq P_{\text{Cu}d}$, 因此有两个有序参数 η_1 和 η_2 。 η , η_1 和 η_2 的限制条件为

$$\text{B2}: \begin{cases} 0 \leq \eta \leq X_{\text{Cu}} & X_{\text{Cu}} \leq 0.5 \\ 0 < \eta \leq 1 - X_{\text{Cu}} & X_{\text{Cu}} > 0.5 \end{cases} \quad (12-136)$$

$$\text{DO}_3: \begin{cases} 0 \leq \eta \leq X_{\text{Cu}}/3 & X_{\text{Cu}} \leq 0.75 \\ 0 < \eta \leq 1 - X_{\text{Cu}} & X_{\text{Cu}} > 0.75 \end{cases} \quad (12-137)$$

$$\text{L2}_1: \begin{cases} \begin{cases} 0 < \eta_1 \leq X_{\text{Cu}} \\ -\eta_1 < \eta_2 \leq \min(\eta_1, X_{\text{Cu}} - 2\eta_1) \end{cases} & X_{\text{Cu}} \leq 0.5 \\ \begin{cases} 0 < \eta_1 \leq 1 - X_{\text{Cu}} \\ -\eta_1 < \eta_2 \leq \min(\eta_1, X_{\text{Cu}} - 2\eta_1) \end{cases} & X_{\text{Cu}} > 0.5 \end{cases} \quad (12-138)$$

有序相变时配置熵(组态熵)的变化分别为

1) X. W. Zhou, T. Y. Hsu(徐祖耀), Acta Metall. Mater., 39(1991), 1645.

2) 周晓望, 徐祖耀, 材料科学进展, 5(1991), 294.

B2 β' 结构:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\beta \rightarrow \beta'} &= 0.5R/x[2X_{Cu}\ln X_{Cu} + 2(1 - X_{Cu})\ln(1 - X_{Cu}) \\ &\quad - (\eta + X_{Cu})\ln(\eta + X_{Cu}) - (1 - X_{Cu} - \eta)\ln(1 - X_{Cu} - \eta) \\ &\quad - (\eta + 1 - X_{Cu})\ln(\eta + 1 - X_{Cu}) - (X_{Cu} - \eta)\ln(X_{Cu} - \eta)] \quad (12-139)\end{aligned}$$

DO₃ β' 结构:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\beta \rightarrow \beta'} &= 0.25R/x[4X_{Cu}\ln X_{Cu} + 4(1 - X_{Cu})\ln(1 - X_{Cu}) \\ &\quad - 3(\eta + X_{Cu})\ln(\eta + X_{Cu}) - 3(1 - X_{Cu} - \eta)\ln(1 - X_{Cu} - \eta) \\ &\quad - (X_{Cu} - 3\eta)\ln(X_{Cu} - 3\eta)] \\ &\quad - (1 - X_{Cu} + 3\eta)\ln(1 - X_{Cu} + 3\eta)] \quad (12-140)\end{aligned}$$

L2₁ β' 结构:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\beta \rightarrow \beta'} &= 0.25R/x[4X_{Cu}\ln X_{Cu} + 4(1 - X_{Cu})\ln(1 - X_{Cu}) \\ &\quad - 2(\eta_1 + X_{Cu})\ln(\eta_1 + X_{Cu}) - 2(1 - X_{Cu} - \eta_1)\ln(1 - X_{Cu} - \eta_1) \\ &\quad - (\eta_2 + X_{Cu})\ln(\eta_2 + X_{Cu}) - (1 - X_{Cu} - \eta_2)\ln(1 - X_{Cu} - \eta_2) \\ &\quad - (X_{Cu} - 2\eta_1 - \eta_2)\ln(X_{Cu} - 2\eta_1 - \eta_2) \\ &\quad - (1 - X_{Cu} + 2\eta_1 + \eta_2)\ln(1 - X_{Cu} + 2\eta_1 + \eta_2)] \quad (12-141)\end{aligned}$$

其中, x 仍为短程有序度的校正因子, 对 Cu-Zn-Al, x 取二元的权重, 如

$$x = \frac{0.67X_{Zn} + 0.75X_{Al}}{1 - X_{Cu}} \quad (12-142)$$

由(12-133)~(12-135)式求得 ΔU , 由(12-141)及(12-142)式求得 ΔS , 即可求得各类有序化的驱动力 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta'}$ 。

12-7 马氏体相变热力学

1. 综述

材料进行马氏体相变时的自由能变化可如下式表述:

$$\Delta G^{P \rightarrow M} = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (12-143)$$

其中, ΔG_c 表示化学自由能的改变(化学驱动力); ΔG_{nc} 表示非化学自由能项(需克服的相变阻力), 包括马氏体形成时所需供给的表面能和需克服的应变能。由于马氏体相变为无扩散相变(低碳 Fe-C 基合金中碳原子扩散除外), 母相 P 与马氏体 M 的浓度相等。

对 Fe-C 基合金铁 fcc(γ) \rightarrow bcc(或 bct)(α') 的马氏体相变, $\Delta G^{\gamma \rightarrow M}$ 可表述为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow M} = \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} + \Delta G^{\alpha \rightarrow M} \quad (12-144)$$

其中, γ 和 bcc(bct) 的浓度相等。 T_0 温度定义为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = 0 \quad (12-145)$$

的温度, M_s 定义为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow M} = 0 \quad (12-146)$$

的温度。(12-144)式中, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 可由不同热力学模型求得; $\Delta G^{\alpha \rightarrow M}$ 表示非化学自由能项, 主要为弹性能项。在 M_s 时,

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = \Delta G^{\alpha \rightarrow M} \quad (12-147)$$

因此 $\Delta G^{\gamma \rightarrow M}|_{M_s}$ 一般称为相变所需的临界相变驱动力。根据徐祖耀估算^{1),2)},对 Fe-C 及 Fe-X-C(X 含量不太大)合金, $\Delta G^{\gamma \rightarrow M}|_{M_s}$ 为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow M}|_{M_s} = 2.1\sigma + 900 \text{ (J/mol)} \quad (12-148)$$

其中, σ 表示奥氏体在 M_s 时的屈服强度, 900 (J/mol) 为 bcc α 切变成马氏体所需的能量(包括马氏体内的储存能)。由实验所得的 M_s , 并应用 Fisher-徐模型(见下节)所得 Fe-C 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$, 求得 Fe-C 马氏体相变的临界驱动力和(12-148)式所估算的值符合得很好, 如图 12-38^{3),4)}所示。

应用不同模型(Fisher-徐, KRC, LFG 及中心原子等模型)求出 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$, 可求得 T_0 温度; 由 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ 值及(12-148)式(经测得奥氏体在 M_s 时的屈服强度 σ), 通过(12-147)式即可求得不同成分 Fe-C, Fe-X 及 Fe-X-C 合金的 M_s , 与实测的颇为符合, 见下节。

β -Cu 基合金如 Cu-Zn, Cu-Al, 及 Cu-Zn-Al 等均具有典型的 $\beta' \rightarrow M$ 的热弹性马氏体相变。由于母相 β' 为有序的 bcc 相, 因而它们在马氏体相变时的自由能变化应表示为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\beta' \rightarrow M} &= \Delta G^{\beta' \rightarrow \beta} + \Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} + \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'} + \Delta G^{\alpha' \rightarrow M} \\ &= \Delta U^{\beta' \rightarrow \beta} + \Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} + \Delta U^{\alpha \rightarrow \alpha'} + \Delta G^{\alpha' \rightarrow M} \end{aligned} \quad (12-149)$$

其中, β 和 α (fcc)均为无序相, α (α')和 β (β')的成分相同, $\Delta G^{\alpha' \rightarrow M}$ 表示 α' 切变成马氏体需克服的阻力, 由于马氏体相变中, 原子的相对位置不发生变化, 马氏体继承了母相的有序度, 因此组态熵变 $\Delta S^{\beta' \rightarrow \beta} = \Delta S^{\alpha \rightarrow \alpha'}$, 而相变的 ΔV 很小, 故有近似关系 $\Delta G^{\beta' \rightarrow \beta} + \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'} = \Delta U^{\beta' \rightarrow \beta} + \Delta U^{\alpha \rightarrow \alpha'}$ 。(12-151)式中, $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 可按无序 α 及 β 为规则溶液, 由实验活度数据或交互作用

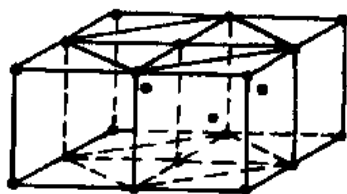


图 12-39 β' 与 α' 相之间的 Bain 关系

$$\begin{aligned} A_{ii'} &= mN_0(p_{ia}p_{i'b} + p_{ia}p_{i'c} + p_{ia}p_{i'd} + p_{ib}p_{i'a} + p_{ib}p_{i'c} \\ &\quad + p_{ib}p_{i'd} + p_{ic}p_{i'a} + p_{ic}p_{i'b} + p_{ic}p_{i'd} \\ &\quad + p_{id}p_{i'a} + p_{id}p_{i'b} + p_{id}p_{i'c}) \end{aligned} \quad (12-150)$$

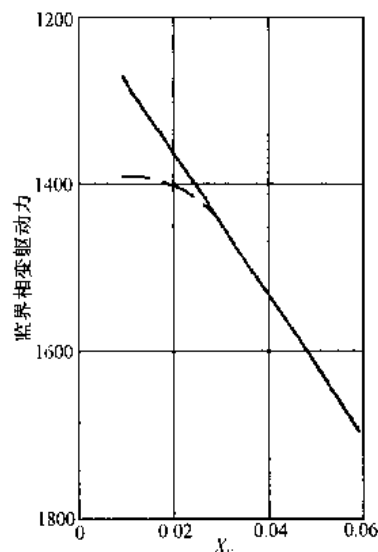


图 12-38 Fe-C 合金马氏体相变的临界驱动力

---: 利用实验 M_s 值及 Fisher-徐模型求得

—: 由(12-150)式求得

1) 徐祖耀, 金属学报, 15(1979), 329。

2) T. Y. Hsu(徐祖耀), J. Mater. Sci., 20(1985), 23。

3) 徐祖耀, 张鸿冰, 罗守福, 金属学报, 20(1984), A151。

4) T. Y. Hsu(徐祖耀), H. B. Chang, Acta Metall., 32(1984), 343。

5) J. Van, Humbeeck, J. Janssen, Mwamba, Ngoie, L. Delaey, Scr. Metall., 18(1984), 893。

于是根据(12-125)式推得 $\Delta U^{a \leftrightarrow d} = -6N_0 W_{\text{CuZn}}^a \eta^2$ 。

(12-149)式中的 $\Delta G^{d \rightarrow M}$ 可由量热法测得; ΔH 近似地求得 ($T_0 \approx (M_s + A_s)/2$), 也可由切变模量测定求得, 对 Cu-26.29Zn-4.025Al (wt%), $\Delta G^{d \rightarrow M} = 10.4 \text{ J/mol}^{[1], [2]}$ 。这样由 $\Delta G^{d \rightarrow a} = 0$ 定义 T_0 , 由 $\Delta G^{d \rightarrow M}|_{M_s} = 0$ 求出不同成分的 M_s ; 对 Cu-Zn, Cu-Al 和 Cu-Zn-Al, 热力学计算所得的 M_s 与实验值很好符合, 并可获得在 Cu-Zn-Al 中实验无法测得的无序 β 及 β' (B2) 的理论 M_s 值^{[3], [4]~[9]}。

对含 ZrO_2 陶瓷中正方(四角) $t \rightarrow$ 单斜 m 马氏体相变, 可列出

$$\Delta G^{t \rightarrow M} = \Delta G_c^{t \rightarrow M} + \Delta G_{\text{sur}} + \Delta G_{\text{str}} + \Delta G_{\text{mic}} \quad (12-151)$$

其中, ΔG_c 指化学自由能差, ΔG_{sur} 为表面能项, ΔG_{str} 为应变能, ΔG_{mic} 为微裂纹形成能, ΔG_{sur} , ΔG_{str} 和 ΔG_{mic} 均为非化学自由能项。经由相图求得 ΔG_c , 并经估算非化学自由能项后, 即可求得不同成分合金的 T_0 和 M_s 。对 CeO_2 - ZrO_2 所求得的 M_s 与实验值吻合。

对 fcc(β 或 γ) \rightarrow hcp(ϵ) 马氏体相变, 可列出

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} = \Delta G_c^{\gamma \rightarrow \epsilon} + E_{s,f} \cdot A + B \quad (12-152)$$

其中, ΔG_c 表示化学自由能差, $E_{s,f}$ 为层错能, A 为材料系数, B 相当于应变能。对 Co 及其合金和 Fe-Mn-Si 合金所求得的 M_s ($\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} = 0$ 的温度) 也与实验值符合。

M_s 值的热力学预测, 为材料设计提供了有效数据。

2. Fe-C 及 Fe-X-C

Fe-C 系的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 计算主要有 Fisher-徐模型, KRC 模型和 LFG 模型; Fe-X-C 系的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 的计算主要有三元规则溶液模型和中心原子模型, 求得 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$, 连同(12-50)式代入(12-46)式, 由(12-48)式求出 M_s 。

(1) Fisher-徐模型

Fe-C 合金, 按热力学可列出

$$G^{\alpha} = (1 - x_C^{\alpha}) \bar{G}_{\text{Fe}}^{\alpha} + x_C^{\alpha} \bar{G}_C^{\alpha} \quad (12-153)$$

$$G^{\gamma} = (1 - x_C^{\gamma}) \bar{G}_{\text{Fe}}^{\gamma} + x_C^{\gamma} \bar{G}_C^{\gamma} \quad (12-154)$$

在马氏体相变时, $x_C^{\alpha} = x_C^{\gamma} = x_C$, $x_{\text{Fe}}^{\alpha} = x_{\text{Fe}}^{\gamma} = x_{\text{Fe}} = 1 - x_C$,

因此

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = (1 - x_C) [\bar{G}_{\text{Fe}}^{\alpha} - \bar{G}_{\text{Fe}}^{\gamma}] + x_C [\bar{G}_C^{\alpha} - \bar{G}_C^{\gamma}] \quad (12-155)$$

而

$$\bar{G}_{\text{Fe}}^{\alpha} = {}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\alpha} + RT \ln a_{\text{Fe}}^{\alpha} = {}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\alpha} + RT \ln \gamma_{\text{Fe}}^{\alpha} + RT \ln x_{\text{Fe}}^{\alpha} \quad (12-156)$$

1) T. Y. Hsu(徐祖耀), X. W. Zhou, J. V. Humbeeck, L. Delaey, Scr. Metall. Mater., 25(1991), 165.

2) 徐祖耀, 周晓望, J. V. Humbeeck, L. Delaey, 材料科学进展, 5(1991), 482.

3) 徐祖耀, 周晓望, 金属学报, 27(1991), A173.

4) 徐祖耀, 周晓望, 材料科学进展, 3(1989), 385.

5) 周晓望, 徐祖耀, 材料科学进展, 5(1991), 205.

6) 周晓望, 徐祖耀, 材料科学进展, 5(1991), 294.

7) T. Y. Hsu(徐祖耀), X. W. Zhou, Acta Metall., 37(1989), 3091.

8) T. Y. Hsu(徐祖耀), Mater. Sci. Forum, 56(1990), 145.

9) X. W. Zhou, T. Y. Hsu(徐祖耀), Acta Metall. Mater., 39(1991), 1041, 1045.

$$\bar{G}_{\text{Fe}}^{\gamma} = {}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\gamma} + RT \ln a_{\text{Fe}}^{\gamma} = {}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\gamma} + RT \ln \gamma_{\text{Fe}}^{\gamma} + RT \ln x_{\text{Fe}}^{\gamma} \quad (12-157)$$

其中, ${}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\gamma}$ 表示纯 Fe 在 i 相 ($i = \alpha, \gamma$) 态的自由能, γ 为活度系数

$$\bar{G}_{\text{C}}^{\alpha} = G_{\text{C}}^{\alpha} + RT \ln a_{\text{C}}^{\alpha} = {}^{\circ}G_{\text{C}} + RT \ln \gamma_{\text{C}}^{\alpha} + RT \ln x_{\text{C}}^{\alpha} \quad (12-158)$$

$$\bar{G}_{\text{C}}^{\gamma} = G_{\text{C}}^{\gamma} + RT \ln a_{\text{C}}^{\gamma} = {}^{\circ}G_{\text{C}} + RT \ln \gamma_{\text{C}}^{\gamma} + RT \ln x_{\text{C}}^{\gamma} \quad (12-159)$$

其中, ${}^{\circ}G_{\text{C}}$ 表示纯石墨的自由能。由以上诸式可得

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = (1 - x_{\text{C}}) \Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + (1 - x_{\text{C}}) RT \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{Fe}}^{\gamma}} + x_{\text{C}} RT \ln \frac{\gamma_{\text{C}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{C}}^{\gamma}} \quad (12-160)$$

其中, $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 为纯 Fe 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 。

1949 年 Fisher 的工作假定石墨在固溶体内的溶解热与碳浓度及温度无关, 巧妙地应用 Gibbs-Helmholtz 方程¹⁾

$$\frac{d \ln \gamma_{\text{C}}}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \Delta H_{\text{C}} / R \quad (12-161)$$

将(12-161)式积分, 得

$$\ln \gamma_{\text{C}}^{\alpha} = \Delta H_{\text{C}}^{\alpha} / RT + I_1$$

$$\ln \gamma_{\text{C}}^{\gamma} = \Delta H_{\text{C}}^{\gamma} / RT + I_2$$

I_1 和 I_2 均为积分常数, 则

$$RT \ln \frac{\gamma_{\text{C}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{C}}^{\gamma}} = \Delta H_{\text{C}}^{\alpha} - \Delta H_{\text{C}}^{\gamma} + RT \Delta I \quad (12-162)$$

设 Fe-C 相图中铁素体和奥氏体平衡时的浓度分别为 $x_{\text{C}}^{\alpha/\alpha+\gamma}$ 和 $x_{\text{C}}^{\gamma/\gamma+\alpha}$, 假定活度系数 $\gamma_{\text{C}}^{\alpha}$ 和 $\gamma_{\text{C}}^{\gamma}$ 对浓度变化的性质相似, 则 $\frac{\gamma_{\text{C}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{C}}^{\gamma}}$ 与 x_{C} 无关, 在 γ - α 平衡时, 有

$$\mu_{\text{C}}^{\alpha} = \mu_{\text{C}}^{\gamma} \text{ 或 } \bar{G}_{\text{C}}^{\alpha} = \bar{G}_{\text{C}}^{\gamma}$$

则

$$RT \ln \gamma_{\text{C}}^{\gamma} x_{\text{C}}^{\gamma} = RT \ln \gamma_{\text{C}}^{\alpha} x_{\text{C}}^{\alpha}$$

或

$$\frac{\gamma_{\text{C}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{C}}^{\gamma}} = \frac{x_{\text{C}}^{\gamma/\gamma+\alpha}}{x_{\text{C}}^{\alpha/\alpha+\gamma}}$$

取由 Fe-C 相图中一定温度下的 $x_{\text{C}}^{\gamma/\gamma+\alpha}$ 和 $x_{\text{C}}^{\alpha/\alpha+\gamma}$ 值, 也能求得一定温度下的 $RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{C}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{C}}^{\gamma}} \right)$ 。应用 $\Delta H_{\text{C}}^{\alpha}$ 和 $\Delta H_{\text{C}}^{\gamma}$ 数据, 由(12-162)式得 $R \Delta I$, 徐祖耀等采用较新数据求得

$$RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{C}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{C}}^{\gamma}} \right) = 67446 - 36.74T \quad (12-163)$$

并考虑 KRC 几何模型的 $RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Fe}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{Fe}}^{\gamma}} \right)$ 式, 即(12-74)式, 取 $Z=5$, 对铁素体 $n=3$, 对奥氏体 $n=1$, 得

$$RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Fe}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{Fe}}^{\gamma}} \right) = \frac{RT}{5} \left[3 \ln \frac{3 - 8x_{\text{C}}}{3(1 - x_{\text{C}})} - \ln \frac{1 - 6x_{\text{C}}}{1 - x_{\text{C}}} \right] \quad (12-164)$$

将原始 Fisher 模型¹⁾修正成为 Fisher-徐模型²⁾, 表述为

1) J. C. Fisher, Trans. AIME, 185(1949), 688.

2) T. Y. Hsu(徐祖耀), H. B. Chang, S. F. Luo, J. Mater. Sci., 18(1983), 3206.

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} &= (1 - x_C) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_C RT \ln \left(\frac{\gamma_C^\alpha}{\gamma_C^\gamma} \right) + (1 - x_C) RT \ln \left(\frac{\gamma_{Fe}^\alpha}{\gamma_{Fe}^\gamma} \right) \\
&= (1 - x_C) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + 67446 - 36.74T \\
&\quad + (1 - x_C) \frac{RT}{5} \left[3 \ln \frac{3 - 8x_C}{3(1 - x_C)} - \ln \frac{1 - 6x_C}{1 - x_C} \right] \quad (12-165)
\end{aligned}$$

对不同碳浓度合金的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$, 可表为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = \begin{cases} 674.46 - 0.36589T & (x_C = 0.01) \\ 1348.92 - 0.72476T & (x_C = 0.02) \\ 2023.38 - 1.08717T & (x_C = 0.03) \\ 2697.84 - 1.44179T & (x_C = 0.04) \\ 3372.30 - 1.78945T & (x_C = 0.05) \\ 4046.76 - 2.13070T & (x_C = 0.06) \end{cases} \quad (12-166)$$

由 Fisher-徐模型, 使用不同作者的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值所求得 Fe-C 的 T_0 和 M_s 温度如图 12-40 所示, 其中, ●, ○和●为 M_s 的实测值, 可见, M_s 计算值与实测值符合, 尤其是应用 Kaufman 的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值结果与实测完全吻合。

(2) KRC 模型

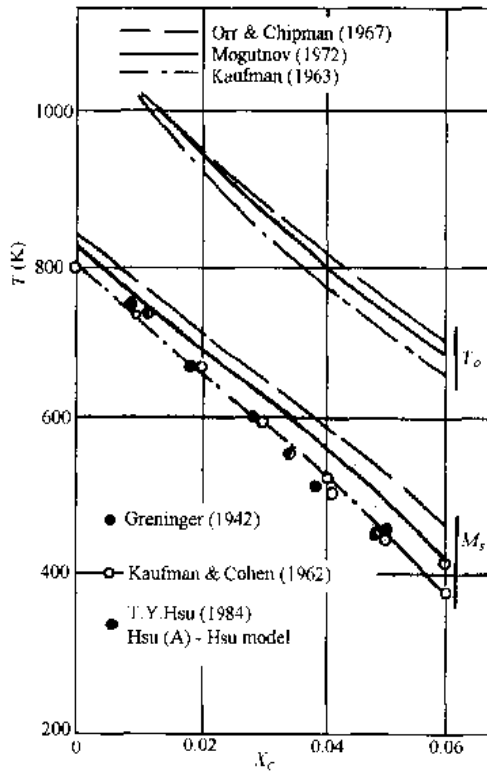


图 12-40 由 Fisher-Hsu 模型计算所得 Fe-C 的 T_0 及 M_s

由(12-94)式的 a_C^γ , (12-95)式的 a_C^α , (12-99)式的 a_{Fe}^γ 和 (12-101)式的 a_{Fe}^α , 得 $x_\alpha = x_\gamma$ 时 KRC 模型对 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 的表述式^{1), 2)}

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} &= \frac{RT}{(Z_\alpha - 3)(Z_\gamma - 1)} [(Z_\gamma - 1) \\
&\quad (3 - Z_\alpha x_\gamma) \ln(3 - Z_\alpha x_\gamma) - (Z_\alpha - 3) \\
&\quad (1 - Z_\gamma x_\gamma) \ln(1 - Z_\gamma x_\gamma) + (Z_\alpha - 3Z_\gamma) \\
&\quad (1 - x_\gamma) \ln(1 - x_\gamma) - 3(Z_\gamma - 1) \\
&\quad (1 - x_\gamma) \ln 3] + x_\gamma [\Delta \bar{H}_C^\alpha - \Delta \bar{H}_C^\gamma \\
&\quad - (\Delta \bar{S}_C^{\alpha \rightarrow \gamma} - \Delta \bar{S}_C^{\gamma \rightarrow \alpha}) T] \\
&\quad + (1 - x_\gamma) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} \quad (12-167)
\end{aligned}$$

其中, $Z_\gamma = 14 - 12 \exp(-w_\gamma/RT)$ 及 $Z_\alpha = 14 - 8 \exp(-w_\alpha/RT)$ 。采用 SBA 得到的 w_γ 的平均值 8054 J/mol, $\Delta \bar{H}_C^\gamma = 38573$ J/mol 和 $\bar{S}^{\alpha, \gamma} = 13.48$ J/(mol · K); 按 Lobor 和 Geiger³⁾ 和 $\Delta \bar{H}_C^\alpha = 112.2$ K J/mol, $\Delta \bar{S}^{\alpha \rightarrow \gamma} = 51.46$ J/(mol · K); 参照 SBA, 采用 $w_\alpha = -8373$ J/mol 并应用 Kaufman 等给出的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$, 由(12-167)式所求得 KRC 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 如图 12-41 所示。由(12-167)式的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 连

1) T. Y. Hsu(徐祖耀), Y. W. Mou, Acta Metall., 32(1984), A1469.

2) 徐祖耀, 牟翊文, 金属学报, 21(1985), A107.

3) J. A. Lobo, G. H. Geiger, Metall. Trans., 7A(1976), 1347, 1359.

同(12-50)和(12-46)式,由(12-48)式求得不同浓度 Fe-C 合金的 M_i 如图 12-42 所示。图 12-42 中采用 Orr-Chipman 的 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 与实测 M_i 完全吻合。

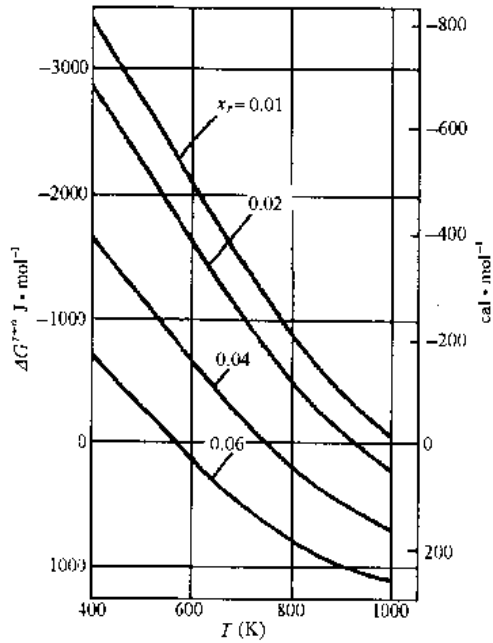


图 12-41 以 KRC 模型和 Kaufman 等 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 值计算所得的 ΔG_F^{Fe-C}

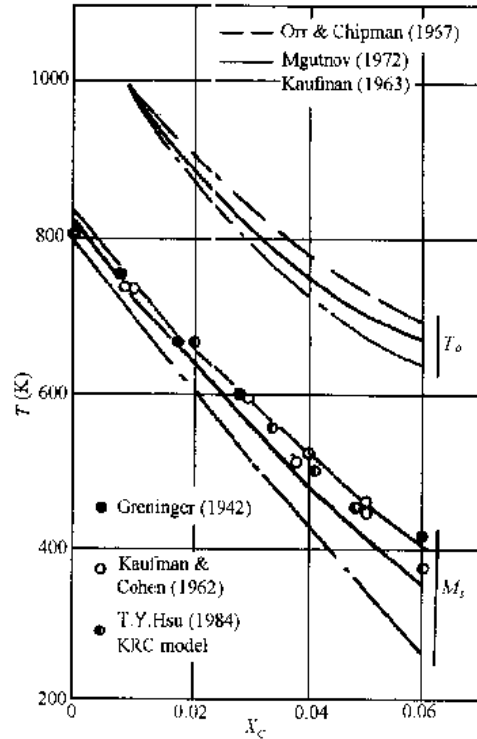


图 12-42 由 KRC 模型计算 Fe-C 所得的 M_i

(3) LFG 模型

利用(12-102)式的 a_C^{γ} 、(12-103)式的 a_C^{δ} 、(12-109)式的 a_{Fe}^{δ} 和(12-117)式的 a_{Fe}^{γ} 得 LFG 模型对 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 的表述式¹⁾

$$\begin{aligned} \Delta G_F^{Fe-C} = & RT[2x_\gamma \ln x_\gamma + 4(1-x_\gamma) \ln(1-x_\gamma) + 5(1-2x_\gamma) \ln(1-2x_\gamma) \\ & - 3(3-4x_\gamma) \ln(3-4x_\gamma) + 9(1-x_\gamma) \ln 3 + 4x_\gamma \ln \frac{\delta_\alpha - 3 + 5x_\gamma}{\delta_\alpha + 3 - 5x_\gamma} \\ & + 12(1-x_\gamma) \ln \frac{3(1-2J_\alpha) + (8J_\alpha - 3)x_\gamma - \delta_\alpha}{2J_\alpha(4x_\gamma - 3)} \\ & - 6x_\gamma \ln \frac{\delta_\gamma - 1 + 3x_\gamma}{\delta_\gamma + 1 - 3x_\gamma} - 6(1-x_\gamma) \ln \frac{1 - 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma - \delta_\gamma}{2J_\gamma(2x_\gamma - 1)}] \\ & + (1-x_\gamma) \Delta G_{Fe}^{Fe-C} + x_\gamma [\Delta \bar{H}_C^\alpha - \Delta \bar{H}_C^\gamma - (\Delta \bar{S}^{Fe-C} - \Delta \bar{S}^{Fe-C})T \\ & + 4w_\alpha - 6w_\gamma] \end{aligned} \quad (12-168)$$

采用牟翊文和徐祖耀所求得的 LFG 模型 C-C 交互作用能 w 、 $\Delta \bar{H}$ 和 $\Delta \bar{S}^{Fe-C}$ ²⁾,并应用 Kaufman 等和 Mogutnov 等的 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 值,以(12-168)式求出 LFG 的 ΔG_F^{Fe-C} ,如图 12-43 所示。与图 12-41 比较,可见由 KRC 和 LFG 模型所得的 ΔG_F^{Fe-C} 相差不大,由 LFG 的 ΔG_F^{Fe-C} ,配合

1) 徐祖耀,牟翊文,金属学报,23(1987),A33.

2) Y. W. Mo, T. Y. Hsu(徐祖耀),Acta Metall., 34(1986),325.

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$, 求得 Fe-C 的 M_s , 见图 12-44。计算所得的 M_s 与实测值符合, 以 Mogutnov 等的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 配合 LFG 模型更为合适。

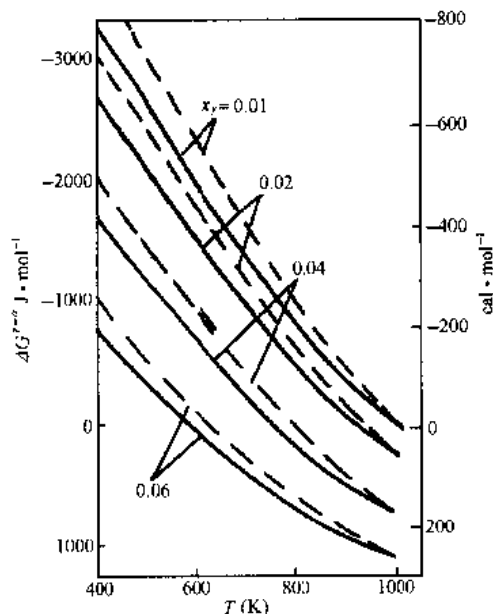


图 12-43 LFG 模型和 Kaufman 等及 Mogutnov 的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$

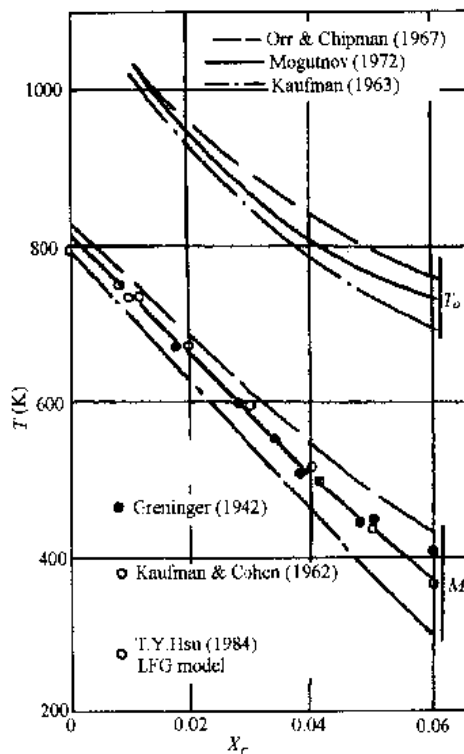


图 12-44 由 LFG 模型计算所得的 Fe-C 的 M_s

(4) 三元规则溶液模型

徐祖耀将 Fe-X-C 作为规则溶液, 建议由下式求得铁基三元合金 Fe-X-C 马氏体相变时的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha^{(1),(2)}}$:

$$\begin{aligned} \Delta G_{Fe-X-C}^{\gamma \rightarrow \alpha} = & X_{Fe} \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_C RT \cdot \ln \left(\frac{\gamma_C^\alpha}{\gamma_C^\gamma} \right) \\ & + x_i \Delta G_i^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_i (1 - x_i) (B - A) \end{aligned} \quad (12-169)$$

其中, γ_C 表示碳在三元固溶体中的活度系数, i 表示合金元素。B 和 A 分别为 Fe 和 X(i) 在 γ 及 α 相中的交互作用系数, $x_i (1 - x_i) (B - A) = \Delta \Omega^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 。分别(12-169)式对 Fisher 的三元系粗略表示式作了精化, 并改进了 Rao 等原始的表达式³⁾, (12-169)式中忽略了 $x_i x_C \cdot (D - C)$, 其中 D 和 C 分别为碳和合金元素在奥氏体及铁素体的交互作用系数(x_i 和 x_C 的乘积很小, D 和 C 值相差不大)。

对 Fe-Ni-C 和 Fe-Cr-C 系, 采用 Wada 等的 γ_C^γ 值^{4), 5)}, Lobo 和 Geigen 的 Fe-C 中 γ_C^α 值¹⁾, A, B 采用 Fe-X 值²⁾, 经估算奥氏体在 M_s 时的屈服强度, 计算了它们的 M_s 值, 如图

1) H. Chang, T. Y. Hsu, Acta Metall., 34(1986), 333.

2) 徐祖耀, 金属学报, 16(1980), 426.

3) M. M. Rao, R. J. Russell, P. G. Winchell, Trans AIME, 239(1967), 634.

4) T. Wada, H. Wada, J. F. Elliott, J. Chipman, Metall Trans, 2(1971), 2199.

5) T. Wada, H. Wada, J. F. Elliott, J. Chipman, Metall Trans, 3(1972), 2865.

12-45 所示。其中一些○,×和△均表示实测 M_s 温度,可见计算值和实测值很好符合,且较 Rao 等的计算值³⁾(图 12-45 中的---线)略胜一筹。

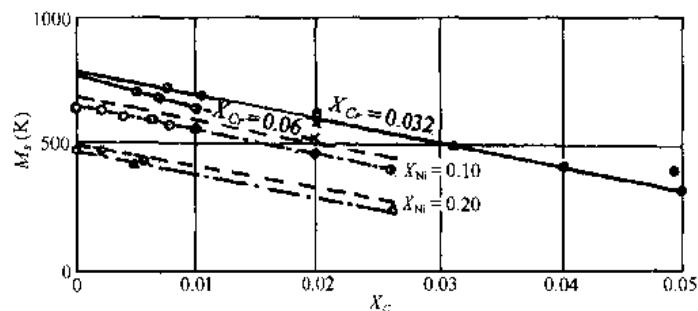


图 12-45 Fe-Ni-C 系和 Fe-Cr-C 系的 M_s 温度 —— 2); - - - 2); --- 2,3)

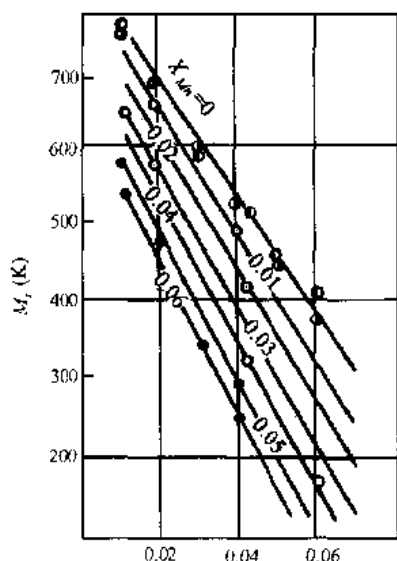


图 12-46 通过三元规则模型,采用 Chipman 的 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 所得的 M_s 值
实验值 ● — Andrews(A); ○ — Andrews(B);
● — Grenings; ● — Kaufman-Cohen

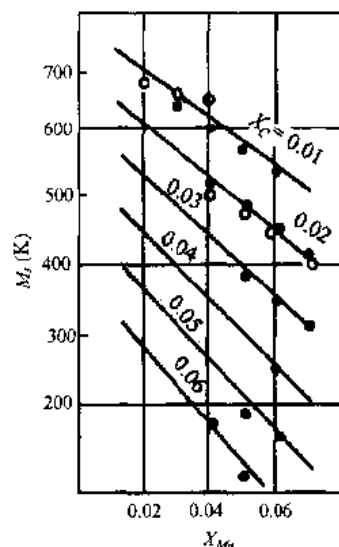


图 12-47 通过三元规则模型,采用 Chipman 的 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 所得的 M_s 值
实验值 ● — Andrews(A); ○ — Andrews(B)

对 Fe-Mn-C,应用三元规则模型求得的 M_s 与实验值也很好符合,如图 12-46 和图 12-47^{4),5)}所示。

(5) Zener 对合金元素影响的处理

早年 Zener 提出,Fe-C 基合金中,合金元素 i 对 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 的影响有磁性项 ΔT_{mag} 和非磁性项 ΔT_{nm} ,导致纯铁 T_0 的改变⁶⁾。ADP 在 LFG 模型的 ΔG^{Fe-C} 式中列入 $(1-x_C)[141 \sum_i x_i$

1) J. A. Lobo, G. H. Geigen, Metall. Trans., 7A(1976), 1347.

2) 徐祖耀,金属学报,16(1980),420.

3) M. M. Rao, R. J. Russell, P. G. Winchell, Trans. AIME, 239(1967), 634.

4) H. Chang, T. Y. Hsu(徐祖耀), Acta Metall., 34(1986)333.

5) 张鸿冰,倪乐民,徐祖耀,金属学报,23(1987),A42.

6) C. Zener, Trans. AIME, 203(1955), 619.

• $(\Delta T_{\text{mag}}^i + \Delta T_{\text{nm}}^i)] + \Delta G_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}\{T_1\}$ 。其中 $T_1 = T - 100 \sum_i x_i \Delta T_{\text{mag}}^i$ ，以此结合 LFG 模型、Fisher-徐模型和三元规则模型处理 Fe-Mn-C 和 Fe-Ni-C¹⁾，分别求得 M_i ，均获满意的结果。

(6) 中心原子模型(Central Atoms Model, 简称 CAM)

中心原子模型(CAM)由 Mathieu 等²⁾和 Lupis 与 Elliot³⁾提出。用以解决富集溶液和稀固溶体问题。这个模型考虑由一个中心原子及其最邻近的原子所组成的一个结构,用经典假设(即自由度的分离,液体状态的准晶体结构,以及无长程交互作用等)描述固溶体的组态,热力学偏微分函数根据 Bragg-William 或 Guggenheim 的经典统计处理推导。对剩余熵,模型中考虑了振动的自由度的影响,用 Einstein 振子描述。假设中心原子自由能与最邻近原子成分呈线性关系,就可得到规则模型和准化学模型。

Foo 和 Lupis⁴⁾及 Enomoto 和 Aaronson⁵⁾将 CAM 应用于 Fe-C 系,总结出 Fe-C 合金固溶体中 Fe 和 C 活度的表达式为

$$\begin{cases} \ln a_{\text{Fe}} = \ln Y_{\text{Fe}} - S - A \\ \ln a_{\text{C}} = \ln y_{\text{C}} + 2Z' \ln \omega_{\text{C}} + \ln [\Gamma \gamma_{\text{C}}^{\text{C}}] \end{cases} \quad (12-170)$$

式中, $S = (Z + \Gamma Z') \ln Y_{\text{Fe}} + \{(z + \Gamma z') - \Gamma\} \ln Y_{\text{V}}$; $A = z \ln(1 + y_{\text{C}}) + z' \Gamma \ln(1 + y_{\text{C}} \omega_{\text{C}})$; $\omega_{\text{C}} = 1 + \lambda_{\text{CC}} y_{\text{C}} + \lambda_{\text{CC}} (2\lambda_{\text{CC}} - 1) y_{\text{C}}^2$; Y_{Fe} , Y_{C} 和 Y_{V} 分别为亚点阵中 Fe, C 原子及空位数与其所属的

结点之比,与摩尔分数的关系是: $Y_{\text{Fe}} = \frac{x_{\text{Fe}}}{x_{\text{Fe}} + x_{\text{C}}}$; $Y_{\text{C}} = \frac{x_{\text{C}}}{\Gamma(1 - x_{\text{C}})}$; $Y_{\text{V}} = \frac{\Gamma - (1 + \Gamma)x_{\text{C}}}{\Gamma(1 - x_{\text{C}})}$ 。这里

Γ 是间隙位置数目与置换位置数目之比,数值见表12-2。 y_{Fe} , y_{C} 和 y_{V} 分别为 Fe, C 原子和空位与所有溶剂原子(Fe 或 V)之比: $y_{\text{Fe}} = 1$; $y_{\text{C}} = \frac{x_{\text{C}}}{\Gamma - (1 + \Gamma)x_{\text{C}}}$; $y_{\text{V}} = 1$ 。 Z 和 z 分别是一个

置换位置的置换配位数和间隙配位数。 Z' 和 z' 分别是一个间隙位置相应的配位数, bcc 和 fcc 中 Z, z, Z' 和 z' 的数值列在表12-2。 λ_{CC} 是碳-碳交互作用系数, $\ln \gamma_{\text{C}}^{\text{C}}$ 是无限稀固溶体中碳的活度系数。

根据 Lobo 和 Geiger 的活度数据,利用下式:

$$\ln \gamma_{\text{C}}^{\text{C}} = \lim_{x_{\text{C}} \rightarrow 0} \left[\frac{a_{\text{C}}}{x_{\text{C}}} \right] \quad (12-171)$$

计算无限稀铁素体和奥氏体中碳的活度系数,结果列在表12-3中。

根据(12-170)式和已求得的 $\ln \gamma_{\text{C}}^{\text{C}}$, 并采用 Lobo 和 Geiger 的活度数据,求出铁素体和奥氏体中碳-碳交互作用系数 λ_{CC} , 结果列在表12-4中。结果表明,铁素体中碳-碳之间存在着不可忽略的相互吸引作用。

用 CAM 计算所得 Fe-C 的 M_i 与 Fisher-徐模型计算所得的一致⁶⁾。CAM 比以前的各种模型更为优越,不用假设随机混合,最可能的原子组态可在体系自由能最小的条件下求

1) 李箭,徐祖耀,金属学报,23(1987),A321。

2) J. C. Mathieu, D. Durand, E. Bonnier, J. Chem. Phys. 11-12(1965), 1289。

3) C. H. P. Lupis, J. F. Elliot, Acta Metall., 15(1967), 255。

4) E-H. Foo, C. H. P. Lupis, Acta Metall., 21(1973), 1409。

5) M. Enomoto, H. I. Aaronson, CALPHAD, 9(1985)43。

6) 潘牧,徐祖耀,材料科学进展,2(1988)(5),32。

表12-3 无限稀铁素体和奥氏体中碳的活度系数 $\ln\gamma_c^0$

铁素体	奥氏体	文献
$-5.19+12431/T$	$-2.1+5390/T$	2)
$(109690-39.90T)/RT$	$(38500-10.67T)/RT$	4)
$(109680-39.90T)/RT$	$(38460-10.65T)/RT$	4)
$(107590-37.82T)/RT$	$(38520-10.81T)/RT$	4)
$-5.634+12895/T$	$0.87+4173/T$	3)

表12-4 铁素体和奥氏体中碳-碳交互作用系数 λ_{cc}

铁素体	奥氏体	文献
	$1-\exp\left[\frac{-0.12590}{T}\right]$	2)
$1-\exp[25410/RT]$	$1-\exp[-1250/RT]$	4)
$1-\exp[25310/RT]$	$1-\exp[-1380/RT]$	4)
$1-\exp[26880/RT]$	$1-\exp[-1670/RT]$	4)
$1-\exp\left[\frac{5.467-2020}{T}\right]$	$1-\exp\left[\frac{-075-917}{T}\right]$	3)

得,在求自由能最小时,邻近结点上原子的所有组态都加以考虑。通过这些,可以考虑中心原子对一定数目的固溶原子的不同组态会引起能量的不同,这是 LFG, KRC 模型未能完成的。并且, CAM 考虑了振动熵的贡献。

中心原子模型(CAM)是计算 Fe-X-C 系热力学比较完善的模型,由此可以直接导出各元素的活度方程式,从而计算 ΔG^0 。Fe-X-C 三元系合金固溶体中各元素的活度方程可表示为^{1),2)}

$$\begin{aligned}\ln a_1 &= \ln Y_1 - S - A \\ \ln a_2 &= \ln Y_2 + 2Z \ln \omega_2 + 2z \ln \omega'_2 - S - A + \ln \gamma_2^0 \\ \ln a_3 &= \ln y_C + 2Z' \ln \omega_C + 2z \ln \omega'_C + \ln(\Gamma \gamma_C^0)\end{aligned}\quad (12-172)$$

其中

$$\begin{cases} A = Z \ln(1 + y_2 \omega_2) + z \ln(1 + y_C \omega_C) + Z' \Gamma \ln(1 + y_2 \omega'_2) + z' \Gamma \ln(1 + y_C \omega'_C) \\ S = (Z + \Gamma Z') \ln Y_1 + \{(z + \Gamma z') - \Gamma\} \ln Y_V \end{cases}$$

这里1和2分别表示 Fe 和合金元素 i , C 表示碳, V 表示间隙位置的空位, Y 是亚点阵中的原子百分数,与摩尔分数的关系为

$$\begin{aligned}Y_1 &= \frac{x_1}{1 - x_C}; & Y_2 &= \frac{x_C}{1 - x_C} \\ Y_C &= \frac{x_C}{\Gamma(1 - x_C)}; & Y_V &= \frac{\Gamma - (1 + \Gamma)x_C}{\Gamma(1 - x_C)}\end{aligned}\quad (12-173)$$

这里 Γ 是间隙位置数目与置换位置数目之比, y_i 是 i 原子与所有溶剂原子(Fe 或 V)之比:

$$\begin{aligned}y_1 &= 1; & y_2 &= x_2/x_1 \\ y_C &= \frac{x_C}{\Gamma - (1 + \Gamma)x_C}; & y_V &= 1\end{aligned}\quad (12-174)$$

	Z	z	Z'	z'	$\Gamma (= z/Z')$
$\alpha(\text{bcc})$	8	6	2	4	3
$\gamma(\text{fcc})$	12	6	6	12	1

设 Z 和 z 分别是一个置换位置的置换配位数和间隙配位数, Z' 和 z' 分别是一个间隙位置的置换配位数和间隙配位数,在 bcc 和 fcc 中它们的数值为

对于合金量不超过 0.15at% 的固溶体, (12-172) 式中, ω_i 和 ω'_i 可用下式表示:

$$\omega_i \text{ 或 } \omega'_i = 1 + a_2 y_2 + a_C y_C + b_{22} y_2^2 + b_{2C} y_2 y_C + b_{CC} y_C^2 \quad (12-175)$$

λ_{ij} 是固溶原子 i 和 j 的交互作用系数, ω 函数的系数为:

1) E. H. Foo, C. H. P. Lupis, Acta Metall., 21(1973), 1409

2) M. Enomoto, H. L. Aaronson, CALPHAD, 9(1985)43.

(12-172)式中, $\ln\gamma_2^0$ 和 $\ln\gamma_C^0$ 分别是合金元素2和C在无稀限固溶体中的活度系数。根据已知的活度方程,即可求出奥氏体转变到相同成分的铁素体时自由能的变化,如下式:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = x_{Fe} \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_2 \Delta G_2^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_{Fe} RT \ln \frac{a_{Fe}^{\alpha}}{a_{Fe}^{\gamma}} + x_2 RT \ln \frac{a_2^{\alpha}}{a_2^{\gamma}} + x_C RT \ln \frac{a_C^{\alpha}}{a_C^{\gamma}} \quad (12-176)$$

ω_1, ω_2	a_2	a_C	b_{22}	b_{2C}	b_{CC}
ω_2	λ_{22}	0	$\lambda_{22}(2\lambda_{22}-1)$	0	0
ω_C	λ_{2C}	0	$\lambda_{2C}(2\lambda_{2C}-1)$	0	0
ω_2	0	λ_{2C}	0	λ_{2C}^2	$\lambda_{2C}(2\lambda_{2C}-1)$
ω_C	0	λ_{CC}	0	λ_{2C}^2	$\lambda_{CC}(2\lambda_{CC}-1)$

对 Fe-Mn-C, 利用测得不同成分的 M_i 及在 M_i 时奥氏体的屈服强度数据¹⁾, 选用上述 Fe-C 的 $\ln\gamma_2^0$ 和 λ_{CC} ²⁾; 采用 Fe-Mn-C 中碳在奥氏体内的活度数据³⁾, 计算了 Mn-C 交互作用系数, 并假定铁素体中 Mn-C 交互作用系数为零⁴⁾, $\ln\gamma_2^0$ 和 λ_{22} 值由剩余自由能 G^{rr} 按下式计算求得:

$$\ln\gamma_2^0 = \frac{1}{RT} [\bar{G}_2^{rr}]_{x_2=0}$$

$$\lambda_{22} = \left[\frac{\partial \bar{G}_2^{rr}}{\partial x_2} \right]_{x_2=0} / 2Z \quad (12-177)$$

\bar{G}^{rr} 选用 Kirchner 等的数据⁵⁾, 其中考虑了磁性的影响, 纯铁的自由能选自 Orr 和 Chipman, 纯 Mn 的自由能值选自文献⁶⁾; 活度系数和交互作用系数如表12-5所示。

表12-5 Fe-Mn-C 中碳和合金元素在铁素体 $\alpha(\text{bcc})$ 和奥氏体 $\gamma(\text{fcc})$ 内的活度系数和交互作用系数

	$\alpha(\text{bcc})$	$\gamma(\text{fcc})$	文献
$\ln\gamma_C^0$	$-5.634 + 12895/T$	$-0.87 + 4173/T$	1)
λ_{CC}	$1 - \exp[5.467 - 2020/T]$	$1 - \exp[0.75 - 917/T]$	3)
$\ln\gamma_2^0$	$(-805 + 3.928T + 1500S_{\text{mag}})/RT$	$(-5210 + 4.56T)/RT$	5)
λ_{2C}	0	$0.1725 - 435.5/RT$	6)
λ_{22}	$-(-805 + 3.928T + 1500S_{\text{mag}})/8RT$	$-(5210 + 4.56T)/8RT$	7)

以 CAM 计算 Fe-Mn-C 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ 曲线如图12-48所示。将 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值连同(12-148)式所得的 $\Delta G^{\alpha \rightarrow M}$ 求得 Fe-Mn-C 的 M_i 与实验值很好符合, 见图12-49, 其中列出经修正的 LFG(M-LFG) 和经修正的三元规则溶液模型(M-Hsu)以作比较, 可见以 CAM 所得的结果更为准确⁷⁾。

- 1) 潘牧, 徐祖耀, 金属学报, 25(1989), A389.
- 2) 潘牧, 徐祖耀, 材料科学进展, 2(1988), 32.
- 3) T. Wada, H. Wada, J. F. Elliott, J. Chipman Metall. Trans., 3(1972), 1657.
- 4) M. Fuomoto, H. I. Aaronson, CALPHAD, 9(1985), 43.
- 5) G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius, Metall. Trans., 4(1973), 167.
- 6) J. F. Breedis, L. Kaufman, Metall. Trans., 2(1971), 2359.
- 7) 徐祖耀, 潘牧, 金属学报, 25(1989), A250.

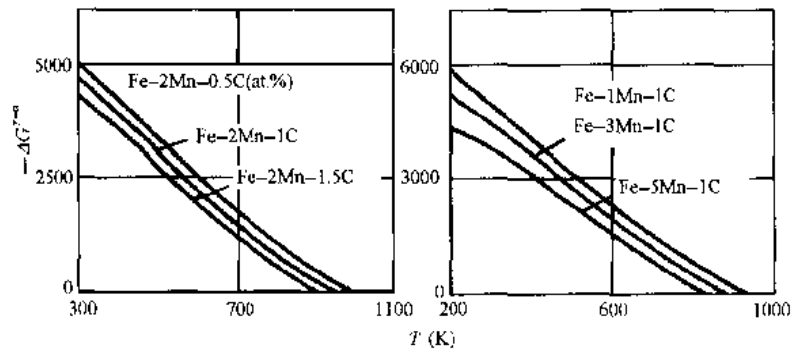


图12-48 Fe-Mn-C合金的 $\Delta G^{T \rightarrow 0}$

对 Fe-Ni-C, 采用实测的奥氏体屈服强度和 M_s , 选用文献¹⁾的纯 Ni 自由能值, 表12-5中 Fe-C 的 γ_C^0 和 λ_{CC} , Ni 的活度系数及其交互作用系数选自表12-6中的数据。

表12-6中, $(S_{Fe})_{mag}$ 为纯铁的磁性熵, 采用 Weiss 和 Tauer 的数据²⁾; $E-4T$ 表示 $10^{-4}T$, $E-7T^2$ 表示 $10^{-7}T^2$, 余类推。

表12-6 Fe-Ni-C 中碳和合金元素在铁素体 α (bcc)和奥氏体 γ (fcc)内的活度系数和交互作用系数

	α (bcc)	文献	γ (fcc)	文献
$\ln \gamma_C^0$	$1.596E-4T-1.909E-7T^2+161/T$ $+400(S_{Fe})_{mag}/1.98/T$	2)	$-4.608E-4T+1.965E-7T^2+251.6T$	3)
λ_{22}	$7.88E-3T^2+3.93752E-9T^2-4559/T$ $+400(S_{Fe})_{mag}/1.98/T$	2)	$7.716E-3-3.288E-6T^2-9397/T$	3)
λ_{2C}	0	3)	$-2.2-7600/T$	3)

图12-49中列出由 CAM, M-LFG 和 M-Hsu 模型求得 Fe-Ni-C 的 M_s 与实验值的比较, 可见两者很好符合。

3. 含 ZrO_2 陶瓷

徐祖耀等由优化 ZrO_2 - CeO_2 相图, 求得 8mol%, 10mol% 和 12mol% CeO_2 - ZrO_2 中 t 相和 m 相的吉布斯自由能值并由此得到它们的 T_0 温度, 分别为 999, 838 和 691K^{3), 4)}。由非化学自由能的估算, 可求得 M_s 温度。对 8mol% CeO_2 - ZrO_2 的 M_s 可如下述求得^{5), 6)}。

将(12-151)式改写成

$$\Delta G^{T \rightarrow M} = V(\Delta G_{ch} + \Delta G_{st}) + S\Delta G_{sur}$$

1) R. J. Weiss, K. J. Tauer, Phys. Rev., 102(1956), 1490.

2) 徐祖耀、潘牧, 金属学报, 25(1989), A250.

3) J. S. Kirkaldy, B. A. Thomson, E. A. Baganis, in Hardenability Concepts with Applications to Steels, Doane, AIME, 1978.

4) L. Kaufman, H. Nesor, Z. Metallk., 64(1973), 249.

5) T. Y. Hsu(徐祖耀), L. Li, B. Jiang, Mater. Trans. JIM, 37(1996), 1281.

6) L. Li, Zuyao Xu(Hsu T. Y.), Q. Ao, J Mater Sci. Technol., 12(1996), 159.

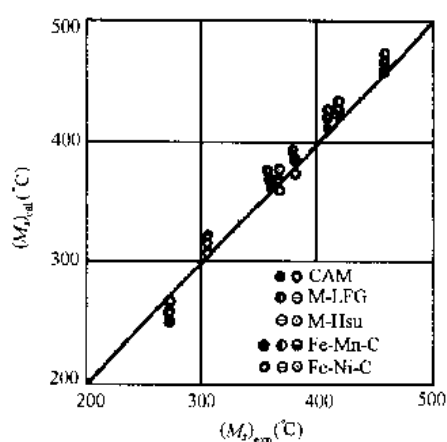


图12-49 M_s 温度计算值与实验值的比较

对8mol%CeO₂-ZrO₂的 M_s 温度($\sim 320^\circ\text{C}$), 得 $\sigma_y(M_s) = 910\text{MPa}$ 。设诱发 $t \rightarrow m$ 相变所需的临界切应力为 τ_c , 相变应变为 γ_T , 设 Schmid 因子为1/2, 参考 Hannink 等工作, 取 $\gamma_T = 0.157$, 则得

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{shr}} &= (1/2)\tau_c\gamma_T = (1/2)[(910\text{MPa}/2) \times 0.157] \\ &= 35.72 \times 10^6\text{J/m}^3 = 774.5\text{J/mol}\end{aligned}\quad (12-179)$$

对8mol%CeO₂-ZrO₂, 计算得摩尔量为127.1328g/mol, 经测得其密度为5.864g/cm³, 因此得量纲转换为1J/m³ = 21.68 × 10⁻⁶J/mol。

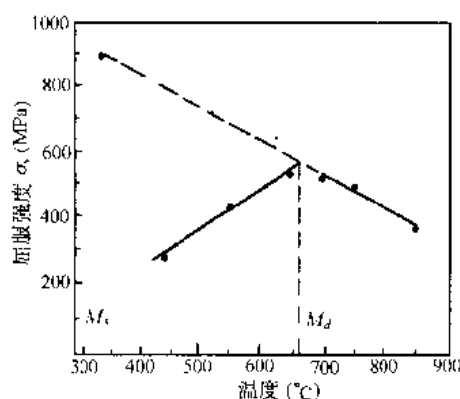


图12-50 8mol%CeO₂-ZrO₂中压力屈服强度与温度的关系

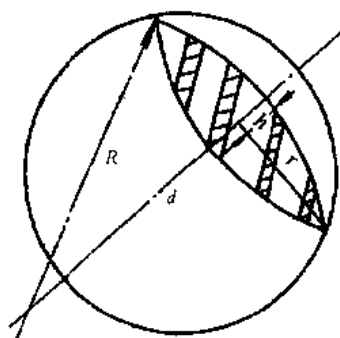


图12-51 在 t 相中形成透镜状马氏体示意图

膨胀应变能决定于材料的杨氏弹性模量 E , 泊松比 ν 和相变时体积改变 $\Delta V/V$, 即

$$\Delta G_{\text{di}} = [E/9(1 - \nu)](\Delta V/V)^2 \quad (12-180)$$

参考纯 ZrO₂ 在293~1633K 的模量值为168.68~94.15MPa, 经膨胀仪测定8Ce-ZrO₂ 的 $\Delta V/V = 0.050$, 取 $\gamma = 0.25$, 则 $\Delta G_{\text{di}} = 56.30 \times 10^6\text{J/m}^3 = 1220.58\text{J/mol}$ 。设马氏体呈透镜状, 如图12-51, 其盘半径为 r , 厚度为 $2h$, 弧度(圆半径)为 R , 在直径为 d 的 t 相中形成; 则经相变的透镜状体积 $V = (1/6)\pi h(3r^2 + h^2) \times 2$ 。经相变部分的表面积 $S = 2\pi R h \times 2$ 。测得 $d = 1.38\mu\text{m}$, 并取 $R = d, r = d/3$, 及 $h = d/10$ 。

ΔG_{sur} 可表示为

$$\Delta G_{\text{sur}} = (S/V)[\Delta\sigma_a + \Delta\sigma_{tw}] \quad (12-181)$$

其中, $\Delta\sigma_a$ 为单位面积的自由能改变, 取 $\sigma_a = 0.36\text{J/m}^2$, 根据 Evans 等对孪晶界能量的估算:

$$\Delta\sigma_{tw} = [(n-1)(n+1)/6n] \times \Gamma_{tw} \quad (12-182)$$

其中, n 为孪晶数, 估计为 8, Γ_{tw} 为孪晶界能量, 取 $\Gamma_{tw} = 0.43\text{J/m}^2$, 则 $\Delta\sigma_{tw} = 0.564\text{J/m}^2$ 。因此, 得

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{sur}} &= (S/V)[\Delta\sigma_a + \Delta\sigma_{tw}] = 23.40 \times 10^6\text{J/m}^3 \\ &= 507.31\text{J/m} \end{aligned} \quad (12-183)$$

令(12-178)式为零, 并将有关数据代入, 则得 8Ce-TZP 中形成一片马氏体所需的化学驱动力(临界值)为

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{ch}}^{t \rightarrow m} |_{M_s} &= \Delta G_{\text{shr}} + \Delta G_{\text{dil}} + (S/V)[\Delta\sigma_a + \Delta\sigma_{tw}] \\ &= (774.54 + 1220.58 + 507.31)\text{J/mol} = 2502.40\text{J/mol} \end{aligned} \quad (12-184)$$

对照 8mol% CeO₂-ZrO₂ 中 t 相和 m 相自由能值, 可得其 M_s 为 595.34K, 与实测值 593K 甚为接近¹⁾。

4. fcc(β 或 γ) \rightarrow hcp(ϵ)马氏体相变

(1) 钴及其合金

按 ΔG 的近似式有

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \epsilon}(T) = \Delta H^{\beta \rightarrow \epsilon}(T_0) \cdot \frac{T_0 - T}{T}$$

由相应的 ΔH 值求得纯钴、Co-14Ni 和 Co-3.5Cu 的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \epsilon}(T)$ 值^{2), 3)}, 如图 12-52。徐祖耀和陆明炯提出钴及其合金中 fcc \rightarrow hcp 的相变临界驱动力与层错能有关^{2), 4)}。设层错能为 E_{sf} , 孪晶界面能为 σ_{tw} , 晶界能为 $\sigma_{1,2}$, 则 $E_{sf} = 2\sigma_{tw}$, 得

$$\Delta G_{\text{C}}^{\beta \rightarrow \epsilon} = 420(E_{sf}/\sigma_{1,2}) + 1.38 \text{ J/mol}$$

其中, 1.38J/mol 相当于相变应变能, (12-152)式为上式的普遍式。

(2) Fe-Mn-Si 合金

Fe-Mn-Si 合金作为形状记忆材料问世后, 低层错能合金的 fcc(γ) \rightarrow hcp(ϵ)马氏体相变备受关注, 其热力学研究也相应地获得重视。Forsberg 和 Agren⁵⁾利用现有二元相图

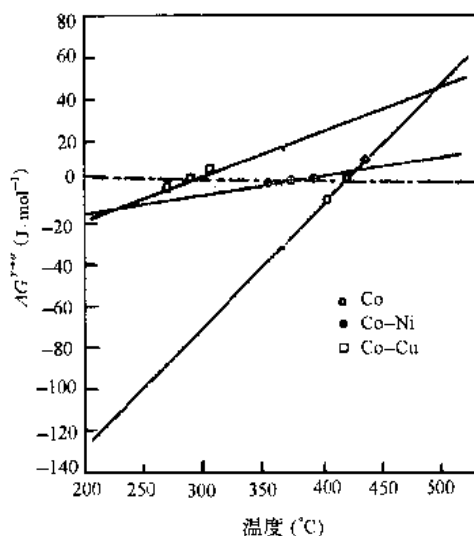


图12-52 Co, Co-14Ni 及 Co-3.5Cu 合金的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \epsilon}(T)$ 值

1) B. Jiang, L. Li, T. Y. Hsu (徐祖耀), Mater Trans., JIM, 37(1996), 1284.

2) 徐祖耀, 陆明炯, 上海交通大学科研资料, 1966, No. 80218.

3) 陆明炯, 上海交通大学研究生毕业论文, 1965.

4) 徐祖耀, 金属学报, 16(1980), 430.

5) A. Forsberg, J. Agren, J. Phase Equilibria, 14(1993), 354.

及不完全的三元相图截面和热力学性质,假定 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 的临界相变驱动力为恒值—— -50J/mol , 计算了 Fe-Mn-Si 的 T_0 和 M_s 温度。在他们的工作中未列出 γ 相和 ϵ 相的 Gibbs 自由能, M_s 的计算值与一些以往工作的实验值尚符合,但含高 Mn 合金较差。李麟和徐祖耀¹⁾由二元系热力学参数获得三元系中 γ 相和 ϵ 相的 Gibbs 自由能值。经测得一定成分合金的层错能或层错几率,利用(12-152)式求得的临界驱动力,对照化学驱动力,即可较准确地计算出合金的 M_s 温度,与实测的相近²⁾。

12-8 贝氏体相变热力学

徐祖耀等曾以热力学判断贝氏体相变的机制^{3),4),5)},宏观的热力学判据虽不能概括材料的微观结构变化,但不失为一种探讨的途径,以过程发生的可能性作出机制的判据。

1. Fe-C 及 Fe-X-C 基合金

Fe-C 合金中的贝氏体相变具有下列三种可能机制:(1) 由奥氏体 γ 先析出先共析铁素体 α ,其过程可表为 $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1$;(2) 奥氏体分解为平衡浓度的铁素体和渗碳体,即 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 和(3) 奥氏体以马氏体方式转变为同成分的铁素体,然后由完全过饱和的铁素体析出渗碳体,变成过饱和度较低的铁素体,即 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 及 $\alpha' \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}$ 。其焦点在于贝氏体由先共析铁素体形成,即(1)过程形成,还是由马氏体相变方式,即(3)过程形成;前者属扩散型机制,后者为切变型机制。

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 的计算 由(12-22)式可将奥氏体析出先共析铁素体的自由能变化表为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1} = RT \left[x_\gamma \ln \frac{a_{\text{C}}^{\gamma/a}}{a_{\text{C}}^{\gamma_1}} + (1 - x_\gamma) \ln \frac{a_{\text{Fe}}^{\gamma/a}}{a_{\text{Fe}}^{\gamma_1}} \right] \quad (12-185)$$

其中, $a_{\text{C}}^{\gamma/a}$ 和 $a_{\text{Fe}}^{\gamma/a}$ 分别表示 C 和 Fe 在奥氏体/铁素体界面奥氏体中的活度。以相应的活度表达式代入(12-185)式,即可求得不同模型的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 值。

利用活度式(12-94)和(12-99),ADP 求得 KRC 模型的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1} = RT \left\{ x_\gamma \ln \left[\frac{(1 - e^\varphi)(1 - Z_\gamma x_\gamma)}{(Z_\gamma - 1)(x_\gamma e^\varphi)} \right] \right. \\ \left. + \frac{(1 - x_\gamma)}{(Z_\gamma - 1)} \ln \left[\frac{(1 - x_\gamma)e^\varphi}{(1 - Z_\gamma x_\gamma)} \right] \right\} \quad (12-186) \end{aligned}$$

其中, $\varphi = \frac{(Z_\gamma - 1)\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}}{RT}$, 由(12-186)式代入相应数据,应用 Kaufman 等的 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值,求得奥氏体析出先共析铁素体的相变驱动力如图12-53所示。

利用活度式(12-102)和(12-117)式,ADP-SBA 求得 LFG 模型的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1} = RT \left\{ x_\gamma \left[5 \ln \frac{(1 - 2x_\gamma^{\gamma/a})x_\gamma}{(1 - 2x_\gamma)x_\gamma^{\gamma/a}} \right] \right.$$

1) L. Li, T. Y. Hsu(徐祖耀), CALPHAD, 21(1997), 443.

2) 张曦华, 金学军, 徐祖耀, 中国科学, E, 待发表.

3) T. Y. Hsu(徐祖耀), Metall. Trans., 21A(1990), 811.

4) T. Y. Hsu(徐祖耀), X. W. Zhou, Metall. Mater. Trans., 25A(1994), 2555.

5) 徐祖耀, 材料科学进展, 2(1988)(3), 1.

$$\begin{aligned}
& + 6 \ln \frac{(\delta_{\gamma}^{y/a} - 1 + 3x_{\gamma}^{y/a})(\delta_{\gamma} + 1 - 3x_{\gamma})}{(\delta_{\gamma}^{y/a} + 1 - 3x_{\gamma}^{y/a})(\delta_{\gamma} - 1 + 3x_{\gamma})} \Big] \\
& + (1 - x_{\gamma}) \Big[5 \ln \frac{(1 - x_{\gamma}^{y/a})(1 - 2x_{\gamma})}{(1 - x_{\gamma})(1 - 2x_{\gamma}^{y/a})} \\
& + 6 \ln \frac{(1 - 2J_{\gamma} + (4J_{\gamma} - 1)x_{\gamma}^{y/a} - \delta_{\gamma}^{y/a})(2x_{\gamma} - 1)}{(1 - 2J_{\gamma} + (4J_{\gamma} - 1)x_{\gamma} - \delta_{\gamma})(2x_{\gamma}^{y/a} - 1)} \Big] \Big\} \quad (12-187)
\end{aligned}$$

以相应数据代入(12-187)式所求得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 如图12-54及12-55所示。

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 的计算在贝氏体相变温度下, 铁素体的含碳量很低。若近似地用纯 $\alpha\text{-Fe}$ 的自由能 G_{Fe}^{α} 代替平衡铁素体自由能, 则奥氏体分解为平衡铁素体和渗碳体的相变驱动力可表示为

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} &= (1 - x_{\gamma})G_{\text{Fe}}^{\alpha} + x_{\gamma}G_{\text{C}}^{\text{C}} \\
&+ x_{\gamma}\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}} - G^{\gamma} \quad (12-188)
\end{aligned}$$

其中, $\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}}$ 是渗碳体的生成自由能变化, 即

$$\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}} = G^{\text{Fe}_3\text{C}} - 3G_{\text{Fe}}^{\alpha} - G_{\text{C}}^{\text{C}}$$

$G^{\text{Fe}_3\text{C}}$, G_{Fe}^{α} , G_{C}^{C} 和 G^{γ} 分别为渗碳体、纯 $\alpha\text{-Fe}$ 、石墨和奥氏体的自由能。用 KRC 模型(12-94)和(12-99)式表示 G^{γ} 再将其代入(12-188)式, 即可求得

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} &= (1 - x_{\gamma})\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_{\gamma}(\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}} - \Delta \bar{H}_{\gamma} + \Delta \bar{S}_{\gamma}^{\circ} T) \\
&- \frac{RT}{(Z_{\gamma} - 1)} [(1 - Z_{\gamma}x_{\gamma}) \ln(1 - Z_{\gamma}x_{\gamma})
\end{aligned}$$

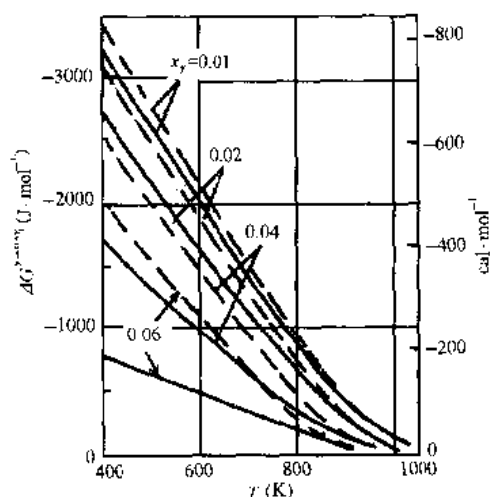


图12-53 以 KRC 模型和 Kaufman 等 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$

$\omega_{\gamma} = 8054$ (—) 和 1569 (---) J/mol

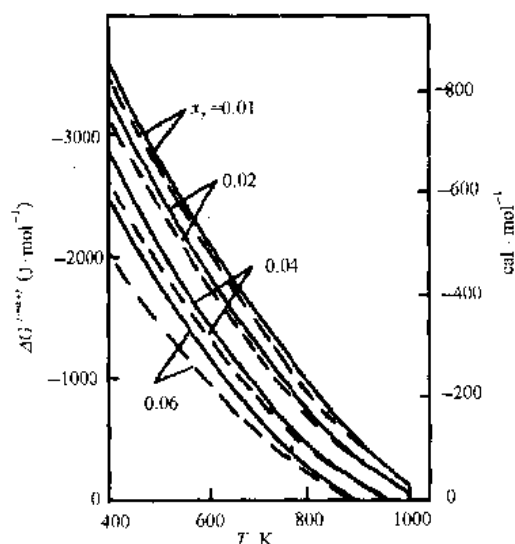


图12-54 LFG 模型和 Kaufman 等的 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ $\omega_{\gamma} = 1250$ J/mol (—); 8054 J/mol (---)

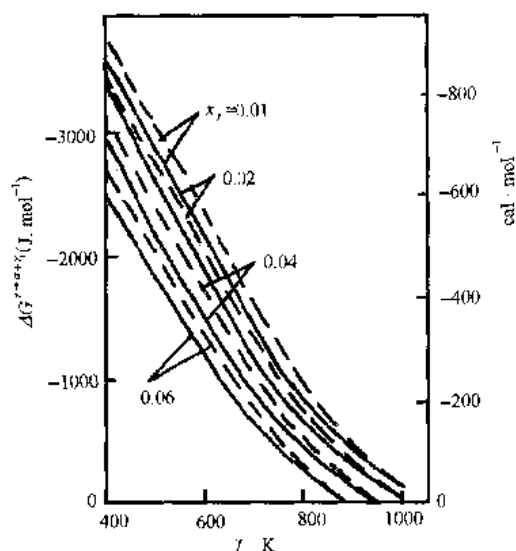


图12-55 LFG 模型和 Kaufman 等及 Mogutnov $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ Kaufman 等 (—); Mogutnov 等 (---)

$$- (1 - x_\gamma) \ln(1 - x_\gamma) + x_\gamma (Z_\gamma - 1) \ln x_\gamma] \quad (12-189)$$

图12-56表示 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 计算的结果, $\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}}$ 采用 KRC 的数据。在 $x_\gamma = 0.01 \sim 0.06$ 范围内, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 值变化不大, 图中只画出 $x_\gamma = 0.02$ 和 0.06 的两条曲线。采用 KRC 的数据, 将 (12-102) 和 (12-117) 式代入 (12-188) 式得 LFG 模型的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} = & (1 - x_\gamma) \Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_\gamma (\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}} - 6w_\gamma - \Delta \bar{H}_\gamma + \Delta \bar{S}_\gamma^* T) \\ & - 5RT[(1 - x_\gamma) \ln(1 - x_\gamma) - (1 - 2x_\gamma) \ln(1 - 2x_\gamma) - x_\gamma \ln x_\gamma] \\ & - 6RT \left[x_\gamma \ln \frac{\delta_\gamma - 1 + 3x_\gamma}{\delta_\gamma + 1 - 3x_\gamma} + (1 - x_\gamma) \right. \\ & \left. \ln \frac{1 - 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma - \delta_\gamma}{2J_\gamma(2x_\gamma - 1)} \right] \end{aligned} \quad (12-190)$$

代入相应的数据于 (12-190) 式, 得 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 如图 12-57 所示, $x_\gamma = 0.01 \sim 0.06$ 范围内, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 值变化不大, 图中只画出 $x_\gamma = 0.02$ 和 0.06 。

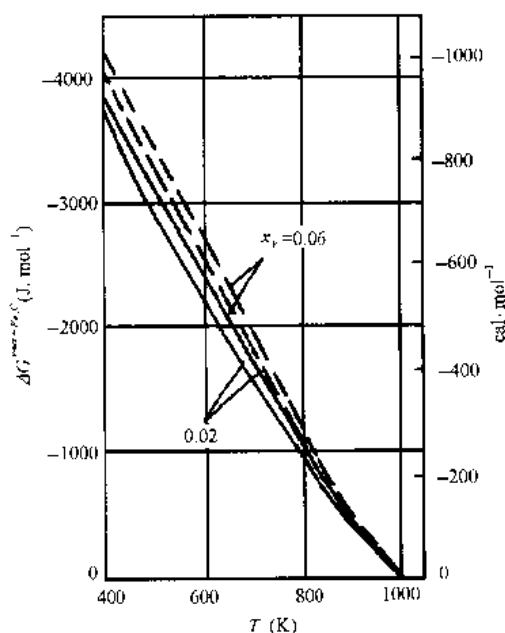


图12-56 以 KRC 模型和 Kaufman 等及 Mogutnov $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值, 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$

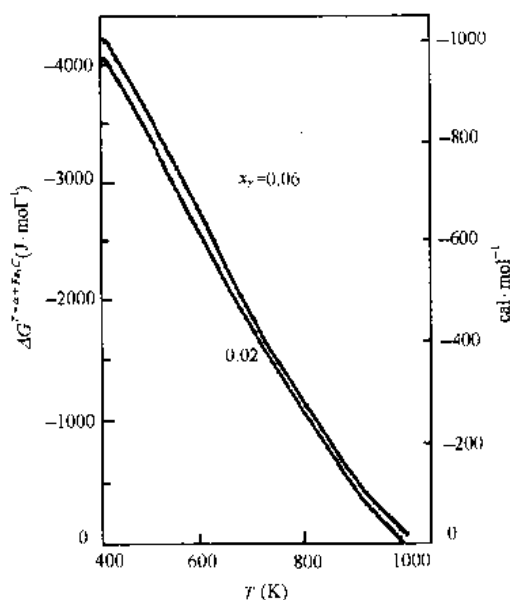


图12-57 LFG 模型和 Mogutnov 的 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$, 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$

KRC 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 如同 (12-167) 式, 结果见图 12-41。LFG 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 如同 (12-168) 式, 结果见图 12-43。

过饱和铁素体脱溶的驱动力:

(a) 过饱和铁素体脱溶转变为平衡铁素体和渗碳体 ($\alpha' \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$)。

与 (12-188) 式相似, 用纯 α -Fe 自由能近似地代替含平衡碳量铁素体的自由能, 得到

$$\Delta G^{\alpha' \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} = (1 - x_{\alpha'}) \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha' \rightarrow \alpha} + x_{\alpha'} G_{\text{C}}^{\alpha} + x_{\alpha'} \Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}} - G^{\alpha'} \quad (12-191)$$

其中, $x_{\alpha'}$ 是碳在过饱和铁素体 α' 中的摩尔分数, G^{α} 是 α' 的自由能。对完全过饱和的情况, $x_{\alpha'} = x_\gamma$, 从 (12-191) 式中减去 (12-188) 式得到

$$\Delta G^{\alpha' \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} = \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} - \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} \quad (12-192)$$

(b) 过饱和铁素体转变为较低过饱和度的铁素体 (α'') 和渗碳体 ($\alpha' \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}$)。

渗碳体从过饱和铁素体中脱溶的自由能变化可表示为

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}} = RT \left[x_\alpha \ln \frac{a_{\text{C}}^{\alpha''}}{a_{\text{C}}^{\alpha}} + (1 - x_\alpha) + \ln \frac{a_{\text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha''}}{a_{\text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha}} \right] \quad (12-193)$$

将(12-95)和(12-101)式代入(12-193)式,得到

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}} = & RT \left[x_\alpha \ln \frac{(3 - Z_\alpha x_\alpha) x_\alpha}{(3 - Z_\alpha x_\alpha') x_\alpha'} \right. \\ & \left. + \frac{3(1 - x_\alpha)}{Z_\alpha - 3} \ln \frac{(3 - Z_\alpha x_\alpha')(1 - x_\alpha')}{(3 - Z_\alpha x_\alpha)(1 - x_\alpha)} \right] \end{aligned} \quad (12-194)$$

比较由 KRC 所得 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ (图 12-41)、 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ (图 12-53) 和 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ (图 12-56) 可见过程驱动力(绝对值)大小的顺序为 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 、 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 和 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 。由 LFG 模型所得上述三种过程的驱动力(图 12-43、12-54、12-55 和 12-57), 以碳在 γ 相的浓度 $x_\gamma = 0.04$ 的合金表示, 如图 12-58 (图中列出由原始 KRC 所得的结果)。其绝对值顺序与由 KRC 模型所得的相同。 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 的绝对值最大, 表示 γ 分解为较稳定的 α 及 Fe_3C 这一过程倾向最大; γ 及 γ_1 最终都将分解。对相变机制的判别上, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 驱动力远较 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 的为小, 说明由奥氏体转变为同成分 α' 的过程较难实现。柯俊和 Cottrell^[1] 曾提出, 碳化物析出将使相变驱动力增加。取 0.8wt% C 钢 ($x_\gamma = 0.036$) 上贝氏体形成的上限温度约 823K; 参照文献^[2-3], 取上贝氏体铁素体的含碳量为 $x = 0.0014$, 代入 (12-190) 式, 得脱溶 ($\alpha' \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}$) 驱动力为 -527J/mol ; 由 (12-170) 式求得 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 的自由能变化为 137J/mol ; 因此 ($\gamma \rightarrow \alpha'$) 加 ($\alpha' \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}$) 的总驱动力仅 -390J/mol 左右。Fe-C 系中进行马氏体型切变所需的临界驱动力约 1000J/mol ^[4,5], 贝氏体相变开始温度 (B_s) 较高, 其切变所需驱动力应较 1000J/mol 为低, 但上列 -390J/mol 当难以克服 Fe-C 系的切变相变应变。

亚共析钢在 B_s 以下附近, 经常形成无碳化物贝氏体。对 $x_\gamma = 0.01 \sim 0.02$ (能得到较大的驱动力), 在 B_s 温度 (约 550°C) 时 LFG 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 为 $-196 \sim -237\text{J/mol}$ (用 Kaufman 等的 $\Delta G_{\text{Fe}_3\text{C}}$, 仅为在 M_s 时切变所需驱动力的 $1/4$)。

对 $x_\gamma = 0.035$ 的 Fe-C 合金, 取 $x_\alpha = 0.001$ (下限), 在 B_s 时得 LFG 的 $\Delta G^{\alpha' \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}}$ 为 -266J/mol , 而 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 为 85J/mol , 两者之和为 -181J/mol 。即使在 B_s 时所需驱动力下降 (由

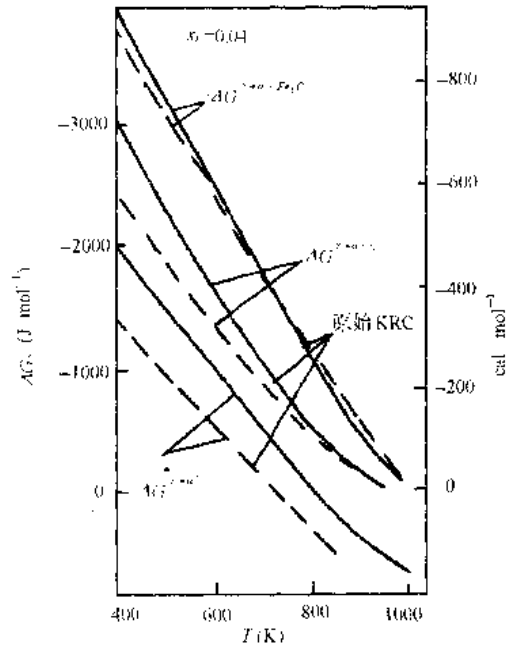


图 12-58 LFG 模型和 Megunov 的 $\Delta G_{\text{Fe}_3\text{C}}$ 计算所得的 ΔG 的比较

1) T. Kato, S. A. Cottrell, J. Iron Steel Inst., London, 172 (1952), 367.

2) R. F. Hebenmann, in Phase Transformations, ASM, Metals Park, Ohio, 1970, 397.

3) H. K. D. H. Bhadeshia, D. V. Edmonds, Acta Metall., 28 (1980), 1265.

4) T. Y. Hsu (徐祖耀), J. Mater. Sci., 20 (1985), 23.

5) T. Y. Hsu (徐祖耀), H. B. Chang, Acta Metall., 32 (1984), 343.

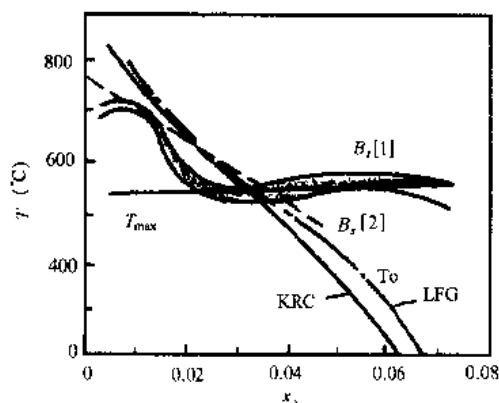


图12-59 T_{\max} 和 T_0 与 B_s 的比较

(537°C),这几乎与碳量无关,以此温度作为 T_{\max} 。 $B_s^{(1)}$ 为显微组织 B_s 温度。 $B_s^{(2)}$ 为Steven和Haynes所测定0.1~0.55wt% C合金钢的 B_s 温度(并取共析合金~0.77wt% C的 B_s 为823K或550°C)。由图12-59可见, x_C 大于0.035合金的实验 B_s 温度均在 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 的温度以上; x_C 小于0.035合金的 B_s 实验温度均高于 T_{\max} 温度(对 $x_C=0.01$ 合金,甚至高达150°C)。这些再次说明,在较高温度,贝氏体相变难以切变进行^{3)~6)}。

对Fe-X-C系,应用Zener提出的合金元素对 ΔG 的影响,对多元低合金钢以超元素方法处理⁷⁾,对一些低合金钢,以Steven和Haynes方程²⁾求得的 B_s ,将Fe-C的KRC和LFG模型扩展用于合金钢,求出 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$,其中, γ_1 取Fe-C相图上 $\gamma/\gamma + \alpha$ 的浓度,以得最大的相变驱动力,并与切变应变能 W_s 作比较。 W_s 由Eshelby公式⁷⁾求得

$$W_s = \frac{E(\epsilon_{11}^T)^2}{1 + \nu} \cdot \frac{\pi(2 - \nu)V}{4(1 - \nu)} \cdot \frac{c}{b} \quad (12-195)$$

其中, E 为杨氏模量, ϵ 为切应变,取 $\epsilon_{11}^T=0.18$, ν 为泊松比, V 为摩尔体积, c/b 为新相厚度与长度的比率,取 $c/b=0.02$ 。图12-60示低碳Ni-Cr钢(0.12C, 1.02Cr, 2.27Ni)取(12-195)式计算所得的切变应变能 W_s 和由LFG模型计算所得 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ (最大驱动力)的比较。可见,如贝氏体按切变形成,其最大驱动力远不及所需克服的切变应变能⁸⁾。

2. β -Cu基合金

β -Cu-合金中 α_1 相(贝氏体)的形成机制应归属扩散型还是切变型,两学派各持一说,另一说则持切变形核、扩散长大。按热力学考虑,宜考察并比较切变过程 $\beta' \rightarrow \alpha_1$ (α_1 与 β' 的成份相同)的驱动力和扩散过程 $\beta' \rightarrow \alpha_1 + \beta_1$ (α_1 成分和 β' 不同, β' 析出 α_1 后成分改变为 β_1)

于形成的位错密度较低),但如此小的驱动力,似难以进行切变型相变。

可见,至少在上限温度,按热力学,贝氏体相变不可能以切变机制进行。

图12-59表示:贝氏体以切变形成的最高温度 T_{\max} ,实验值 $B_s^{(1),(2)}$ 和由KRC及LFG模型求出的 T_0 温度($\gamma \rightarrow \alpha$ 的温度)的比较。由计算得 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 为最大,Fe-C马氏体相变的切变所需驱动力至少为1000J/mol,令 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} = -1000\text{J/mol}$,由(12-129)式(应用Mogutnov等的 $\Delta G_{\text{Fe-C}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$)求出相变温度约为810K

1) H. I. Aaronson, H. A. Domain, G. M. Pound, Trans. Metall. Soc. AIME, 236(1966), 753.

2) W. Steven, A. G. Haynes, J. Iron Steel Inst., 183(1956), 349.

3) T. Y. Hsu(徐祖耀), Y. W. Mou, in Proc. Phase Transformations in Ferrous Alloys, Eds. A. R. Marder, J. I. Goldstein, TMS-AIME, 1984, p327.

4) T. Y. Hsu(徐祖耀), Y. W. Mou, Acta Metall., 32(1984), 1468.

5) 徐祖耀, 牟翊文, 金属学报, 21(1985), A107.

6) 徐祖耀, 牟翊文, 金属学报, 23(1987), A33.

7) J. D. Eshelby, Proc. Roy. Soc. A, 241(1957), 376.

8) Y. W. Mou, T. Y. Hsu(徐祖耀), Metall. Trans., 19A(1988), 1695.

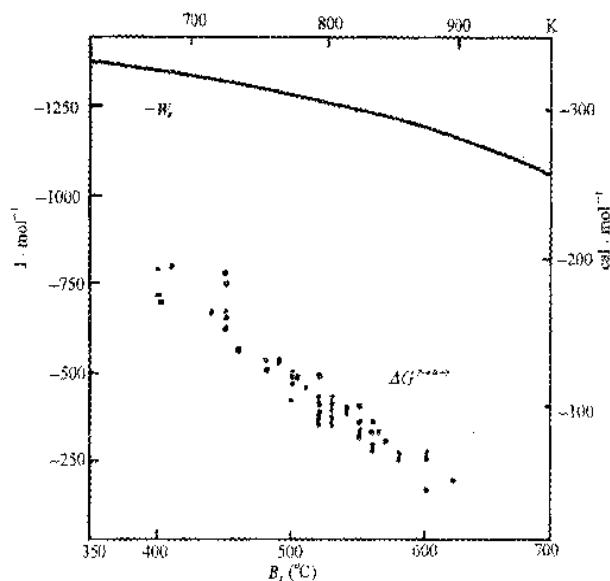


图12-60 0.12C-1.02Cr-2.27Ni 钢中贝氏体形成的最大相变驱动力和所需切应变能的比较

的驱动力。对切变过程来说,无序 α_1 形成后还可能经有序化成为 α'_1 , 因此也对 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'_1}$ 作计算。以下分别介述 Cu-Zn^{1),2)}, Cu-Al³⁾ 及 Cu-Zn-Al^{4),5)} 合金的贝氏体相变(α_1 相形成)的热力学。

(1) Cu-Zn

根据热力学,可将一些过程及一些相的自由能列如下诸式:

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} = X_{\text{Cu}} \Delta G_{\text{Cu}}^{\beta \rightarrow \alpha} + X_{\text{Zn}} \Delta G_{\text{Zn}}^{\beta \rightarrow \alpha} + (E^{\alpha} - E^{\beta}) X_{\text{Cu}} X_{\text{Zn}} \quad (12-196)$$

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'} = \Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1} + \Delta G^{\beta_1 \rightarrow \alpha} + \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'} \quad (12-197)$$

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1} = G^{\alpha} + \frac{X_{\text{Zn}}^{\beta} - X_{\text{Zn}}^{\alpha}}{X_{\text{Zn}}^{\beta} - X_{\text{Zn}}^{\alpha}} (G^{\beta_1} - G^{\alpha}) - G^{\beta} \quad (12-198)$$

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \beta'_1} = G^{\alpha} + \frac{X_{\text{Zn}}^{\beta} - X_{\text{Zn}}^{\alpha}}{X_{\text{Zn}}^{\beta} - X_{\text{Zn}}^{\alpha}} (G^{\beta'_1} - G^{\alpha}) - G^{\beta} \quad (12-199)$$

$$G^{\phi} (\phi = \alpha, \beta, \beta_1) = X_{\text{Cu}}^{\phi} G_{\text{Cu}}^{\phi} + X_{\text{Zn}}^{\phi} G_{\text{Zn}}^{\phi} + E^{\phi} X_{\text{Cu}}^{\phi} X_{\text{Zn}}^{\phi} + RT (X_{\text{Cu}}^{\phi} \ln X_{\text{Cu}}^{\phi} + X_{\text{Zn}}^{\phi} \ln X_{\text{Zn}}^{\phi}) \quad (12-200)$$

$$G^{\alpha'} = G^{\beta} + \Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'} \quad (12-201)$$

$$G^{\beta'_1} = G^{\beta_1} + \Delta G^{\beta_1 \rightarrow \beta'_1} \quad (12-202)$$

其中, α 即贝氏体相 α_1 。选用符号 α 是为了与相图符号一致。由于考虑到有序母相不能作为规则溶液处理, 这里没有采用熟知的沉淀相变驱动力的公式, 而是采用了更普遍的

- 1) T. Y. Hsu (徐祖耀), X. W. Zhou, Acta Metall., 37 (1989), 3095.
- 2) 徐祖耀, 周晓翌, 材料科学进展, 3 (1989), 391.
- 3) 徐祖耀, 周晓翌, 金属学报, 28 (1992), A262.
- 4) T. Y. Hsu (徐祖耀), X. W. Zhou, Acta Metall. Mater., 39 (1991), 2615.
- 5) 徐祖耀, 第三届全国贝氏体相变讨论会论文集, 中国金属学会材料科学学会, 1990, 23.

(12-199), (12-200)两式[熟知的沉淀相变驱动力公式为(12-199)式的特例]。

无序的 α 和 β 相均可视作规则溶液。根据规则溶液的基本公式 $RT\ln\gamma_{\text{Cu}}^{\alpha}=E^{\alpha}(1-X_{\text{Cu}}^{\alpha})^2$ 及实验活度数据¹⁾,求得组元在 α 相的交互作用系数 $E^{\alpha}=-29.074\text{kJ/mol}$ 。由于 β -Cu的实验活度数据的标准状态是纯 α -Cu,需将其转化为 β -Cu,经 $\Delta G_{\text{Cu}}^{\beta\rightarrow\alpha}+RT\ln a_{\text{Cu}}^{\beta}=RT\ln x_{\text{Cu}}^{\beta}+E^{\beta}(1-x_{\text{Cu}}^{\beta})^2$ 联立,求得组元在 β 相的交互作用系数 $E^{\beta}=-43.014\text{kJ/mol}$ 。取Inden²⁾计算所得的 β 相中最近邻及次近邻原子交换能 $W_{\text{CuZn}}^{(1)}=955k$ 和 $W_{\text{CuZn}}^{(2)}=535k$ ($k=13.8\times 10^{-24}\text{J}$),于是, $E^{\beta}=-N_0(4W_{\text{CuZn}}^{(1)}+3W_{\text{CuZn}}^{(2)})=-45.091\text{kJ/mol}$,与上述的 -43.014kJ/mol 较为一致,说明 E^{β} 的计算结果可靠。当 α 和 β 相平衡时,组元在各相的化学势相等,就有

$$\Delta G_{\text{Cu}}^{\beta\rightarrow\alpha}=-RT\ln\left[\frac{x_{\text{Cu}}^{\alpha/a+\beta}}{x_{\text{Cu}}^{\beta/\beta+\alpha}}\right]-E^{\alpha}(x_{\text{Zn}}^{\alpha/a+\beta})^2+E^{\beta}(x_{\text{Zn}}^{\beta/\beta+\alpha})^2 \quad (12-203)$$

$$\Delta G_{\text{Zn}}^{\beta\rightarrow\alpha}=-RT\ln\left[\frac{x_{\text{Zn}}^{\alpha/a+\beta}}{x_{\text{Zn}}^{\beta/\beta+\alpha}}\right]-E^{\alpha}(x_{\text{Zn}}^{\alpha/a+\beta})^2+E^{\beta}(x_{\text{Zn}}^{\beta/\beta+\alpha})^2 \quad (12-204)$$

上两式中 E^{α} 及 E^{β} 均分别表示 E_{CuZn}^{α} 及 E_{CuZn}^{β} 。

由Cu-Zn相图上的 $x_{\text{Zn}}^{\alpha/a+\beta}$ 和 $x_{\text{Zn}}^{\beta/\beta+\alpha}$ 回归成温度的线性函数代入上两式,得^{3),4)}

$$\Delta G_{\text{Cu}}^{\beta\rightarrow\alpha}=-7232.40+3.14348T \quad (12-205)$$

$$\Delta G_{\text{Zn}}^{\beta\rightarrow\alpha}=-325.08-0.79713T-8.1704\times 10^{-4}T^2 \quad (12-206)$$

以BWG-CVM模型(见12-6节)处理有序化相变,以 $\eta_{\text{max}}=0.32$,由(12-128)及(12-126)式,得

$$\begin{aligned} \Delta G^{\beta\rightarrow\beta}=-\Delta G^{\beta\rightarrow\beta} &= -18415.5\eta^2 - \frac{RT}{1.34}[2x_{\text{Cu}}\ln x_{\text{Cu}} \\ &+ 2x_{\text{Zn}}\ln x_{\text{Zn}} - (\eta+x_{\text{Cu}})\ln(\eta+x_{\text{Cu}}) - (x_{\text{Zn}}-\eta)\ln(x_{\text{Zn}}-\eta) \\ &- (\eta+x_{\text{Zn}})\ln(\eta+x_{\text{Zn}}) - (x_{\text{Cu}}-\eta)\ln(x_{\text{Cu}}-\eta)] \end{aligned} \quad (12-207)$$

及

$$\Delta G^{\beta\rightarrow\beta} + \Delta G^{\alpha\rightarrow\alpha} = 8738\eta^2 \quad (12-208)$$

其中, η 代表有序度。还求出了组元在 α 及 β 相中的交互作用系数 $E^{\alpha}=-29.074\text{kJ/mol}$ 及 $E^{\beta}=-43.014\text{kJ/mol}$ 。

取合金成分 $x_{\text{Zn}}=0.40$,便可按(12-196)~(12-207)式计算各相变驱动力,在计算扩散型相变驱动力 $\Delta G^{\beta\rightarrow\beta_1+\alpha}$ 及 $\Delta G^{\beta\rightarrow\beta_1+\alpha}$ 时,根据Lorimer等的实验结果⁵⁾,取 $X_{\text{Zn}}^{\alpha}=0.338$, $X_{\text{Zn}}^{\beta}=X_{\text{Zn}}^{\beta_1}=0.401$,而合金原始成分 $X_{\text{Zn}}^{\alpha}=X_{\text{Zn}}^{\beta}=0.40$ 。将各参数代入以上各式,在贝氏体相变温度范围200~400°C,利用计算机回归化简可得相变驱动力与温度间关系

$$\Delta G^{\beta\rightarrow\alpha} = -1117.4 + 1.5672T - 3.27\times 10^{-4}T^2 \quad (12-209)$$

$$\Delta G^{\beta\rightarrow\alpha} = -222.6 + 1.5672T - 3.27\times 10^{-4}T^2 - 5.324\times 10^{-12}T^5 \quad (12-210)$$

$$\Delta G^{\beta\rightarrow\beta_1+\alpha} = -25.5 + 0.0288T - 4.4\times 10^{-6}T^2 \quad (12-211)$$

1) Hultgren, et al., Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, Metals Park, Ohio, 1973, 842.

2) G. Inden, Z. Metallk., 66(1975), 577, 648.

3) X. W. Zhou, T. Y. Hsu(徐祖耀), Acta Metall., 37(1989), 3085.

4) 周晓望, 徐祖耀, 金属学报, 24(1988), 5B-33(增刊II).

5) G. W. Lorimer, G. Cliff, H. I. Aaronson, K. R. Kinsman, Scr. Metall., 9(1975), 271.

$$\begin{aligned}\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha} = & -9.8 + 8.17 \times 10^{-2}T \\ & - 2.603 \times 10^{-4}T^2 + 2.141 \times 10^{-7}T^3\end{aligned}\quad (12-212)$$

对 Cu-40at%Zn 合金由(12-208)~(12-211)式的计算结果如图12-61及图12-62所示,其中, $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$, $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'}$ 为非扩散型相变驱动力, $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$, $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha'}$ 为扩散型相变初期非平衡析出相变的驱动力。

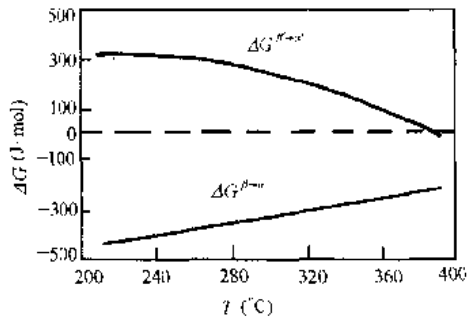


图12-61 Cu-40at%Zn 合金中 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 和 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'}$ 与相变温度 T 间关系

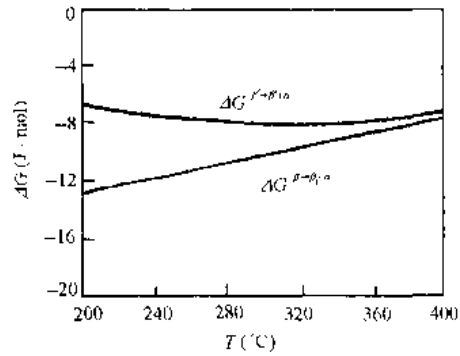


图12-62 Cu-40at%Zn 合金中 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 和 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha'}$ 与相变温度 T 间关系

随着等温时间延长,贝氏体相变产物 α 和 β_1 渐趋平衡浓度^{1),2)}。从 β' 析出平衡浓度 α 和 β_1 相的相变驱动力 ($\Delta G_{\min}^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$) 应取(12-199)式求极小值。由计算机回归得

$$\begin{aligned}\Delta G_{\min}^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha} = & -3969.4 + 21.921T \\ & - 4.07661 \times 10^{-2}T^2 + 2.45495 \times 10^{-5}T^3\end{aligned}\quad (12-213)$$

(12-124)式的计算结果见图12-63。以 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'} = 0$ 时的温度,即 β' 相和 α' 相的平衡温度,定义为 T_0 。图12-64列出了 Cu-Zn 合金中 T_0 和贝氏体相变开始温度 B_s 的实验值^{3),4)}。

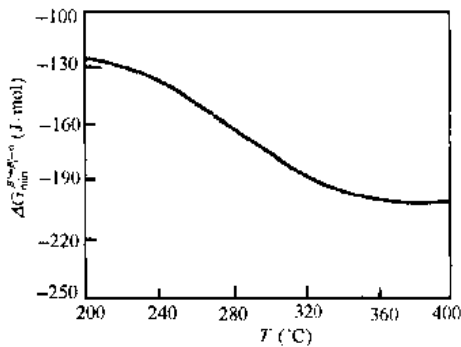


图12-63 Cu-40at%Zn 合金中 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 与相变温度 T 间的关系

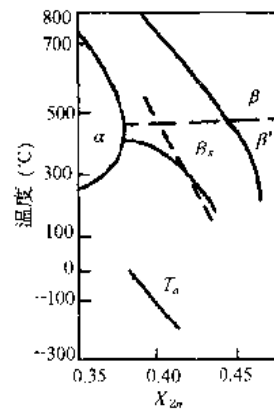


图12-64 Cu-Zn 合金中 α' 和 β' 的 T_0 温度和合金的 B_s 温度

- 1) G. W. Lorimer, G. Cliff, G. H. I. Aaronson, K. P. Kinsman, Scr. Metall., 9(1975), 271.
- 2) I. Cornelis, C. M. Wayman, Scr. Metall., 7(1973), 579.
- 3) I. Cornelis, C. M. Wayman, Acta Metall., 22(1974), 301.
- 4) P. E. J. Flewitt, J. M. Towner, J. Inst. Metals, 95(1967), 273.

由图12-61和图12-62可见,在200~400℃温区内,相变驱动力 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 及 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 随温度下降反而增高,且 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 为正值,而 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 为负值。图12-63示析出平衡相的驱动力 $\Delta G_{\text{析}}^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 仍为负值,其绝对值仍随温度下降而减少,数值较非平衡的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 大得多。这说明在贝氏体相变中,由母相 β 形成同成分的 α' 在热力学上是不可能的,而只能按 $\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha$ 扩散型机制进行。

由图12-64可见,一系列成分 Cu-Zn 合金中 β' 与 α' 的平衡温度 T_0 均比贝氏体开始形成温度 B_s 的实验值低得多,而切变需在 T_0 以下进行,这进一步证明 Cu-Zn 的贝氏体相变只能按扩散机制进行。

(2) Cu-Al

$X_{\text{Al}}=0.24$ 的 Cu-Al 合金在 $T \approx 750\text{K}$ 时 β 将有序化成为 β' (DO_{19})。 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 及 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha + \beta_1}$ 的计算方法同 Cu-Zn, 但 $\eta_{\text{max}}=0.16$, 短程有序化校正因子 $x=0.78$ (见12-6节), 求出 $E_{\text{CuAl}}^{\text{e}} = -72.781\text{kJ/mol}$ 和 $E_{\text{CuAl}}^{\beta} = -65.306\text{kJ/mol}$, 得到300~750K 之间的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$, 经回归, 得^{1) 2)}

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} = -333.2 - 0.3692T + 1.3264 \times 10^{-3}T^2 \quad (12-214)$$

在750~800K 间母相为无序 ($\eta=0$), 有

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} = -365.1 + 0.6824T \quad (12-215)$$

由(12-214)和(12-215)式所得的相变驱动力见图12-65, 导得 Cu-Al 的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta'}$ 为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} &= \Delta U^{\beta \rightarrow \beta'} - \frac{RT}{3.12} [4x_{\text{Cu}} \ln x_{\text{Cu}} + 4x_{\text{Al}} \ln x_{\text{Al}} \\ &\quad - 3(x_{\text{Cu}} + \eta) \ln(x_{\text{Cu}} + \eta) - 3(x_{\text{Al}} + \eta) \ln(x_{\text{Al}} + \eta) \\ &\quad - (x_{\text{Cu}} - 3\eta) \ln(x_{\text{Cu}} - 3\eta) - (x_{\text{Al}} - 3\eta) \ln(x_{\text{Al}} - 3\eta)] \end{aligned} \quad (12-216)$$

和(12-199)式类似, 可列出 Cu-Al 中的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 式:

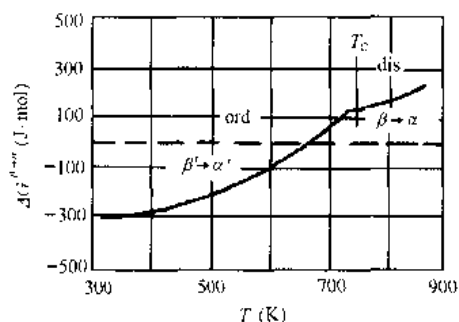


图12-65 Cu-24at.%Al 合金中相变驱动力

$\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 及 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'}$

假设贝氏体相变初期生成5%的 α 相, 则运用杠杆定理和有关各式, 就能求得一定温度下析出不同成分的 α 相的相变驱动力值。对700K 及750K 两个温度下的计算结果如图12-66所示。图12-67给出了按以上各式计算的各温度下所能达到的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 的极值。

从图12-65可见, 在 $T_c \approx 750\text{K}$ 以上, 母相 β 尚未有序化, 相变驱动力 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} > 0$, 且随温度下降, $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 减小。在 T_c 温度以下, 由于 β 的有序化, 使 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 随温度下降而减小的速率加快, 但在 $T_0 \approx 660\text{K}$ 以上, 仍有 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} > 0$, 故在贝氏体相变温度范围660K 以上, 贝氏体相变不可能按切变方式进行。当 $T \approx 660\text{K}$ 时, $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} = 0$, 在660K 以下, $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} < 0$, 这时有可能发生 $\beta \rightarrow \alpha'$ 切变型相变, 这时合金已趋向于发生马氏体相变 (Cu-24at.%Al 合金的 M_s 约为640K³⁾)。

1) 徐祖耀, 周晓望, 金属学报, 27(1991), A173。

2) T. Y. Hsu (徐祖耀), X. W. Zhou, Acta Metall., 37(1989), 3085。

3) P. R. Swann, H. Warlimont, Acta Metall., 11(1963), 511。

由图12-66可见,在700K时,析出的 α 相成分至少在 $x_{\text{Al}}=0.2074$ 以下方使 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha} < 0$;在750K时,析出的 α 相成分至少在 $x_{\text{Al}}=0.2097$ 以下才有 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha} < 0$;这说明在700~750K范围,贝氏体相变一开始, α 成分就发生突变,贝氏体相变须按扩散型 $\beta' \rightarrow \beta_1 + \alpha$ 机制进行;且温度不同,所需扩散量就不同。图12-67显示在680~750K之间, $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha} < 0$,进一步说明在680~750K之间,发生 $\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha$ 相变是可能的。

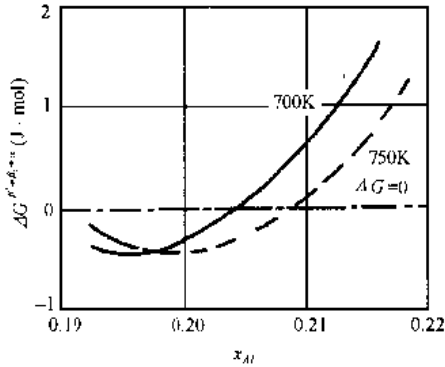


图12-66 Cu-24at.%Al合金在750K及700K时析出不同成分的 α 相时的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$

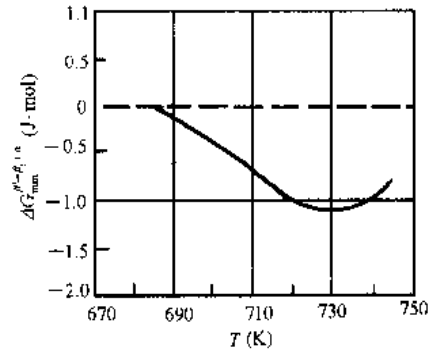


图12-67 Cu-24at.%Al合金不同温度下的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 极值

(3) Cu-Zn-Al

Cu-Zn-Al中母相 β 具三种有序态: β' (B2), β' (DO₃),和 β' (L2₁),它们的 $\Delta U^{\beta \rightarrow \beta'}$ 和 $\Delta S^{\beta \rightarrow \beta'}$ 分别如(12-133),(12-134),(12-135),(12-139),(12-140)和(12-141)等式所列,以 $\beta' \rightarrow \alpha'$ 作为切变过程。 β' 和 α' 间具Bain机制联系,见图12-39,且 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'} = \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} + \Delta G^{\beta' \rightarrow \alpha'} = \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} + \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'}$, $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} + \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'} = -\Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} + \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'} = -\Delta U^{\beta \rightarrow \beta'} + \Delta U^{\alpha \rightarrow \alpha'}$;相应地列出 $\Delta U^{\alpha \rightarrow \alpha'}$ 为

$$\Delta U^{\alpha \rightarrow \alpha'} = -2N_0\eta_1^2 \left[-\frac{x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Zn}} + x_{\text{Al}}} W_{\text{CuZn}}^{\alpha} - \frac{x_{\text{Al}}}{x_{\text{Zn}} + x_{\text{Al}}} W_{\text{CuAl}}^{\alpha} + \frac{x_{\text{Zn}}x_{\text{Al}}}{(x_{\text{Zn}} + x_{\text{Al}})^2} W_{\text{CuAl}}^{\alpha} \right] \quad (12-217)$$

在计算 $\beta \rightarrow \beta'$ (B2)的 $\Delta U^{\beta \rightarrow \beta'}$ 中,取 β 相中相邻原子数 $Z_1=8, Z_2=6$; η_1 均为 $\eta_1 = P_{\text{Cu}} - x_{\text{Cu}}$,按 α 和 β 为规则溶液,将 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 列为

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} = x_{\text{Cu}} \Delta G_{\text{Cu}}^{\beta \rightarrow \alpha} + x_{\text{Zn}} \Delta G_{\text{Zn}}^{\beta \rightarrow \alpha} + x_{\text{Al}} \Delta G_{\text{Al}}^{\beta \rightarrow \alpha} + (E_{\text{CuZn}}^{\alpha} - E_{\text{CuZn}}^{\beta}) x_{\text{Cu}} x_{\text{Zn}} + (E_{\text{CuAl}}^{\alpha} - E_{\text{CuAl}}^{\beta}) x_{\text{Cu}} x_{\text{Al}} + (E_{\text{ZnAl}}^{\alpha} - E_{\text{ZnAl}}^{\beta}) x_{\text{Zn}} x_{\text{Al}} \quad (12-218)$$

取

$$\begin{aligned} W_{\text{CuZn}}^{(1)} &= 955k, W_{\text{CuZn}}^{(2)} = 535k, W_{\text{CuAl}}^{(1)} = 1345k, W_{\text{CuAl}}^{(2)} = 825k, \\ W_{\text{ZnAl}}^{(1)} &= -50k, W_{\text{ZnAl}}^{(2)} = 200k, W_{\text{CuZn}}^{\alpha} = 582k, W_{\text{CuAl}}^{\alpha} = 1459k, W_{\text{ZnAl}}^{\alpha} = 0, \\ k &= 13.8 \times 10^{-24} \text{J}; E_{\text{CuZn}}^{\alpha} = -29.047 \text{kJ/mol}, E_{\text{CuZn}}^{\beta} = -43.014 \text{kJ/mol}, \\ E_{\text{CuAl}}^{\alpha} &= -72.781 \text{kJ/mol}, E_{\text{CuAl}}^{\beta} = -65.306 \text{kJ/mol}, \\ E_{\text{ZnAl}}^{\alpha} &= 0, E_{\text{ZnAl}}^{\beta} = -N_0(4W_{\text{ZnAl}}^{(1)} + 3W_{\text{ZnAl}}^{(2)}) = -3.326 \text{kJ/mol}. \end{aligned}$$

由二元相图分别获得

$$\Delta G_{\text{Cu(1)}}^{\beta \rightarrow \alpha} = 7232.40 + 3.14348T \text{ J/mol}$$

