

Termodynamika kovových sústav

Termodynamické charakteristiky

Entalpia (H)

Rýchlosť zmeny tepelného obsahu pri konštantnom tlaku môžeme popísať vzťahom:

Tepelná kapacita pri konštantnom tlaku

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

Po integrácii od 0K po T dostaneme pre entalpiu

$$H = H_0 + \int_0^T C_p dT$$

kde: H_0 – integračná konštanta - entalpia pri 0K a výraz

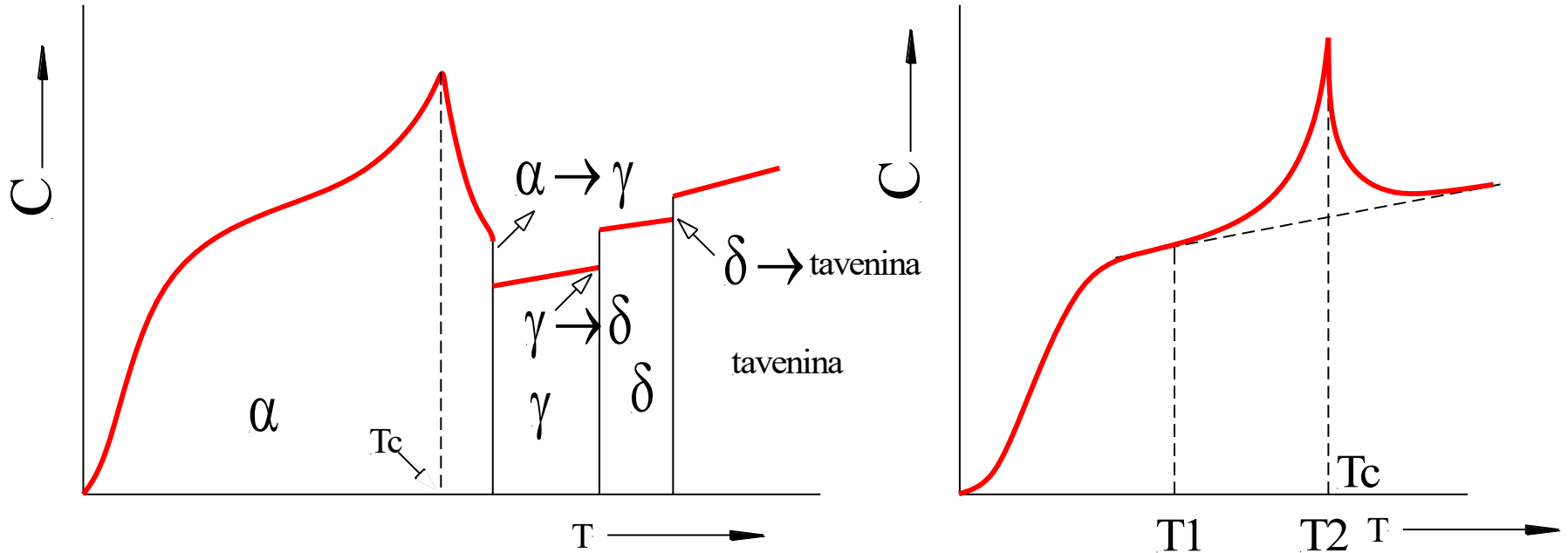
$\int_0^T C_p dT$ - energia, ktorá prislúcha
tepelným kmitom atómov

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_0^T C_p dT$$

Symbol 0 označuje atmosférický tlak a pre čisté kovy je

$$H_{298}^0 = 0$$

Ak v sústave neprebíhajú fázové premeny, potom jej priebeh v závislosti od teploty je hladký a monotónny. Ak v sústave prebieha fázová premena, potom sa v priebehu vyskytujú skokové zmeny.



Závislosť merného tepla od teploty a vplyv premen:
a) prvého, b) druhého rádu na charakter krivky

$$H = H_0 + \int_0^{T_m} C'_p dT + L_m + \int_{T_m}^T C''_p dT$$

C'_p, C''_p - hodnoty tepelných kapacít oboch fáz
 L_m - latentné teplo fázovej premeny

Entropia

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

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = S_0 + \int_0^T C_p d(\ln T)$$

Kde:

S – entropia pri teplote T K

S_0 – integračná konštanta - entropia pri 0 K

Každá fázová premena nesie so sebou zmenu entropie

$$\Delta S = S_\beta - S_\alpha$$

ΔS - entropia fázovej premeny

S_β, S_α - hodnoty entropie novej β fázy a starej α fázy

Nevratné zmeny sústavy vedú k zvýšeniu celkovej entropie (kalenie, deformačné spevnenie a pod)

Voľná entalpia

$$H = G + TS$$

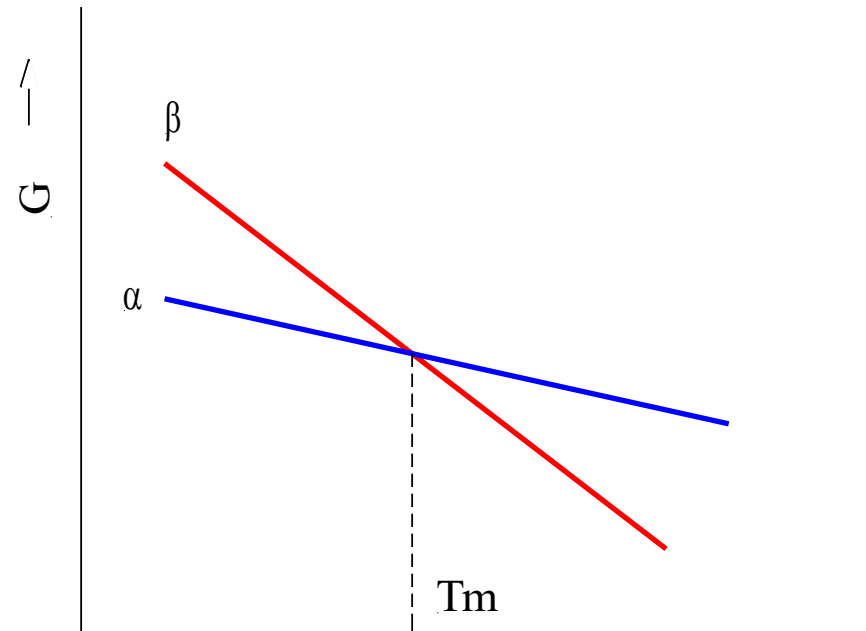
G – časť entalpie, ktorá zodpovedá za uskutočnenú reakciu v sústave

TS – zostatková časť entalpie, ktorá súvisí so zmenami usporiadanosti štruktúry v sústave

H – celková entalpia

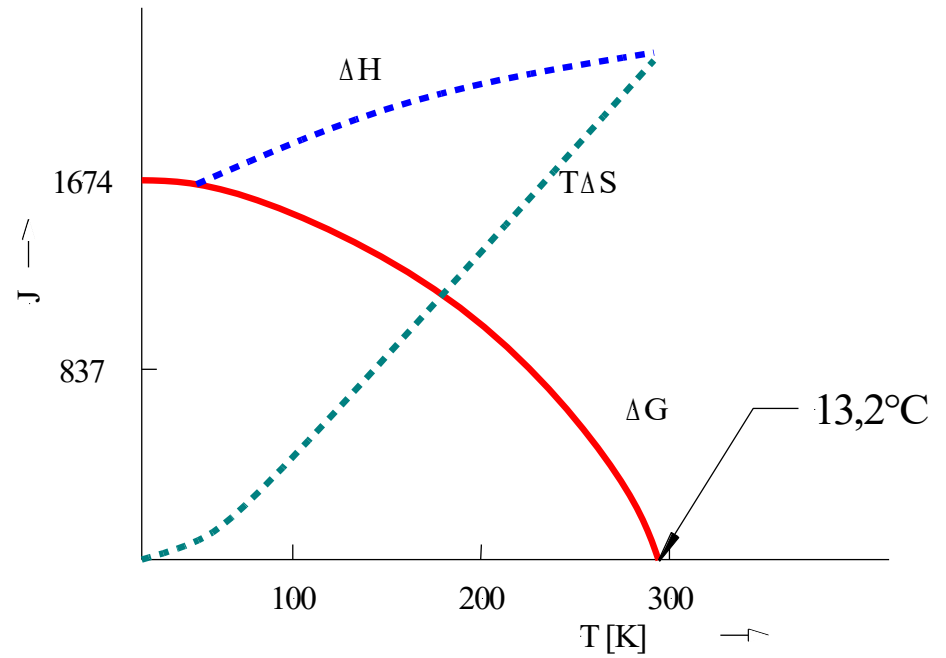
$$G = H - TS$$

G – Gibbsov potenciál alebo voľná entalpia

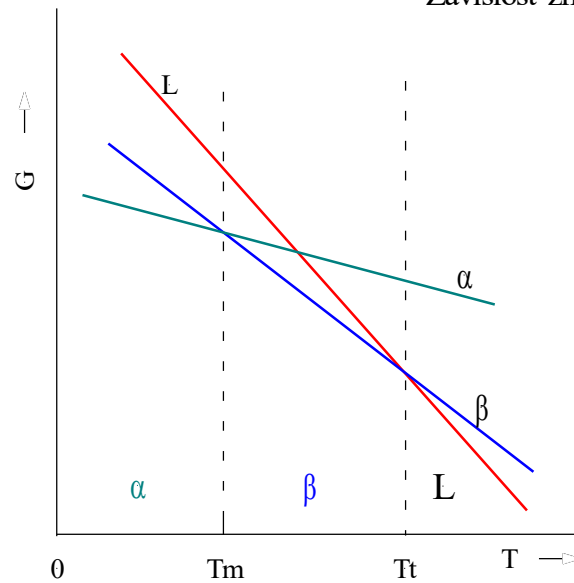
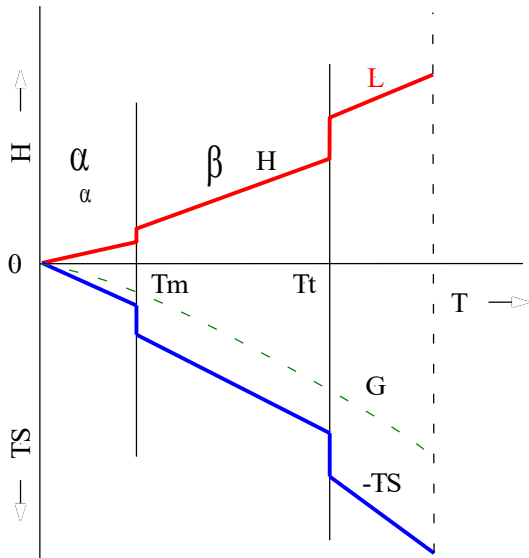


Teplotná závislosť voľnej entalpie
od teploty dvoch fáz α, β

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



Závislosť zmeny voľnej entalpie od teploty pre cín



Teplotná závislosť voľnej entalpie pre fázu α , β a kvapalnú fázu L

Voľná entalpia je funkciou aj tlaku a potom platí

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Kde $dU = dQ - PdV$ a v prípade vratnej premeny $dQ = T dS$

Potom

$$dG = V dP - S dT$$

Pri teplote T_r t.j. pri premenne α na β je $G_\alpha = G_\beta$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{V_\beta - V_\alpha}{S_\beta - S_\alpha} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

$dU = dQ - PdV$ a v prípade vratnej premeny $dQ = TdS$

$$dG = VdP - SdT$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{V_{\beta} - V_{\alpha}}{S_{\beta} - S_{\alpha}} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

Pri teplote T_r t.j. pri premene α na β je $G_{\alpha} = G_{\beta}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$
$$dT = \frac{T \Delta V}{\Delta H} dP$$
$$\Delta T = \frac{T_m \Delta V \Delta P}{\Delta H}$$

T_m - vrovnovážna teplota pri atmosferickom tlaku,

ΔH - entalpia premeny pri atmosferickom tlaku a teplote T_m ,

ΔV - rozdiel molárnych objemov fázy α a β ,

ΔP - rozdiel pôsobiaceho a atmosferického tlaku

TERMODYNAMIKA ZLIATIN

Zmiešavacia entrópia

Rovnica $G=H-TS$ predstavuje rovnováhu medzi dvoma protikladnými tendenciami a to medzi vytvorením usporiadaného stavu s nízkou entalpiou H na jednej strane a zvyšovaním entrópie na strane druhej. Pri danej teplote potom existuje tá fáza, ktorá obidvom tendenciám najlepšie vyhovuje. Pri $T=0$ K je $S_0=0$, ale pri teplote $T \neq 0$ K atómy kmitajú okolo rovnovážnych kmitov a je neurčitá – stupeň neusporiadanosti rastie a tým rastie aj entrópia.

Ak je sústava tvorená dvoma druhmi atómov, tvorba neusporiadaného roztoku tiež zvyšuje mieru neusporiadanosti a tým aj rast entropie.

Mieru neusporiadanosti stavu danej sústavy W predstavuje počet možností rozmiestnenia častíc. Ak je v sústave N uzlových polôh, pričom n polôh obsadili atómy zložky B, potom počet možných usporiadaní oboch druhov atómov je

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

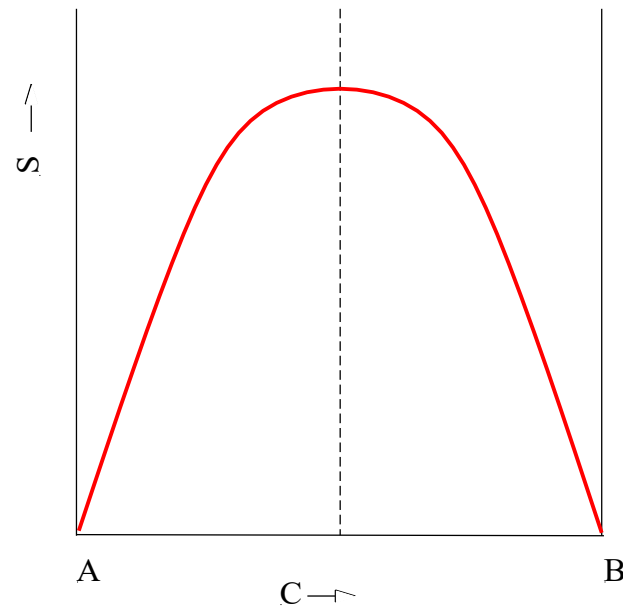
Podľa štatistickej fyziky entropia súvisí s W podľa Boltzmanovho vzťahu

$$S = k \ln(W)$$

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

Ak je $N \gg 1$, potom $\ln(N!) = N(\ln N) - N$, potom

Po úprave dostaneme $S = k [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln (N - n)]$,
čo je zmiešavacia entalpia



Závislosť entropie od zloženia ideálneho tuhého roztoku

Zmiešavacia entalpia

$$G = H - TS \quad G = H + K(c, T) + NkT [c \lg c + (1 - c) \lg (1 - c)]$$

$$K_{(c, T)} = \int_0^T c_p dT - T \int_0^T c_p \frac{dT}{T} \quad \text{Závisí od teploty a zloženia}$$

V sústave s dvoma typmi atómov môžu nastať tri prípady:

- 1 – atómy rovnakého typu sa navzájom priťahujú
- 2 – atómy rôzneho typu sa priťahujú
- 3 – atómy rovnakého aj rôzneho typu sa navzájom priťahujú.

V neusporiadanom roztoku bude mať ľubovoľný atóm $z \cdot c$ atómov druhu **A** a $z \cdot (1 - c)$ atómov druhu **B** (z je koordinačné číslo štruktúry). Počet dvojíc **AA**, **BB**, a **AB** je potom daný výrazmi:

$$N_{AA} = \frac{1}{2} N c z c = \frac{1}{2} N z c^2,$$

$$N_{BB} = \frac{1}{2} N (1 - c) z (1 - c) = \frac{1}{2} N z (1 - c)^2,$$

$$N_{AB} = N c z (1 - c).$$

Ak označíme interakčnú entalpiu atómov AA, BB, a AB symbolmi H_{AA} , H_{BB} , H_{AB} , potom pre entalpiu môžeme napísať:

$$\begin{aligned}
 H &= N_{AA}H_{AA} + N_{BB}H_{BB} + N_{AB}H_{AB} = \\
 &= \frac{1}{2} N z \left[c^2 H_{AA} + (1-c)^2 H_{BB} + 2c(1-c) H_{AB} \right] = \\
 &= \frac{1}{2} N z \left[\underbrace{c^2 H_{AA} + (1-c) H_{BB}} + c(1-c) \underbrace{(2 H_{AB} - H_{AA} - H_{BB})} \right]
 \end{aligned}$$

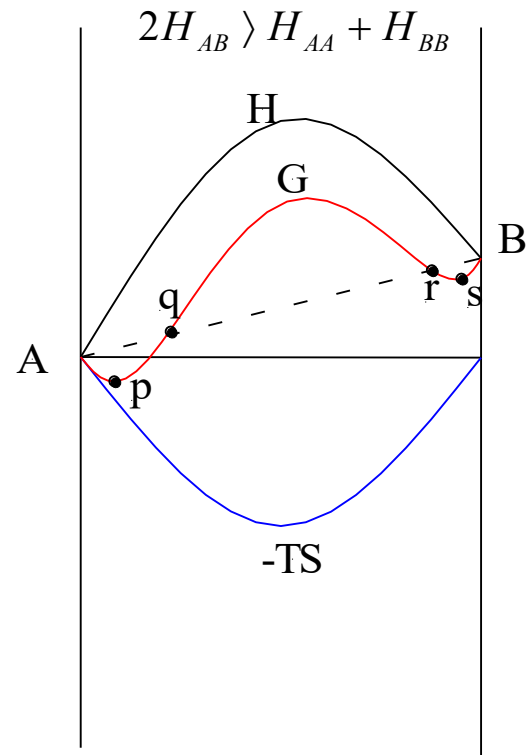
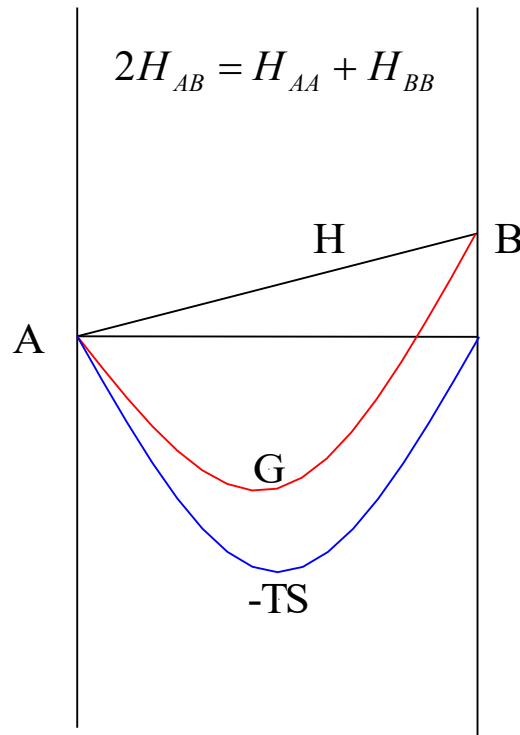
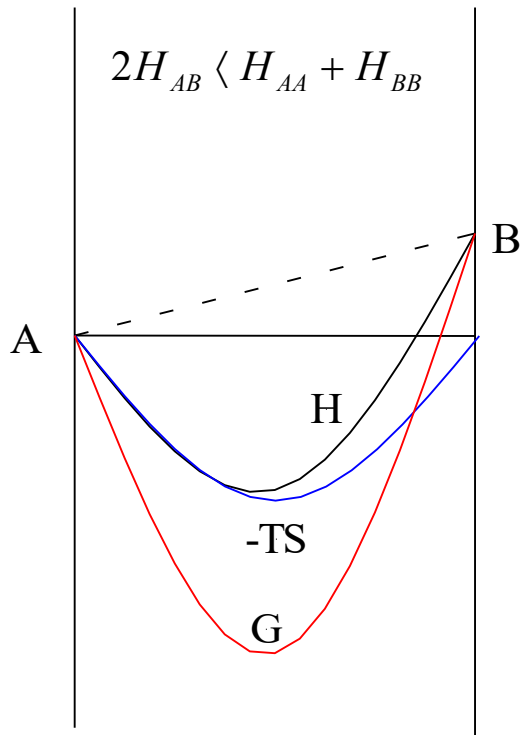
Prvé dva členy predstavujú entalpiu čistých prvkov ak netvoria tuhý roztok

Znamienko tretieho člena rozhoduje o tom, či je entalpia roztoku vyššia alebo nižšia ako entalpia čistých zložiek

Ak je $2 H_{AB} > H_{AA} + H_{BB}$ nahradzovaním väzieb AA a BB väzbami AB vzrastá entalpia sústavy, takže pri nízkych teplotách (G~H), má tuhý roztok väčšiu voľnú entalpiu ako zmes fáz, ktorá je charakterizovaná segregáciou atómov rôzneho druhu a zhlukovaním atómov rovnakého druhu.

Ak sa atómy rôzneho druhu priťahujú ($2 H_{AB} < H_{AA} + H_{BB}$) znamená to sklon k tvorbe usporiadaného roztoku alebo zlúčeniny.

Pre ideálny roztok platí ($2 H_{AB} = H_{AA} + H_{BB}$), pretože voľná entalpia nezávisí od rozdelenia atómov



Voľná entalpia tuhého roztoku ako funkcia koncentrácie

