



Σημειώσεις για το μάθημα Μεταλλουργία Ι

Μανώλης Γεωργάτης- Αλέξανδρος Καράντζαλης

1 Θερμοδυναμική και διαγράμματα φάσεων

Αυτό το κεφάλαιο ασχολείται με μερικές από τις βασικές θερμοδυναμικές έννοιες που απαιτούνται για μια πιο θεμελιώδη εκτίμηση των διαγραμμάτων φάσεων των μετάλλων και των μετασχηματισμών τους.

Ένα **φυσικό σύστημα** αποτελείται από ένα συστατικό ή μια ομάδα συστατικών που είναι απομονωμένα από το περιβάλλον τους. Αυτό είναι μια παραδοχή που χρησιμοποιείται για τη διευκόλυνση της μελέτης των συνθηκών κατάστασης. Απομονωμένο σημαίνει ότι δεν υπάρχει ανταλλαγή μάζας μεταξύ των συστατικών και του περιβάλλοντος χώρου. Τα συστατικά σε συστήματα κραμάτων, για παράδειγμα, μπορεί να είναι δύο μέταλλα, όπως ο χαλκός και ο ψευδάργυρος, ένα μέταλλο και ένα μη μέταλλο, όπως ο σίδηρος και ο άνθρακας, ένα μέταλλο και μια ενδομεταλλική ένωση, όπως ο σίδηρος και ο σεμεντίτης, ή μερικά μέταλλα, όπως το αλουμίνιο, το μαγνήσιο και το μαγγάνιο. Αυτές οι ουσίες συνιστούν τα συστατικά που αποτελούν το σύστημα. Ωστόσο, ένα σύστημα μπορεί επίσης να αποτελείται από ένα μόνο συστατικό, όπως ένα στοιχείο ή μια ένωση.

Το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας ενός συστήματος ονομάζεται **εσωτερική ενέργεια E**. Η εσωτερική ενέργεια χαρακτηρίζεται μόνο από την κατάσταση του συστήματος. Ένα θερμοδυναμικό σύστημα που δεν υφίσταται καμία ανταλλαγή μάζας με το περιβάλλον του καλείται κλειστό σύστημα. Ένα κλειστό σύστημα, ωστόσο, μπορεί να ανταλλάξει ενέργεια με το περιβάλλον του.

Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος. Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής δηλώνει ότι η ενέργεια δεν μπορεί ούτε να δημιουργηθεί ούτε να καταστραφεί. Ως εκ τούτου, ονομάζεται **Νόμος της διατήρησης της ενέργειας**. Αυτός ο νόμος σημαίνει ότι η συνολική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος παραμένει σταθερή σε όλες τις λειτουργίες που εκτελούνται μέσα στο σύστημα δηλαδή, για οποιαδήποτε ποσότητα ενέργειας σε μια μορφή που εξαφανίζεται από το σύστημα, θα εμφανιστεί μια ίση ποσότητα άλλης μορφής (ή άλλων μορφών). Για παράδειγμα σε ένα κλειστό σύστημα αερίων στο οποίο προστίθεται μια ποσότητα θερμικής ενέργειας δQ , και εξάγεται μια ποσότητα έργου δW , ο Πρώτος Νόμος περιγράφει την αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια, dE , του συστήματος ως εξής:
 $dE = \delta Q - \delta W$

Το έργο που παράγεται ή αποδίδεται από ένα σύστημα μπορεί να μετρηθεί μέσω των μεταβολών του όγκου dV , και της πίεσης, P . Επομένως, ο Πρώτος Νόμος μπορεί να γραφτεί:

$$dE = \delta Q - PdV$$

Δεύτερος Νόμος. Ενώ ο πρώτος νόμος καθορίζει τη σχέση μεταξύ της απορροφούμενης θερμότητας και του έργου που εκτελείται από ένα σύστημα, δεν θέτει περιορισμούς στην πηγή της θερμότητας ή στην κατεύθυνση της ροής της. Αυτός ο περιορισμός, ωστόσο, τίθεται από τον Δεύτερο Νόμο της Θερμοδυναμικής. Ο δεύτερος νόμος δηλώνει ότι η αυθόρμητη ροή θερμότητας είναι πάντα από το σώμα υψηλότερης θερμοκρασίας προς το σώμα χαμηλότερης θερμοκρασίας. Με άλλα λόγια, όλες οι φυσικές διεργασίες τείνουν να συμβαίνουν αυθόρμητα στην κατεύθυνση που θα οδηγήσει σε ισορροπία. Η εντροπία, S ,

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{T} \equiv \frac{dE + PdV}{T}$$

αντιπροσωπεύει την ενέργεια (ανά βαθμό απόλυτης θερμοκρασίας T) σε ένα σύστημα που δεν είναι διαθέσιμο για παραγωγή έργου. Από την άποψη της εντροπίας, ο

δεύτερος νόμος δηλώνει ότι όλες οι φυσικές διεργασίες τείνουν να συμβούν μόνο με αύξηση της εντροπίας και η κατεύθυνση της διεργασίας είναι πάντα τέτοια που να οδηγεί σε αύξηση της εντροπίας. Για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα σύστημα σε ισορροπία με το περιβάλλον του, η μεταβολή στην εντροπία ορίζεται ως:

Τρίτος Νόμος. Ο Τρίτος Νόμος της Θερμοδυναμικής, δηλώνει ότι η εντροπία όλων των χημικά ομοιογενών υλικών μπορεί να ληφθεί ως μηδέν σε απόλυτη μηδενική θερμοκρασία (0°K). Αυτή η αρχή επιτρέπει τον υπολογισμό των απόλυτων τιμών της εντροπίας των καθαρών συστατικών αποκλειστικά από τη θερμοχωρητικότητα τους.

1.1 Ισορροπία

Οι μετασηματισμοί φάσεων είναι οι αλλαγές που μπορούν να εμφανιστούν σε ένα δεδομένο σύστημα, π.χ. ένα κράμα που μπορεί να είναι ένα μίγμα μίας ή περισσότερων φάσεων. Μια **φάση** ορίζεται ως ένα τμήμα του συστήματος του οποίου (τμήματος) οι ιδιότητες και η σύνθεση είναι ομοιογενείς και φυσικά διακριτές από τα άλλα μέρη του συστήματος. Τα **συστατικά** ενός δεδομένου συστήματος είναι τα διαφορετικά στοιχεία ή οι χημικές ενώσεις που συνιστούν το σύστημα και η σύνθεση μιας φάσης ή του συστήματος μπορεί να περιγραφεί δίνοντας τις σχετικές ποσότητες κάθε συστατικού. Οι μετασηματισμοί φάσεων, είναι οι τρόποι με τους οποίους μία ή περισσότερες φάσεις σε ένα κράμα (το σύστημα) αλλάζουν σε μια νέα φάση ή μίγμα φάσεων. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει ένας μετασηματισμός είναι γιατί η αρχική κατάσταση του κράματος είναι ασταθής συγκρίνοντας την με την τελική κατάσταση. Αλλά πώς μετράται η σταθερότητα μιας φάσης; Η απάντηση σε αυτή την ερώτηση παρέχεται από τη θερμοδυναμική. Για μετασηματισμούς που συμβαίνουν σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση η σχετική σταθερότητα ενός συστήματος καθορίζεται από την ελεύθερη ενέργεια του Gibbs. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενός συστήματος ορίζεται από την εξίσωση

$$G = H - TS \quad (1.1)$$

όπου H η ενθαλπία, T η απόλυτη θερμοκρασία, και S η εντροπία του συστήματος. Η ενθαλπία είναι ένα μέτρο της περιεχόμενης θερμότητας του συστήματος και δίνεται από την εξίσωση:

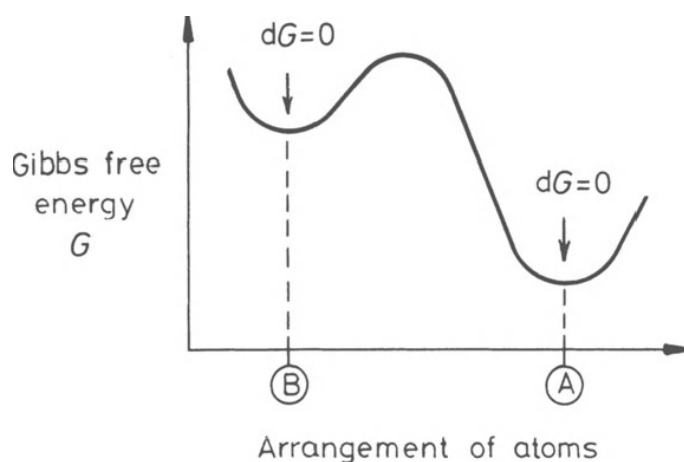
$$H = E + PV \quad (1.2)$$

όπου E είναι η εσωτερική ενέργεια του συστήματος, P η πίεση, και V ο όγκος. Η εσωτερική ενέργεια είναι η συνολική κινητική και δυναμική ενέργεια των ατόμων του συστήματος. Η κινητική ενέργεια προκύπτει από τις δονήσεις των ατόμων στα στερεά ή στα υγρά, και από την περιστροφική ενέργεια των ατόμων και των μορίων στα υγρά ή στα αέρια, ενώ η δυναμική ενέργεια προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις ή τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων στο σύστημα. Εάν συμβεί ένας μετασχηματισμός ή μια αντίδραση, η θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται θα εξαρτάται από την αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος. Εάν δεν έχουμε αλλαγή του όγκου V του συστήματος και σε σταθερή πίεση P τότε ο όρος PV παραμένει σταθερός οπότε η θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται δίνεται από την αλλαγή της ενθαλπίας H . Όταν εξετάζουμε στερεές ή υγρές φάσεις ο όρος PV είναι συνήθως πολύ μικρός σε σύγκριση με το E , οπότε $H = E$. Ο άλλος όρος που εμφανίζεται στην έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια G είναι η εντροπία S που είναι ένα μέτρο της τυχαιότητας του συστήματος. Ένα σύστημα λέγεται ότι βρίσκεται σε ισορροπία όταν βρίσκεται στην πιο σταθερή κατάσταση, δηλ. επ' άπειρον δεν δείχνει επιθυμία να αλλάξει. Η θερμοδυναμική προβλέπει ότι κάτω από σταθερή θερμοκρασία και πίεση ένα κλειστό σύστημα (δηλ. σταθερής μάζας και σύνθεσης) θα βρίσκεται σε σταθερή ισορροπία, αν έχει τη χαμηλότερη δυνατή τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ή σε μαθηματικούς όρους:

$$dG=0 \quad (1.3)$$

Από την εξίσωση-ορισμό του G , (εξίσωση 1.1) η κατάσταση με τη μεγαλύτερη σταθερότητα θα είναι αυτή με τον καλύτερο συνδυασμό μεταξύ χαμηλής ενθαλπίας και υψηλής εντροπίας. Έτσι, σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι στερεές φάσεις είναι πιο σταθερές καθώς έχουν τους ισχυρότερους ατομικούς δεσμούς και ως εκ τούτου τη χαμηλότερη εσωτερική ενέργεια (ενθαλπία). Σε υψηλές θερμοκρασίες ωστόσο, ο όρος $-TS$ κυριαρχεί και οι φάσεις με μεγαλύτερη ελευθερία κινήσεων ατόμων, (υγρά και αέρια), γίνονται πιο σταθερές. Εάν εξετάσουμε και τις αλλαγές πίεσης, από την εξίσωση 1.2 φαίνεται ότι οι φάσεις με μικρό όγκο ευνοούνται από τις υψηλές πιέσεις.

Ο ορισμός της ισορροπίας που δίνεται από την Εξίσωση 1.3 μπορεί να απεικονισθεί γραφικά ως εξής.



Σχήμα 1. Σχηματική διακύμανση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ανάλογα με την διεύθυνση των ατόμων. Ο σχηματισμός A έχει την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια, άρα είναι ο σχηματισμός του συστήματος σε κατάσταση ισορροπίας. Ο σχηματισμός B είναι μια μετασταθής κατάσταση.

Εάν ήταν δυνατόν να εκτιμηθεί η ελεύθερη ενέργεια ενός δεδομένου συστήματος για όλους τους πιθανούς σχηματισμούς (configurations) ατόμων, ο σταθερός σχηματισμός ισορροπίας θα βρεθεί ότι έχει τη χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια. Αυτό απεικονίζεται στο σχήμα 1 όπου παρουσιάζεται ότι οι διάφοροι ατομικοί σχηματισμοί μπορούν να αναπαρασταθούν με σημεία κατά μήκος της τετμημένης. Ο σχηματισμός A θα είναι η σταθερή κατάσταση ισορροπίας. Σε αυτό το σημείο μικρές αλλαγές στη διάταξη των ατόμων δεν αλλάζουν το G, δηλαδή ισχύει η εξίσωση 1.3. Ωστόσο θα υπάρχουν πάντα και άλλοι σχηματισμοί ατόμων, π.χ. B, οι οποίοι βρίσκονται σε τοπικό ελάχιστο ελεύθερης ενέργειας, και επομένως πληρούν επίσης την Εξίσωση 1.3, αλλά δεν έχουν τη χαμηλότερη δυνατή τιμή του G. Οι σχηματισμοί αυτοί ονομάζονται μετασταθείς καταστάσεις ισορροπίας για να τις διακρίνουμε από την κατάσταση σταθερής ισορροπίας. Οι ενδιάμεσες καταστάσεις, για τις οποίες $dG \neq 0$, είναι ασταθείς και πρακτικά σχηματίζονται μόνο στιγμιαία. Αν τα άτομα σχηματίσουν μια ενδιάμεση κατάσταση (λόγω πιθανών θερμικών διακυμάνσεων), θα αναδιαταχθούν γρήγορα σε μία κατάσταση με ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας. Εάν π.χ. επιβληθεί αλλαγή θερμοκρασίας ή πίεσης, ώστε ένα σύστημα να μεταβεί από μια σταθερή σε μια μετασταθή κατάσταση, εάν υπάρχει ο απαραίτητος χρόνος, τότε το σύστημα θα μεταβεί στη νέα κατάσταση ισορροπίας.

Ο γραφίτης και το διαμάντι σε συνθήκες (θερμοκρασίας και πίεσης) περιβάλλοντος είναι παραδείγματα σταθερής και μετασταθούς κατάστασης ισορροπίας. Τα διαμάντια υπό αυτές τις συνθήκες, εάν είχαν τον απαραίτητο χρόνο, θα μετατρέπονταν σε γραφίτη.

Οποιοσδήποτε μετασχηματισμός που οδηγεί σε μείωση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs είναι δυνατόν να γίνει. Επομένως, το απαραίτητο κριτήριο για οποιοδήποτε μετασχηματισμό φάσης είναι:

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0. \quad (1.4)$$

όπου G_1 και G_2 είναι οι ελεύθερες ενέργειες της αρχικής και τελικής κατάστασης αντίστοιχα.

Ο μετασχηματισμός δεν χρειάζεται να πάει κατευθείαν στην κατάσταση σταθερής ισορροπίας αλλά μπορεί να περάσει από μια ολόκληρη σειρά ενδιάμεσων μετασταθών καταστάσεων.

Η απάντηση στην ερώτηση "Πόσο γρήγορα συμβαίνει ένας μετασχηματισμός φάσης;" δεν παρέχεται από την κλασική θερμοδυναμική. Μερικές φορές οι μετασταθείς καταστάσεις μπορεί να διαρκούν πολύ μικρό χρονικό διάστημα, σε άλλες όμως περιπτώσεις μπορεί να διαρκούν απεριόριστα όπως στη περίπτωση του διαμαντιού σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Η αιτία για αυτές τις διαφορές είναι η παρουσία του «ενεργειακού εμποδίου» μεταξύ της μετασταθούς και της σταθερής κατάστασης στο σχήμα (1). Η μελέτη των ρυθμών μετασχηματισμού στη φυσικοχημεία ανήκει στη θεωρία της κινητικής. Σε γενικές γραμμές, υψηλότερα ενεργειακά εμπόδια οδηγούν σε βραδύτερους ρυθμούς μετασχηματισμού. Η κινητική προφανώς έχει σημαντικό ρόλο στη μελέτη των μετασχηματισμών φάσεων.

Τα διάφορα θερμοδυναμικά μεγέθη που αναφέρονται σε αυτό το τμήμα μπορούν να χωριστούν σε δύο τύπους, τα εντατικά και τα εκτατικά. Τα εντατικά μεγέθη είναι αυτά που οι τιμές τους είναι ανεξάρτητες από το μέγεθος της μάζας του συστήματος όπως η T και η P , ενώ τα εκτατικά μεγέθη είναι ανάλογα με την ποσότητα του υλικού στο σύστημα, π.χ. V , E , H , S και G . Ο συνηθισμένος τρόπος μέτρησης του μεγέθους του συστήματος είναι με τον αριθμό των γραμμομορίων του υλικού που περιέχει. Τα εκτατικά μεγέθη είναι τότε γραμμομοριακές ποσότητες, δηλ. εκφράζονται σε μονάδες ανά γραμμομόριο. Ο αριθμός γραμμομορίων ενός δεδομένου στοιχείου στο σύστημα δίδεται από τη διαίρεση της μάζας του συστατικού (σε γραμμάρια) με το ατομικό ή μοριακό βάρος του. Ο αριθμός ατόμων ή μορίων μέσα σε 1 γραμμομόριο υλικού δίνεται από τον αριθμό του Avogadro (N_A) και είναι $6,023 \times 10^{23}$.

1.2 Συστήματα ενός συστατικού

Ας δούμε τις αλλαγές φάσης που μπορούν να προκληθούν σε ένα σύστημα ενός συστατικού σύμφωνα με τις μεταβολές της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση, ας πούμε 1 atm. Ένα σύστημα ενός συστατικού θα μπορούσε να είναι ένα που περιέχει ένα καθαρό στοιχείο ή έναν τύπο μορίου που δεν διαχωρίζεται μέσα στο φάσμα της θερμοκρασίας που μας ενδιαφέρει. Προκειμένου να προβλεφθούν οι σταθερές φάσεις ή τα μείγματα που βρίσκονται σε ισορροπία σε διαφορετικές θερμοκρασίες, είναι απαραίτητο να μπορούμε να υπολογίσουμε τις μεταβολές της G συναρτήσει της T .

1.2.1 Ελεύθερη ενέργεια Gibbs ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

Η θερμοχωρητικότητα των περισσότερων υλικών μετράται εύκολα και είναι άμεσα διαθέσιμη. Γενικά, παρουσιάζει διακυμάνσεις ανάλογα με τη θερμοκρασία όπως φαίνεται στο σχήμα 2α. Η θερμοχωρητικότητα ορίζεται ως η ποσότητα θερμότητας (σε joules) που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού κατά ένα βαθμό Kelvin. Σε σταθερή πίεση αυτό υποδηλώνεται από την C_p και δίνεται από τον τύπο

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (1.5)$$

Επομένως τη μεταβολή του H ως προς T μπορούμε να την πάρουμε από την μεταβολή της C_p ως προς T . Συνεπώς, το H μπορεί να μετρηθεί σε σχέση με οποιοδήποτε επίπεδο αναφοράς το οποίο συνήθως γίνεται με τον ορισμό $H = 0$ για ένα καθαρό στοιχείο στην πιο σταθερή κατάσταση του στους 298 K (25 °C). Η μεταβολή του H ως προς T μπορεί στη συνέχεια να υπολογιστεί με το ολοκλήρωμα της εξίσωσης 1.5 δηλ.

$$H = \int_{298}^T C_p dT \quad (1.6).$$

Η μεταβολή παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα 2β. Η κλίση της καμπύλης H - T είναι η C_p .

Η μεταβολή της εντροπίας με τη θερμοκρασία μπορεί επίσης να προέλθει από την ειδική θερμότητα C_p . Από την κλασική θερμοδυναμική

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (1.7)$$

Λαμβάνοντας την εντροπία σε μηδέν βαθμούς Kelvin ως μηδέν, παίρνοντας το ολοκλήρωμα της εξίσωσης 1.7 έχουμε

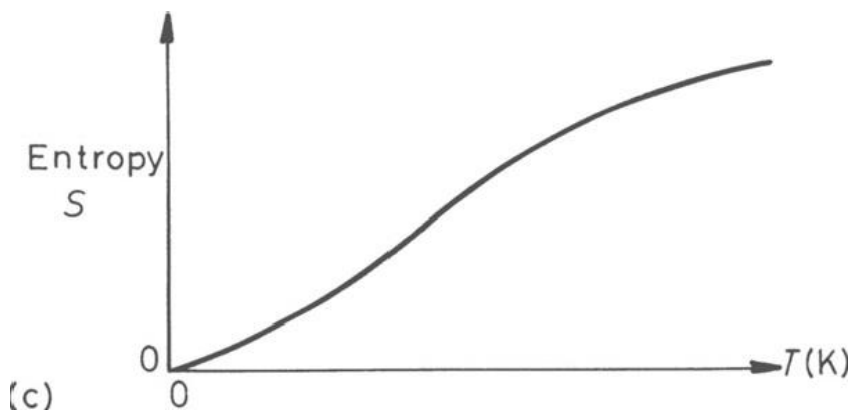
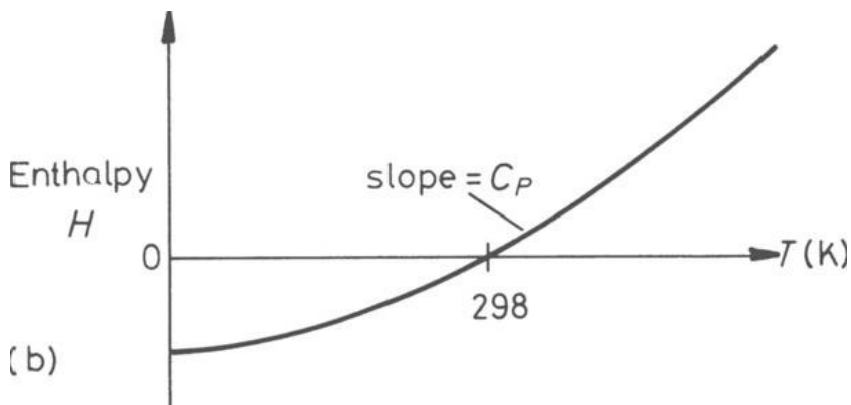
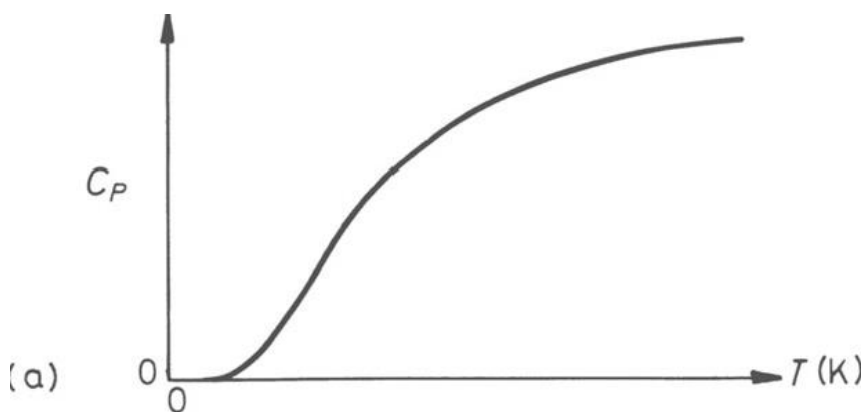
$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (1.8)$$

όπως φαίνεται στο σχήμα 2γ.

Τέλος συνδυάζοντας τα Σχήματα 2β και γ και χρησιμοποιώντας και την Εξίσωση 1.1. παίρνουμε τη μεταβολή του G με τη θερμοκρασία που φαίνεται στο σχήμα 3. Όταν η θερμοκρασία και η πίεση μεταβάλλονται η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs για ένα σύστημα σταθερής μάζας και σύνθεσης ισούται με:

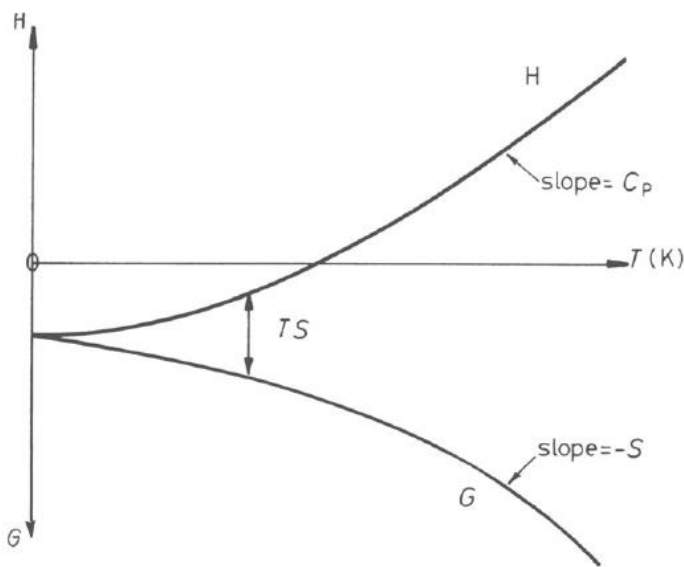
$$dG = -SdT + VdP \quad (1.9)$$

Σε σταθερή πίεση $dP = 0$ και $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1.10)$

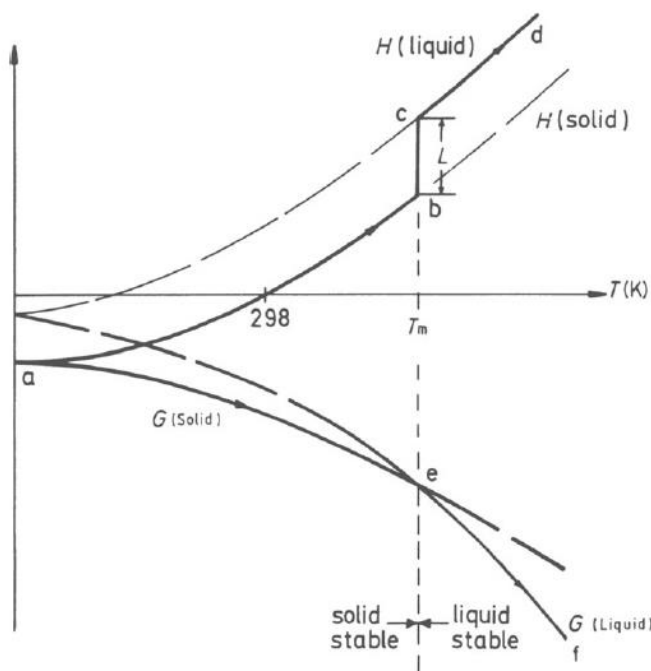


Σχήμα 2 (α) Μεταβολή του C_p συναρτήσει της θερμοκρασίας, C_p τείνει σε ένα όριο $\sim 3R$.
 (β) Μεταβολή της ενθαλπίας (H) συναρτήσει της θερμοκρασίας ενός καθαρού μετάλλου.
 (γ) Μεταβολή της εντροπίας (S) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Αυτό σημαίνει ότι η G μειώνεται με ρυθμό $-S$ καθώς η θερμοκρασία T αυξάνει. Οι σχετικές θέσεις των καμπύλων ελεύθερης ενέργειας των στερεών και υγρών φάσεων απεικονίζονται στο σχήμα 4. Σε όλες τις θερμοκρασίες το υγρό έχει υψηλότερη ενθαλπία (εσωτερική ενέργεια) από το στερεό. Επομένως σε χαμηλές θερμοκρασίες $G^L > G^S$. Ωστόσο, η υγρή φάση έχει υψηλότερη εντροπία από την στερεά φάση και η ελεύθερη ενέργεια του υγρού Gibbs μειώνεται πιο γρήγορα με την αύξηση της θερμοκρασίας, από εκείνη του στερεού. Για θερμοκρασίες έως τη θερμοκρασία τήξης T_m η στερεά φάση έχει τη χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια και ως εκ τούτου είναι η σταθερή φάση ισορροπίας, ενώ πάνω από την T_m η υγρή φάση είναι η κατάσταση ισορροπίας του συστήματος. Στο T_m και οι δύο φάσεις έχουν την ίδια τιμή ελεύθερης ενέργειας G και στερεά και υγρή φάσεις μπορούν να συνυπάρχουν σε ισορροπία. Συνεπώς, η T_m είναι η θερμοκρασία ισορροπίας του συστήματος στην δεδομένη πίεση.



Σχήμα 3 Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs συναρτήσει της θερμοκρασίας.

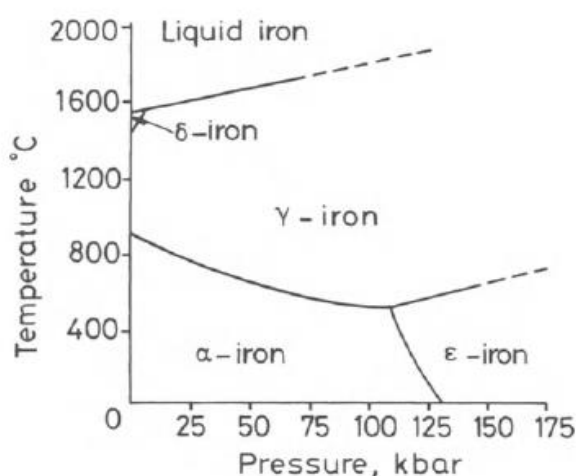


Σχήμα 4. Μεταβολή της ενθαλπίας (H) και της ελεύθερης ενέργειας (G) συναρτήσει της θερμοκρασίας για την στερεά και την υγρή φάση ενός καθαρού μετάλλου. L είναι η θερμότητα τήξης (λανθάνουσα θερμότητα), T_m η θερμοκρασία τήξης - ισορροπίας.

Εάν ένα καθαρό συστατικό θερμαίνεται από το απόλυτο μηδέν, η προσφερόμενη θερμότητα θα ανυψώνει την ενθαλπία σε ρυθμό που καθορίζεται από το C_p (στερεό) σύμφωνα με την καμπύλη ab Σχ.4. Εν τω μεταξύ η ελεύθερη ενέργεια θα μειώνεται σύμφωνα με την καμπύλη ae . Στη T_m η θερμότητα που παρέχεται στο σύστημα δεν θα αυξήσει τη θερμοκρασία του, αλλά θα απορροφηθεί ως λανθάνουσα θερμότητα τήξης (L) που απαιτείται για να μετατραπεί το στερεό σε υγρό (βλ. Σχήμα 4). Στη T_m η ειδική θερμότητα C_p φαίνεται να είναι άπειρη καθώς η προσθήκη θερμότητας δεν εμφανίζεται ως αύξηση της θερμοκρασίας. Όταν όλη η στερεά φάση έχει μετατραπεί σε υγρή, η ενθαλπία του συστήματος θα μεταβάλλεται σύμφωνα με την καμπύλη cd , ενώ η ελεύθερη ενέργεια Gibbs θα μειώνεται σύμφωνα με την καμπύλη ef . Σε θερμοκρασίες ακόμα υψηλότερες από αυτές που φαίνονται στο σχήμα 4, η ελεύθερη ενέργεια της αέριας φάσης (σε ατμοσφαιρική πίεση) είναι χαμηλότερη από αυτή του υγρού, και το υγρό μετατρέπεται σε αέριο. Αν η στερεή φάση μπορεί να υπάρχει σε διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές (αλλοτροπικός ή πολυμορφικός μετασχηματισμός) για κάθε φάση μπορούν να κατασκευαστούν οι καμπύλες μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας. Η θερμοκρασία στην οποία θα τέμνονται είναι η θερμοκρασία ισορροπίας του μετασχηματισμού. Παράδειγμα αποτελεί ο σίδηρος ο οποίος σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης μπορεί να υφίσταται ως bcc φερίτης κάτω από τους 910°C ή fcc ωστενίτης πάνω από τους 910°C , ενώ στους 910°C μπορούν να συνυπάρχουν και οι δύο φάσεις σε ισορροπία.

1.2.2 Επιπτώσεις μεταβολής της πίεσης

Μέχρι τώρα έχουν αναφερθεί μεταβολές θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση (1 atm, ως πούμπε). Σε διαφορετικές πιέσεις οι θερμοκρασίες ισορροπίας θα διαφέρουν. Για παράδειγμα το Σχ. 5 δείχνει την επίδραση της πίεσης στις θερμοκρασίες ισορροπίας για καθαρό σίδηρο. Η αύξηση της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα την πτώση της θερμοκρασίας ισορροπίας μεταξύ α/γ και την αύξηση της θερμοκρασίας ισορροπίας τήξης. Σε πολύ υψηλές πιέσεις ο hcp ϵ -Fe γίνεται σταθερός.



Σχήμα 5. Επίπτωση της πίεσης στο διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων για τον καθαρό Fe

Ο λόγος αυτών των αλλαγών προέρχεται από την Εξίσωση 1.9. Σε σταθερή θερμοκρασία η ελεύθερη ενέργεια μιάς φάσης αυξάνεται με αύξηση της πίεσης ώστε:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (1.11)$$

Εάν οι δύο φάσεις στην ισορροπία έχουν διαφορετικούς μοριακούς όγκους οι αντίστοιχες ελεύθερες ενέργειες δεν θα αυξηθούν κατά την ίδια ποσότητα σε δεδομένη θερμοκρασία και η ισορροπία θα διαταραχθεί συνεπώς από τις αλλαγές στη πίεση. Ο μόνος τρόπος για να διατηρηθεί η ισορροπία σε διαφορετικές πιέσεις, είναι μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία. Αν οι δύο φάσεις ισορροπίας είναι α και β, η εφαρμογή της Εξίσωσης 1.9 σε 1 mol και των δύο δίνει:

$$\begin{aligned} dG^\alpha &= V_m^\alpha dP - S^\alpha dT \\ dG^\beta &= V_m^\beta dP - S^\beta dT \end{aligned} \quad (1.12)$$

Αν τα α και β είναι σε ισορροπία $G^\alpha = G^\beta$ ως εκ τούτου $dG^\alpha = dG^\beta$ και

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1.13)$$

Αυτή η εξίσωση δίνει την αλλαγή στη θερμοκρασία dT που απαιτείται για να διατηρηθεί ισορροπία μεταξύ α και β όταν η πίεση αυξάνεται κατά dP. Η εξίσωση μπορεί να απλουστευθεί ως εξής. Από την Εξίσωση 1.1

$$G^\alpha = H^\alpha - TS^\alpha$$

$$G^\beta = H^\beta - TS^\beta$$

Επομένως, βάζοντας $\Delta G = G^\beta - G^\alpha$ κ.λπ. δίνει $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ Αλλά δεδομένου ότι σε ισορροπία $G^\beta = G^\alpha$, $\Delta G = 0$, και $\Delta H - T\Delta S = 0$ Συνεπώς, η Εξίσωση 1.13 γίνεται:

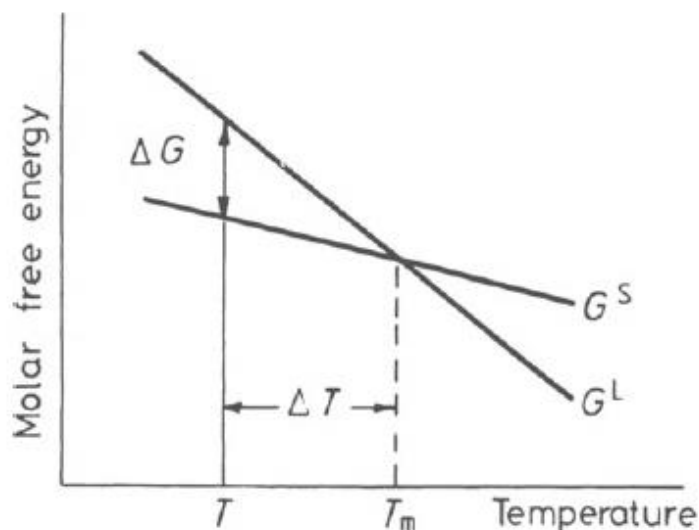
$$\left(\frac{dP}{dT_{eq}}\right) = \frac{\Delta H}{T_{eq}\Delta V} \quad (1.14)$$

που είναι γνωστή ως η εξίσωση Clausius-Clapeyron. Καθώς ο γ-Fe (fcc) έχει μικρότερο γραμμομοριακό όγκο από τον α-Fe (bcc), $\Delta V = V_m^\gamma - V_m^\alpha < 0$ ενώ $\Delta H = H^\gamma - H^\alpha > 0$ (για τον ίδιο λόγο που ένα υγρό έχει υψηλότερη ενθαλπία από ένα στερεό), έτσι ώστε (dP / dT) να είναι αρνητικό, πράγμα που σημαίνει ότι αύξηση της πίεσης μειώνει τη θερμοκρασία ισορροπίας. Από την άλλη πλευρά, η θερμοκρασία ισορροπίας δ/L αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης λόγω του μεγαλύτερου μοριακού όγκου της υγρής φάσης. Είναι φανερό ότι το αποτέλεσμα της αύξησης της πίεσης, είναι να αυξηθεί η περιοχή του διαγράμματος φάσεων πάνω από την οποία η φάση με τον μικρότερο γραμμομοριακό όγκο να είναι σταθερή (γ-Fe στο Σχήμα 5). Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι ο ε-Fe (hcp) έχει την υψηλότερη πυκνότητα μεταξύ των τριών αλλοτροπικών μορφών, κάτι που συμφωνεί με τις κλίσεις των ορίων φάσης στο διάγραμμα φάσης Fe.

1.2.3 Η Κινητήρια Δύναμη της Στερεοποίησης.

Στους μετασχηματισμούς φάσεων, πολλές φορές μιλάμε για την διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια μεταξύ δύο φάσεων σε θερμοκρασίες μακριά από την θερμοκρασία ισορροπίας. Για παράδειγμα, εάν ένα υγρό μέταλλο υποψυχθεί κατά ΔT κάτω από το T_m πρίν αρχίσει η στερεοποίηση, η στερεοποίηση θα συνοδεύεται από μια μείωση της ελεύθερης ενέργειας

ΔG (J/ mol) όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6. Αυτή η μείωση της ελεύθερης ενέργειας παρέχει την κινητήρια δύναμη για στερεοποίηση. Το μέγεθος αυτής της αλλαγής μπορεί να υπολογισθεί ως εξής. Οι ελεύθερες ενέργειες του υγρού και του στερεού σε θερμοκρασία T δίδονται από το $G^L = H^L - TS^L$ και $G^S = H^S - TS^S$



Σχήμα 6. Διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ υγρής και στερεάς φάσης κοντά στο σημείο τήξης. Δεν έχουν ληφθεί υπόψη οι καμπυλότητες των G^S και G^L

Συνεπώς, σε θερμοκρασία T $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ όπου $\Delta H = H^L - H^S$ και $\Delta S = S^L - S^S$.

Στην θερμοκρασία ισορροπίας τήξης T_m οι ελεύθερες ενέργειες του στερεού και του υγρού είναι ίσες, δηλ. $\Delta G = 0$. Συνεπώς $\Delta G = \Delta H - T_m\Delta S = 0$ και επομένως στο T_m

$$\Delta S = \Delta H/T_m = L/T_m \quad (1.16)$$

Αυτό είναι γνωστό ως η εντροπία της τήξης. Πειραματικά έχει παρατηρηθεί ότι η εντροπία της τήξης είναι μια σταθερά $\approx R$ ($8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) για τα περισσότερα μέταλλα. (Νόμος του Richard). Έτσι καθώς τα μέταλλα έχουν ισχυρούς δεσμούς ατόμων αναμένεται να έχουν και υψηλές τιμές τόσο για το L όσο και για το T_m . Για μικρές υποψύξεις (ΔT) η διαφορά στις ειδικές θερμότητες του υγρού και του στερεού ($C_p^L - C_p^S$) μπορεί να αγνοηθεί. Τα ΔH και ΔS είναι επομένως περίπου ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία. Ο συνδυασμός των εξισώσεων 1.15 και 1.16 δίνει

$$\Delta G \approx L - TL/T_m$$

Επομένως για μικρό ΔT

$$\Delta G \approx L\Delta T/T_m \quad (1.17)$$

1.3 Διμερή διαλύματα

Σε συστήματα με ένα συστατικό όλες οι φάσεις έχουν την ίδια σύνθεση και η ισορροπία περιλαμβάνει απλώς πίεση και θερμοκρασία ως μεταβλητές. Στα κράματα, ωστόσο, η σύνθεση είναι επίσης μεταβλητή και για να κατανοήσουμε τις αλλαγές φάσης στα κράματα απαιτείται μια εκτίμηση για το πώς η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μιας δεδομένης φάσης εξαρτάται από τη σύσταση καθώς και από τη θερμοκρασία και την πίεση.

Καθώς οι μετασχηματισμοί που περιγράφονται εδώ εμφανίζονται κυρίως σε σταθερή πίεση 1 atm, θα δοθεί βαρύτητα στις μεταβολές της σύστασης και της θερμοκρασίας. Προκειμένου να εισαχθούν μερικές από τις βασικές έννοιες της θερμοδυναμικής των κραμάτων θα περιγραφεί ένα απλό φυσικό μοντέλο για διμερή στερεά διαλύματα.

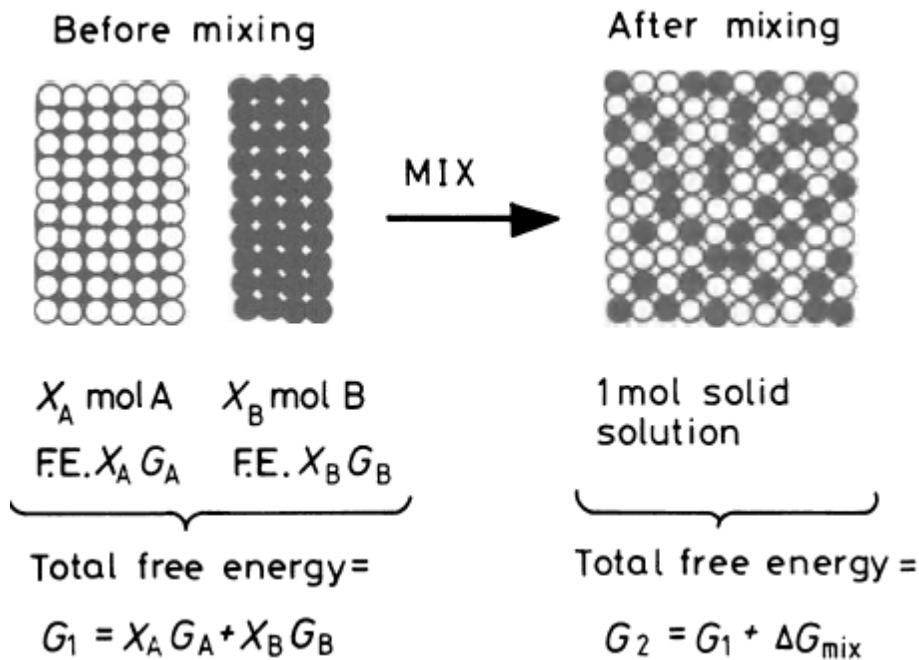
1.3.1 Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs των διμερών στερεών διαλυμάτων

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενός διμερούς διαλύματος ατόμων A και B μπορεί να υπολογισθεί από τις ελεύθερες ενέργειες του καθαρού A και του καθαρού B με τον ακόλουθο τρόπο.

Θεωρείται ότι τα A και B έχουν τα ίδια κρυσταλλικά πλέγματα στις καθαρές τους καταστάσεις και μπορούν να αναμιχθούν σε οποιαδήποτε αναλογία ώστε να γίνει ένα στερεό διάλυμα με το ίδιο κρυσταλλικό πλέγμα. Παρασκευάζουμε 1 γραμμομόριο ομοιογενούς στερεού διαλύματος αναμειγνύοντας μαζί X_A mol του A και X_B mol του B. Δεδομένου ότι υπάρχει συνολικά 1 mol διαλύματος

$$X_A + X_B = 1 \quad (1.18)$$

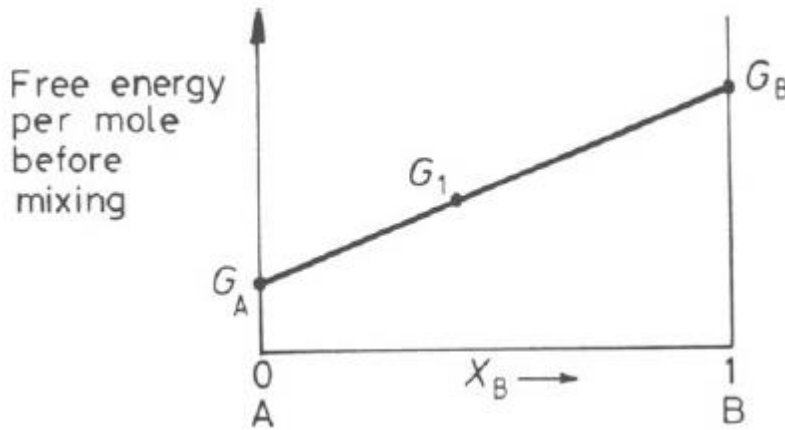
και τα X_A και X_B είναι τα γραμμομοριακά κλάσματα των A και B αντίστοιχα στο κράμα. Προκειμένου να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια του κράματος, η ανάμιξη μπορεί να γίνει σε δύο βήματα (βλ. Σχήμα 7). Αυτά είναι:



1. φέρουμε μαζί X_A mol καθαρού A και X_B mol καθαρού B.
2. Αφήνουμε τα άτομα A και B να αναμιχθούν για να δημιουργήσουν ένα ομοιογενές στερεό διάλυμα. Μετά το βήμα 1 η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \quad \text{J mol}^{-1} \quad (1.19)$$

όπου G_A και G_B είναι οι γραμμομοριακές ελεύθερες ενέργειες του καθαρού A και του καθαρού B στη θερμοκρασία και την πίεση του παραπάνω πειράματος. Το G_1 μπορεί να απεικονίζεται σε διάγραμμα γραμμομοριακής ελεύθερης ενέργειας (Σχήμα 8) στο οποίο η γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια είναι γραφική παράσταση ως συνάρτηση του X_B ή X_A . Για όλες τις συνθέσεις κράματος η G_1 βρίσκεται στην ευθεία γραμμή μεταξύ G_A και G_B .



Σχήμα 8 Η μεταβολή της G_1 (ελεύθερη ενέργεια πριν την ανάμιξη) συναρτήσει της σύνθεσης του κράματος (X_A ή X_B)

Η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος δεν θα παραμείνει σταθερή κατά τη διάρκεια της ανάμιξης των ατόμων A και B και μετά το στάδιο 2 η ελεύθερη ενέργεια του στερεού διαλύματος G_2 μπορεί να εκφραστεί ως

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{\text{mix}} \quad (1.20)$$

όπου το $+\Delta G_{\text{mix}}$ είναι η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια του Gibbs που προκαλείται από την ανάμιξη.

Αφού $G_1 = H_1 - TS_1$ και $G_2 = H_2 - TS_2$ θεωρώντας $\Delta H_{\text{mix}} = H_2 - H_1$ και $\Delta S_{\text{mix}} = S_2 - S_1$

$$\text{Έχουμε } \Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1.21)$$

Το ΔH_{mix} είναι η θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάρκεια του σταδίου 2, δηλ. είναι η θερμότητα του διαλύματος, και αγνοώντας τις αλλαγές όγκου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, αντιπροσωπεύει μόνο τη διαφορά στην εσωτερική ενέργεια (E) πριν και μετά την ανάμιξη. Το ΔS_{mix} είναι η διαφορά στην εντροπία μεταξύ των καταστάσεων πριν και μετά την ανάμιξη.

1.3.2 Ιδανικά διαλύματα

Ο απλούστερος τύπος ανάμιξης είναι όταν $\Delta H_{\text{mix}} = 0$. Σε αυτή τη περίπτωση το διάλυμα που προκύπτει λέγεται ότι είναι ιδανικό και η αλλαγή ελεύθερης ενέργειας κατά την ανάμιξη οφείλεται μόνο στην αλλαγή της εντροπίας:

$$\Delta G_{\text{mix}} = -T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1.22)$$

Στη στατιστική θερμοδυναμική, η εντροπία σχετίζεται ποσοτικά με την τυχαιότητα σύμφωνα με την εξίσωση Boltzmann, δηλ.

$$S = k \ln \omega \quad (1.23)$$

όπου k είναι η σταθερά του Boltzmann και ω είναι ένα μέτρο της τυχαιότητας. Υπάρχουν δύο συνιστώσες που συνεισφέρουν στην εντροπία ενός στερεού διαλύματος: η θερμική συνιστώσα S_{th} και η συνιστώσα λόγω διαμόρφωσης S_{config}

Στην περίπτωση της θερμικής εντροπίας, ω είναι ο αριθμός των τρόπων με τους οποίους η θερμική ενέργεια του στερεού μπορεί να χωριστεί μεταξύ των ατόμων, δηλαδή ο συνολικός αριθμός τρόπων με τους οποίους οι ταλαντώσεις μπορούν να ρυθμιστούν στο στερεό. Στα διαλύματα, υπάρχει μια επιπλέον τυχαιότητα λόγω των διαφορετικών τρόπων με τους οποίους μπορούν τα άτομα να διευθετηθούν. Αυτό δίνει επιπλέον εντροπία S_{config} για την οποία ω είναι ο αριθμός των διακριτών τρόπων διευθέτησης των ατόμων στο διάλυμα. Εάν δεν υπάρχει αλλαγή όγκου ή θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ανάμειξης, τότε μόνο η μεταβολή της διαμορφωτικής εντροπίας συνεισφέρει στο ΔS_{mix} . Πριν από την ανάμειξη, τα άτομα A και B διατηρούνται χωριστά στο σύστημα και υπάρχει μόνο ένα διακριτός τρόπος με τον οποίο τα άτομα μπορούν να διευθετηθούν. Συνεπώς $S_1 = k \ln 1 = 0$ και ως εκ τούτου $\Delta S_{mix} = S_2$. Υποθέτοντας ότι τα μείγματα A και B σχηματίζουν ένα στερεό διάλυμα αντικατάστασης και ότι όλοι οι δυνατοί τρόποι διευθέτησης των ατόμων A και B είναι εξίσου πιθανοί, ο αριθμός των διακριτών τρόπων διευθέτησης των ατόμων στις κρυσταλλικές θέσεις είναι

$$\omega_{config} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (1.24)$$

όπου N_A είναι ο αριθμός των ατόμων A και N_B ο αριθμός των ατόμων B.

Δεδομένου ότι έχουμε να κάνουμε με 1 γραμμομόριο διαλύματος, άρα έχουμε N_a άτομα (αριθμός Avogadro),

$$N_A = X_A N_a \quad \text{και} \quad N_B = X_B N_a$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις 1.23 και 1.24, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση του Stirling ($\ln N! \approx N \ln N - N$) και τη σχέση $N_a k = R$ (παγκόσμια σταθερά των αερίων) παίρνουμε τη σχέση :

$$\Delta S_{mix} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (1.25)$$

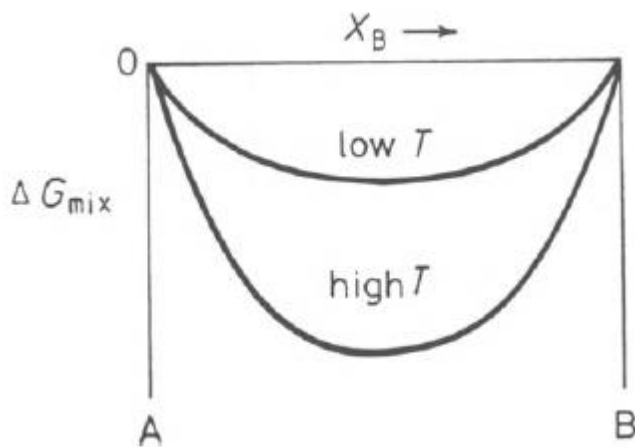
Σημειώστε ότι, δεδομένου ότι τα X_A και X_B είναι μικρότερα του 1, το ΔS_{mix} είναι θετικό, δηλαδή υπάρχει αύξηση της εντροπίας κατά την ανάμειξη, όπως αναμενόταν. Η ελεύθερη ενέργεια της ανάμειξης, ΔG_{mix} , λαμβάνεται από την Εξίσωση 1.22 ως:

$$\Delta G_{mix} = RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (1.26)$$

Το σχήμα 9 δείχνει πως μεταβάλλεται το ΔG_{mix} ως συνάρτηση της σύστασης και της θερμοκρασίας.

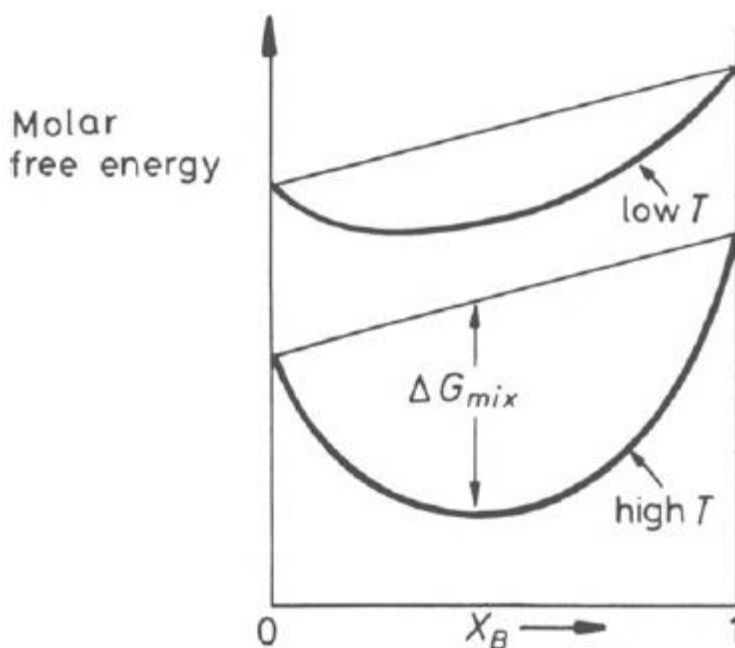
Η πραγματική ελεύθερη ενέργεια του διαλύματος G εξαρτάται επίσης από τα G_A και G_B . Από τις εξισώσεις 1.19, 1.20 και 1.26

$$G = G_2 = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (1.27)$$



Σχήμα 9. Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανάμιξης για ένα ιδανικό διάλυμα

Αυτό φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 10. Σημειώστε ότι, όπως η θερμοκρασία αυξάνεται, η G_A και η G_B μειώνονται και οι καμπύλες ελεύθερης ενέργειας αποκτούν μεγαλύτερη καμπυλότητα. Η μείωση των G_A και G_B οφείλεται στη θερμική εντροπία και των δύο συστατικών και δίνεται από την Εξίσωση 1.10.



Σχήμα 10. Η γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια (ελεύθερη ενέργεια ανά γραμμομόριο) για ένα ιδανικό στερεό διάλυμα. Συνδυασμός των σχημάτων 8 και 9.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα διαγράμματα ελεύθερης ενέργειας - σύστασης είναι σχηματικά. Εάν σχεδιαστούν σωστά οι καμπύλες ελεύθερης ενέργειας πρέπει να τερματίζουν ασυμπτωτικά στους κατακόρυφους άξονες των καθαρών συστατικών δηλαδή εφαπτομενικά στους κατακόρυφους άξονες των διαγραμμάτων. Αυτό μπορεί να αποδειχθεί παραγωγίζοντας την εξίσωση 1.26 ή 1.27.

1.3.3 Χημικό δυναμικό

Στα κράματα, είναι ενδιαφέρον να γνωρίζουμε πώς η ελεύθερη ενέργεια μιας δεδομένης φάσης θα αλλάξει εάν προστεθούν ή αφαιρεθούν άτομα. Αν μια μικρή ποσότητα A , dn_A mol, προστεθούν σε μία μεγάλη ποσότητα μιας φάσης σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, το μέγεθος του συστήματος θα αυξηθεί κατά dn_A και ως εκ τούτου η συνολική ελεύθερη

ενέργεια του συστήματος θα αυξηθεί επίσης κατά μια μικρή ποσότητα dG' . Αν το dn_A είναι μικρό η dG' θα είναι ανάλογη με την ποσότητα του A που προστέθηκε. Έτσι μπορούμε να πούμε ότι

$$dG' = \mu_A dn_A \quad (T, P, n_B \text{ σταθερά}) \quad (1.28)$$

Η σταθερά αναλογίας μ_A ονομάζεται *μερική γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια* του A ή εναλλακτικά το *χημικό δυναμικό* του A στη φάση. Το μ_A εξαρτάται από τη σύσταση της φάσης και συνεπώς το dn_A πρέπει να είναι τόσο μικρό ώστε η σύσταση να μην μεταβάλλεται σημαντικά. Αν η εξίσωση 1.28 ξαναγραφεί μπορούμε να πούμε ότι ο ορισμός του χημικού δυναμικού του A είναι:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} \quad (1.29)$$

Το σύμβολο G' χρησιμοποιείται για την ελεύθερη ενέργεια του Gibbs για να τονίσει το γεγονός ότι αναφέρεται σε ολόκληρο το σύστημα. Το σύμβολο G θα χρησιμοποιείται για να δηλώσει τη μοριακή ελεύθερη ενέργεια που είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος του συστήματος.

Εξισώσεις παρόμοιες με τις 1.28 και 1.29 έχουμε και για το συστατικό B του διαλύματος. Για διμερές διάλυμα σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση έχουμε:

$$dG' = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (1.30)$$

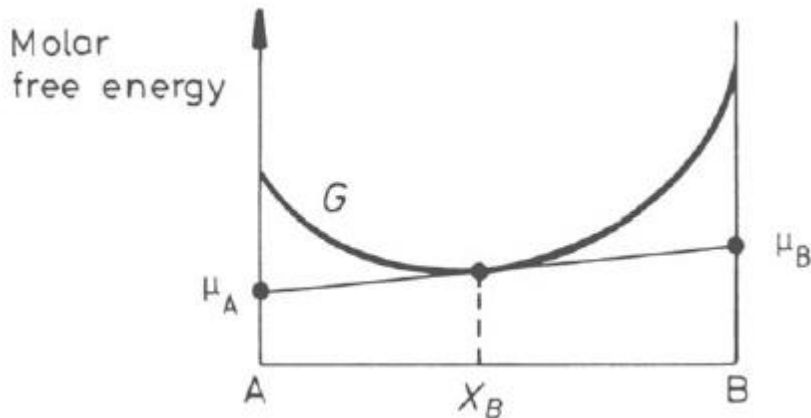
Αυτή η εξίσωση μπορεί να επεκταθεί με την προσθήκη περαιτέρω όρων για διαλύματα που περιέχουν περισσότερα από δύο συστατικά. Εάν έχουμε αλλαγές στη θερμοκρασία T και στη πίεση P πρέπει να προστεθεί η εξίσωση 1.9 δίνοντας τη γενική εξίσωση:

$$dG' = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \dots$$

Εάν 1 γραμμομόριο της αρχικής φάσης περιείχε X_A mol A και X_B mol B, το μέγεθος του συστήματος μπορεί να αυξηθεί χωρίς να αλλάξει η σύστασή του αν τα A και B προστεθούν σε σωστές αναλογίες, δηλ. έτσι ώστε $dn_A/dn_B = X_A/X_B$. Για παράδειγμα εάν η φάση περιέχει διπλάσια άτομα A από B ($X_A = 2/3$, $X_B = 1/3$), η σύσταση μπορεί να διατηρηθεί σταθερή προσθέτοντας δύο άτομα A για κάθε ένα άτομο B ($dn_A: dn_B = 2$). Με αυτόν τον τρόπο το μέγεθος του συστήματος μπορεί να αυξηθεί κατά 1 mol χωρίς αλλαγή του μ_A και του μ_B . Έτσι αν προστεθούν X_A mol A και X_B mol B η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος θα αυξηθεί κατά τη γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια G . Επομένως από την Εξίσωση 1.30 προκύπτει

$$G = \mu_A X_A + \mu_B X_B \quad \text{J mol}^{-1} \quad (1.31)$$

Όταν η ελεύθερη ενέργεια G είναι γνωστή ως συνάρτηση των X_A και X_B , όπως για παράδειγμα στο Σχήμα 10, τα μ_A και μ_B μπορούν να υπολογισθούν με την επέκταση της εφαπτομένης στην καμπύλη G στις πλευρές του διαγράμματος μοριακής ελεύθερης ενέργειας όπως φαίνεται στο σχήμα 11.

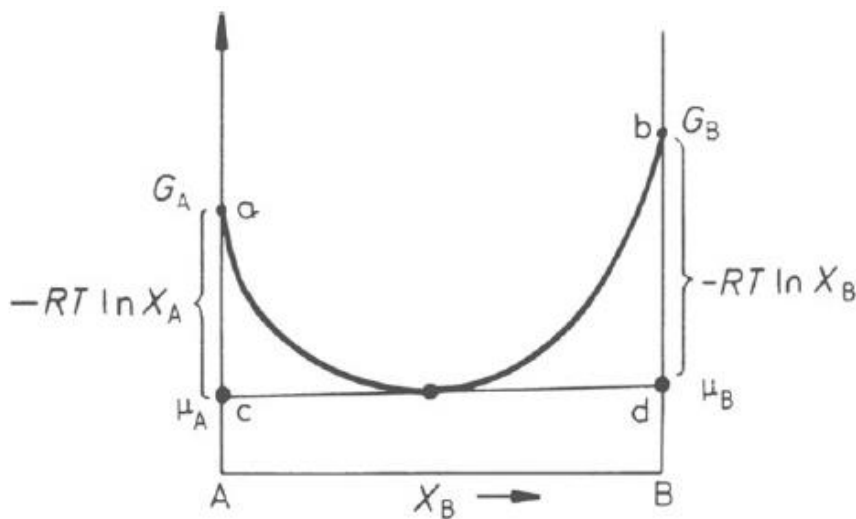


Σχήμα 11 Η σχέση μεταξύ της καμπύλης ελεύθερης ενέργειας διαλύματος και των χημικών δυναμικών των συστατικών

Μπορούν να υπολογισθούν επίσης από τις εξισώσεις 1.30 και 1.31, υπενθυμίζοντας ότι το $X_A + X_B = 1$, άρα $dX_A = -dX_B$. Είναι σαφές από το Σχήμα 11 ότι τα μ_A και μ_B μεταβάλλονται συστηματικά με τη σύσταση της φάσης. Σύγκριση των Εξισώσεων 1.27 και 1.31 δίνει τα μ_A και μ_B για ένα ιδανικό διάλυμα ως:

$$\mu_A = G_A + RT \ln X_A \quad \mu_B = G_B + RT \ln X_B \quad (1.32)$$

που είναι ένας πολύ απλούστερος τρόπος παρουσίασης της Εξίσωσης 1.27. Αυτές οι σχέσεις παρουσιάζονται στο σχήμα 12. Οι αποστάσεις ac και bd είναι απλά $-RT \ln X_A$ και $-RT \ln X_B$

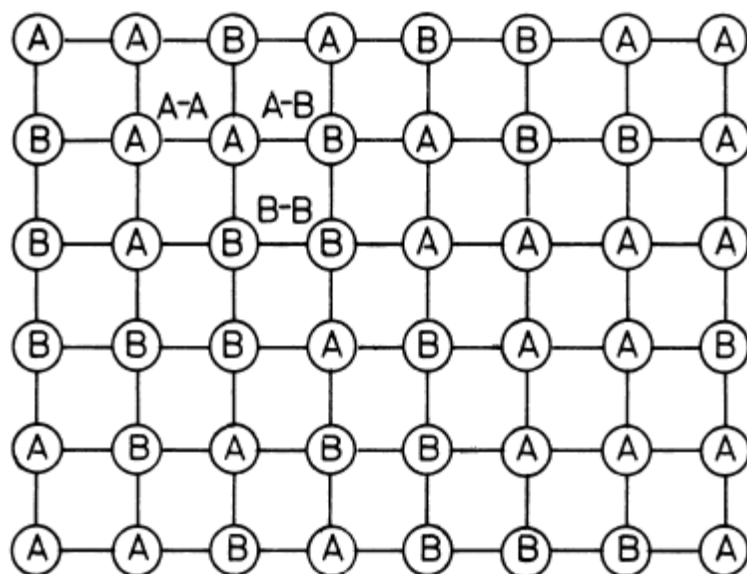


Σχήμα 12. Η σχέση μεταξύ της καμπύλης της ελεύθερης ενέργειας και των χημικών δυναμικών για ένα ιδανικό διάλυμα.

1.3.4 Κανονικά Διαλύματα

Μέχρι στιγμής έχει υποτεθεί ότι $\Delta H_{\text{mix}} = 0$. Ωστόσο, αυτός ο τύπος συμπεριφοράς είναι εξαιρετικός και στην πράξη συνήθως η ανάμειξη είναι ενδόθερμη (απορροφά θερμότητα) ή εξώθερμη (εκλύει θερμότητα). Ωστόσο, το απλό μοντέλο που χρησιμοποιείται για μια ιδανική λύση μπορεί να επεκταθεί και να συμπεριλάβει τον όρο ΔH_{mix} χρησιμοποιώντας τη λεγόμενη quasichemical προσέγγιση. Στο quasichemical μοντέλο υποτίθεται ότι η ενθαλπία ανάμειξης, ΔH_{mix} , οφείλεται μόνο στους ενεργειακούς δεσμούς μεταξύ γειτονικών ατόμων. Για να είναι αυτή η υπόθεση έγκυρη, είναι απαραίτητο οι όγκοι του καθαρού A και του B να είναι ίσοι και να μην αλλάζουν κατά τη διάρκεια της ανάμειξης έτσι ώστε οι ατομικές αποστάσεις και οι ενέργειες δεσμών να είναι ανεξάρτητες από τη σύσταση.

Η δομή ενός διμερούς στερεού διαλύματος φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 13.



Σχήμα 13. Οι διαφορετικοί τύποι δεσμών σε ένα στερεό διάλυμα.

Υπάρχουν τρεις τύποι ατομικών δεσμών:

1. Οι δεσμοί A-A ο καθένας με ενέργεια ϵ_{AA} ,
2. Οι δεσμοί B-B ο καθένας με ενέργεια ϵ_{BB} ,
3. Οι δεσμοί A-B ο καθένας με ενέργεια ϵ_{AB} .

Θεωρώντας ότι η μηδενική ενέργεια είναι η κατάσταση στην οποία τα άτομα απέχουν άπειρη απόσταση μεταξύ τους, οι ϵ_{AA} , ϵ_{BB} και ϵ_{AB} είναι αρνητικές ποσότητες και γίνονται όλο και περισσότερο πιο αρνητικές καθώς οι δεσμοί γίνονται ισχυρότεροι. Η εσωτερική ενέργεια του διαλύματος E εξαρτάται από τον αριθμό των δεσμών κάθε τύπου P_{AA} , P_{BB} και P_{AB} έτσι ώστε $E = P_{AA}\epsilon_{AA} + P_{BB}\epsilon_{BB} + P_{AB}\epsilon_{AB}$.

Πριν από την ανάμιξη, τα καθαρά A και B περιέχουν μόνο δεσμούς A-A και B-B αντίστοιχα και εξετάζοντας τις σχέσεις μεταξύ P_{AA} , P_{BB} και P_{AB} στο διάλυμα μπορεί να φανεί ότι η αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια κατά την ανάμιξη δίνεται από την εξίσωση

$$\Delta H_{mix} = P_{AB}\epsilon \quad (1.33)$$

$$\text{όπου } \epsilon = \epsilon_{AB} - 1/2(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \quad (1.34)$$

δηλαδή, η ϵ είναι η διαφορά μεταξύ της ενέργειας δεσμών A-B και του μέσου όρου της των ενεργειών δεσμών A-A και B-B.

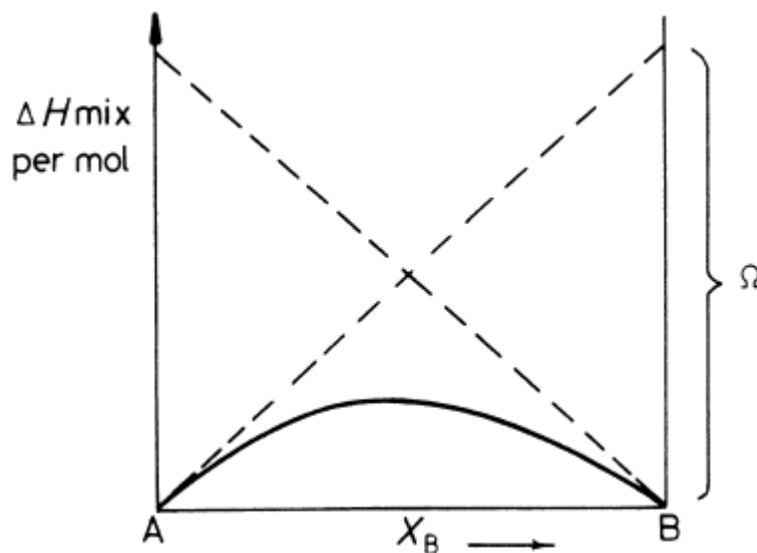
Εάν $\epsilon = 0$, $\Delta H_{mix} = 0$ και το διάλυμα είναι ιδανικό, όπως αυτά που είδαμε στο 1.3.2. Σε αυτή την περίπτωση τα άτομα διατάσσονται εντελώς τυχαία και η εντροπία ανάμιξης δίνεται από την Εξίσωση 1.25. Σε ένα τέτοιο διάλυμα μπορεί επίσης να φανεί ότι $P_{AB} = N_A z X_A X_B$ δεσμοί mol^{-1} (1.35)

όπου N_a είναι ο αριθμός του Avogadro, και Z είναι ο αριθμός των δεσμών ανά άτομο. Εάν $\epsilon < 0$ τα άτομα στο διάλυμα προτιμούν να περιβάλλονται από άτομα του αντίθετου τύπου και αυτό θα αυξήσει το P_{AB} , ενώ αν $\epsilon > 0$, το P_{AB} θα τείνει να είναι μικρότερο από ό, τι σε ένα τυχαίο διάλυμα. Ωστόσο, υπό τον όρο ότι το ϵ δεν απέχει πολύ από το μηδέν, η Εξίσωση 1.35 εξακολουθεί να είναι μια καλή προσέγγιση στην οποία

$$\Delta H_{mix} = \Omega X_A X_B \quad (1.36)$$

$$\text{Όπου } \Omega = N_a z \epsilon \quad (1.37)$$

Τα πραγματικά διαλύματα στα οποία ισχύει η Εξίσωση 1.36, είναι γνωστά ως κανονικά διαλύματα. Η μεταβολή του ΔH_{mix} με τη σύσταση είναι παραβολική και φαίνεται στο Σχ.14 για $\Omega > 0$. Σημειώστε ότι οι εφαπτόμενες στο $X_A = 0$ και 1 σχετίζονται με το Ω όπως φαίνεται στο σχήμα 14.

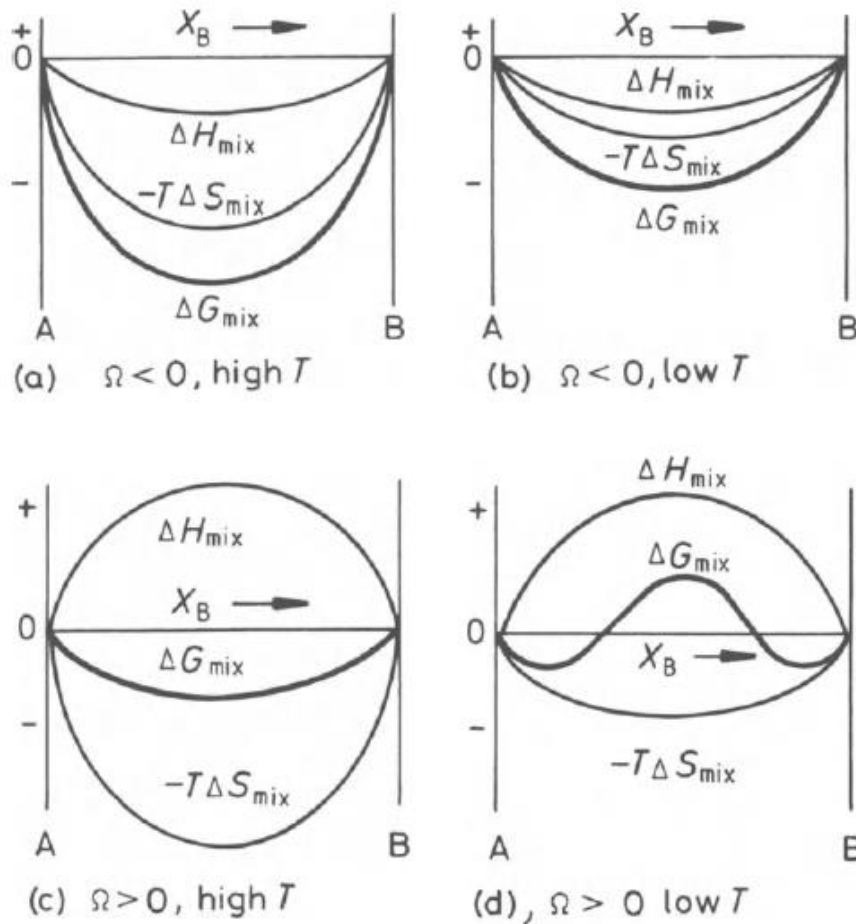


Σχήμα 14. Η μεταβολή του ΔH_{mix} με τη σύσταση για ένα κανονικό διάλυμα.

Η αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας κατά την ανάμιξη ενός κανονικού διαλύματος δίνεται από τις Εξισώσεις 1.21, 1.25 και 1.36 ως:

$$\Delta G_{mix} = \underbrace{\Omega X_A X_B}_{\Delta H_{mix}} + \underbrace{RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)}_{-T\Delta S_{mix}} \quad (1.38)$$

Αυτό φαίνεται στο σχήμα 15 για διαφορετικές τιμές Ω και θερμοκρασίας. Για εξωθερμικά διαλύματα $\Delta H_{mix} < 0$ και η ανάμιξη οδηγεί σε μείωση της ελεύθερης ενέργειας σε όλες τις θερμοκρασίες (Σχ 15α και β). Όταν $\Delta H_{mix} > 0$, ωστόσο, η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη. Σε υψηλές θερμοκρασίες το $T\Delta S_{mix}$ είναι μεγαλύτερο από την ΔH_{mix} για όλες τις συστάσεις και η καμπύλη ελεύθερης ενέργειας έχει θετική καμπυλότητα σε όλα τα σημεία (Σχ 15c). Σε χαμηλές θερμοκρασίες, από την άλλη πλευρά, το $T\Delta S_{mix}$ είναι μικρότερο και η ΔG_{mix} αναπτύσσει μια αρνητική καμπυλότητα στη μέση (Σχ 15d).



Σχήμα 15. Η επίπτωση της ΔH_{mix} και της T στην ΔG_{mix}

Παραγωγίζοντας την εξίσωση 1.25 φαίνεται ότι, καθώς X_A ή $X_B \rightarrow 0$, η καμπύλη $-T\Delta S_{mix}$ γίνεται κατακόρυφη ενώ η κλίση της καμπύλης ΔH_{mix} τείνει προς μια πεπερασμένη τιμή Ω (σχήμα 14). Αυτό σημαίνει ότι, εκτός από το απόλυτο μηδέν, η ΔG_{mix} πάντα μειώνεται όταν προσθέτουμε μικρή ποσότητα διαλυμένης ουσίας. Η πραγματική ελεύθερη ενέργεια του κράματος εξαρτάται από τις τιμές που επιλέγονται για το G_A και G_B και δίνεται από τις εξισώσεις 1.19, 1.20 και 1.38 ως:

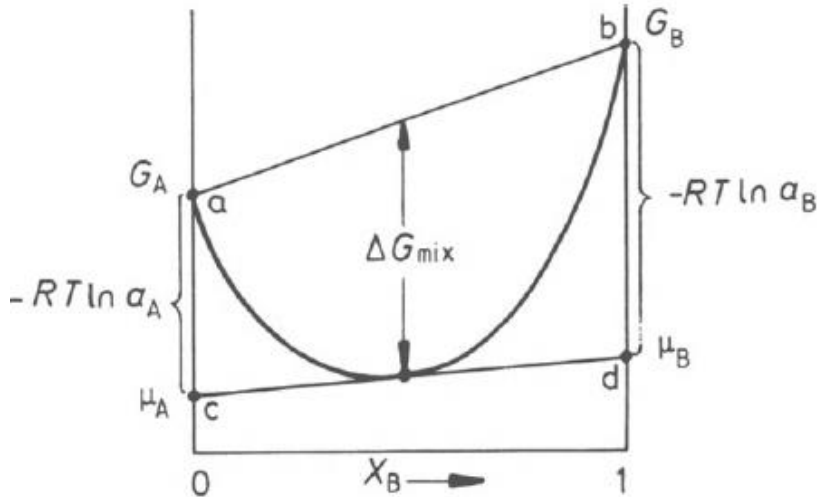
$$G = X_A G_A + X_B G_B + \Omega X_A X_B + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (1.39)$$

Αυτό φαίνεται στο Σχ 16 μαζί με τα χημικά δυναμικά του A και του B στο διάλυμα. Χρησιμοποιώντας τη σχέση $X_A X_B = X_A^2 X_B + X_B^2 X_A$ και συγκρίνοντας τις εξισώσεις 1.31 και 1.39 φαίνεται ότι για ένα κανονικό διάλυμα

$$\mu_A = G_A + \Omega(1-X_A)^2 + RT \ln X_A$$

$$\text{και } \mu_B = G_B + \Omega(1-X_B)^2 + RT \ln X_B \quad (1.40)$$

Σχήμα 16. Η σχέση μεταξύ μοριακής ελεύθερης ενέργειας και ενεργότητας



1.3.5 Ενεργότητα

Η εξίσωση 1.32 για το χημικό δυναμικό ενός ιδανικού κράματος ήταν απλή και είναι βολικό να έχουμε μια παρόμοια έκφραση για οποιαδήποτε διάλυμα. Αυτό μπορεί να γίνει με τον ορισμό της ενεργότητας ενός συστατικού, α , έτσι ώστε οι αποστάσεις ac και bd στο Σχήμα 16 να είναι $-RT \ln \alpha_A$ και $-RT \ln \alpha_B$. Σε αυτή την περίπτωση

$$\mu_A = G_A + RT \ln \alpha_A \quad \text{και}$$

$$\mu_B = G_B + RT \ln \alpha_B \quad (1.41)$$

Γενικά, τα α_A και α_B θα είναι διαφορετικά από τα X_A και X_B και η σχέση μεταξύ τους μεταβάλλεται ανάλογα με τη σύσταση του διαλύματος. Για ένα κανονικό διάλυμα η σύγκριση των εξισώσεων 1.40 και 1.41 δίνει

$$\ln \left(\frac{\alpha_A}{X_A} \right) = \frac{\Omega}{RT} (1 - X_A)^2 \quad \text{και} \quad \ln \left(\frac{\alpha_B}{X_B} \right) = \frac{\Omega}{RT} (1 - X_B)^2 \quad (1.42)$$

Υποθέτοντας ότι το καθαρό συστατικό A και το καθαρό B έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή, η σχέση μεταξύ του α και του X για οποιοδήποτε διάλυμα μπορεί να αναπαρασταθεί γραφικά όπως απεικονίζεται στο σχήμα 17. Η γραμμή 1 αντιπροσωπεύει ένα ιδανικό διάλυμα για το οποίο $\alpha_A = X_A$ και $\alpha_B = X_B$. Εάν η $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ η ενεργότητα των συστατικών στο διάλυμα θα είναι μικρότερη σε ένα ιδανικό διάλυμα (γραμμή 2) και αντίστροφα όταν $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ (γραμμή 3).

Το κλάσμα (α_A/X_A) συνήθως αναφέρεται ως γ_A , ο συντελεστής ενεργότητας του A

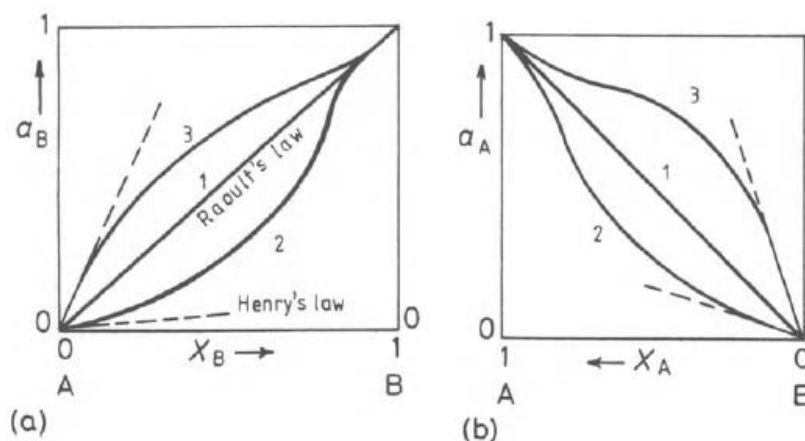
$$\gamma_A = \alpha_A/X_A \quad (1.43)$$

Για ένα αραιό διάλυμα του B στο A, η εξίσωση 1.42 μπορεί να απλουστευθεί με την προσέγγιση $X_B \rightarrow 0$. Στην περίπτωση αυτή:

$$\gamma_B = \alpha_B / X_B = \text{σταθερή (νόμος του Henry)} \quad (1.44)$$

$$\text{και } \gamma_A = \alpha_A / X_A \approx 1 \text{ (νόμος του Raoult)} \quad (1.45)$$

Η εξίσωση 1.44 είναι γνωστή ως νόμος του Henry και η 1.45 ως νόμος του Raoult. Ισχύουν για όλα τα διαλύματα όταν αραιώνονται επαρκώς.



Σχήμα 17. Η μεταβολή της ενεργότητας συναρτήσει της σύστασης (α) α_B (β) α_A .
Γραμμή 1: Ιδανικό διάλυμα (νόμος του Raoult).
Γραμμή 2: $\Delta H_{\text{mix}} < 0$.
Γραμμή 3: $\Delta H_{\text{mix}} > 0$.

Δεδομένου ότι η ενεργότητα συνδέεται απλώς με το χημικό δυναμικό μέσω της Εξίσωσης 1.41, η ενεργότητα ενός στοιχείου είναι απλώς ένα άλλο μέσο για την περιγραφή της κατάστασης ενός συστατικού σε διάλυμα. Δεν παρέχονται επιπλέον πληροφορίες και η χρήση τους οδηγεί σε απλούστερα μαθηματικά.

Η ενεργότητα και το χημικό δυναμικό είναι απλώς ένα μέτρο της τάσης ενός ατόμου να αφήσει το διάλυμα. Εάν η ενεργότητα ή το χημικό δυναμικό είναι χαμηλά τα άτομα είναι απρόθυμα να αφήσουν το διάλυμα που σημαίνει, για παράδειγμα, ότι η πίεση ατμού του συστατικού σε ισορροπία με το διάλυμα θα είναι σχετικά χαμηλή. Η ενεργότητα ή το χημικό δυναμικό ενός συστατικού είναι σημαντικά όταν αρκετές πυκνές φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία.

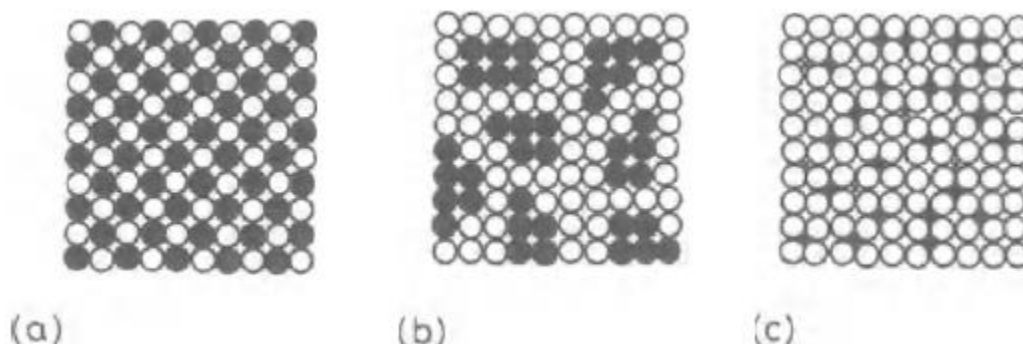
1.3.6 Πραγματικά Διαλύματα

Ενώ το προηγούμενο μοντέλο παρέχει μια χρήσιμη περιγραφή των επιπτώσεων της διαμορφωτικής εντροπίας και των ατομικών δεσμών στην ελεύθερη ενέργεια του διμερούς διαλύματος η πρακτική χρήση του είναι μάλλον περιορισμένη. Για πολλά συστήματα το μοντέλο είναι μια υπεραπλούστευση της πραγματικότητας και δεν προβλέπει τη σωστή εξάρτηση της ΔG_{mix} από τη σύσταση και τη θερμοκρασία.

Όπως έχει ήδη δειχθεί, στα κράματα όπου η ενθαλπία ανάμιξης δεν είναι μηδέν (ϵ και $\Omega \neq 0$) η υπόθεση ότι μια τυχαία διάταξη ατόμων είναι η κατάσταση ισορροπίας, ή η πιο σταθερή διάταξη, δεν είναι αληθής και η τιμή που έχει υπολογισθεί για τη ΔG_{mix} δεν θα δώσει την ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια. Η πραγματική διάταξη των ατόμων θα είναι ένας συμβιβασμός που δίνει τη χαμηλότερη εσωτερική ενέργεια αλλά με επαρκή εντροπία, ή τυχαιότητα ώστε να επιτευχθεί η ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια.

Σε συστήματα με $\epsilon < 0$ η εσωτερική ενέργεια του συστήματος μειώνεται καθώς αυξάνει ο αριθμός των δεσμών A-B, δηλ. με την τακτοποίηση των ατόμων όπως φαίνεται στο

Σχ 18α. Εάν $\epsilon > 0$ η εσωτερική ενέργεια μπορεί να μειωθεί αυξάνοντας τον αριθμό δεσμών A-A και B-B, δηλαδή με την συγκέντρωση των ατόμων σε ομάδες πλούσιες σε A και ομάδες, πλούσιες σε B Σχ 18b. Ωστόσο, ο βαθμός τακτοποίησης ή ομαδοποίησης θα μειωθεί καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται λόγω της αυξανόμενης σημασίας της εντροπίας.



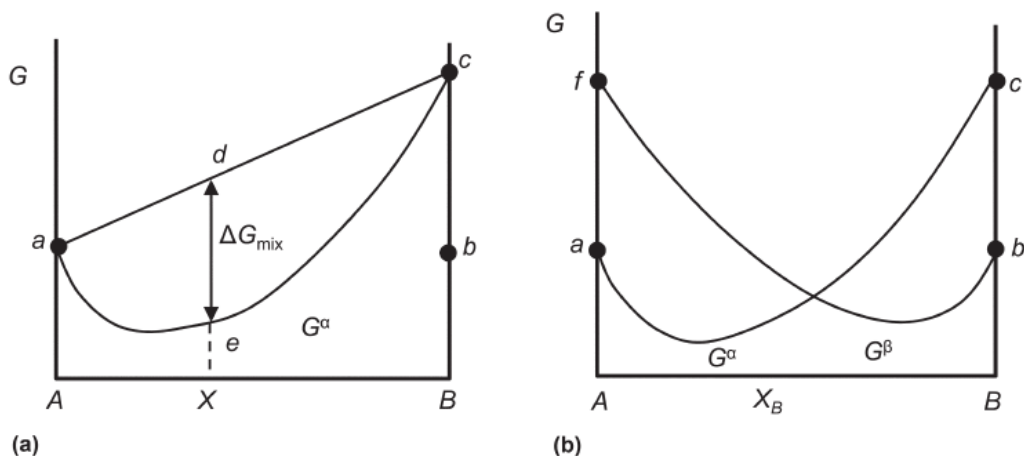
Σχήμα 18: Σχηματική αναπαράσταση στερεών διαλυμάτων: (a) Τακτοποιημένο στερεό διάλυμα αντικατάστασης (b) Με ομαδοποίηση (c) Με τυχαία κατανομή σε ενδοπλεγματικές θέσεις

Σε συστήματα όπου υπάρχει διαφορά μεγέθους μεταξύ των ατόμων το quasichemical μοντέλο υποτιμά την αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια κατά την ανάμειξη δεδομένου ότι δεν λαμβάνονται υπόψη τα πεδία ελαστικής παραμόρφωσης τα οποία εισάγουν έναν όρο παραμορφωτικής ενέργειας στο ΔH_{mix} . Όταν η διαφορά μεγέθους είναι μεγάλη, αυτή η επίπτωση (της παραμορφωτικής ενέργειας) μπορεί να γίνει ισχυρότερη από αυτή του χημικού όρου (χημικού δεσμού ατόμων).

Όταν η διαφορά μεγέθους μεταξύ των ατόμων είναι πολύ μεγάλη τότε ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων, με κατάληψη ενδοπλεγματικών θέσεων των μικρών ατόμων, είναι ενεργειακά πιο ευνοϊκός Σχήμα 18c. Σε συστήματα όπου υπάρχουν έντονοι χημικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων, υπάρχει μια τάση για το σχηματισμό ενδομεταλλικών φάσεων. Αυτές είναι διαφορετικές από τα στερεά διαλύματα που βασίζονται σε καθαρά συστατικά δεδομένου ότι έχουν διαφορετική κρυσταλλική δομή και μπορεί να είναι εξαιρετικά διατεταγμένες.

1.4 Ισορροπία σε ετερογενή συστήματα

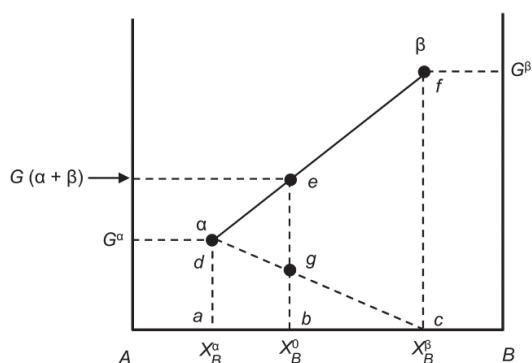
Είναι συνήθως η περίπτωση όπου τα A και B δεν έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή στις καθαρές τους καταστάσεις σε δεδομένη θερμοκρασία. Σε τέτοιες περιπτώσεις πρέπει να σχεδιαστούν δύο καμπύλες ελεύθερης ενέργειας, μία για κάθε δομή. Οι σταθερές μορφές της καθαρής A και B σε δεδομένη θερμοκρασία (και πίεση) μπορούν να χαρακτηριστεί ως α και β αντίστοιχα. Ας πούμε ότι η α είναι fcc και η β bcc. Οι μοριακές ελεύθερες ενέργειες της fcc A και της bcc B φαίνονται στο σχήμα 19α ως σημεία a και b. Για να σχεδιάσουμε την καμπύλη της ελεύθερης ενέργειας της fcc A, το πρώτο βήμα που πρέπει να κάνουμε είναι μετατρέψουμε την σταθερή διάταξη bcc των B ατόμων σε μια ασταθή fcc διάταξη. Αυτό απαιτεί μια αύξηση στην ελεύθερη ενέργεια ας πούμε bc. Η καμπύλη της ελεύθερης ενέργειας της φάσης α μπορεί να κατασκευαστεί συνδυάζοντας την fcc A και την fcc B Σχ 19. Η $-\Delta G_{\text{mix}}$ της A για μια σύσταση X δίνεται από την απόσταση de.



Σχήμα 19 (α) Η καμπύλη ελεύθερης ενέργειας για την φάση α. (β) Οι καμπύλες γραμμομοριακής ελεύθερης ενέργειας για τις φάσεις α και β.

Με παρόμοιο τρόπο κατασκευάζουμε την καμπύλη γραμμομοριακής ελεύθερης ενέργειας για τη φάση β, Σχ 19b. Η απόσταση af είναι τώρα η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ της bcc A και της fcc A. Είναι φανερό από το σχήμα 1.19b ότι τα πλούσια σε A κράματα θα έχουν τη χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια ως ομογενή κράματα α φάσης και τα πλούσια σε B ως ομογενή φάσης β. Για κράματα με συστάσεις κοντά στη τομή των καμπυλών G η κατάσταση δεν τόσο ξεκάθαρη. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να αποδειχθεί ότι η συνολική ελεύθερη ενέργεια μπορεί να ελαχιστοποιείται όταν τα άτομα διαχωρίζονται σε δύο φάσεις.

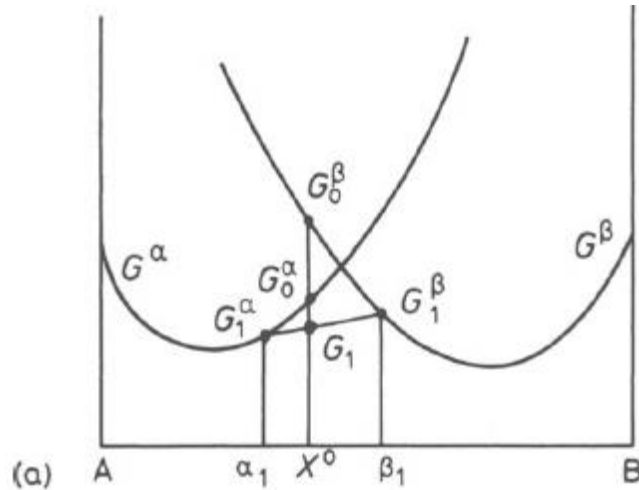
Όταν υπάρχουν μίγματα φάσεων πρέπει να ληφθεί υπόψη μια γενική ιδιότητα της μοριακής ελεύθερης ενέργειας. Ας υποθέσουμε ότι ένα κράμα αποτελείται από δύο φάσεις α και β, κάθε μία από τις οποίες έχει μοριακή ελεύθερη ενέργεια που δίνεται από G^{α} και G^{β} , Σχ 20. Αν η συνολική σύσταση των φάσεων είναι X_B^0 ο κανόνας του μοχλού δίνει τον σχετικό αριθμό γραμμομορίων των α και β που πρέπει να υπάρχουν και η γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια G της φάσης, δίνεται από το σημείο e στην ευθεία γραμμή μεταξύ α και β όπως φαίνεται στο σχήμα 20.



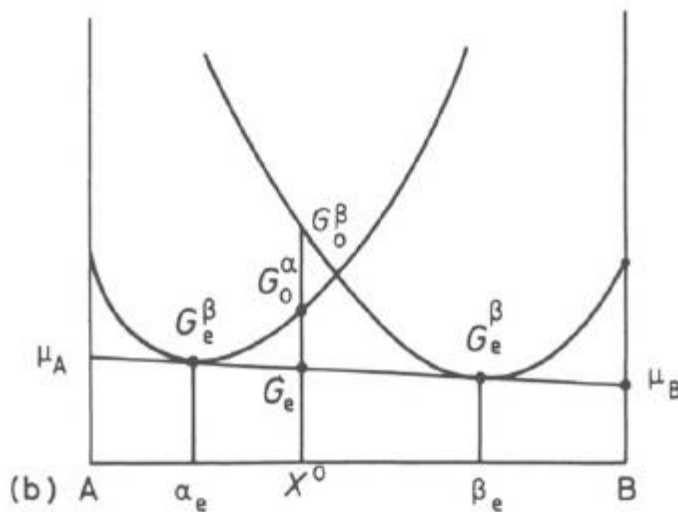
Σχήμα 20. Η γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια ενός διφασικού μίγματος (α+β)

Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να αποδειχθεί περισσότερο εύκολα χρησιμοποιώντας τη γεωμετρία του Σχήματος 20. Τα μήκη ad και cf αντίστοιχα αντιπροσωπεύουν τις γραμμομοριακές ελεύθερες ενέργειες των φάσεων α και β που υπάρχουν στο κράμα. Το

σημείο g είναι η τομή των be και dc έτσι ώστε τα τρίγωνα bcg και acd, καθώς και τα deg και dfc, να είναι όμοια τρίγωνα. Επομένως $bg / ad = bc / ac$ και $ge / cf = ab / ac$. Σύμφωνα με τον κανόνα μοχλού 1 γραμμομόριο κράματος θα περιέχει bc / ac mol α και ab/ac moles β. Επομένως, τα bg και ge αντιπροσωπεύουν το πόσο συνεισφέρουν οι φάσεις α και β στη συνολική ελεύθερη ενέργεια 1 mol κράματος. Επομένως το μήκος be αντιπροσωπεύει την μοριακή ελεύθερη ενέργεια του μίγματος των φάσεων.



Σχήμα 21 (a) Κράμα με σύσταση X^0 έχει ελεύθερη ενέργεια G_1 (ως μίγμα των α_1 και β_1)
(b) Στην ισορροπία το κράμα X^0 έχει μια ελάχιστη ενέργεια G_e όταν είναι μίγμα των $\alpha_e + \beta_e$.



Εξετάζουμε τώρα το κράμα X^0 στο σχήμα 1.21a. Αν τα άτομα είναι διατεταγμένα ως μία ομοιογενής φάση, η ελεύθερη ενέργεια θα είναι χαμηλότερη ως α, δηλ. G_0^α ανά γραμμομόριο. Ωστόσο, από τα παραπάνω είναι σαφές ότι το σύστημα μπορεί να μειώσει την ελεύθερη ενέργεια του εάν τα άτομα χωρισθούν σε δύο φάσεις με συστάσεις α_1 και β_1 για παράδειγμα. Η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος στη συνέχεια θα μειωθεί σε G_1 . Περαιτέρω μειώσεις της ελεύθερης ενέργειας μπορεί να επιτευχθούν αν τα άτομα A και B διαχυθούν μεταξύ των φάσεων α και β έως ότου επιτευχθούν οι συστάσεις α_e και β_e , Σχήμα 21b. Η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος G_e είναι τώρα ένα ελάχιστο και δεν υπάρχει καμία τάση για περαιτέρω αλλαγή. Συνεπώς το σύστημα είναι σε ισορροπία και οι συστάσεις α_e και β_e είναι οι συστάσεις ισορροπίας των φάσεων α και β.

Αυτό το αποτέλεσμα είναι αρκετά γενικό και ισχύει για οποιοδήποτε κράμα με συνολική σύσταση μεταξύ των α_e και β_e . Αλλάζουν μόνο τα σχετικά ποσά των δύο φάσεων, όπως

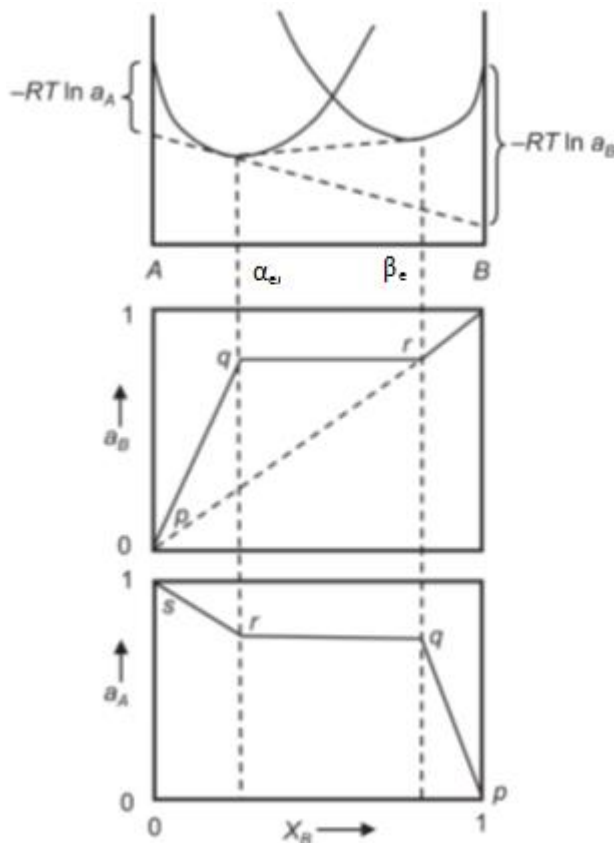
ορίζεται από τον κανόνα του μοχλού. Όταν η σύσταση κράματος βρίσκεται εκτός αυτού του εύρους, η ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια βρίσκεται στις καμπύλες G^{α} ή G^{β} και η κατάσταση ισορροπίας του κράματος είναι μια ομοιογενής μονοφασική φάση.

Από το Σχήμα 1.21 είναι σαφές ότι η ισορροπία μεταξύ δύο φάσεων απαιτεί ότι οι εφαπτόμενες σε κάθε καμπύλη G στις συστάσεις ισορροπίας βρίσκονται σε μια κοινή γραμμή. Με άλλα λόγια, κάθε συστατικό πρέπει να έχει το ίδιο χημικό δυναμικό στις δύο φάσεις, δηλ. για ετερογενή ισορροπία:

$$\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta}, \quad \mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} \quad (1.46)$$

Η συνθήκη για ισορροπία σε ένα ετερογενές σύστημα που περιέχει δύο φάσεις μπορεί επίσης να εκφραστεί χρησιμοποιώντας την έννοια της ενεργότητας που ορίζεται για ομοιογενή συστήματα στο σχήμα 16. Σε ετερογενή συστήματα που περιέχουν περισσότερες από μία φάσεις τα καθαρά συστατικά μπορούν, τουλάχιστον θεωρητικά, να υπάρχουν σε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Η πιο σταθερή κατάσταση, με την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια, ορίζεται συνήθως ως η κατάσταση στην οποία το καθαρό συστατικό έχει ενεργότητα ίση με την μονάδα. Στο παρόν παράδειγμα αυτό θα αντιστοιχούσε στον ορισμό: Η ενεργότητα του A στην καθαρή α -A φάση είναι η μονάδα,

δηλ. όταν το $X_A = 1$, $a_A^{\alpha} = 1$. Ομοίως όταν $X_B = 1$, $a_B^{\beta} = 1$. Αυτός ο ορισμός της ενεργότητας παρουσιάζεται γραφικά στο σχ 22a. Τα σχ 22 b και c δείχνουν πως οι δραστηκότητες των B και A μεταβάλλονται με τη σύσταση των φάσεων α και β . Μεταξύ A και α_e , και β_e και B, όπου οι καθαρές φάσεις είναι σταθερές, οι δραστηκότητες (ή τα χημικά δυναμικά) μεταβάλλονται και για λόγους απλότητας έχουν ληφθεί ιδανικά διαλύματα όπου υπάρχει ευθεία γραμμή μεταξύ α και X. Μεταξύ α_e και β_e οι συστάσεις των φάσεων σε ισορροπία δεν αλλάζουν και οι δραστηκότητες είναι ίσες και δίνονται από τα σημεία q και r. Με άλλα λόγια, όταν υπάρχουν δύο φάσεις σε ισορροπία, οι ενεργότητες των συστατικών στοιχείων στις δύο φάσεις του συστήματος πρέπει να είναι ίσες.



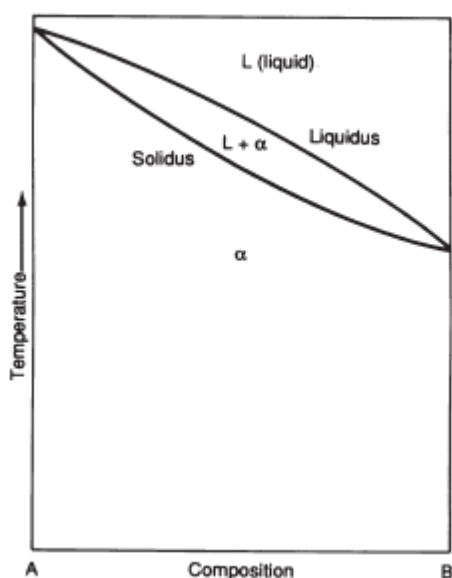
Σχήμα 22. Η μεταβολή του a_A και a_B με την σύσταση για ένα διμερές σύστημα που περιέχει δύο ιδανικά διαλύματα, α και β

$$a_A^{\alpha} = a_A^{\beta} \text{ and } a_B^{\alpha} = a_B^{\beta} \quad (1.47)$$

1.5 Διμερή Διαγράμματα Φάσεων

Μέχρι τώρα είδαμε πως η κατάσταση ισορροπίας ενός κράματος μπορεί να ληφθεί από τις καμπύλες ελεύθερης ενέργειας σε μια δεδομένη θερμοκρασία. Το επόμενο βήμα είναι να δούμε πώς επηρεάζεται η ισορροπία από τη θερμοκρασία.

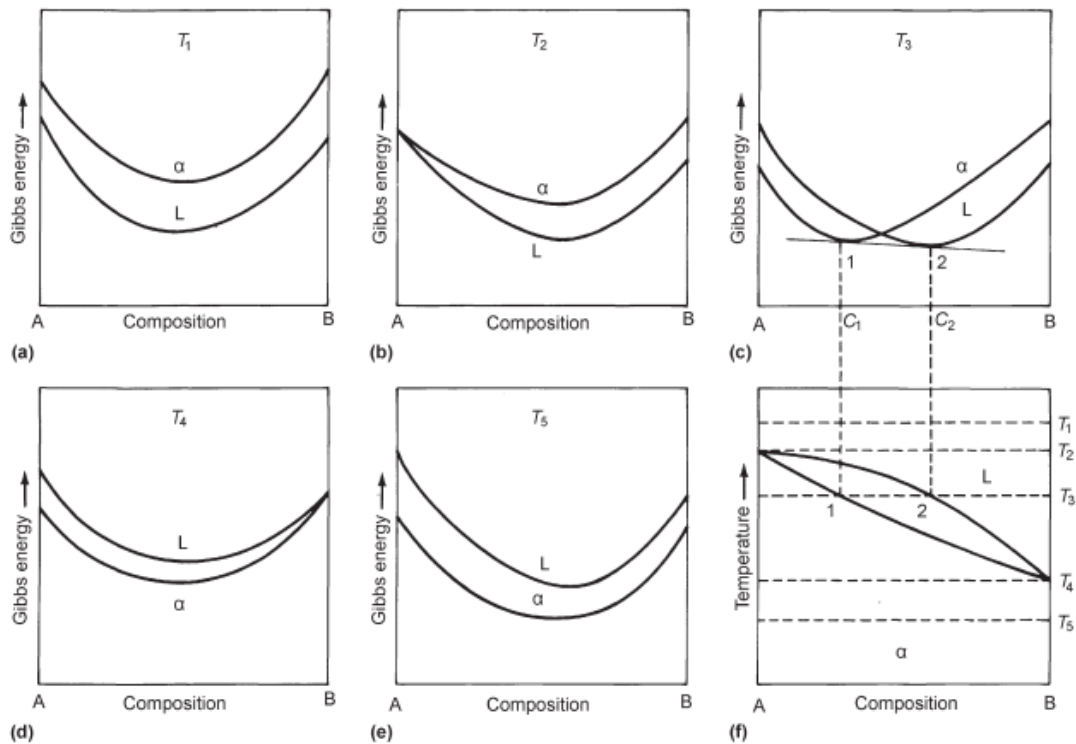
Τα σχήματα των καμπυλών liquidus, solidus και solvus σε ένα διάγραμμα φάσης προσδιορίζονται από τις ελεύθερες ενέργειες Gibbs των σχετικών φάσεων. Στην περίπτωση αυτή, η ελεύθερη ενέργεια πρέπει να περιλαμβάνει όχι μόνο την ενέργεια των συστατικών, αλλά και την ενέργεια ανάμιξης αυτών των συστατικών στη φάση. Ας εξετάσουμε, για παράδειγμα, την κατάσταση πλήρους αναμιξιμότητας που φαίνεται στο σχήμα 23.



Σχήμα 23. Σχήμα διμερούς διαγράμματος φάσεων που παρουσιάζει πλήρη διαλυτότητα στην υγρή και στη στερεά φάση

Οι δύο φάσεις, υγρές και στερεές, βρίσκονται σε σταθερή ισορροπία στη διφασική περιοχή μεταξύ των γραμμών liquidus και solidus. Οι ελεύθερες ενέργειες Gibbs σε διάφορες θερμοκρασίες υπολογίζονται συναρτήσει της σύστασης για τα ιδανικά υγρά διαλύματα και για τα ιδανικά στερεά διαλύματα των δύο συστατικών A και B. Το αποτέλεσμα είναι μια σειρά σχημάτων παρόμοιων με αυτά που φαίνονται στο σχήμα 24 (a) έως (e):

- Στη θερμοκρασία T1, το υγρό διάλυμα έχει την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια Gibbs και επομένως είναι η πιο σταθερή φάση.
- Στη T2, (θερμοκρασία τήξης του A) υγρό και στερεό μπορούν να είναι σε σταθερή ισορροπία μόνο για σύσταση καθαρού A. Το υπόλοιπο διάλυμα είναι ακόμα υγρό.
- Στη θερμοκρασία T3, μεταξύ των θερμοκρασιών τήξης του A και του B, οι καμπύλες ελεύθερης ενέργειας Gibbs τέμνονται. Ανάλογα με τη σύσταση, υπάρχουν περιοχές υγρών, υγρών + στερεών α και στερεών α.
- Στη θερμοκρασία T4, (θερμοκρασία τήξης του B) υγρό και στερεό μπορούν να είναι σε σταθερή ισορροπία μόνο για σύσταση καθαρού B. Εκτός από το καθαρό B, το υπόλοιπο του διαλύματος είναι τώρα στερεό α.
- Στη θερμοκρασία T5 και σε όλες τις χαμηλότερες θερμοκρασίες, η καμπύλη ελεύθερης

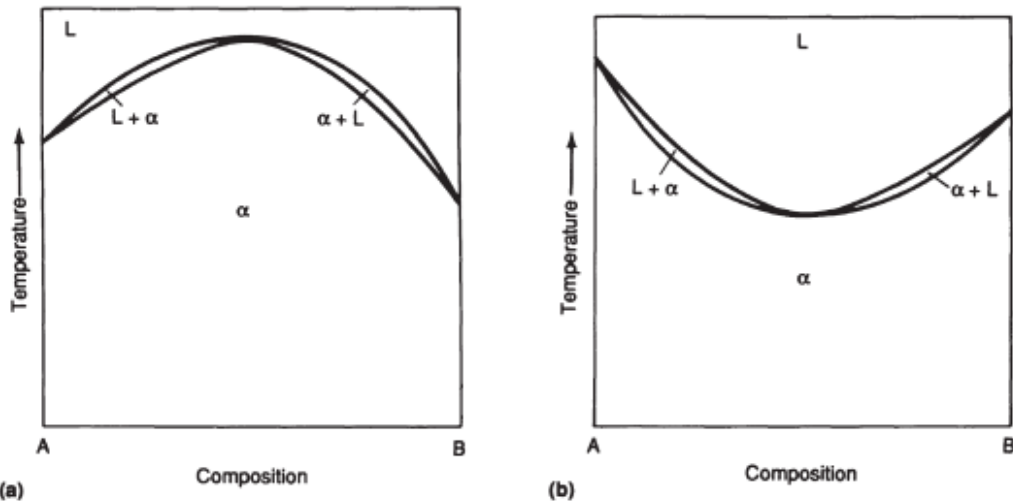


Σχήμα 24. Η δημιουργία ενός απλού διαγράμματος φάσεων από τις καμπύλες ελεύθερης ενέργειας του υγρού και του στερεού.

ενέργειας για το στερεό α είναι κάτω από την καμπύλη του υγρού και όλο το διάλυμα είναι στερεό α .

Η κατασκευή της διφασικής περιοχής (υγρού και στερεού) του διαγράμματος φάσης στο Σχήμα 24 (f) έχει ως εξής. Σύμφωνα με τις θερμοδυναμικές αρχές, οι συνθέσεις των δύο φάσεων σε ισορροπία μεταξύ τους σε θερμοκρασία T_3 μπορούν να προσδιοριστούν κατασκευάζοντας μια ευθεία γραμμή εφαπτόμενη και στις δύο καμπύλες στο Σχήμα 24(c). Τα σημεία επαφής, 1 και 2, στη συνέχεια μεταφέρονται στο διάγραμμα φάσης ως σημεία επί της solidus και της liquidus, αντίστοιχα. Αυτό επαναλαμβάνεται σε αρκετές θερμοκρασίες για να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι καμπύλες.

Εάν, σε κάποια θερμοκρασία, οι καμπύλες ελεύθερης ενέργειας Gibbs του υγρού και του στερεού αγγίζουν σε κάποιο σημείο εφαπτομενικά, το προκύπτον διάγραμμα φάσης θα είναι παρόμοιο με εκείνο που φαίνεται στο σχήμα 25 (a) και (b), όπου οι καμπύλες liquidus και solidus εμφανίζουν ένα μέγιστο ή ελάχιστο.

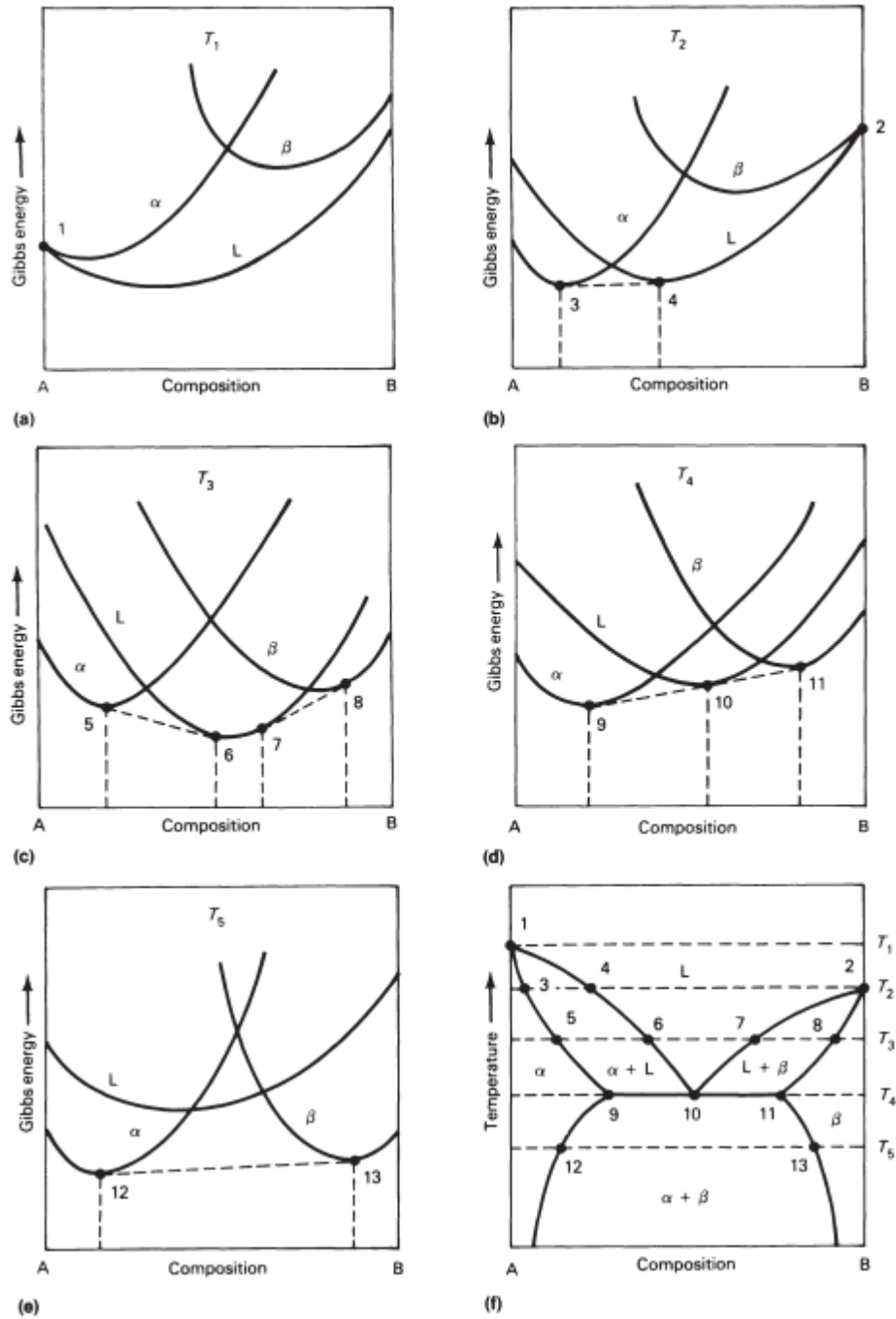


Σχήμα 25. Σχήμα διμερούς διαγράμματος φάσεων με πλήρη διαλυτότητα στη στερεά φάση όπου η liquidus και η solidus παρουσιάζει maximum (a) και minimum (b)

Η διφασική περιοχή στο Σχήμα 24 (f) αποτελείται από ένα μίγμα υγρής και στερεάς φάσεων. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σε θερμοκρασία T_3 οι συστάσεις των δύο φάσεων σε ισορροπία είναι C_1 και C_2 . Η οριζόντια γραμμή στη θερμοκρασία T_3 που συνδέει τα σημεία 1 και 2 (που αντιστοιχούν σε συστάσεις C_1 και C_2), είναι η γραμμή σύνδεσης. Παρόμοιες γραμμές σύνδεσης συνδέουν τις συνυπάρχουσες φάσεις σε όλες τις διφασικές περιοχές σε διμερή. Τα ευτηκτικά διαγράμματα, που έχουν περιοχή όπου υπάρχει ένα μίγμα δύο στερεών φάσεων, μπορούν επίσης να κατασκευαστούν από καμπύλες ελεύθερης ενέργειας Gibbs.

Ας θεωρήσουμε τις θερμοκρασίες που υποδεικνύονται στο διάγραμμα φάσης στο σχήμα 26 (f) και τις καμπύλες ελεύθερης ενέργειας Gibbs για αυτές τις θερμοκρασίες (σχ.26 a-e). Όταν τα σημεία ελάχιστης ενέργειας, στις καμπύλες ελεύθερης ενέργειας, μεταφέρονται στο διάγραμμα, προκύπτει το τυπικό σχήμα ενός ευτηκτικού συστήματος. Το μίγμα στερεών α και β που σχηματίζεται κατά την ψύξη μέσω του ευτηκτικού σημείου (Σημείο 10 στο Σχήμα 26 (f)), έχει μια ειδική μικροδομή.

Τα διμερή διαγράμματα φάσεων που έχουν αντιδράσεις τριών φάσεων εκτός από την ευτηκτική αντίδραση, καθώς και διαγράμματα με πολλαπλές αντιδράσεις τριών φάσεων, μπορούν επίσης να κατασκευαστούν από κατάλληλες καμπύλες ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Παρομοίως, επιφάνειες ελεύθερης ενέργειας Gibbs και εφαπτομενικά επίπεδα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή τρισδιάστατων διαγραμμάτων φάσεων.



Σχήμα 26. Χρήση των καμπυλών ελεύθερης ενέργειας Gibbs για την κατασκευή διμερούς ευθηκτικού διαγράμματος φάσεων

REFERENCES

- 3.1 D.A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman and Hall, 1981
- 3.2 H. Baker, Introduction to Alloy Phase Diagrams, *Phase Diagrams*, Vol 3, *ASM Handbook*, ASM International, 1992, reprinted in *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*, 2nd ed., H. Okamoto, Ed., ASM International, 2010
- 3.3 A. Prince, *Alloy Phase Equilibria*, Elsevier, 1966
- 3.4 P. Gordon, *Principles of Phase Diagrams in Materials Systems*, McGraw-Hill, 1968

SELECTED REFERENCES

- B.S. Bokstein, M.I. Mendeleev, and D.J. Srolovitz, •*Thermodynamics and Kinetics in Materials Science*, Oxford University Press, 2005
- R.T. DeHoff, •*Thermodynamics in Materials Science*, McGraw-Hill, 1993
- D.R. Gaskell, •*Introduction to the Chemical Thermodynamics of Materials*, 4th ed., Taylor & Francis, 2003
- H.-G. Lee, •*Chemical Thermodynamics for Metals and Materials*, Imperial College Press, 1999
- S. Stolen, T. Grande, and N. Allan, •*Chemical Thermodynamics of Materials*, John Wiley & Sons, 2004