

# 21年秋季高等材料热力学试题回忆

- 作者：小小角色

## 一、简答题

1. 写出A-B二元置换固溶体的自由能表达式。并用示意图表示理想溶体、规则溶体之间的差别。

解答：见《微观组织热力学》西泽泰二 著，郝士明 译；P62，3.2.4节--固溶体自由能的B-W-G近似。

2. 写出三种统计热力学分布，并说明三者之间的关系。

量子力学的两种分布：玻色-爱因斯坦分布；费米-狄拉克分布。

经典分布：玻尔兹曼分布

量子力学分布  $\xrightarrow{\text{近似}} \text{玻尔兹曼分布}$   $\Omega_{M-B} = \frac{N!}{\prod n_i!} \prod g_i^{n_i}$

$$B-E: \Omega_{B-E} = \prod \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}$$

$$\Omega_{B-E} = \frac{\Omega_{M-B}}{N!} = \Omega_{F-D}$$

$$F-D: \Omega_{F-D} = \prod \frac{g_i!}{n_i! (g_i - 1)!}$$

$$M-B: \Omega_{M-B} = N! \prod \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$\frac{n_i}{g_i} \ll 1, n_i \ll g_i \Rightarrow \Omega_{B-E} \approx \Omega_{F-D} \approx \frac{\Omega_{M-B}}{N!}$$

3. 用示意图表示脱溶分解的驱动力。

起点O: 固溶体 $\alpha$ 在**一定温度**下脱溶析出 $\beta$ 固溶体

$$\Delta G = n_1(G_1 - G) + n_2(G_2 - G)$$

质量平衡  $n_1(x - x_1) = n_2(x_2 - x)$

$$\Delta G = n_2 \left\{ (G_2 - G) + \left[ \frac{(G_1 - G)(x_2 - x)}{x - x_1} \right] \right\}$$

$$n_1 \gg n_2$$

$$\Delta G = n_2 \left\{ (G_2 - G) - (x_2 - x) \left( \frac{dG}{dx} \right)_x \right\}$$

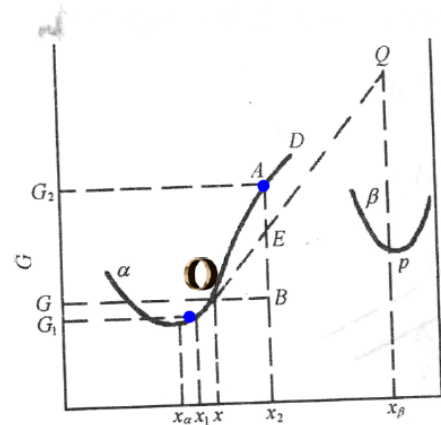


图 12-12  $\alpha$  固溶体脱溶分解为  $\beta$  相时的自由能变化

$$\Delta G = n_2 \left\{ (G_2 - G) - (x_2 - x) \left( \frac{dG}{dx} \right)_x \right\}$$

$$G_2 = Ax_2$$

$$G = Bx_2$$

$$(x_2 - x) \left( \frac{dG}{dx} \right)_x = BE$$

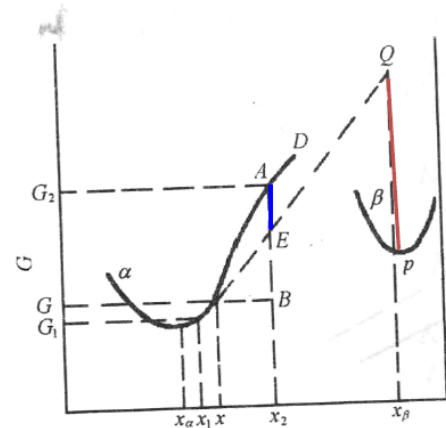


图 12-12  $\alpha$  固溶体脱溶分解为  $\beta$  相时的自由能变化

偏离x的起伏大、新相的自由能较低，**表面能量不很大时**，**PQ为驱动力**发展成为 $\beta$ 相的临界核心，脱溶（沉淀）

脱溶驱动力

$$\alpha \rightarrow \beta + \alpha_1$$

**切线与公切线**之间的距离

**相变前**

$$G^\alpha = (1 - x_\alpha) \bar{G}_{A_\alpha} + x_\alpha \bar{G}_{B_\alpha}$$

**混合相**

$$G^{\beta+\alpha_1} = (1 - x_\alpha) \bar{G}_{A_\alpha}^{\alpha/\beta} + x_\alpha \bar{G}_{B_\alpha}^{\alpha/\beta}$$

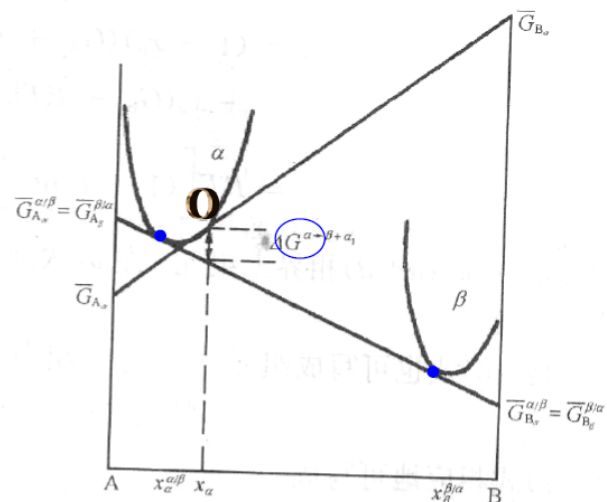


图 12-13 由浓度为  $x_\alpha$  的  $\alpha$  相沉淀  $\beta$

## 二、问答/证明题

1. 晶粒细化可以提高金属材料的低温韧性，其中一个重要的原因是减少元素（如P等）的偏析，分析其热力学原理。

解答：见《微观组织热力学》西泽泰二 著，郝士明 译；P135，5.3.4节--晶粒超细化与晶界偏析的关系。

2. 写出热力学第二定律关于热传导的描述，并证明自发热传导过程熵增加。

局部熵产生率

Case1: 热传导

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot J_q \quad (u: \text{内能密度}; J_q: \text{热流密度})$$

$$du = Tds - pdv + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{T} (-\nabla \cdot J_q) = -\nabla \cdot \frac{J_q}{T} + J_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

$$\frac{ds}{dt} = J_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \quad X_q = \nabla \cdot \frac{1}{T} \quad \text{热流初力}$$

(局部熵密度的产生率)  $\Rightarrow \frac{ds}{dt} = J_q \cdot X_q$

$$J_q = -k \nabla T \quad \Rightarrow \frac{ds}{dt} = J_q \cdot \nabla \frac{1}{T} = -J_q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} = k \cdot \frac{(\nabla T)^2}{T^2} > 0$$

(k为热导系数)

3. 写出微正则系综中的内能U和焓H关于配分函数Z的表达式，并推导出单原子理想气体的状态方程。

$$Z_1 = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad r \text{ 个能级 } N \text{ 个粒子数}$$

:- 4/19

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \cdot \frac{\epsilon_i}{kT^2}$$

$$= \frac{1}{kT} \sum_i \epsilon_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)$$

$$U = \sum_i n_i \epsilon_i = \sum_i \frac{N}{Z} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \epsilon_i$$

$$= \frac{N}{Z} kT^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V$$

$$S = kN \ln Z + \frac{U}{T} = kN \ln Z + NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$F = U - TS = -kNT \ln Z$$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kNT \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$H = U + pV = U + \cancel{V kNT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}} \quad NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$\text{平动} \quad Z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V$$

$$P = NkT \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$= NkT \left[\frac{\partial \ln V}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$pV = NkT = nRT$$

$$Z = C \cdot V$$

$$\ln Z = \ln C + \ln V$$

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot V$$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln T^{\frac{3}{2}}}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

振动熵

- 谐振子能量  $\epsilon_i = (i + \frac{1}{2})h\nu$

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

$$Z = \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{3h\nu}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{5h\nu}{2kT}\right) + \dots$$

$$\text{定义 } q = \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)$$

$$Z = 1 + q + q^2 + q^3 + \dots$$

4. 推导B-W-G模型下A:B=1:3的的BCC结构CuZn型有序化，并求出有序度消失时的临界温度\$T\_c\$。

解答：见《微观组织热力学》 西泽泰二 著，郝士明 译；P198，例题7.2。