

文章编号: 1004 - 0609(2006)07 - 1207 - 07

金属元素 Cu 的热力学性质^①

陶辉锦, 谢佑卿, 彭红建, 余方新, 刘锐锋, 李晓波, 聂耀庄

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用 SGTE 纯单质数据库中 Gibbs 能的表达式, 结合 JANAF 热力学实验数据, 用最小二乘法对金属元素 Cu 的 Gibbs 能表达式进行重新评估。重新评估后的转变热容、转变焓和转变熵分别为 $-0.187 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 、 $13.138 \text{ kJ}/\text{mol}$ 和 $9.675 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 与实验数据符合很好。运用 Debye-Grüneisen 模型研究 Cu 从 0 K 到熔点的热力学性质, 结果发现模型计算的低温热容值偏低, 从而导致模型计算的转变熵和 Gibbs 能偏大。运用 Debye-Grüneisen 模型研究过冷液体的热力学性质, 并通过保持熔点热容、焓和熵值的连续性, 得到液相 Cu 的热容和 Gibbs 能等热力学性质, 结果与实验值数据符合较好。

关键词: Cu; Gibbs 能; 评估; 热力学性质; Debye-Grüneisen 模型; 过冷液体

中图分类号: TG 111

文献标识码: A

Thermodynamic properties of pure elemental Cu

TAO Huifjin, XIE Youqing, PENG Hongjian, YU Fangxin,

LIU Ruifeng, LI Xiao-bo, NIE Yao-zhuang

(School of Materials Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: The transition data and Gibbs energy functions of pure elemental Cu in SGTE database were reassessed using the least-square method and adopting the newly available thermochemical reference JANAF data in the fourth edition. The results of transitional heat capacity, enthalpy and entropy are $-0.187 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $13.138 \text{ kJ}/\text{mol}$ and $9.675 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, respectively, and these data agree well with JANAF data. Debye-Grüneisen model was applied to study the thermodynamic properties of fcc and supercooled liquid phase from 0 K to 1357.77 K. It is found that the heat capacity of Debye-Grüneisen model at low temperature is lower than experimental data and leads to the higher transitional entropy and Gibbs energy. Keeping the continuum of c_p , H and S between the supercooled and real liquid phase of Cu at melting point, the thermodynamic properties of liquid Cu can be obtained and they agree well with JANAF data as well.

Key words: Cu; Gibbs energy; assessment; thermodynamic properties; Debye-Grüneisen model; supercooled liquid

纯单质热力学数据对于多组元热力学体系的模拟与计算至关重要, 对这一类数据的评估有很多种方法^[1-4]。SGTE(Scientific Group Thermodata Europe)纯单质数据库^[5]已经给出了 298.15 K 以上 78 种元素凝聚相的热力学数据。但是, 该数据库中金属元素 Cu 的评估结果与实验值相差较大, 并且用

于评估的 JANAF 数据已经得到了更新^[6]。因此, 有必要重新评估这一数据库中 298.15 K 以上的热力学函数。同时, 运用理论模型研究来补充或完善该数据库 0~298.15 K 低温段的热力学数据很有意义^[7]。

本文作者采用 SGTE 纯单质数据库中 Gibbs

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271085, 50471058)

收稿日期: 2005-11-09; 修订日期: 2006-02-23

通讯作者: 陶辉锦; 电话: 0731-8879287; E-mail: taohuijin@hotmail.com

能的表达形式, 结合 JANAF 热力学实验数据, 运用最小二乘法重新评估了 Gibbs 能表达式中的参数。运用 Debye-Grüneisen 模型^[8-10] 研究了固相和过冷液相的热力学性质, 通过保持熔点热容、焓和熵值的连续性, 结合 SGTE 的方法计算了液相的热容和相应热力学性质。通过将 SGTE 纯单质数据库结果与本工作的重新评估结果及理论模型结果进行对比, 发现本工作重新评估的结果与实验数据能很好符合, 特别是相变点的转变热容、转变焓和转变熵与实验数据完全一致, 证明了本工作重新评估结果的合理与可靠性, 从而为合金热力学平衡计算提供了新的基础数据。

1 原理与方法

1.1 Gibbs 能的评估原理和方法

在确定热力学函数表达式之前, 对 Cu 的转变数据进行了重新评估。转变点温度仍然保留为 SGTE 数据库的 1 357.77 K, 其它数据都来源于文献[6], 结果如表 1 所列。

表 1 纯元素 Cu 的转变数据

Table 1 Transition data of pure Cu

| $(H_{298.15} - H_0) /$ (kJ · mol ⁻¹) | $S_{298.15} /$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹) | $T_{trans} /$ K |
|---|--|--|
| 5 007 | 33.164 | 1 357.77 |
| $\Delta H_{trans} /$ (kJ · mol ⁻¹) | $\Delta S_{trans} /$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹) | $\Delta C_{p,trans} /$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹) |
| 13 138 | 9.676 16 | - 0.509 |

1.1.1 恒压热容

在 SGTE 纯单质数据库中, 恒压热容为温度 T 的-2次、0次、1次和2次方的四项组合, 实际上恒压热容表达式也可以拓宽为温度 T 的-2、-1、0、...、4次方的7项组合^[11]。但是, SGTE 纯单质数据库更加全面地研究了亚稳相的热力学计算问题, 它对于多相平衡热力学的计算更具基础意义, 所以本文的 Gibbs 能评估仍然采用 SGTE 数据库的函数形式。

1.1.2 焓

与 SGTE 数据库相同, 能量表达式以 298.15 K 和 10⁵ Pa 条件下稳定状态元素的焓值 H_{SER} 为参考态。对于金属 Cu, $H_{SER} = H_{298.15 K}^{fcc}$, 因此,

$$H_{298.15 K}^{fcc} - H_{SER} = 0 \quad (1)$$

根据这一条件可以确定 fcc 固相的焓值表达式, 结合表 1 的转变焓 ΔH_{trans} , 可以进一步得到熔点时液相的焓值, 根据这一焓值可以确定液相焓值表达式中的参数。

1.1.3 熵

根据表 1 中 298.15 K 的熵 $S_{298.15}$, 可以得到

$$S_{298.15 K}^{fcc} - S_{298.15} = 0 \quad (2)$$

由此可以确定 fcc 固相的表达式, 根据表 1 中熔点温度时的转变熵值 ΔS_{trans} , 可以计算熔点时液相的熵值, 根据这一熵值可以确定液相熵值表达式中的参数。

1.1.4 非自然态参数的确定

自然态固液相的表达式确定后, 采用对过热固相添加 T^{-9} 项和对过冷液相添加 T^7 项的处理方法, 并保持分段函数在熔点焓值和熵值的连续性, 可以确定 SGTE 数据库中 298.15 K 至沸点 2 843.261 K 过热固相和过冷液相的表达式; 通过引入 Saunders^[2] 的晶格稳定参数可以确定亚稳相结构的 Gibbs 能表达式。

1.2 Debye-Grüneisen 模型研究

上述工作对元素 Cu 的 Gibbs 能表达式参数进行了重新评估, 但是, 低温 0~298.15 K 的热力学信息仍然是未知的, 所以有必要对 SGTE 纯单质数据库热力学信息进行补充。本文工作不采用实验数据拟合的方法, 而是直接用 Debye-Grüneisen 模型进行计算。对 298.15 K 至熔点的温度区间, 同样用理论模型计算固相和过冷液相的热力学性质, 并将结果与实验数据进行对比。

1.2.1 固相

以 0 K 基态自由原子作为参考状态, 由 fcc 固相的 0 K 结合能 E_c ^[12] 可以确定 0 K 的焓值:

$$H(0 K) = -E_c \quad (3)$$

而恒压热容 c_p 可以根据下式得到

$$c_p - c_v = T V \beta^2 B \quad (4)$$

式中 恒容热容 c_v 由 Debye 理论^[10] 求得, T 是温度, V 是摩尔体积, β 是体膨胀系数, B 是等温体弹性模量。 β 由 Debye-Grüneisen^[10] 模型来计算。根据 fcc 固相的实验晶格常数 a ^[10], 对 α 积分可以得到任意温度的晶格常数 a , 并可以转化为摩尔体积 V ; 对于等温体弹性模量 B , 可以采用 Moruzzi^[13] 或 Garbulsky^[14] 的计算方法。

根据式(4) 求出恒压热容 c_p 后, 对它进行数值

积分可以计算 Gibbs 能等热力学性质:

$$G(T) = -E_c + \int_0^T c_p d\theta - T \int_0^T \frac{c_p}{\theta} d\theta \quad (5)$$

1.2.2 过冷液相

考虑到液体的短程有序, 过冷液相在计算中当做 fcc 结构来处理^[15, 16], 并假定德拜温度与 0K 结合能的平方根成正比^[17], 膨胀公式中的 k 和 Q_0 与 fcc 固相相同, 运用 Debye-Grüneisen 模型进行热力学性质研究, 具体算法如下。

根据 298.15 K SGTE 纯单质数据库中的晶格稳定参数 $\Delta G^{\text{liquid-fcc}}$ 确定过冷液相的 Gibbs 能 G^{liquid} 为

$$G^{\text{liquid}} = G^{\text{fcc}} + \Delta G^{\text{liquid-fcc}} \quad (6)$$

在低温 $T = 298.15$ K 时, 由式(5)知: 对 Gibbs 能起主要贡献的是结合能 E_c , 实际计算结果验证了这一点, 因而在低温下有

$$\frac{G^{\text{liquid}}}{G^{\text{fcc}}} \approx \frac{E_c^{\text{liquid}}}{E_c^{\text{fcc}}} \quad (7)$$

从而求得结合能

$$E_c^{\text{liquid}} \approx E_c^{\text{fcc}} \cdot \frac{G^{\text{liquid}}}{G^{\text{fcc}}} \quad (8)$$

最后确定德拜温度为

$$\Theta_D^{\text{liquid}} = \Theta_D^{\text{fcc}} \sqrt{\frac{E_c^{\text{liquid}}}{E_c^{\text{fcc}}}} \quad (9)$$

与固相的计算方法相似, 根据 Debye-Grüneisen 模型, 计算恒容热容 c_v 和体热膨胀系数 β , 采用液体金属 Cu 熔点时的实验密度值^[18], 计算摩尔体积 V 和体弹性模量 B , 最后计算得到过冷液相的恒容热容 c_p , 从而可以进行 Gibbs 能等其它热力学性质的计算。

1.2.3 液相

过冷液体的热容等热力学性质确定之后, 与 SGTE 的处理方法相同, 在熔点时它与自然态液相的热容 c_p , 焓 H 和熵 S 分别相等, 从而得到液相的热容, 又根据 Cu 的液相热容不随温度变化的实验事实, 可以将这一计算数值作为液相从熔点到沸点的热容。

2 计算结果

2.1 恒压热容

对于 0~ 298.15 K 温度区间的热容直接采用 Debye-Grüneisen 模型进行计算, 并与实验值进行

对比(见表 2)。表 2 中“AI PH”是《American Institute of Physics Handbook》^[10] 的简写, “Debye”代表 Debye-Grüneisen 模型, 模型的计算误差以 AI PH 为标准。对于 298.15~ 2843.261 K 区间的热容, 则将 SGTE 纯单质数据库结果与本工作重新评估的结果“Reassessment”和 Debye 模型计算结果进行对比(见表 3)。

表 2 Debye-Grüneisen 模型计算所得 Cu 的 fcc 固相低温恒压热容与实验值的对比

Table 2 Comparison of isobaric heat capacity of fcc phase of Cu metals between experimental data and calculated ones of Debye-Grüneisen model at low temperature

| T/K | $c_p / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | | | Error of Debye/ % |
|--------|--|--------|--------|----------------------|
| | JANAF | AI PH | Debye | |
| 10 | — | 0.054 | 0.048 | - 11.583 |
| 15 | — | 0.184 | 0.162 | - 11.754 |
| 20 | — | 0.460 | 0.386 | - 16.192 |
| 25 | — | 0.962 | 0.750 | - 22.029 |
| 30 | — | 1.695 | 1.286 | - 24.099 |
| 50 | — | 6.150 | 4.988 | - 18.893 |
| 70 | — | 10.878 | 9.519 | - 12.493 |
| 100 | 16.01 | 15.983 | 14.858 | - 7.041 |
| 150 | — | 20.502 | 19.713 | - 3.848 |
| 200 | 22.631 | 22.635 | 22.039 | - 2.634 |
| 250 | — | 23.765 | 23.328 | - 1.841 |
| 298.15 | 24.442 | 24.435 | 24.121 | - 1.285 |

2.2 焓

将 SGTE 数据库、重新评估结果、模型计算的结果与 JANAF 数据进行对比(表 4 和图 1)。表 4 给出了以上 3 种方法计算 298.15 K、熔点 1357.77 K 和沸点 2843.261 K 的焓值与 JANAF 数据的对比。

2.3 熵

和焓值对比类似, 表 5 和图 2 给出了熵的结果。

2.4 Gibbs 能

运用最小二乘法对 SGTE 纯单质数据库中 Cu 元素的 Gibbs 能表达式进行重新评估后得到了表 6 所列的结果。

表 3 由 SGTE 数据库、本工作的重新评估和 Debye-Grüneisen 模型计算所得 Cu 的恒压热容值与实验数据的对比

Table 3 Comparison of isobaric heat capacity of Cu metals between experimental data and ones of SGTE database, reassessment calculation and Debye-Grüneisen model

| T/K | $c_p / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | | | | Error/% | | |
|----------|---|--------|--------------|--------|---------|--------------|-------|
| | JANAF | SGTE | Reassessment | Debye | SGTE | Reassessment | Debye |
| 298.15 | 24.442 | 24.447 | 24.380 | 24.121 | 0.021 | -0.253 | -1.3 |
| 300 | 24.462 | 24.471 | 24.415 | 24.146 | 0.035 | -0.194 | -1.3 |
| 400 | 25.318 | 25.458 | 25.550 | 25.185 | 0.552 | 0.915 | -0.5 |
| 500 | 25.912 | 26.156 | 26.044 | 25.913 | 0.940 | 0.510 | 0.0 |
| 600 | 26.481 | 26.730 | 26.401 | 26.539 | 0.940 | -0.301 | 0.2 |
| 700 | 26.996 | 27.238 | 26.794 | 27.149 | 0.896 | -0.750 | 0.6 |
| 800 | 27.494 | 27.703 | 27.293 | 27.774 | 0.761 | -0.731 | 1.0 |
| 900 | 28.049 | 28.137 | 27.934 | 28.447 | 0.314 | -0.410 | 1.4 |
| 1000 | 28.662 | 28.546 | 28.734 | 29.177 | -0.405 | 0.253 | 1.8 |
| 1100 | 29.479 | 28.933 | 29.705 | 29.984 | -1.854 | 0.766 | 1.7 |
| 1200 | 30.519 | 29.299 | 30.851 | 30.873 | -3.996 | 1.089 | 1.2 |
| 1300 | 32.143 | 29.648 | 32.178 | 31.860 | -7.763 | 0.109 | -0.9 |
| 1358 | 33.353 | 29.842 | 33.031 | 32.481 | -10.528 | -0.966 | -2.6 |
| 1358 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 1400 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 1500 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 1600 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 1700 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 1800 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 1900 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 2000 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 2100 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 2200 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 2300 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 2400 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 2500 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 2600 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 2700 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 2800 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |
| 2843.261 | 32.844 | 31.38 | 32.844 | 32.608 | -4.5 | 0 | -0.7 |

表 4 不同方法研究 Cu 的固液相关键温度点的焓值对比

Table 4 Comparison of enthalpies at key temperatures of Cu by various methods

| Phase | T/K | Enthalpy/(kJ · mol ⁻¹) | | | |
|--------|----------|------------------------------------|--------------|--------|--------|
| | | SGTE | Reassessment | Debye | JANAF |
| fcc | 298.15 | 5.004 | 5.007 | 4.797 | 5.007 |
| | 1357.77 | 34.301 | 34.699 | 34.593 | 34.667 |
| Liquid | 1357.77 | 47.564 | 47.837 | 48.289 | 47.805 |
| | 2843.261 | 94.179 | 96.626 | 96.727 | 96.594 |

表 5 不同方法研究 Cu 固相和液相关键温度点的熵值对比

Table 5 Comparison of entropies at key temperatures of Cu by various methods

| Phase | T/K | Entropy/(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹) | | | |
|--------|----------|--|--------------|--------|---------|
| | | SGTE | Reassessment | Debye | JANAF |
| fcc | 298.15 | 33.150 | 33.164 | 30.983 | 33.164 |
| | 1357.77 | 74.093 | 74.355 | 72.220 | 74.300 |
| Liquid | 1357.77 | 83.861 | 84.030 | 82.305 | 83.974 |
| | 2843.261 | 107.055 | 108.305 | 106.40 | 108.244 |

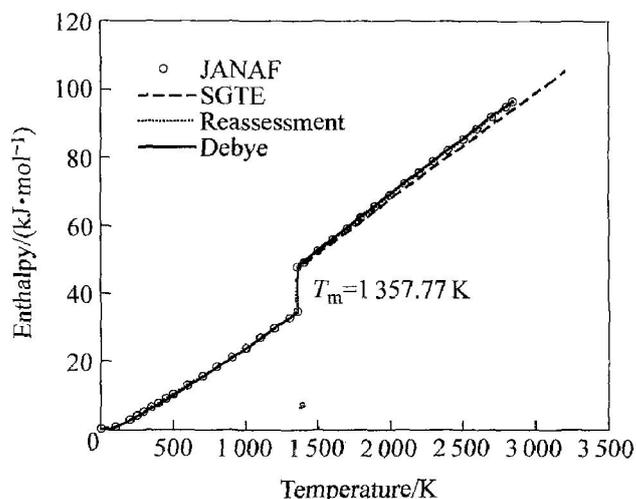


图 1 不同方法研究 Cu 所得焓值的对比

Fig. 1 Comparison of enthalpies of Cu by various methods

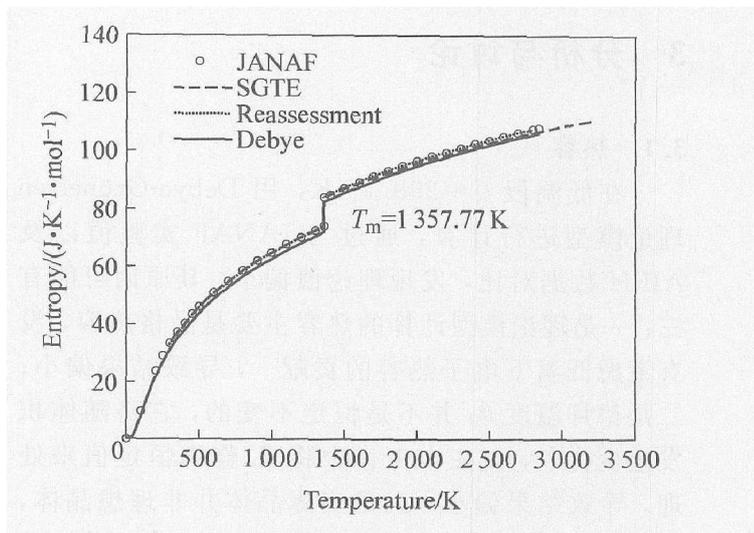


图 2 不同方法研究 Cu 熵值的对比

Fig. 2 Comparison of entropies of Cu by various methods

表 6 对 SGTE 纯单质数据库中金属 Cu 的 Gibbs 能进行重新评估后的结果

Table 6 Reassessed functions of Gibbs energy of SGTE database of pure Cu

| | |
|--|--------------------------------|
| Source of data: JANAF [fcc_A1, liquid] | |
| Data for Cu in the form of G-HSER, fcc_A1 | |
| $- 9\ 710.432 + 168.863\ 6T - 30.311\ 92T\ln(T) + 5.362\ 825 \times 10^{-3}T^2 - 1.577\ 659 \times 10^{-6}T^3 + 158\ 917.7T^{-1}$ | $(298.15 < T < 1\ 357.77)$ |
| $- 14\ 868.22 + 195.389T - 32.844T\ln(T) - 4.339\ 454 \times 10^{28}T^{-9}$ | $(1\ 357.77 < T < 2\ 843.261)$ |
| Liquid | |
| $3\ 470.746 + 159.153T - 30.311\ 92T\ln(T) + 5.362\ 825 \times 10^{-3}T^2 - 1.577\ 659 \times 10^{-6}T^3 + 158\ 917.7T^{-1} + 6.969\ 617 \times 10^{-22}T^7$ | $(298.15 < T < 1\ 357.77)$ |
| $- 1\ 764.783 + 185.737\ 9T - 32.844T\ln(T)$ | $(1\ 357.77 < T < 2\ 843.261)$ |
| Data relative to fcc_A1, liquid | |
| $13\ 181.178 - 9.710\ 6T + 6.969\ 617 \times 10^{-22}T^7$ | $(298.15 < T < 1\ 357.77)$ |
| $13\ 103.437 + 90.348\ 9 + 4.339\ 454 \times 10^{28}T^{-9}$ | $(1\ 357.77 < T < 2\ 843.261)$ |

将 SGTE 数据库、表 6 的重新评估结果、模型计算结果与 JANAF 数据在表 7 和图 3 进行对比。

表 7 不同方法研究 Cu 固相和液相关键温度点的 Gibbs 能值对比

Table 7 Comparison of Gibbs energies at key temperatures of Cu by various methods

| Phase | T/K | Gibbs energy/(kJ·mol ⁻¹) | | | |
|--------|----------|--------------------------------------|--------------|-----------|-----------|
| | | SGTE | Reassessment | Debye | JANAF |
| fcc | 298.15 | - 4.880 | - 4.881 | - 4.440 | - 4.881 |
| | 1357.77 | - 66.300 | - 66.258 | - 63.481 | - 66.232 |
| Liquid | 1357.77 | - 66.300 | - 66.258 | - 63.481 | - 66.232 |
| | 2843.261 | - 210.205 | - 211.313 | - 205.797 | - 211.179 |

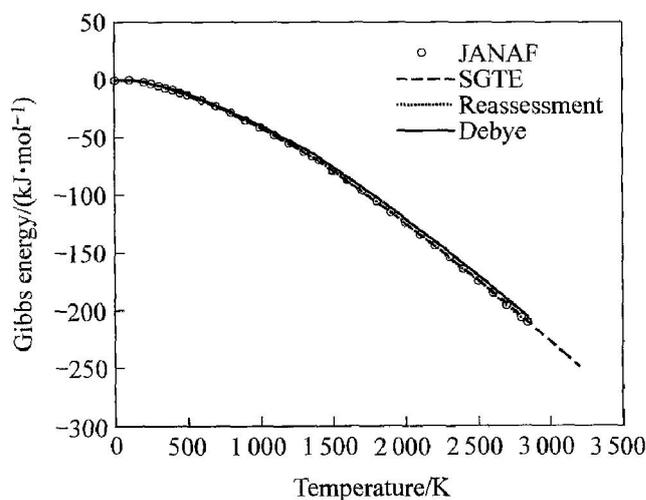


图 3 不同方法研究 Cu 所得 Gibbs 能的对比

Fig. 3 Comparison of Gibbs energies of Cu by various methods

3 分析与讨论

3.1 热容

在低温段 0~ 298.15 K, 用 Debye-Grüneisen 理论模型进行计算, 通过与 JANAF 实验值以及 AIPH 数据对比, 发现理论值偏小, 其原因可能有三: 一是理论模型计算的热容主要是晶格热容, 没有考虑低温下电子热容的贡献^[9], 导致结果偏小; 二是德拜温度 θ_D 并不是恒定不变的, 它将随体积发生变化^[8], 而在本工作中将 θ_D 作为恒定值来处理, 导致结果偏小; 三是实际晶体并非理想晶体, 有各种缺陷存在, 它们对热容有较大影响^[19, 20], 以理想晶体作为模型来进行将引起结果偏小。

在固液转变温度 1357.77 K, 重新评估、模型计算和 SGTE 的转变热容分别为: -0.187、0.127 和 1.538 J/(mol·K), 与 JANAF 数据 -0.509 J/(mol·K) 相比, 重新评估的偏差最小, SGTE 的偏差最大。

在 298.15 K 以上的高温段, 对 SGTE 表达式重新评估以后的几乎所有 500 K 以上直至沸点 2843.261 K 的高温数据和实验数据的偏差都比 SGTE 的值要小; 同样, 从 400~ 700 K、1100 K 到沸点 2843.261 K, 用 Debye-Grüneisen 模型计算得到的结果比 SGTE 精确。

3.2 焓

由于低温段 0~ 298.15 K 理论模型的热容比实验值偏低, 所以表 4 中 298.15 K 的焓值为 4.797 kJ/mol, 比其它方法的都要低。但是, 对于 298.15 K 以上的高温段 500 至 1200 K, 理论模型热容对实验值出现正偏差, 弥补了低温的负偏差。同时, 400 至 700 K、1100 至沸点 2843.261 K, 理论模型热容值比 SGTE 精确。这两个原因使得在熔点时, 理论模型计算所得的焓值比 SGTE 的数据更精确。

对 SGTE 表达式进行重新评估以后, 热容计算结果在 400 K 以下出现负偏差, 在 500 K 以上出现了正偏差, 因而进行了误差补偿, 并且重新评估结果总体上要比 SGTE 精确, 所以其熔点时的固相焓值比 SGTE 数据库更接近实验值。

在固液转变温度 1357.77 K, 重新评估、模型计算和 SGTE 的转变焓分别为: 13.138、13.696 和 13.263, 与 JANAF 数据 13.138 相比, 重新评估的偏差最小, 模型计算偏差最大。由表 3 知: 3 种方法计算的液相热容、模型计算和 SGTE 数据均为负

偏差, 重新评估为零偏差, 其中 SGTE 负偏差最大, 为 -4.5%, 这导致其沸点焓值显著偏小; 模型计算值负偏差较小, 为 -0.7%, 但是它的熔点焓值最大, 这导致其沸点焓值偏大; 重新评估值拟合效果最好, 其沸点焓值与实验数据非常吻合。

3.3 熵

在 298.15 K, 模型计算的熵值明显小于重新评估值, 与焓值相同, 其主要原因在于低温热容值偏低; 虽然高温热容出现了正偏差, 并且模型计算热容比 SGTE 更精确, 但是, 由于熵的定义不同, 其对热容的积分为 $\int \frac{c_p}{\theta} d\theta$, 与焓的积分方式 $\int c_p d\theta$ 不同, 这导致对于相同的热容数据和相同的积分计算步长, 熵随温度变化的增量比焓要小, 并且温度越高, 熵值增量越小。因此, 到沸点温度时, 虽然模型计算的焓值比 SGTE 大, 但熵值则由于低温的热容明显偏小, 而高温增量很小, 对这一低温负偏差的补偿很小, 最终导致计算结果比 SGTE 结果更小, 与 JANAF 数据的偏差更大。

在熔点 1357.77 K, 重新评估、模型计算和 SGTE 的转变熵分别为: 9.675、10.085 和 9.768 J/(mol·K), 与 JANAF 数据 9.674 J/(mol·K) 相比, 重新评估的偏差最小, 模型计算的偏差最大。

3.4 Gibbs 能

Gibbs 能来自焓与熵的贡献, 模型计算值的焓与熵值均比其它方法的偏小, 但是熵对 Gibbs 能的影响比焓更大, 因而较小的熵值导致了较高的 Gibbs 能, 表 7 所示的模型计算值明显比其它值要高; 重新评估与 SGTE 的结果在 298.15 K 和 1357.77 K 非常接近, 只是在沸点温度 2843.261 K 时, 同样因为熵值相对重新评估结果偏小, 它对 Gibbs 能的影响比焓值更大, 从而导致 SGTE 的 Gibbs 能更高。与 JANAF 数据相比, 重新评估的结果与其符合得很好。

4 结论

1) 采用 SGTE 纯单质数据库中 Gibbs 能的表达式, 结合 JANAF 热力学实验数据, 用最小二乘法对金属 Cu 的 Gibbs 能表达式进行了重新评估。并运用 Debye-Grüneisen 模型对 Cu 的热力学性质进行了对比研究, 将重新评估和模型计算的结果与 SGTE 及 JANAF 数据进行了对比分析。结果发现:

重新评估的结果最精确, 在关键温度点, 特别是在熔点的转变热容、转变焓和转变熵均比 SGTE 计算结果更符合 JANAF 实验数据, 证明本工作对 SGTE 数据库中元素 Cu 自然态固相和液相 Gibbs 能表达式的重新评估是合理和可靠的, 可以用于合金的热力学计算。

2) 在 0 ~ 298.15 K 的低温段, Debye-Grüneisen 模型热容的计算结果比实验值偏低, 其原因可能有三, 即忽略了低温电子热容的贡献, 忽略了德拜温度的变化对热容的影响以及忽略了晶体缺陷对热容的影响, 这为今后对模型进行修正指明了方向。在 298.15 K 以上的高温段, 模型计算的热容在部分温度区间与实验数据符合较好; 在熔点温度, 转变熵的偏差较大, 其主要原因在于计算的低温热容值偏小。

3) 运用 Debye-Grüneisen 模型对过冷液体进行了研究, 通过保持熔点时热容、焓和熵值的连续性, 计算了液相的热容等热力学性质。计算结果比 SGTE 数据库数据更接近实验值, 证明对过冷液体的理论模型研究是成功的。

REFERENCES

- [1] Bo S, Fritz A. The Ringberg workshop 1995 on unary data for elements and other end-members of solutions [J]. *Reassessmentphad*, 1995, 19(4): 433 - 436.
- [2] Saunders N, Miodowik A P, Dinsdale A T. Metastable lattice stabilities for the elements [J]. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 1988, 12: 351 - 374.
- [3] Wang Y, Curtarolo S, Jiang C, et al. Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability [J]. *CALPHAD*, 2004, 28: 79 - 90.
- [4] Zhang Z J. Reassessment/calculation of the properties of some metals and alloys [J]. *Journal of Physics: Condens Matter*, 1998, 10: 495 - 499.
- [5] Dinsdale A T. SGTE data for pure elements [J]. *CALPHAD*, 1991, 15(4): 317 - 425.
- [6] Chase M W. NIST-JANAF Thermochemical Tables (Fourth Edition Part I) [M]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1998. 1005 - 1009.
- [7] Çağın T. Thermal and mechanical properties of some fcc transition metals [J]. *Physical Review B*, 1999, 59 (5): 3468 - 3473.
- [8] LU Xiao-gang. Theoretical Modeling of Molar Volume and Thermal Expansion [D]. Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology, 2005.
- [9] Chase M W, Ibrahim A, Alan D, et al. Heat capacity models for crystalline phases from 0 K to 6 000 K [J]. *CALPHAD*, 1995, 19(4): 437 - 447.
- [10] American Institute of Physics. American Institute of Physics Handbook, 3rd ed [M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1972: 4 - 106, 4 - 119 - 4 - 138.
- [11] McBride B J, Zehe M J, Sanford G. NASA Glenn Coefficients for Reassessment/calculation Thermodynamic Properties of Individual Species [EB/OL]. <http://gltrs.grc.nasa.gov/reports/2002/tP-2002-211556.pdf>. Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, 2002. 9.
- [12] Kittel C. Introduction to Solid State Physics, 6th ed [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1986: 55, 57, 144, 110.
- [13] Moruzzi V L, Janak J F. Reassessment and calculated thermal properties of metals [J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 790 - 799.
- [14] Garbulsky G D, Ceder G. Contribution of the vibrational free energy to phase stability in substitutional alloys: methods and trends [J]. *Physical Review B*, 1996, 53(14): 8993 - 9001.
- [15] HIDA T, GUTHRIE R I L. The Physical Properties of Liquid Metals [M]. Oxford: Clarendon Press, 1988. 18 - 32.
- [16] Shri S. Liquid Crystals: Fundamentals [M]. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002. 1 - 23.
- [17] XIE You-qing, MA Li-ying, ZHANG Xiao-dong, et al. Microstructure and properties of Cu-Ni alloys [J]. *Science in China (series A)*, 1993, 36(5): 612 - 623.
- [18] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed [M]. Florida: CRC Press Inc, 1990. B - 216.
- [19] Ostanin S, Salamatov E. Effect of point defects on heat capacity of yttrium-stabilized zirconia [J]. *Physical Review B*, 2003, 68(17): 2106 - 2109.
- [20] Wolverton C, Ozolins V, Asta M. Hydrogen in aluminum: first-principles calculations of structure and thermodynamics [J]. *Physical Review B*, 2004, 69 (14): 4109 - 4124.

(编辑 何学锋)