

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»

А. М. МИНАЕВ, Д. М. МОРДАСОВ, Н. Б. БАДИРОВА

ТЕРМОДИНАМИКА В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Допущено Научно-методическим советом
по материаловедению и технологии конструкционных материалов
при Минобрнауки в качестве учебного пособия
для студентов бакалавриата, обучающихся по направлению
22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
а также магистров и аспирантов



Тамбов
◆Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ»◆
2015

УДК 536.7:669.018
ББК К204я73-1
М61

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,
президент Международного информационного Нобелевского центра
В. М. Тютюнник

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой
«Химия и химические технологии» ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
А. И. Леонтьева

Минаев, А. М.

М61 Термодинамика в материаловедении : учебное пособие /
А. М. Минаев, Д. М. Мордасов, Н. Б. Бадирова. – Тамбов : Изд-во
ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 80 с. – 100 экз.
ISBN 978-5-8265-1460-3.

С позиций общей термодинамики и статистической физики рассматриваются такие понятия как температура, тепло, свободная энергия, энтропия, взаимосвязь между ними и условия фазового равновесия.

С помощью геометрической термодинамики показываются методы построения фазовых равновесий в двойных и тройных системах для наиболее распространённых типов сплавов.

Является составной частью общинженерного курса «Материаловедение» для студентов технических специальностей для студентов направления 22.03.01; будет полезно также тем, кто интересуется физикой твёрдого тела и материаловедением.

УДК 536.7:669.018
ББК К204я73-1

ISBN 978-5-8265-1460-3

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО ТГТУ), 2015

ВВЕДЕНИЕ

Современная термодинамика даёт подход к описанию практически всех явлений природы и является наиболее общим методом решения задач технического характера в физике, химии, материаловедении, металлургии и других науках.

В основе термодинамики лежат постулаты (принципы), являющиеся обобщением опытных данных: принцип температуры (нулевое или общее начало термодинамики), принцип энергии (первое начало термодинамики), принцип энтропии (второе начало термодинамики) и принцип адиабатической недостижимости (третье начало термодинамики).

Методами статистической термодинамики можно изучать любые системы, состоящие из большого числа частиц: газы, жидкости, твёрдые тела, плазму, электролиты, световое излучение и даже тяжёлые ядра, содержащие сотни нуклонов.

С развитием материаловедения и технологии материалов особую актуальность приобрели вопросы термодинамики твёрдых растворов. Термодинамические исследования двойных и многокомпонентных металлических систем позволяют определить условия равновесия между сплавами и газовой фазой или шлаком, что особенно важно при осуществлении металлургических процессов и термической обработки. Термодинамические данные служат количественной базой для анализа диаграмм состояния, а в сочетании с результатами электрических, магнитных и рентгеноструктурных исследований позволяют получить более глубокое представление о строении металлических фаз.

Особый интерес представляет научная область, называемая геометрической термодинамикой, которая берёт своё начало с работ Дж. Гиббса и Н. С. Курнакова. Предметом её изучения являются связи между физико-химическими свойствами тел и их превращениями с геометрическими образами, анализ и интерпретация которых позволяют установить частные физические законы без привлечения аналитических методов. Неоценимое преимущество методов термодинамики для решения многих задач технического характера состоит в их простоте и ведёт к решению целого ряда конкретных задач, не требуя сведений о свойствах атомов и молекул.

Учебное пособие является составной частью общеинженерного курса «Материаловедение» для студентов технических специальностей и является основным по дисциплине «Термодинамика в материаловедении» для студентов направления 22.03.01.

1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

1.1. ПОНЯТИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Через все учения о теплоте (термодинамике) чётким акцентом проходит понятие о температуре. Особым и загадочным свойством температуры является её стремление к выравниванию. Из опыта известно, что если ввести в соприкосновение два тела (даже разнородных), имеющих разную температуру, то через определённый промежуток времени их температуры сравняются; если внести в комнату сосуд с нагретой водой, то мы заметим, что температура воды начнёт понижаться до тех пор, пока не сравняется с комнатной температурой. В этом случае говорят, что вода в сосуде пришла в *термодинамическое равновесие с окружающей средой* и её термодинамические параметры (температура, давление) могут оставаться постоянными сколь угодно долго. Другими словами, представленная самой себе макросистема всегда приходит в состояние термодинамического равновесия и остаётся в нём так долго, пока какое-либо внешнее воздействие не выведет её из этого состояния. Если это воздействие ликвидировать, то система вновь придёт в состояние термодинамического равновесия.

Уже в этих привычных явлениях проявляются загадки термодинамики и поведения температуры. Почему выведенная из теплового равновесия система сама по себе возвращается в равновесное состояние, а из него сама по себе не выходит?

Почему для поддержания теплового равновесия не нужно расходовать энергию, а для поддержания неравновесного состояния надо постоянно подводить извне энергию?

Здесь видна *необратимость* самопроизвольно протекающих процессов.

Еще несколько «почему?». Почему газ расширяется в пустоту, но не может самопроизвольно сжаться? Почему, оказавшись в одном объёме, газы самопроизвольно перемешиваются, а самопроизвольного разделения газов из смеси не происходит? Молот ударяет по наковальне. При этом температура молота и наковальни повышается. Почему сколько мы не нагревали бы наковальню с лежащим на ней молотом нельзя добиться обратного эффекта – отскакивания молота? Подобных «почему» можно задать очень много. Общая термодинамика принципиально не отвечает на эти вопросы.

Этим занимается статистическая физика и статическая термодинамика, основные положения которых мы рассмотрим позже.

Но сначала выясним некоторые проблемы, относящиеся к температуре и параметрам с ней связанными.

Для измерения температуры может использоваться любое свойство тела, которое непрерывным образом изменяется вместе с температурой: это объём, давление, термо-ЭДС, электрическое сопротивление и т.д.

Термометры были придуманы задолго до того, как люди поняли (поняли ли?), что они измеряют. Температура связана с весьма неопределёнными понятиями тепла и холода, которые располагались где-то «рядом» с запахом и вкусом. Но запах и вкус никто не пытался измерить. Никто не пытался определить насколько запах сена отличается от запаха розы, или во сколько раз одно блюдо вкуснее другого. Но с незапамятных времён люди знали, что печь нагревает воздух в комнате, металлический стержень, нагретый с одного конца, самопроизвольно нагревается целиком. Человек всюду встречался с потоками тепла. В этом естествоиспытатели видели проявление каких-то великих законов природы.

Долгое время думали, что тепло и холод – это совершенно разные вещи. Понять что холод – недостаток тепла, а не другая субстанция, было не так легко. Лишь в XVII веке стали говорить о температуре в современном смысле слова. В XVII веке учёные (больше всего врачи) активно рассматривали проблему температуры и её измерения. Многие учёные сопоставляли температуру с шириной проживания человека.

Например, в 1578 г. Иоган Гослерус в своей книге «Логика медика» писал, что четвёртый градус тепла считался нормальным для жителей экватора, а четвёртый градус холода – для жителей северного полюса. Ноль градусов он приписывал живущим на широтах 40...50°. Врачи, прописывая лекарства, должны были каким-то образом ориентироваться на эти градусы.

Интересно отметить, что вопросы, волновавшие учёных Запада (измерение температуры, математические выражения законов природы), совершенно не трогали философов Китая и Японии. Формулы и числа были чужды этой системе, в которой не было места и температуре: врачи и учёные спокойно лечили без этого понятия. Их интересовали больше такие понятия как цвет, аромат и звук как формы активности материи.

Первые термометры, по-видимому, изготовил Галилей (1597), но без шкалы; затем появились термометры Дреббла (12-градусный термометр), Герике, на шкале которого в середине стояла точка, до которой опускался столбик спирта при первых заморозках. И только Гюйгенс (1655) предложил в качестве опорных точек взять температуру кипения воды (100 °С) и точку таяния льда (0 °С). Затем появились термометры Фаренгейта (1714). Он заменил спирт на ртуть. По его шкале температура человеческого тела (36,6 °С) равнялась 98F. Шкала Цельсия в ртутном и спиртовом термометре нашла наиболее широкое применение. Она составлена делением шкалы капилляра на 100 равных частей между фиксированными (реперными) точками 0 °С (тающий лёд) и 100 °С (кипящая вода). Но здесь учёные обнаружили проблемы: можно ли утверждать, что

1 градус вблизи 0 °С тот же, что и вблизи 100 °С. Не было единого мнения о том, что же измеряет термометр.

У многих учёных, занимавшихся свойствами газов (Дальтон, Гей-люссак), возникла идея газового термометра в 1700-х гг. Они измеряли зависимость объёма газа от температуры. Ещё раньше Бойль и Мариотт нашли связь давления газа с объёмом.

Теперь о газовом термометре. В нём измеряется давление некоторой массы газа, заключённого в фиксированный объём V . При этом с хорошим приближением для любого газа выполняется соотношение

$$P = \frac{A}{V}(1 + \alpha t), \quad (1)$$

где A – константа; t – температура, °С; α – температурный коэффициент расширения, равный $\frac{1}{273^\circ\text{C}}$.

Вынесем α за скобки:

$$P = \frac{A\alpha}{V} \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = \frac{A\alpha}{V} (273^\circ\text{C} + t). \quad (2)$$

Формула (2) принимает очень простой вид, если ввести абсолютную температуру $T = 273 + t$, т.е. сдвинуть нулевую точку термометра на $\frac{1}{\alpha} = 273,2^\circ\text{C}$. В этом случае получим основное уравнение газового термометра:

$$P = \frac{A\alpha}{V} T,$$

или обозначив $A\alpha = r$,

$$P = \frac{r}{V} T. \quad (3)$$

Здесь фиксированные точки лежат при 273,3 К (кипящая вода), r зависит от химического состава (природы) и массы газа.

Формула (3) позволяет перейти к уравнению состояния. Если в качестве меры количества газа выбрать 1 моль соответствующего газа (т.е. число граммов, равное его молекулярной массе), то для всех газов получим одинаковое значение r , которое чаще называют R .

Обозначим V_m – объём одного моля соответствующего газа, тогда уравнение состояния примет вид $P = \frac{RT}{V_m}$ или

$$PV_m = RT, \quad (4)$$

где $R = \text{const}$ для всех газов и равна $8 \cdot 10^7$ эрг/град·моль. Возможна и другая запись (часто принимаемая в физике).

Введём число L – число Лошмидта (у нас Авогадро), – число атомов в одном моле газа равное $6 \cdot 10^{23}$ 1/моль. Преобразуем формулу (4):

$$P = \frac{L}{V_m} \frac{R}{L} T = nK_B T, \quad (5)$$

где n – число атомов в 1 см^3 газа; $\frac{R}{L} = K_B$ – постоянная Больцмана.

Из формулы (4) давление газа при $T = \text{const}$ зависит лишь от числа атомов в 1 см^3 газа, независимо от индивидуальных особенностей газа.

1.2. ТВЁРДОЕ ТЕЛО КАК АНСАМБЛЬ КОЛЕБЛЮЩИХСЯ АТОМОВ

Из классической термодинамики явно не видно, что же измеряет термометр, какие физические процессы определяют температуру. Наиболее распространённым определением температуры является утверждение, что температура является мерой кинетической энергии атомов. Но в этой формулировке имеются серьезные «натяжки». Например, металлофизики знают, что нельзя точно назвать температуру системы, в которой происходит фазовый переход (когда одно расположение атомов в пространстве заменяется другим). А что можно сказать о температуре отдельно летящего атома (или двух-трёх атомов), хотя он имеет определённую кинетическую энергию? Можно найти системы почти чисто потенциальные, но которые имеют достаточно высокую температуру, совершенно не адекватную кинетической энергии. Термодинамика не может ответить на эти вопросы, так как её интересует только внешнее проявление атомных процессов и обязательно в макросистемах. Чтобы приоткрыть «тайну» температуры, рассмотрим твёрдое тело. По определению в твёрдом теле (в отличие от аморфного) атомы расположены в пространстве упорядоченно, т.е. имеют трансляционную симметрию. Существуют разные модели твёрдого тела: Эйнштейна, Дебая, Борна-Кармана. Отличаются они друг от друга степенью допущений. При высоких температурах эти модели дают практически одинаковые результаты. Заметное различие наблюдается только при низких температурах. В эйнштейновской картине твёрдого тела все атомы являются независимыми осцилляторами, которые колеблются с одинаковой частотой ω_E ; у Дебая все атомы взаимно связаны друг с другом, поэтому и колебания представляют собой бегущие или стоячие волны, причём частоты спектра ограничены максимальной частотой

$$\omega_D = ck \quad \text{при} \quad k = \pm \frac{\pi}{a},$$

где k – волновой вектор, т.е. число гребней (узлов) волн на единице длины (это одно из определений), или $k = \frac{2\pi n}{Na}$, где $n = 0, 1, 2, \dots$, только целые

числа; N – число атомов в линейной цепочке; a – расстояние между атомами. Здесь видно, что k не может меняться непрерывно, а только кратно n (т.е. наблюдается своеобразное квантование). Бегущую волну в кристалле можно представить в экспоненциальной форме:

$$\psi_1 = A \exp(ikx - i\omega t), \quad (6)$$

где ψ_1 – смещение; A – амплитуда; k – волновой вектор (или волновое число); x – координата; ω – круговая частота; t – время.

$$\psi_2 = A \exp(ikx + i\omega t) \quad (7)$$

представляет собой такую же волну, но бегущую в противоположном направлении. Если через точку проходят две простые гармонические волны (моды), то результирующее смещение будет суммой смещений в этой точке от каждой волны. Это есть принцип суперпозиции.

Рассмотрим суперпозицию мод (6) и (7):

$$\psi_1 + \psi_2 = A \exp(ikx - i\omega t) + A \exp(ikx + i\omega t)$$

или в тригонометрической форме:

$$\psi_1 + \psi_2 = A \sin(kx - \omega t) + A \sin(kx + \omega t) = 2A \sin kx \cos \omega t. \quad (8)$$

Эти две волны изображены на рис. 1. Волна, полученная в результате суперпозиции двух одинаковых волн, бегущих в разных направлениях по линейной цепочке атомов, является стоячей волной. Энергию эта волна передавать не может.

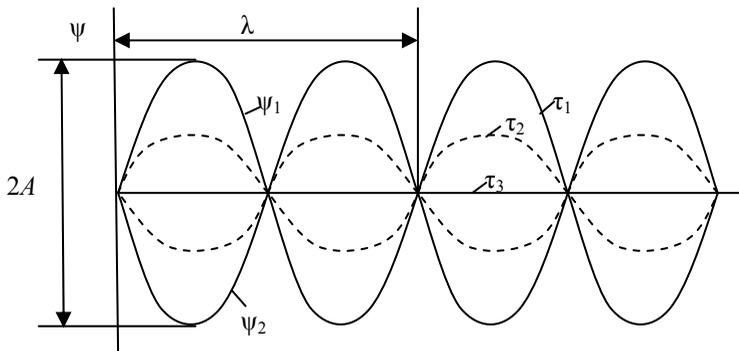


Рис. 1. Стоячая волна $2A \sin kx \cos \omega t$

Стоячая волна, полученная в результате суперпозиции, бегущих навстречу друг другу одинаковых волн, обладает замечательными свойствами:

- в волне существуют точки с нулевым смещением, положение узлов разделено расстоянием, равным половине длины волны ($\lambda/2$);

- при суперпозиции двух бегущих волн с разными амплитудными множителями, образуется стоячая волна с бегущей компонентой от той моды, у которой этот множитель больше (пример с вращением колеса в кино). В физике твёрдого тела при изучении тепловых (теплоёмкость, теплопроводность) и электрических свойств важное место занимает форма зависимости частоты колебания ω от волнового вектора k , а также спектр частот, т.е. количество частот в интервале от k до $(k + dk)$.

В сплошной среде $\frac{\omega}{k} = C = \text{const}$ и k может принимать любые значения. В дискретной, периодической среде (в кристаллическом теле) на k накладываются определённые ограничения. Вследствие периодичности в расположении колеблющихся атомов (атомы связаны гармоническими силами – «пружинами», с жёсткостью f) k может принимать только следующие значения:

$$k = \frac{2\pi}{Na} n,$$

где N – число атомов, участвующих в волновом движении (обычно чётное, для удобства); a – расстояние между атомами; n – целые числа.

Другими словами, если k заменить на $k + \frac{2\pi}{a}n$, то получим то же самое колебание.

Построим график $\omega(k)$ как функцию k , при этом будем считать, что частоты положительны:

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{f}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (9)$$

Эта зависимость, т.е. кривая дисперсии, показана на рис. 2.

Разделим ось k на равные отрезки в соответствии с $k = \frac{2\pi}{Na}n$ (минимальный вектор, отличный от нуля, равен $\frac{2\pi}{Na}$) и получим собственные частоты для каждого k . При большом значении N число частот в интервале $[k, K + dk]$ будет

$$Z(k)dk = \frac{Na}{2\pi} dk. \quad (10)$$

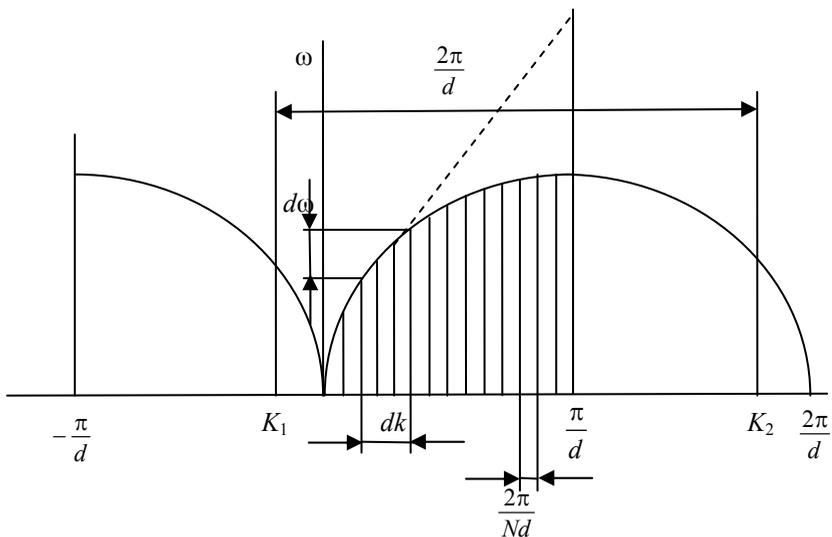


Рис. 2. Связь между ω и k для линейной цепочки связанных атомов (вертикали соединяют возможные значения k с собственными частотами; пунктирная линия соответствует сплошной среде, где $\omega/k = \text{const}$)

В моноатомной решётке существуют только акустические моды. Если базис решётки содержит два атома, то наряду с акустическими модами появляются оптические, когда при $k = 0$ $\omega \neq 0$ (рис. 3 и 4).

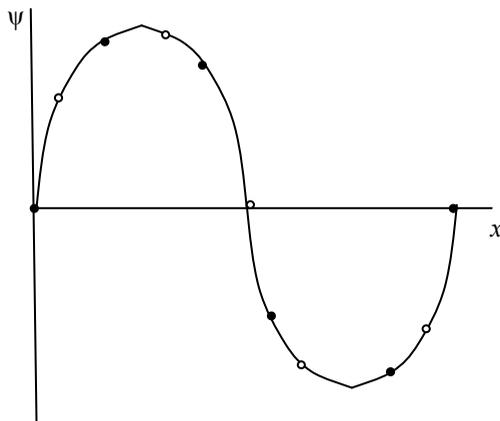


Рис. 3. Поперечная акустическая мода:
 • и ○ – два типа разных атома

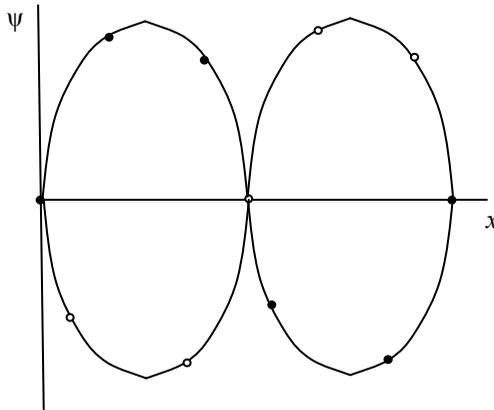


Рис. 4. Поперечная оптическая мода

• и ○ – два типа разных атома

Когда двухатомный базис решётки содержит разнородные атомы с разными массами (m_1 и m_2), то на границе зоны ($k = \frac{\pi}{2a}$) образуется энергетическая щель (рис. 5, а). Если $m_1 = m_2$, то энергетическая щель отсутствует (рис. 5, б).

Отсюда можно перейти к расчёту общего числа частот. Эта задача является одной из самых сложных в физике твёрдого тела. Мы рассмотрим её позже, используя более простой способ – квантовую статистику и представления о фононах.

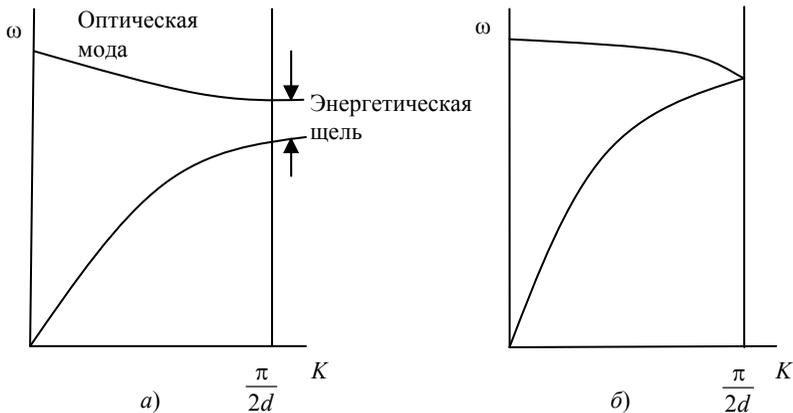


Рис. 5. Зависимость $\omega(k)$ для:

а – $m_1 \neq m_2$; б – $m_1 = m_2$ (m – масса атома)

Здесь же необходимо отметить, что скорость переноса энергии по кристаллу не остаётся постоянной (в отличие от сплошной среды) и определяется групповой скоростью равной $d\omega/dk$. Это есть наклон касательной к дисперсионной кривой (рис. 2). При значениях k , отличающихся на $2\pi/a$, скорости и частоты одинаковы. При некоторых значениях $k = \pm \frac{\pi}{a}$ скорость распространения равна 0. Это возможно в том случае, когда образуется стоячая волна. Стоячая волна имеет определённую энергию, но «переносить» её не может.

Такую ситуацию удобно представлять в обратном пространстве (обратная решётка, импульсное пространство, пространство волновых векторов), где отмечены зоны Бриллюена (рис. 6). Точками обозначены узлы обратной решётки, а заштрихованной областью показана первая зона Бриллюена.

Из рисунков 6 – 8 видно, что при взаимодействии мод (волн) возможны следующие ситуации:

1. Если $k_1 + k_2 = k_3$ не выходит за пределы первой зоны Бриллюена, то новая волна (мода) остаётся бегущей в том же направлении, что и моды с k_1 и k_2 (или, если моды k_1 , k_2 и k_3 связаны с переносом потока тепла, то в указанном случае результирующая волна k_3 не меняет направление потока тепла). Такие процессы в теплопроводности называют нормальными, или N -процессами (рис. 7).

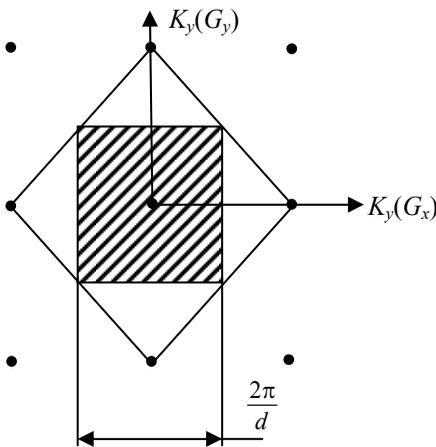


Рис. 6. Обратная решётка (заштрихованные области I и II зоны Бриллюена)

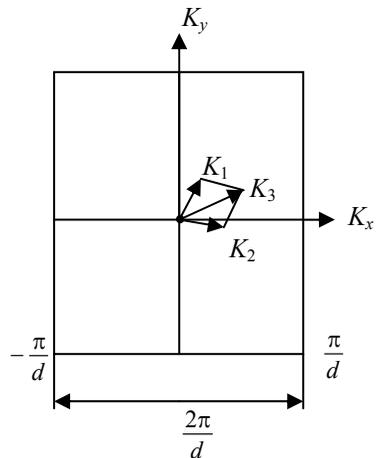


Рис. 7. Нормальный N -процесс

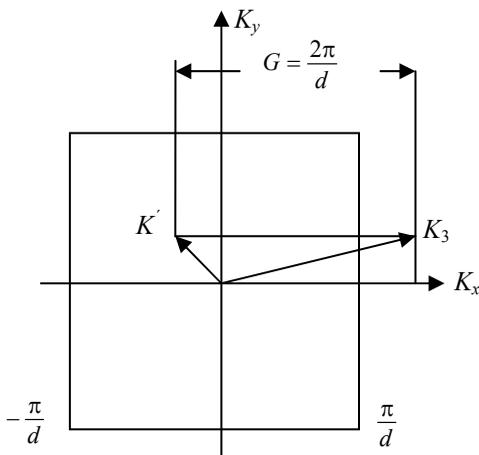


Рис. 8. Процесс переброса

2. В том случае, когда вектор k_3 выходит за границы 1-й зоны Бриллюэна, то его можно представить как $k_3 = k' + G$, где G – вектор обратной решётки равный $\frac{2\pi}{a}$ (рис. 8).

Из рисунков 2 и 8 видно, что во-первых, моды при k' и k_3 совершенно идентичны, но в отличие от k_1 и k_2 волна движется в противоположном направлении. В соответствии с этим изменилось и направление потока энергии, переносимого k' -модой.

Такие взаимодействия называют процессами переброса или U -процессами.

3. Если $k_1 + k_2 = k_3 = G/2$, то групповая скорость $d\omega/dk$ распространения волны с результирующим вектором равным $k_3 = G/2$ становится равной нулю, т.е. перенос энергии (или тепла) отсутствует. Таким образом, колебание с вектором k аналогично колебанию с вектором $k_1 + G$ или $k + \frac{2\pi}{a}n$.

1.3. СТАТИСТИКА ФОНОНОВ И ТЕМПЕРАТУРА

В квантовой механике энергию колеблющейся системы атомов называют *фононом* и представляют энергию (фонон) частицей (по аналогии с фотоном, который представляет энергию электромагнитной волны).

При описании твёрдого тела используются две различные статистики: распределение Максвелла–Больцмана и распределение Бозе–Эйнштейна. Статистика Максвелла–Больцмана рассматривает ансамбль

различимых осцилляторов – колеблющихся атомов. Статистика Бозе–Эйнштейна оперирует псевдочастицами – фононами, которые неразличимы. Понятия «частицы-атомы» и «частицы фононы» нередко путают, что при невнимательном подходе может привести к неверным физическим представлениям. Эту проблему мы обсудим позже, а сейчас рассмотрим распределение Больцмана, в котором каждый осциллирующий атом является квантовым объектом с дискретными уровнями:

$$\overline{\eta}_n = e^{\frac{\mu - E_n}{K_B T}}, \quad (11)$$

где K_B – постоянная Больцмана; T – термодинамическая температура; $\overline{\eta}_n$ – среднее число атомов, расположенных на n -м энергетическом уровне; μ – химический потенциал, который в модели твёрдого тела по Эйнштейну можно исключить и выражение (11), можно записать в виде

$$\overline{\eta}_n = e^{-\frac{E_n}{K_B T}}. \quad (12)$$

Энергия E_n – колебания моды (или связанного атома) может принимать только дискретные значения:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_E, \quad (12a)$$

где ω_E – частота колебания; n – любые положительные целые числа (квантовые числа) которые определяют разрешенные уровни энергии; \hbar – постоянная Планка.

Так как $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_E$ (энергия нулевых колебаний) при энергетических взаимодействиях не меняется, то E_0 для удобства можно из выражения (12a) исключить. Представим (12) в логарифмической форме:

$$\ln \overline{\eta}_n = -\frac{E_n}{K_B T}. \quad (13)$$

Эта зависимость изображена на рис. 9, где на оси ординат отложены разрешенные энергии для первых пяти энергетических уровней, а на оси абсцисс – число атомов (точнее логарифм этого числа), «расположенных» на каждом из этих уровней.

Из рисунка 9 очевидно, что тангенс угла α определяет температуру:

$$T = \operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_n}{K_B \ln \overline{\eta}_n}.$$

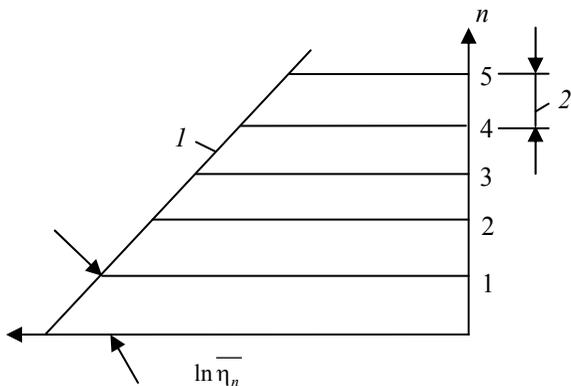


Рис. 9. График зависимости $\ln \bar{\eta}_n = -\frac{E_n}{K_B T}$:

$$1 - \ln \bar{\eta}_n = -\frac{E_n}{K_B T} ; 2 - \hbar \omega_E$$

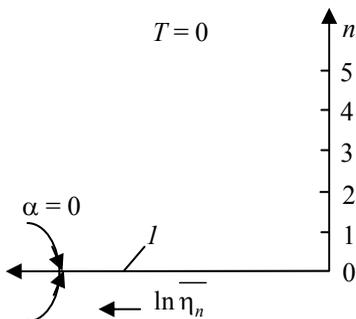


Рис. 10. Распределение атомов по энергетическим уровням при $T = 0$:

$$1 - \ln \bar{\eta}_n = -\frac{E_n}{K_B T} \quad (\text{все атомы расположены на уровне } n = 0)$$

При стремлении системы к абсолютному нулю $\alpha \rightarrow 0$ и $\text{tg} \alpha \rightarrow 0$, т.е. все атомы «опускаются» на нулевой энергетический уровень (рис. 10). Это означает абсолютный или максимальный порядок. Если атомы системы расположены по всем уровням равномерно, то эта система находится в состоянии максимального беспорядка. Как видно из рис. 11, температура такой системы стремится к бесконечности (студентам предлагается самостоятельно ответить на вопрос: чему будет равна энергия системы, состоящей из N атомов при $T = \infty$). Рассматриваемый здесь геометрический метод позволяет наглядно представить и другие энергетические ситуации, например отрицательные температуры по Кельвину.

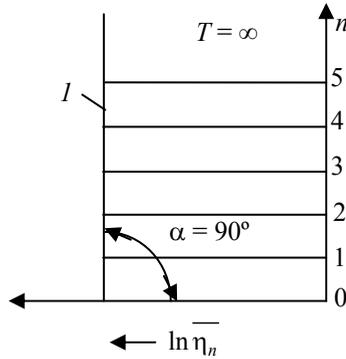


Рис. 11. Распределение атомов по энергетическим уровням при $T = \infty$:

$$I - \ln \bar{\eta}_n = -\frac{E_n}{K_B T} \quad (\text{максимальный беспорядок})$$

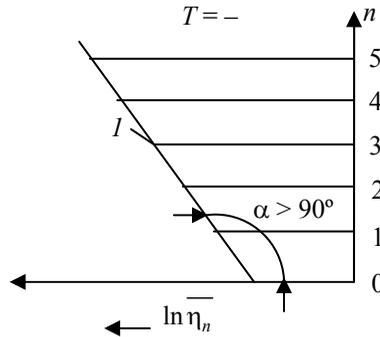


Рис. 12. Распределение атомов по энергетическим уровням при $T = -$:

$$I - \ln \bar{\eta}_n = -\frac{E_n}{K_B T} \quad (\text{на верхних уровнях больше атомов, чем на нижних})$$

Это совершенно не означает, что система имеет температуру «холоднее» абсолютного нуля (рис. 12). Ситуация, показанная на рис. 12, наблюдается в лазерах. Можно сказать, что лазер после «накачки» имеет отрицательную температуру по Кельвину.

Можно представить и другой «экзотический» вариант: система находится при самой низкой отрицательной температуре, ($T = -0$), (рис. 13). В данном случае система максимально нагрета, так как наиболее богата энергией (такая модель справедлива только для систем с конечным числом энергетических уровней).

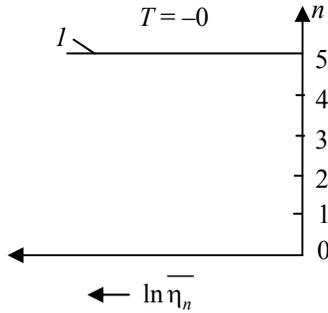


Рис. 13. Распределение атомов при $T = -0$

$$I - \ln \eta_n = -\frac{E_n}{K_B T} \quad (\text{максимальный порядок. Система максимально нагрета})$$

Здесь можно сделать вывод о том, что отрицательные температуры по Кельвину расположены не под абсолютным нулём, а над бесконечной температурой. Из приведённых рассуждений становится ясным смысл понятия температуры. Это всего лишь параметр, который характеризует статистическую заселённость энергетических уровней.

Описанная картина даёт не только наглядное представление температуры, но и указывает на ограниченность этого понятия. Например, проблемы с температурой возникают при фазовых переходах, когда система находится в неравновесном состоянии и распределение атомов по уровням не подчиняется статистике Больцмана (рис. 14).

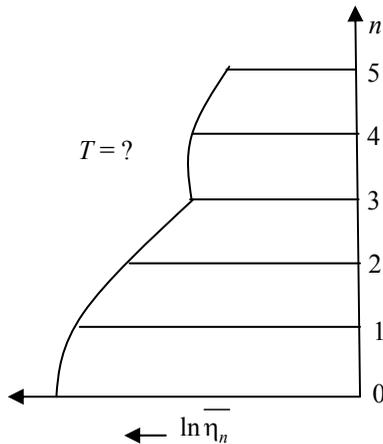


Рис. 14. Схема распределения атомов по энергетическим уровням при фазовом переходе

В неравновесном состоянии температуру определить нельзя. Теперь можно привести окончательное определение температуры. Температура характеризует статистическую заселённость энергетических уровней системы, находящейся в равновесном состоянии. Температура указывает на беспорядок, но не может служить мерой этого беспорядка. В статистической термодинамике только энтропия (S) может служить мерой беспорядка системы.

1.4. ЭНТРОПИЯ

Сначала рассмотрим понятие энтропии с позиций классической термодинамики, а затем обсудим этот вопрос с точки зрения статистической механики. Энтропию впервые ввёл Р. Клаузиус в 1850 г., пытаясь разобраться в смысле исследований великого термодинамика Сади Карно (1824). Карно С. в своём известном «цикле Карно» показал, что если между двумя телами (нагревателем T_1 и холодильником T_2) существует обратимый термодинамический процесс (т.е. построена тепловая машина), то количество тепла ΔQ_1 отнятое рабочим телом (газом от нагревателя T_1 и количество тепла (ΔQ_2), переданное холодильнику T_2 связаны с температурами T_1 и T_2 как

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (14)$$

Изобразим обратимый цикл Карно в координатах P и V (P – давление; V – объём) (рис. 15). В качестве рабочего тела возьмём газ, находящийся под поршнем. Чтобы не усложнять картину, атмосферное давление не будем учитывать. Исключим также потери на трение и тепловое сопротивление при теплообмене. В идеальном цикле Карно можно выделить четыре этапа.

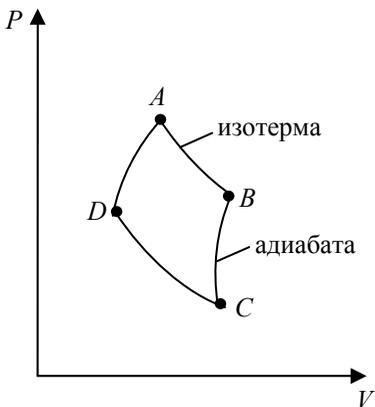


Рис. 15. Цикл Карно

1. Пусть газ под поршнем имеет температуру T_1 . Поместим газ в нагреватель, который имеет температуру T_1 (например кипящая вода) и дадим газу возможность свободно расширяться. При расширении от нагревателя отнимется тепло ΔQ_1 . Это будет изотермический процесс, $T_1 = \text{const}$. Как только газ займет какое-то состояние «В» (рис. 15), поместим газ в термос.

2. В термосе теплообмен исключён и $\Delta Q = 0$. Так как газ продолжает расширяться, то температура его должна понижаться ($T_1 \rightarrow T_2$). Этот этап называют адиабатическим, так как $\Delta Q = 0$. При достижении температуры T_2 (точка С на рис. 15) перенесём газ в холодильник, который имеет такую же температуру T_2 . С этого момента начинается третий этап.

3. Будем сжимать газ, следя за тем, чтобы температура T_2 газа оставалась постоянной. При сжатии газ будет нагреваться и отдавать тепло ΔQ_2 холодильнику. В результате этого изотермического процесса газ переходит в состояние D. Из точки D переведём газ в первоначальное состояние.

4. С этой целью вновь поместим газ в термос и продолжим сжатие; в результате температура повысится, т.е. $T_2 \rightarrow T_1$. Так как в термосе теплообмен отсутствует (адиабатический процесс), то $\Delta Q = 0$. Этим этапом завершается идеальный цикл Карно и система возвращается в исходное состояние.

Анализируя описанный идеальный обратимый цикл, Клаузиус обратил внимание на то, что какая-то неизвестная ранее, странная величина

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} = \frac{|\Delta Q_2|}{T_2}$$

в этом процессе сохраняется неизменной. Было бы понятнее, если бы сохранялось количество тепла, но это не так: $\Delta Q_1 \neq \Delta Q_2$.

Эту величину Клаузиус назвал энтропией (S), т.е.

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} = \Delta S_1, \quad \frac{|\Delta Q_2|}{T_2} = |\Delta S_2|, \quad \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.$$

В идеальном цикле Карно энтропия остаётся неизменной, т.е. сохраняется. До открытия Клаузиуса не могли понять, как тепло связано с температурой. После открытия энтропии стало понятным, что количество тепла, получаемое телом

$$\Delta Q = \Delta S T. \tag{15}$$

Изобразим идеальный цикл Карно в координатах T и S (рис. 16).

Из схемы ясно, что количество тепла, отнятое от нагревателя, $\Delta Q_1 = (S_2 - S_1) T_1$ (т.е. площадь $ABFE$), а количество тепла, отданное холодильнику, $\Delta Q_2 = (S_2 - S_1) T_2$ (т.е. площадь $EDCF$).

Полезная работа, произведённая машиной, будет равна разности этих площадей, т.е.

$$A = (S_2 - S_1)(T_1 - T_2). \tag{16}$$

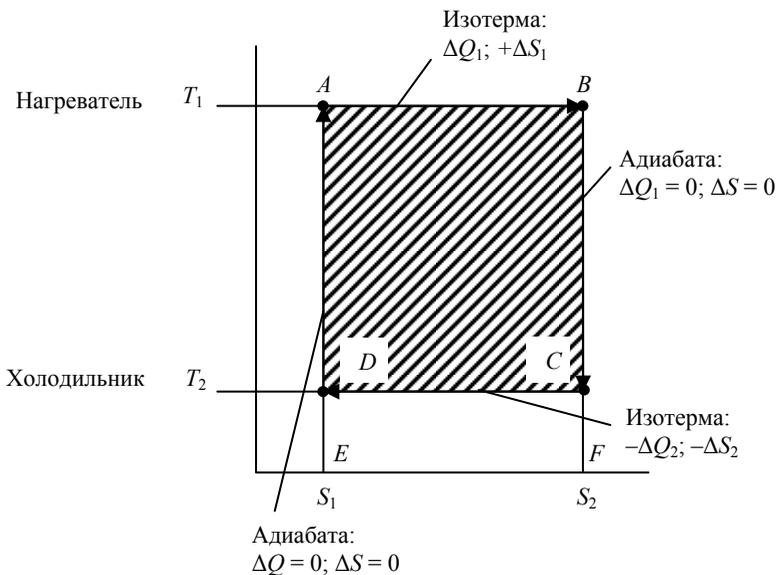


Рис. 16. Идеальный цикл Карно в координатах $T-S$

Из рисунка 16 видно, что после завершения цикла система вернулась точно в первоначальное положение. Общее изменение энтропии $\Delta S_1 + (-\Delta S_2)$. Это возможно только в равновесных (обратимых) процессах, т.е. протекающих бесконечно медленно. Мощность такой машины стремится к нулю, и такая машина никому не нужна.

В реальном, не полностью обратимом цикле, происходят отклонения от равновесия:

- при изотермическом процессе температура не успевает выравняться за процессом расширения;
- часть работы тратится на трение и т.д.

Результатом этих нарушений равновесия является то, что по завершении цикла система не возвращается в первоначальное положение (рис. 17).

Из рисунка видно, что на первом этапе (изотермическое расширение)

энтропия возрастает не на $\frac{\Delta Q_1}{T_1}$, а на большую величину; на третьем этапе

(изотермическое сжатие) энтропия уменьшается на меньшую величину,

чем $\frac{\Delta Q_2}{T_2}$.

Таким образом, по завершении не полностью обратимого цикла $\Delta S_1 + (-\Delta S_2) > 0$, или в общем виде

$$\Delta S \geq \Delta Q/T. \quad (17)$$

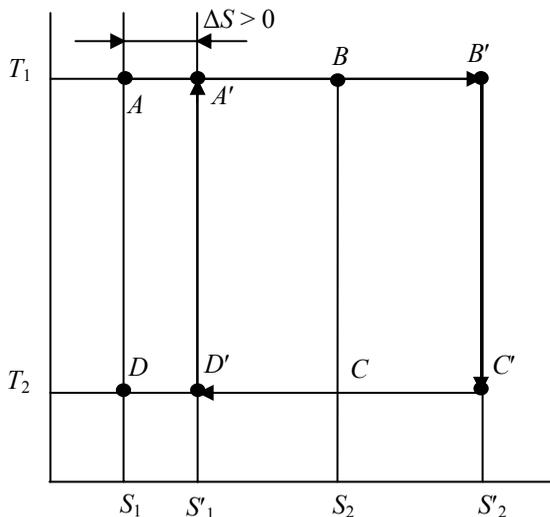


Рис. 17. Необратимый цикл Карно

Рассмотрим примеры необратимых процессов.

Пример 1. Энтропия идеального газа.

Пусть 1 моль газа находится при T_0 и V_0 . Переведём его в другое состояние с T и V в два этапа: сначала расширим газ от V_0 до V при $T_0 = \text{const}$, затем нагреем при $V = \text{const}$ до T . На первом этапе совершается работа $A = RT_0 \ln V/V_0$, при этом газ получил от нагревателя такое же количество тепла. Энтропия газа при этом изменится на

$$\Delta S_1 = (S_1 - S_2) = \frac{1}{T_0} \left(RT_0 \ln \frac{V}{V_0} \right) = R \ln \frac{V}{V_0}. \quad (18)$$

На втором этапе

$$\Delta S_2 = (S_2 - S_1) = C_V \ln \frac{T}{T_0}, \quad (19)$$

$$\Delta Q = C_V \Delta T, \quad \Delta S_2 = \frac{\Delta Q}{T} = C_V \frac{\Delta T}{T}.$$

Общее изменение энтропии будет

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = R \ln \frac{V}{V_0} + C_V \ln \frac{T}{T_0}. \quad (20)$$

Пример 2. Изменение энтропии при самопроизвольном перемешивании газа.

Рассмотрим газ, находящийся в сосуде, разделённом теплоизоляционной перегородкой; температура газа в одной половине T_1 , в другой – T_2 . Уберём перегородку, начнётся выравнивание температуры до установления равновесия, т.е. до $(T_1 + T_2)/2$. Для удобства примем, что в каждой половине находится $1/2$ моля газа. Изменение энтропии при самопроизвольном установлении равновесия

$$\Delta S = \frac{1}{2} \left(R \ln \frac{1}{1/2} + C_V \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1} \right) + \frac{1}{2} \left(R \ln \frac{1}{1/2} + C_V \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} \right).$$

Покажем, что $\Delta S > 0$:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{1}{2} \left(C_V \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1} + R \ln 2 + C_V \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} + R \ln 2 \right) = \\ &= \frac{C_V}{2} \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} + \frac{1}{2} R \ln 2 + \frac{C_V}{2} \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} + \frac{1}{2} R \ln 2 = \\ &= \frac{C_V}{2} \left(\ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} + R \ln 2 \right) = \frac{C_V}{2} \left(\ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} + R \ln 2 \right) > 0. \end{aligned}$$

1.5. ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ. ФОРМУЛА БОЛЬЦМАНА

Формула Больцмана, опубликованная в 1872 г., имеет чрезвычайно простой вид:

$$S = K_B \ln W. \quad (21)$$

Здесь энтропия (S) системы пропорциональна логарифму вероятности (W) состояния, или числу способов, которыми можно осуществлять это состояние. Необходимо уточнить, что понимается под вероятностью W . Для этого введём понятия макро- и микросостояния на примере простой системы, состоящей из четырёх пронумерованных частиц-молекул (№ 1, 2, 3, 4), каждая из которых может находиться в одном из двух состояний.

Вновь возьмём сосуд и мысленно разделим его на две части. Внутри сосуда разместим эти четыре молекулы, каждая из которых с равной вероятностью может быть обнаружена в правой и левой половине (рис. 18).

Из рисунка видно, что в рассматриваемой системе возможны пять макросостояний, каждое из них может быть реализовано различным числом равноправных способов – микросостояний.

Так, I-е макросостояние реализуется только одним способом (микросостоянием); II и IV макросостояния имеют по четыре микросостояния; III макросостояние реализуется максимальным числом вариантов – шестью микросостояниями.

Чем больше вариантов осуществления данного макросостояния, тем больше его вероятность. Или: чем больше микросостояний данного макросостояния, тем больше его вероятность. И ещё одна формулировка: вероятность осуществления макросостояния пропорциональна числу соответствующих ему микросостояний. Именно эта вероятность фигурирует в формуле Больцмана.

Число микросостояний называют статистическим весом данного макросостояния. Например, статистический вес I-го макросостояния (рис. 18) равен единице, а статистический вес III-го макросостояния равен шести.

Определим статистический вес n -го макросостояния системы из N молекул. Пусть в сосуде, разделённом на две половины, находятся не четыре, а N молекул. Общее число макросостояний теперь будет $N + 1$. Эти макросостояния при вычислениях удобно обозначать, скажем, по числу молекул в левой половине сосуда, 0, 1, 2, 3 ... N . Статистический вес n -го макросостояния определится как число сочетаний из N молекул по n молекул:

$$C_N^n = \frac{N!}{(N-n)!n!}. \quad (22)$$

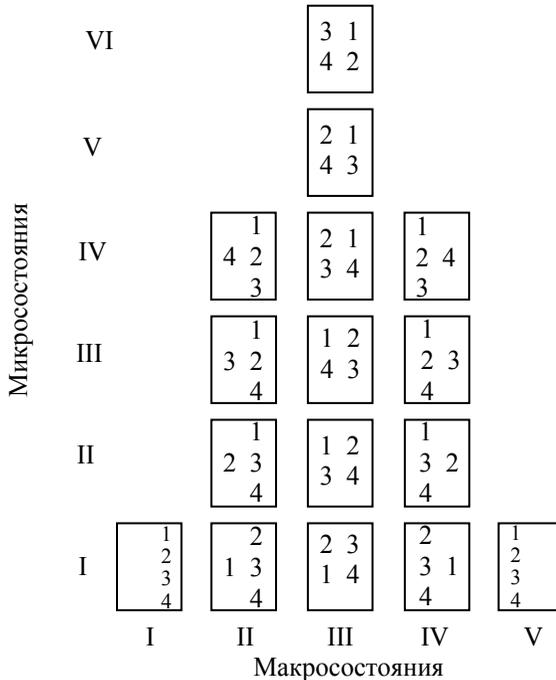


Рис. 18. Макро- и микросостояния системы из четырёх частиц-молекул

Необходимо учитывать в данном представлении, что для макросостояния, при котором в левой половине нет молекул, т.е. $n = 0$, $n! = 0! = 1$; если две молекулы в левой половине, то $n = 2$, а $n! = 2! = 1 \cdot 2 = 2$ и т.д.

Для приведённого на рис. 18 макросостояния с одной молекулой слева статистический вес определится как

$$C_4^1 = \frac{4!}{(4-1)!1!} = 4,$$

т.е. этому макросостоянию соответствует четвёртое микросостояния. Полное число микросостояний для общего случая будет равно сумме всех микросостояний, т.е.

$$\sum_{n=0}^N C_N^n. \quad (23)$$

В формуле Л. Больцмана энтропия

$$S = K_B \ln W,$$

где W – есть термодинамическая вероятность, которая не имеет ничего общего с обычным понятием вероятности, а просто указывает число возможностей реализаций данного состояния. В нашей терминологии термодинамическая вероятность – это число микросостояний для данного макросостояния, т.е. $W = C_N^n$, а математическая вероятность равна

$$C_N^n / \sum_{n=0}^N C_N^n.$$

Пример. Пусть газ, состоящий из N молекул, расширяется в пустоту и его объём возрастает вдвое. Надо найти увеличение энтропии газа.

Начальное состояние газа $n = 0$ (первое макросостояние), т.е. весь газ находится в «правой» половине и $W_0 = C_N^{n=0}$. Конечное состояние $n = N/2$, атомы распределены равномерно по всему сосуду (в каждой половине по $N/2$ атомов):

$$W_{N/2} = C_N^{N/2};$$

$$\frac{W_{N/2}}{W_0} = \frac{C_N^{N/2}}{C_N^{n=0}} = \frac{N!}{\left(N - \frac{N}{2}\right)! \frac{N!}{2}}.$$

При больших N можно воспользоваться приближением Стирлинга $\ln N = N \ln N$:

$$\begin{aligned}
\Delta S &= K_B \ln \frac{W_{N/2}}{W_0} = K_B \ln \frac{N!}{\left(N - \frac{N}{2}\right)! \frac{N}{2}!} = K_B \ln \frac{N!}{\frac{N}{2}! \frac{N}{2}!} = \\
&= K_B \left(\ln N! - \ln \frac{N}{2}! \right) = K_B \left(N \ln N - \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} \right) = \\
&= K_B \left(N \ln N - N \ln \frac{N}{2} \right) = K_B N \ln \frac{N \cdot 2}{N} = K_B N \ln 2; \\
\Delta S &= NK_B \ln 2.
\end{aligned}$$

Такой же результат $\Delta S = R \ln \frac{1}{1/2} = NK_B \ln 2$ мы получили ранее при изотермическом расширении газа вдвое, не используя статистических представлений.

Таким образом, логарифм термодинамической вероятности в общем случае определится как

$$\ln W = \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} = N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n. \quad (24)$$

Здесь принято, что $\ln N! = N \ln N$ в соответствии с приближением Стирлинга.

1.6. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ

Термодинамика утверждает, что все тепловые явления управляются двумя очень простыми законами – постулатами, или началами. Они сформулированы Клаузиусом и Томпсоном (Кельвином).

Первое начало – это закон сохранения энергии: изменение внутренней энергии системы равно сумме подведённого к ней тепла и совершаемой над системой работы. Здесь учитывается возможность обмена энергией между системой и средой по двум разным каналам: $\Delta E = A + Q$, где ΔE – изменение энергии системы от E_1 до E_2 ; A – работа, совершённая внешними силами (объектами) над системой; Q – количество тепла.

В физике твёрдого тела чаще пользуются другой формой записи этого закона: $dE = dF + d(TS)$, где ΔF – изменение свободной энергии; T – абсолютная температура; S – энтропия; TS – тепло.

Второе начало: любой необратимый процесс в изолированной системе протекает так, чтобы энтропия системы возрастала. Мы в этом убедились, рассматривая понятие энтропии. Рассмотрим взаимосвязь между E , F , T , S . Из этих величин только E является функцией состояния, Это означает, что при переходе из одного состояния в другое нельзя независимо

друг от друга изменять составляющие внутренней энергии F и TS , так как для системы, находящейся в равновесии распределение Больцмана (12), диктует однозначную связь между положением энергетического уровня и его «заселённостью».

Вернёмся к графическому изображению распределения Больцмана для твёрдого тела (рис. 19). Напомним, что

$$\overline{\eta}_n = e^{-\frac{E_n}{K_B T}}, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_E. \quad (25)$$

Определим внутреннюю энергию рассматриваемой системы:

$$E = \sum_n E_n \overline{\eta}_n, \quad (26)$$

т.е. здесь энергия равна сумме энергий всех колеблющихся атомов, расположенных на разных энергетических уровнях.

Изменение энергии выразится как

$$dE = \sum_n \left[(E_n d\overline{\eta}_n) + (dE_n \overline{\eta}_n) \right] \quad (27)$$

или $dE = dQ + dF$.

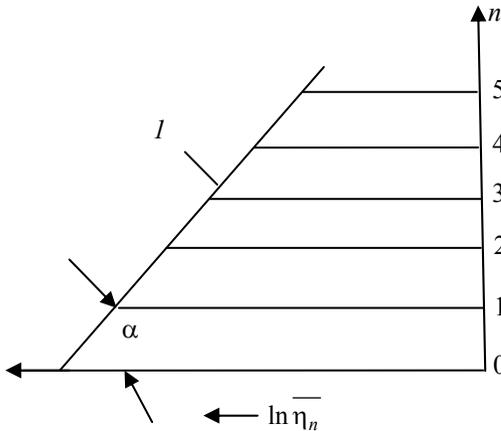


Рис. 19. Зависимость $\ln \overline{\eta}_n = -\frac{E_n}{K_B T}$:

$$l - \ln \overline{\eta}_n = -\frac{E_n}{K_B T}$$

В формуле (27) первое слагаемое $\sum_n E_n d\bar{\eta}_n$ связано с изменением заселённости энергетических уровней и отождествляется с теплом dQ , а второе слагаемое $\sum_n E_n d\bar{\eta}_n$ с работой dF или свободной энергией. Другими словами уравнение (27) выражает первый закон термодинамики.

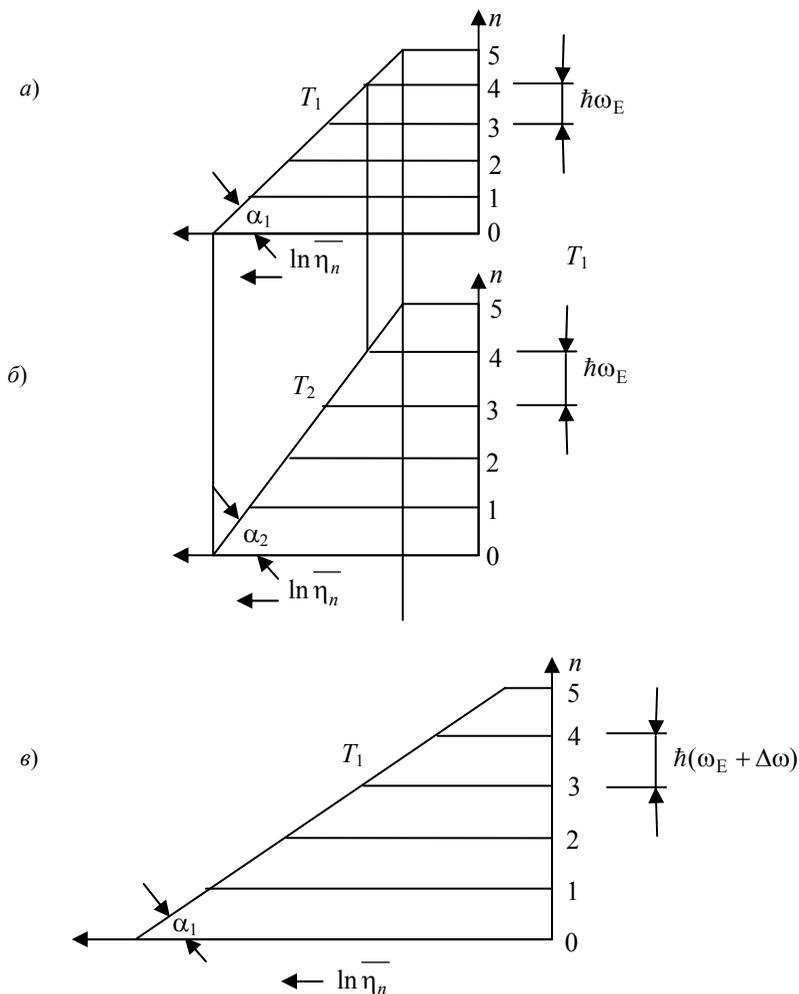


Рис. 20. Изменение заселённости энергетических уровней при внешнем, полевом воздействии

В квантовой системе изменение свободной энергии (dF) связано с изменением расстояния между энергетическими уровнями от $\hbar\omega_E$ до $\hbar(\omega_E + \Delta\omega)$, т.е. фактически с изменением частоты колебания атомов.

Если изменение заселённости уровней $\Delta\eta/\eta_n$ неупорядоченный, т.е. энтропийный процесс, то $\Delta F \approx \Delta\omega/\omega$ процесс упорядоченный: на внешнее воздействие атомы реагируют всё сразу, т.е. кооперативным образом.

Как уже говорилось, функцией состояния является энергия E системы, dQ и dF функциями состояния не являются в том смысле, что их по своему произволу менять нельзя.

Покажем это на следующем примере. Пусть система (Эйнштейновское твёрдое тело) находится в тепловом равновесии при T_1 с окружающей средой (рис. 20, а).

Воздействуем на твёрдое тело внешним полем: полем упругих напряжений, магнитным или электрическим полем (рис. 20, б).

В связи с изменением частоты $\omega_E \rightarrow (\omega_E + \Delta\omega)$, расстояние между энергетическими уровнями увеличивается. В первый момент заселённость энергетических уровней останется прежней ($d\eta/\overline{\eta_n} = 0$). Так как беспорядка не добавилось, остаётся неизменной и энтропия, хотя температура повысится $T_1 \rightarrow T_2$, ($\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$). Изменение энергии на этом этапе составит

$$dE_1 = \sum_n dE_n \overline{\eta_n} = dF. \quad (28)$$

На втором этапе (рис. 20, в) происходит выравнивание температуры тела, выведенного из термодинамического равновесия, с температурой окружающей среды $T_2 \rightarrow T_1$. Для этого остаётся только один путь: уменьшить заселённость верхних уровней на $d\eta/\overline{\eta_n}$, или понизить энтропию.

Энергия твёрдого тела понизится на $dE_2 = \sum_n E_n d\eta_n$ и в окружающую среду будет передано столько же тепла ($dE_2 = dQ$).

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этом разделе мы рассматривали такие понятия как температура, энтропия, энергия (и её разные формы) с позиций общей и статистической термодинамики, привлекая методы квантовой статистики. Теперь кратко сформулируем выводы, следующие из рассмотренных моделей.

1. Энергетические уровни являются естественными элементами при описании порядка и беспорядка в макроскопической системе.

2. Когда речь идёт о температуре и энтропии, конкретная природа энергии рассматриваемой системы несущественна: она может быть чисто кинетической (одноатомный идеальный газ), либо целиком потенциальный (спиновый газ), или частично кинетической и частично потенциальный (гармонические осцилляторы в модели твёрдого тела). Кроме того, энергия может быть квантовой и классической.

3. При определении беспорядка в системе принципиальным является лишь то, что объекты системы могут быть распределены различными способами между энергетическими уровнями. Этим самым обеспечивается возможность системе иметь большое количество микросостояний почти идентичных с точки зрения полной энергии системы (рис. 18).

4. Температура характеризует ширину статистического распределения атомов (объектов) по энергетическим уровням системы. Температура указывает на то, что в системе есть беспорядок, но она не может служить мерой этого беспорядка (рис. 9).

5. Мерой вносимого в систему беспорядка является энтропия, которая в статистической механике определяется как величина пропорциональная логарифму числа микроскопических изоэнергетических состояний макроскопической системы (рис. 18). Вносимый в макроскопическую систему беспорядок пропорционален относительному увеличению числа её микросостояний. (Сравним I и II макросостояния, рис. 18).

6. Порядок всегда конкурирует с внутренним беспорядком системы. Эта конкуренция осуществляется через посредство энергии двумя путями: при увеличении беспорядка «тепловая» доля энергии растёт, а доля свободной энергии уменьшается (рис. 20).

2. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ

2.1. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СПЛАВОВ

Сплавы – механические смеси. Выразим концентрацию сплавов в атомных долях: N_A – атомная доля компонента A в сплаве, а $(1 - N_A) = N_B$ – атомная доля компонента B . Так как энтропия обладает свойством аддитивности, то зависимость энтропии двухфазной смеси от концентрации должна иметь линейный характер (рис. 21).

Сплавы – твёрдые растворы. В сплавах – твёрдых растворах (α) зависимость энтропии S_α/R будет другой. Вспомним, что по Больцману энтропия атомной смеси (раствора)

$$S_\alpha = K_B \ln W_\alpha, \quad (29)$$

где W_α – термодинамическая вероятность, или число способов, которыми может быть осуществлено данное состояние.

Рассчитаем энтропию атомной смеси (раствора) для сплавов, состоящих из компонентов A и B . Пусть кристалл содержит N узлов, r – атомов A и $(N - r)$ – атомов B . Начнём с размещения атомов B . Для первого атома B имеются все N узлов. Для размещения 2-го атома B остаются $(N - 1)$ мест. Число способов размещения в кристалле обоих атомов выразится (в случае, если атомы 1 и 2 чем-то различаются) $N(N - 1)$, но так как атомы ничем не отличаются, то число размещений сократится до $\frac{N(N - 1)}{2!}$.

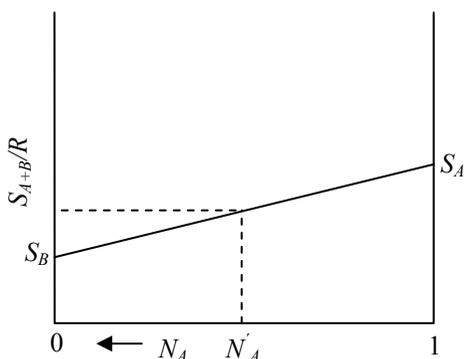


Рис. 21. Изменение энтропии S_{A+B}/R в сплавах – механических смесях: S_A и S_B – энтропии чистых компонентов B и A соответственно

Для размещения 3-го атома B осталось $(N - 2)$ узла, а число размещений этих троек атомов будет

$$\frac{N(N-1)(N-2)}{3!}.$$

Последнему $(N - r)$ атому B остаётся $[N - (N - r) - 1] = r + 1$ свободных мест. Число размещений всех атомов B :

$$\frac{N(N-1)(N-2)\dots(r+1)}{(N-r)!}.$$

После умножения на $r!/r!$ получим

$$\frac{N(N-1)(N-2)\dots(r+1)r(r-1)\dots 1}{(N-r)!r!} = \frac{N!}{(N-r)!r!}. \quad (30)$$

Подобное выражение (22) мы уже получали при рассмотрении понятий макро- и микросостояния системы и пришли к выводу, что формула (30) и есть термодинамическая вероятность данного состояния:

$$W = \frac{N!}{(N-r)!r!}. \quad (31)$$

Определим $\ln W$: $\ln W = N \ln N - (N - r) \ln(N - r) - r \ln r$.

Примем, что $r/N = N_A$ – атомная доля атомов A , $\frac{(N-r)}{N} = N_B = (1 - N_A)$ – атомная доля компонента B .

После соответствующих преобразований и умножения на N/N получим

$$\ln W = -N[(1 - N_A) \ln(1 - N_A) - N_A \ln N_A]. \quad (32)$$

Изменение энтропии при образовании раствора теперь выразится как

$$\Delta S_\alpha = K_B \ln W = -NK_B[N_A \ln N_A + (1 - N_A) \ln(1 - N_A)]. \quad (33)$$

Формулой (33) не учтена энтропия чистых компонентов. В реальных условиях энтропия чистых компонентов больше нуля из-за различных дефектов кристаллического строения, поэтому

$$\Delta S_\alpha = S_\alpha - (S_A + S_B) = K_B \ln \frac{W_\alpha}{W_A W_B}.$$

Так как количество дефектов в растворе и в чистых компонентах на 1 моль практически одинаково, то их вкладом в энтропию можно пренебречь. Тогда конфигурационные энтропии S_A и S_B должны быть одинаковыми и равными нулю, так как у каждого компонента есть только один способ разместить атомы в узлах своей кристаллической решётки:

$$W_A = W_B = C_N^N = \frac{N!}{(N-N)!N!} = \frac{N!}{0!N!} = 1;$$

$$S_A = S_B = K_B \ln W = K_B \ln 1 = 0.$$

Поэтому для практических целей можно считать, что $\Delta S_\alpha = S_\alpha$. Зависимость S_α/R от концентрации N_A изображена на рис. 22.

Для практических целей важно подчеркнуть два свойства кривой, указанной на рис. 22.

1. Кривая во всех точках вогнута вниз. Поэтому энтропия любого неомогенного раствора может быть увеличена гомогенизацией этого раствора (например, отжигом). Представим сплав, состоящий из двух областей концентраций N' и N'' . Из рисунка 22 видно, что средняя молярная энтропия будет лежать на пунктирной линии. Более устойчивым будет более гомогенное состояние, т.е. имеющее большую энтропию.

2. Определим наклон кривой при очень малых концентрациях N_A как

$$\frac{dS_\alpha}{dN_A} = -NK_B[\ln N_A - \ln(1 - N_A)].$$

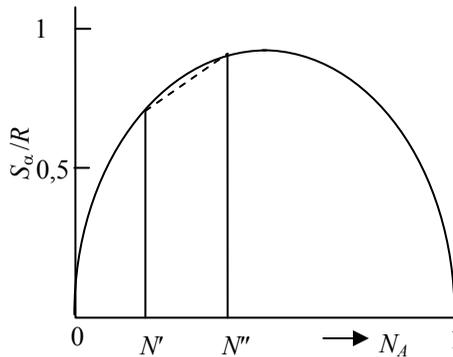


Рис. 22. Зависимость S_α/R (молярной энтропии) от концентрации N_A :
здесь принято $N = 1$ моль, поэтому $NK_B = R$

При $N_A \rightarrow 0$ $\frac{dS_\alpha}{dN_A} \rightarrow \infty$. Это означает, что увеличение энтропии

(и уменьшение свободной энергии) будет очень велико при незначительном загрязнении чистого металла. Практическим следствием этого является технологическая сложность удаления последних порций примесей из чистого металла.

Ранее мы показали, что переход системы из неравновесного в равновесное состояние сопровождается ростом энтропии. Однако жизнь атомных коллективов находится под контролем не только энтропии, но и свободной энергии. Если энтропия стремится разупорядочить систему, то свободная энергия «заботится» о том, чтобы эта упорядоченность сохранялась. Рассмотрим изменение свободной энергии от температуры и концентрации. Но сначала во избежание путаницы остановимся на обозначении составляющих внутренней энергии:

$$E = G + TS - PV, \quad (34)$$

где E – внутренняя энергия системы; T , S – температура и энтропия; P и V – давление и объём; G – свободная энергия Гиббса (или изобарный потенциал).

Если P и V – постоянные величины, то формулу (34) записывают в другой форме:

$$E = F + TS, \quad (35)$$

где F – свободная энергия Гельмгольца, и в этом случае $G = F$. Так как при превращениях в сплавах давление и объём изменяются незначительно, то слагаемым PV в формуле (34) пренебрегают.

2.2. ЗАВИСИМОСТЬ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Свободная энергия F (35) является функцией состояния, поэтому дифференциал свободной энергии является полным дифференциалом и равняется сумме частных дифференциалов по независимым переменным:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV, \quad (36)$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad (37)$$

поскольку $d(E - TS) = -SdT - PdV$.

Так как S может иметь только положительное значение ($S \geq 0$), то с повышением температуры должно происходить понижение свободной энергии. Кроме того известно, что с повышением температуры происходит рост энтропии, поэтому повторное дифференцирование (37) даёт $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right) < 0$.

Это говорит о том, что кривая $F = f(T)$ при $P = \text{const}$ должна быть обращена выпуклостью от оси абсцисс (рис. 23). Все точки, лежащие на кривой, отвечают равновесным состояниям системы при соответствующих температурах.

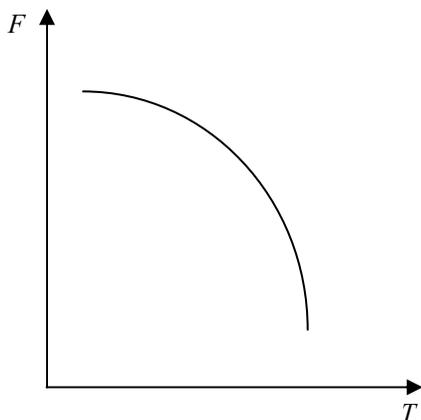


Рис. 23. Зависимость свободной энергии (F) от температуры (T) при $P = \text{const}$

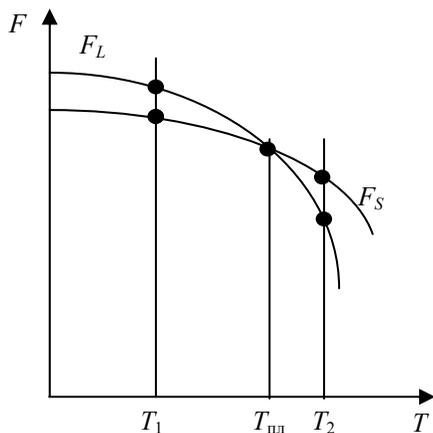


Рис. 24. Изменение свободной энергии с температурой для жидкого (L) и твёрдого (S) состояний

Если система состоит из нескольких фаз, то каждая фаза может иметь свою свободную энергию. Так как энтропия различных фаз различна, то должна быть разной и кривизна $F = f(T)$. Это приводит к тому, что кривые $F = f(T)$ пересекутся при какой-то определённой температуре $T_{пл}$ (рис. 24). При этой температуре система будет находиться в равновесии в присутствии обеих фаз. При других температурах минимальной свободной энергией обладает система только при переходе одной из фаз в фазу с меньшей свободной энергией. Так при T_1 система может находиться только в твёрдом (S) состоянии, потому что $F^S < F^L$, а при T_2 – в расплавленном состоянии, так как $F^L < F^S$. Для рассматриваемой системы $T_{пл}$ есть теоретическая температура плавления.

2.3. ЗАВИСИМОСТЬ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ОТ СОСТАВА СПЛАВА

Обсудим эту зависимость на примере двухкомпонентных сплавов:

1) сплавы-механические смеси. Для такой системы свободная энергия находится по правилу аддитивности (рис. 25).

2) сплавы, компоненты которых образуют твёрдые и жидкие растворы. В таких системах зависимость $F(C)$ выражается плавной непрерывной линией (рис. 26).

На рисунке 27 показана зависимость свободных энергий $F^α$ и F^L системы, находящейся при температуре плавления компонента B . В этих сплавах температура плавления компонента B выше температуры плавления компонента A . Из рисунка видно, что линия свободных энергий (F^L) жидкой фазы для всех концентраций лежит ниже свободных энергий твёрдых растворов ($F^α$). Введём понятие химического потенциала.

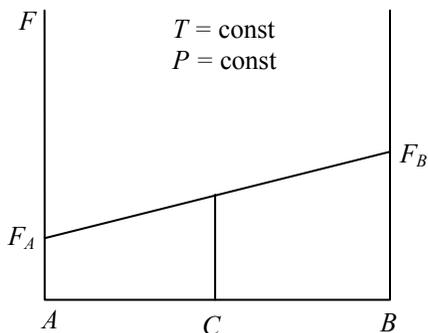


Рис. 25. Свободная энергия механической смеси компонентов, нерастворимых друг в друге

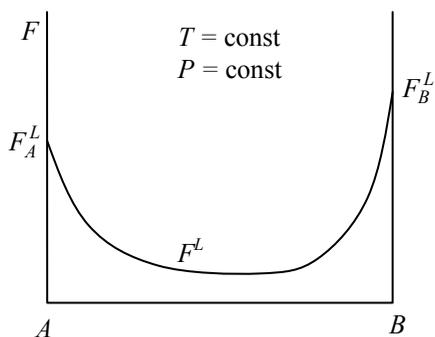


Рис. 26. Свободная энергия жидких F^L (расплавов) растворов компонентов

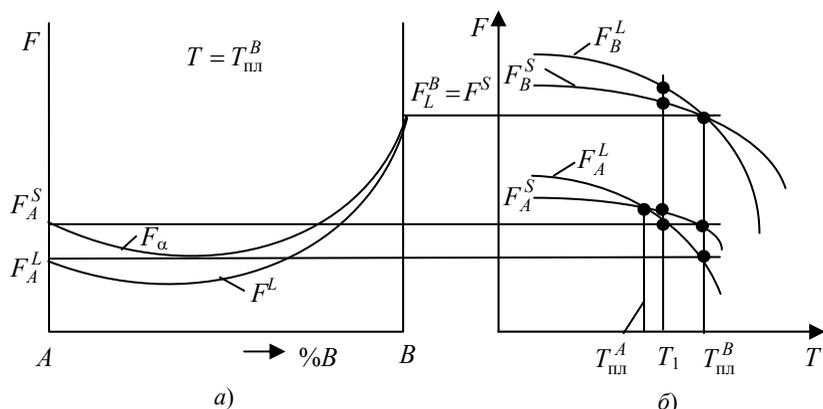


Рис. 27. Зависимость свободной энергии сплавов от состава (а) и свободных энергий чистых компонентов от температуры (б):

- а) F_A^L – свободная энергия жидкого компонента А; F_A^S – свободная энергия твёрдого компонента А; F^L – свободная энергия жидких сплавов; F^α – свободная энергия твёрдых растворов;
- б) F_A^S – твёрдый компонент А; F_B^S – твёрдый компонент В

Если концентрацию (C) сплава изменить на ΔC , то произойдёт изменение свободной энергии на ΔF , т.е. $\Delta F = \mu \Delta C$ (где μ – коэффициент пропорциональности), или $\mu = \Delta F / \Delta C$; в дифференциальной форме $\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial C} \right)_{T, P}$. В таком представлении μ_i – химический потенциал i -го компонента.

Химический потенциал есть первая производная любой энергетической величины по концентрации и определяется наклоном касательной к зависимости свободной энергии от концентрации. Условием равновесия фаз является не равенство свободных энергий, а равенство их химических потенциалов. Например, если в равновесии находятся жидкая и твёрдая фазы, то

$$\left(\frac{\partial F^L}{\partial C_L}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial F^S}{\partial C_S}\right)_{T,P} ; \mu_L = \mu_S . \quad (38)$$

Это означает, что концентрация жидкой и твёрдой фаз, находящихся в равновесии, определяется точками касания общей касательной к кривым свободных энергий этих фаз. Покажем это свойство на примере системы, изображенной на рис. 27. Для этого понизим температуру системы сплавов ниже температуры $T_{\text{пл}}^B$ до $T_1 < T_{\text{пл}}^B$ (рис. 28). Из рисунка видно, что равновесные концентрации C_L и C_S жидкой и твёрдой фаз лежат на общей касательной к F^α и F^L .

При рассматриваемой температуре T_1 сплавы, расположенные правее C_S находятся в твёрдом состоянии, а сплавы, лежащие левее C_L – в расплавленном состоянии. Отметим эти точки на традиционной диаграмме, т.е. построенной в координатах T – C (температура – концентрация) (рис. 29). При T_1 точка L лежит на линии ликвидус, а точка S – на линии солидус. По положению точек L и S можно прогнозировать ход линий солидус и ликвидус, а также положение фазовых областей на диаграмме состояния.

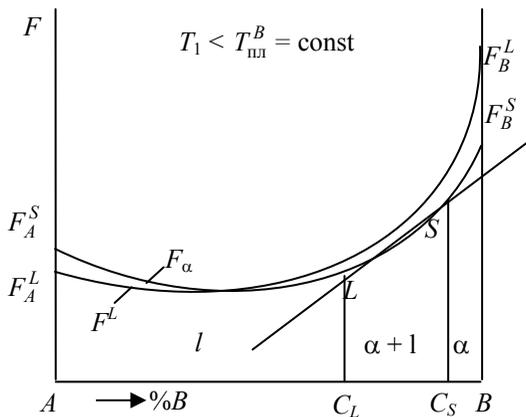


Рис. 28. Зависимость свободной энергии сплавов от состава:
 C_L , C_S – концентрации жидкой и твёрдой фаз, находящихся в равновесии

2.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ВЫВОД ОСНОВНЫХ ТИПОВ ДИАГРАММ

2.4.1. ДВУХФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ

На рисунке 29 показана диаграмма состояния, когда при добавлении к компоненту B компонента A температура плавления понижается.

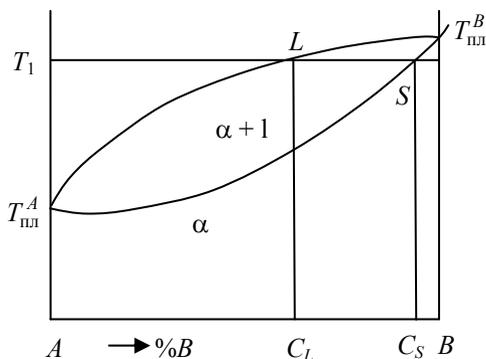


Рис. 29. Диаграмма состояния в координатах температура – концентрация

В материаловедении большой интерес представляют два других случая, когда при добавлении к любому из компонентов второго температура повышается (диаграмма с максимумом) или понижается (диаграмма с минимумом). На рисунке 30 показаны такие ситуации. В сплавах с «максимумом» (рис. 30, а), при T_{\max} кривые свободных энергий касаются друг друга при C_{\max} . При этой температуре во всём интервале концентрации свободная энергия жидкой фазы (F^L) остаётся ниже свободной энергии твёрдой фазы (F^α).

Это говорит о том, что при T_{\max} жидкая фаза более устойчива, чем твёрдая.

При понижении температуры до T_1 расположение кривых F^L и F^α меняется так, что кривая F^α в определённом районе концентраций оказывается ниже кривой F^L . Проведя общие касательные к F^L и F^α , можно найти концентрации ($C_1^L \dots C_2^\alpha$, $C_3^\alpha \dots C_4$) жидкой (L) и твёрдой (α) фаз, находящихся в равновесии и указать положение фазовых областей на диаграмме состояния.

Подобным образом проводится анализ диаграммы с «минимумом», рис. 30, б.

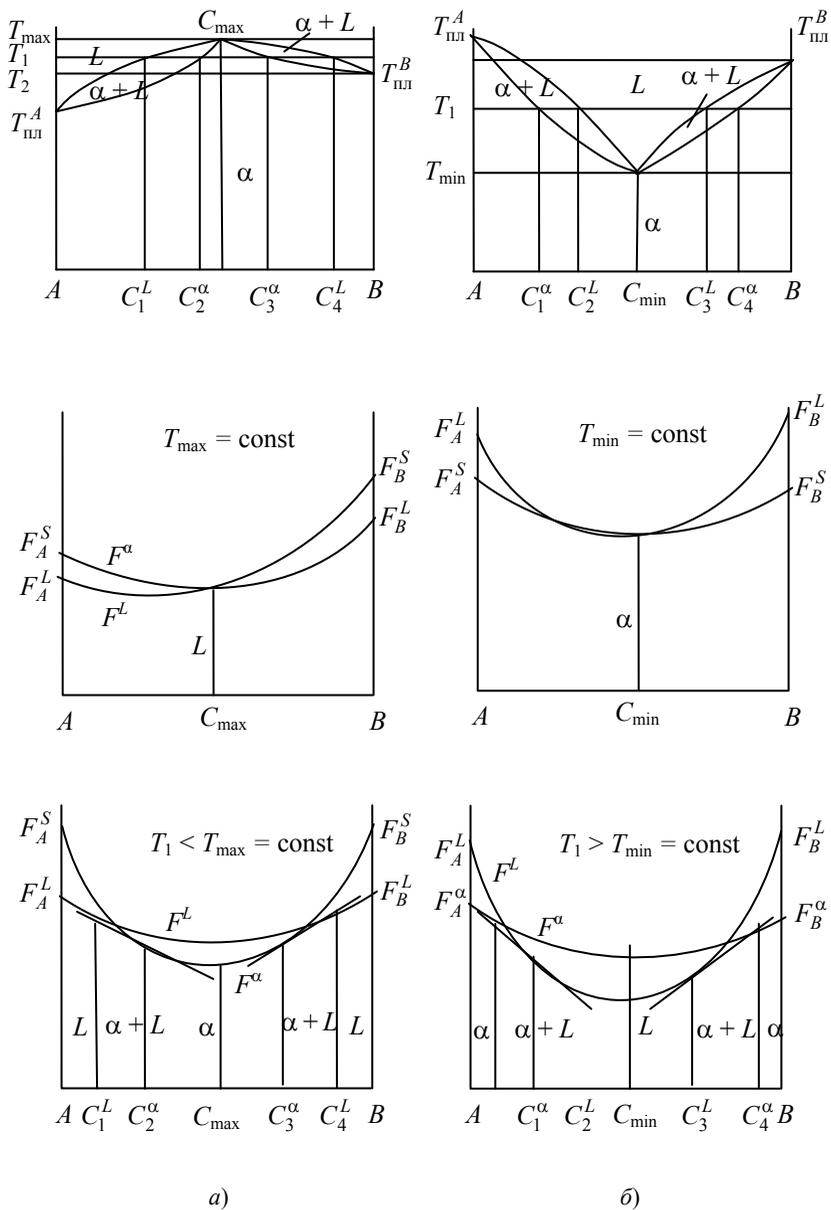


Рис. 30. Построение диаграмм состояния с непрерывным рядом жидких и твёрдых растворов при наличии общей точки максимума (а) и минимума (б) на кривых ликвидуса и солидуса

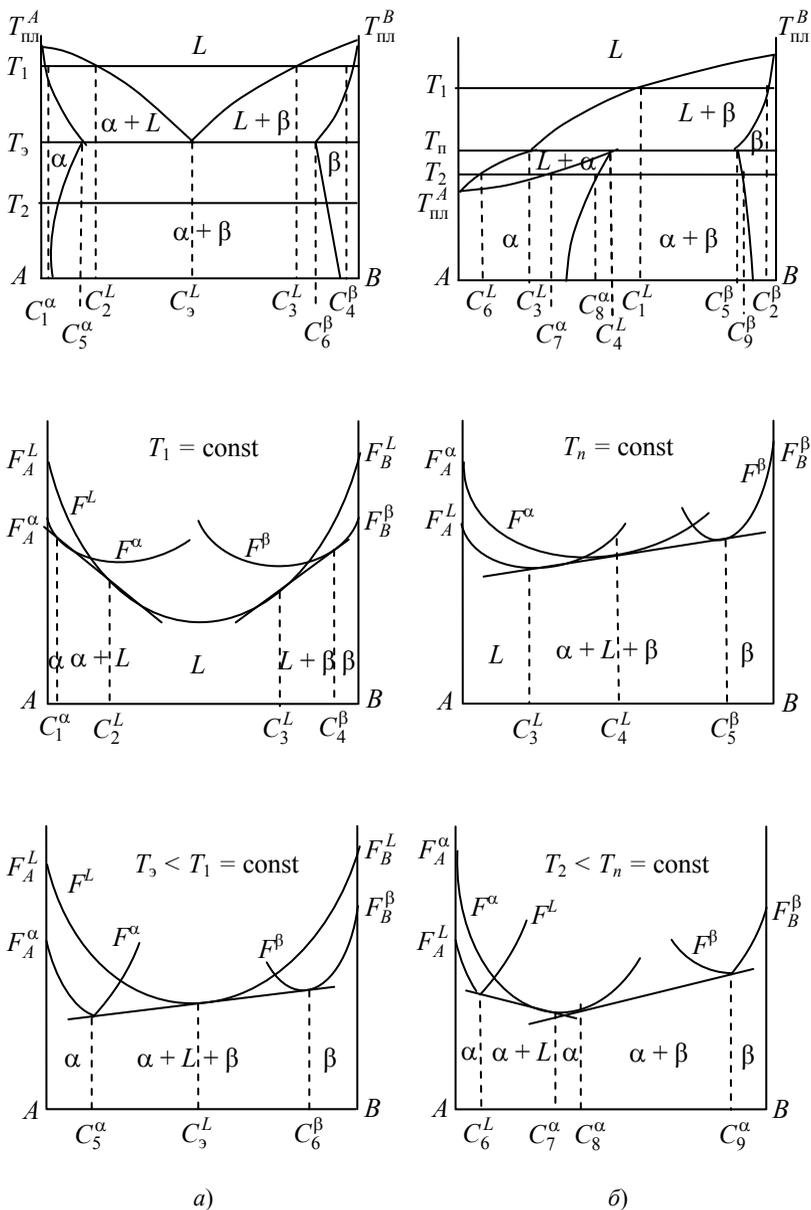


Рис. 31. Построение систем с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии:

а – диаграмма с эвтектикой; б – диаграмма с перитектикой

2.4.2. СИСТЕМЫ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ. Трёхфазное равновесие

В двухкомпонентных сплавах максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии, равно трём (в соответствии с правилом фаз Гиббса). Трёхфазные равновесия могут быть эвтектические ($L \rightarrow \alpha + \beta$) или перитектические ($L + \alpha \rightarrow \beta$). Указанные превращения протекают при постоянных температурах, которые называют эвтектическими (T_e) или перитектическими (T_p). Условием трёхфазного равновесия является равенство химических потенциалов компонентов в каждой из трёх фаз:

$$\mu_A^L = \mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \quad (39)$$

$$\mu_A^L = \mu_A^\alpha = \mu_A^\beta. \quad (39a)$$

Геометрическая форма этого условия представляется общей касательной к трём кривым свободных энергий (F^L, F^α, F^β).

На рисунке 31 показаны термодинамические построения для эвтектической (а) и перитектической (б) диаграмм состояния.

2.4.3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ФАЗАМИ (ХИМИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ)

Во многих системах при определённых концентрациях образуются фазы, кристаллическая решётка которых отличается от кристаллической решётки компонентов.

Такие фазы называются промежуточными (или химическими соединениями).

На рисунке 32 показана диаграмма состояния с устойчивым химическим соединением $A_m B_n$, которое может растворять небольшое количество компонентов A и B , т.е. может существовать в интервале концентраций. Область нестехиометрии часто называют твёрдым раствором на базе химического соединения; обозначим этот раствор ε -фазой.

2.5. ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ СПЛАВОВ

2.5.1. ИЗОБРАЖЕНИЕ СОСТАВОВ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ

Концентрацию тройных сплавов можно задать только на концентрационной плоскости, а не на концентрационной прямой как в двойных системах. Условились концентрацию тройных сплавов, состоящих из компонентов A, B, C , изображать в плоскости равностороннего треугольника (рис. 33). Этот треугольник называют концентрационным.

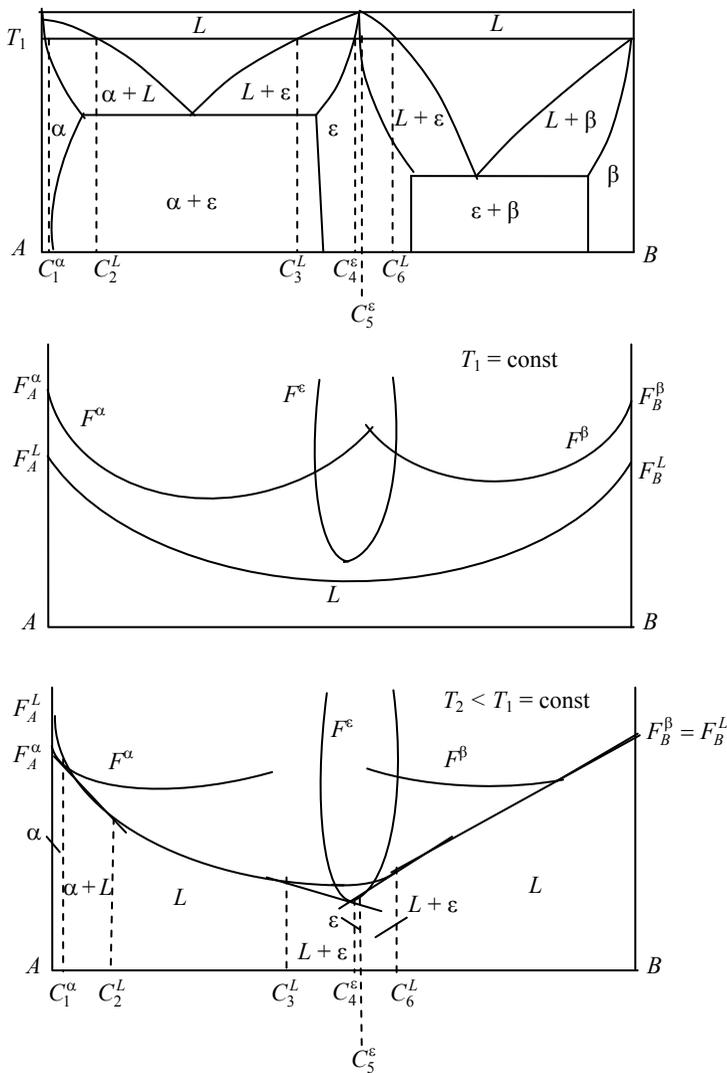


Рис. 32. Диаграмма состояния с промежуточной фазой $A_m B_n$ (ϵ)

В вершинах треугольника располагаются компоненты A , B и C . Стороны треугольника AB , BC , CD изображают концентрации двойных сплавов соответственно $A + B$, $B + C$, $C + A$.

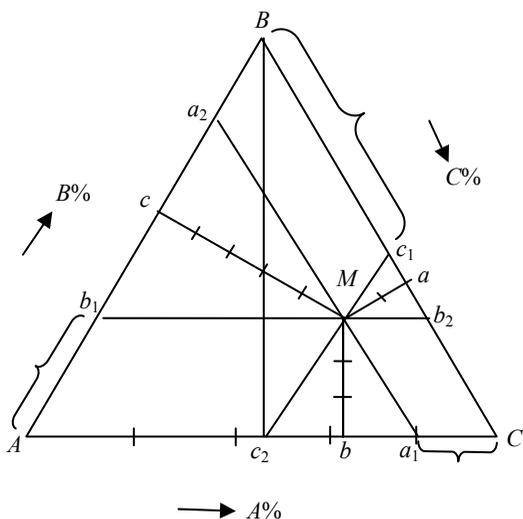


Рис. 33. Концентрационный треугольник системы из трёх компонентов

Составы тройных сплавов $A-B-C$ указываются на плоскости треугольника. Температура сплавов является (как и на двойных диаграммах) осью ординат. Таким образом, диаграмма равновесия (состояния) тройных систем – пространственная. При определении составов тройных сплавов пользуются двумя свойствами равностороннего треугольника.

1. Сумма трёх перпендикуляров M_A , M_B , M_C , опущенных из любой точки внутри треугольника на его стороны есть величина постоянная и равна высоте треугольника (BC_2). Если высоту треугольника (BC_2) принять за 100%, то величина перпендикуляров будет соответствовать концентрации компонентов в тройном сплаве. При этом величина перпендикуляра будет определять содержание того компонента, к вершине которого направлено продолжение перпендикуляра. Так, на рис. 33 перпендикуляр M_A будет определять проценты компонента A , а перпендикуляры M_B и M_C соответственно содержание компонентов B и C (на нашем рисунке сплав M имеет следующий состав $20\%A + 30\%B + 50\%C$).

2. Сумма отрезков Ca_1 , Ab_1 , Bc_1 , отсекаемых на сторонах треугольника прямыми, проходящими через любую точку M внутри треугольника параллельно его сторонам, есть также величина постоянная и равна стороне треугольника:

$$Ca_1 + Ab_1 + Bc_1 = AB = BC = CA.$$

Если принять длину стороны треугольника за 100%, то состав тройного сплава M выразится величиной отрезков Ca_1 , Ab_1 , Bc_1 , которые пропорциональны перпендикулярам Ma , Mb , Mc , а поэтому определяют содержание соответствующих компонентов:

$$\%A = Ma = Ca_1; \quad \%B = Mb = Ab_1; \quad \%C = Mc = Bc_1.$$

Во избежание путаницы концентрацию компонентов откладывают в определённом направлении. Отсчёт процента компонентов ведут или по часовой или против часовой стрелки (в нашем случае отсчёт проведём по часовой стрелке).

2.5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ СПЛАВА ПО ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ

Определим положение сплава K состава $20\%A + 30\%B + 50\%C$, (рис. 34). Для этого проведём прямую aa_1 параллельную стороне BC на расстоянии от неё, равном проценту компонента, расположенного в противоположной вершине (т.е. компонента A). Это расстояние должно соответствовать по условию 20%. Компоненту B отвечает прямая bb_1 параллельная стороне AC и проведённая на расстоянии 30% от AC . Точка пересечения прямых bb_1 aa_1 покажет положение тройного сплава K заданного состава. Таким образом, свойства концентрационного треугольника можно выразить следующим образом.

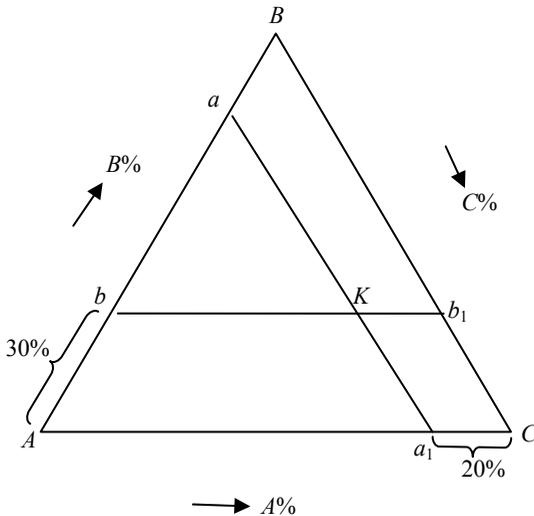


Рис. 34. Определение концентрации компонентов в сплаве K

1. В вершинах треугольника лежат чистые компоненты A , B и C .
2. На сторонах треугольника лежат двойные сплавы.
3. Все сплавы, расположенные в плоскости концентрационного треугольника, являются тройными сплавами.

4. Все сплавы, лежащие на линии, параллельной одной из сторон треугольника, имеют постоянное содержание того компонента, который расположен в противоположной вершине. Например, сплавы расположенные на прямой a_1a_2 содержат постоянный % компонента A (так как перпендикуляр, опущенный из любой точки на сторону BC везде одинаков), (рис. 33).

5. Сплавы, лежащие на высотах треугольника, будут иметь одинаковое содержание компонентов, расположенных по обе стороны от высоты, так как перпендикуляры, опущенные из любой точки высоты на стороны равны.

Все сплавы, лежащие на любой прямой, проведённой из вершины треугольника характеризуются постоянным отношением концентраций компонентов, расположенных по обе стороны от прямой.

2.5.3. ПРАВИЛО ОТРЕЗКОВ И ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ

Правило отрезков, применяемое в двойных сплавах, с таким же успехом используется и в тройных системах. Изобразим концентрационный треугольник (рис. 35). Выберем два любых тройных сплава x и y . Пусть весовые количества этих сплавов будут соответственно равны:

- для сплава x – m (пусть 2 кг);
- для сплава y – n (пусть 3 кг).

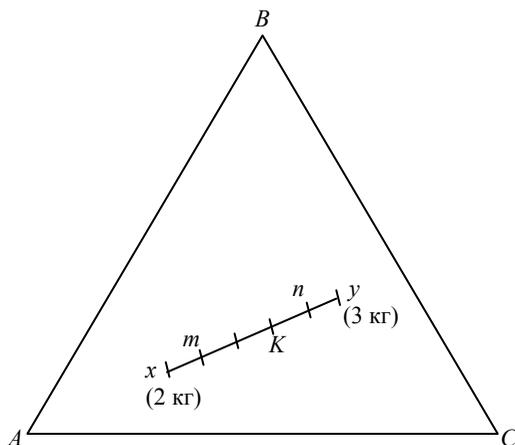


Рис. 35. Правило отрезков при сплавлении сплавов x и y

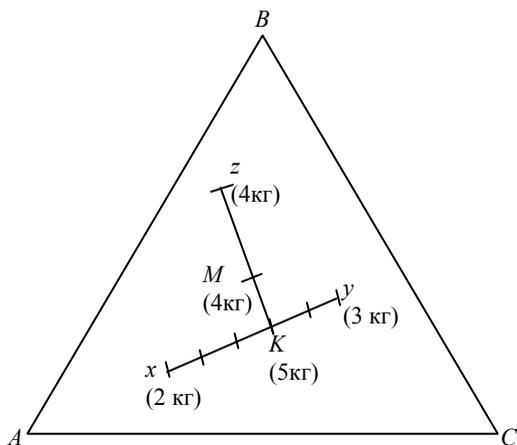


Рис. 36. Применение правила отрезков при сплавлении тройных сплавов

Необходимо найти состав (т.е. положение на концентрационном треугольнике) нового сплава K после сплавления n кг сплава X и m кг сплава y . В соответствии с определением *правила отрезков* положение нового сплава K изобразится точкой, которая делит отрезок xy на части Kx и Ky , обратно пропорциональные весовым количествам сплавливаемых сплавов, т.е. $\frac{Kx}{Ky} = \frac{m}{n} = \frac{3}{2}$. Если бы весовые количества исходных сплавов

были бы равны, то точка K располагалась бы посередине отрезка xy . Таким же образом можно найти концентрацию сплава, приготовленного из трёх и более сплавов. Это можно сделать, «сплавляя» последовательно по два сплава (рис. 36). Для примера разберём сплавление трёх тройных сплавов x ($n = 2$ кг), y ($m = 3$ кг) и z ($q = 4$ кг). При сплавлении x и y сплавов получаем промежуточный сплав K . Затем сплавливаем z и K , получаем положение искомого сплава M . Эту же задачу можно решить с помощью *правила центра тяжести* треугольника (весового) (рис. 37). Весовое количество сплава x в смеси M определится (в соответствии с правилом отрезков)

$$\frac{Mx_1}{xx_1} = \frac{n}{n+m+q} = \frac{2}{9}$$

соответственно для сплавов y и z :

$$\frac{My_1}{yy_1} = \frac{m}{n+m+q} = \frac{1}{3}, \quad \frac{Mz_1}{zz_1} = \frac{q}{n+m+q} = \frac{4}{9}.$$

Центр тяжести геометрического треугольника (пересечение медиан) не совпадает с центром тяжести весового. В последнем учитываются весовые соотношения исходных сплавов.

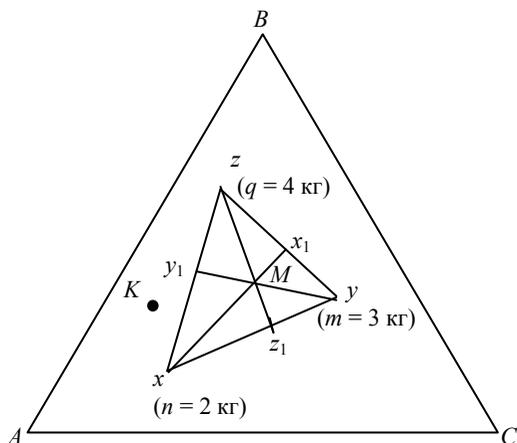


Рис. 37. Правило центра тяжести весового треугольника

При сплавлении разных весовых количеств исходных сплавов новые сплавы могут лежать только внутри треугольника (весового). Сплав K никаким соотношением весовых количеств x , y и z сплавов получить нельзя, так как он лежит вне области весового треугольника.

2.5.4. ИЗОБРАЖЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

При переходе от двойных к тройным системам вариантность любого фазового равновесия увеличивается на единицу. Так, если в двухфазной области двойного сплава степень свободы $C = K - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$, то в тройном сплаве $C = K - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 2$.

Геометрическим образом двухфазного равновесия в тройном сплаве является отрезок (конода), «упирающийся» в границы области.

Проекции концов этого отрезка на ось концентраций показывают состав фаз (содержание компонентов в каждой из этих фаз).

В трёхфазной области параметры равновесия (концентрация фаз) определяются конодным треугольником. Вершины этого треугольника фиксируют концентрацию сосуществующих фаз, причём плоскость конодного треугольника всегда параллельна плоскости треугольника концентраций. Равновесию при каждой температуре отвечает свой конодный треугольник.

В тройной системе может возникнуть ситуация с невариантным равновесием. Это возможно, когда в равновесии существует максимальное число фаз (f) равное в тройных системах четырём, т.е. $C = K - f + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$

2.5.5. ПРИМЕНЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ К ТРОЙНЫМ СИСТЕМАМ

Если в двойных сплавах изменение свободных энергий фаз изображалось в виде плоских кривых, а равновесная концентрация фаз определялась общей касательной к этим кривым, то в тройных системах изменение свободных энергий необходимо заменить пространственными поверхностями, а касательные прямые – касательной плоскостью.

Иллюстрацией поверхностей свободных энергий для твёрдой и жидкой фаз в тройных сплавах с ограниченной растворимостью является рис. 38. На рисунке показано состояние при T_1 , когда все сплавы находятся в жидком состоянии.

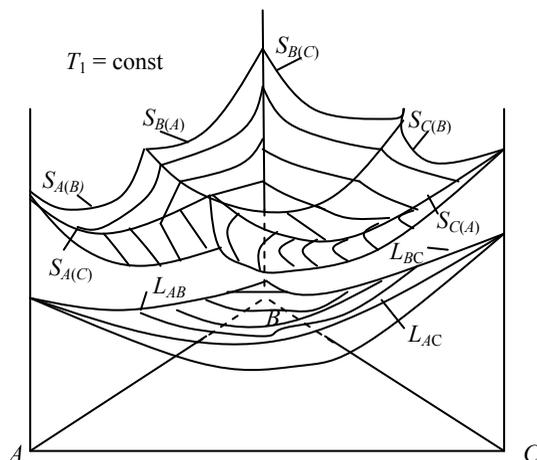


Рис. 38. Поверхности свободных энергий жидкой (L) и твёрдой фаз (S) при T_1 в системе $A-B-C$

Необходимо отметить, что поверхности свободных энергий обращены выпуклостью вниз (как и в двойных системах), важным является и то, что при добавлении третьего компонента свободная энергия снижается.

По мере понижения температуры свободные энергии жидкой и твёрдой фаз будут перемещаться относительно друг друга. И в какой-то момент часть поверхности твёрдой фазы окажется ниже жидкой, т.е. поверхности пересекутся. Эта ситуация изображена около компонента A на рис. 39. При скольжении касательной плоскости одновременно по двум поверхностям свободных энергий отметятся концентрации жидкой и твёрдой фаз, находящиеся в равновесии. В этом случае плоскость концентрационного треугольника будет являться изотермическим (при T_2) сечением пространственной диаграммы состояния (рис. 39, б).

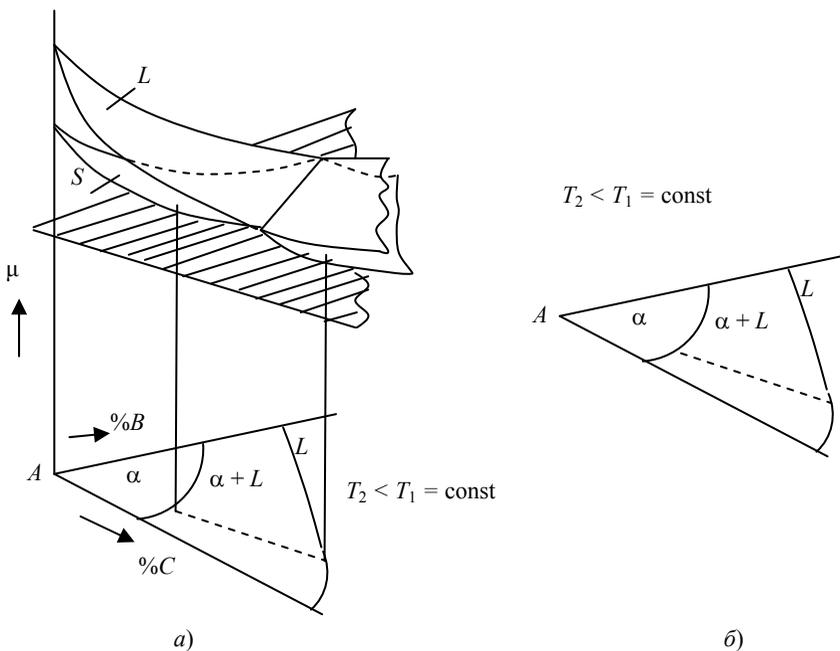


Рис. 39. Поверхности свободных энергий жидкой (L) и твёрдой фаз (S) (а); проекции линий равновесий жидкой и твёрдой фаз (б)

На рисунке 40 изображена только одна наиболее характерная плоскость, которая касается сразу трёх поверхностей свободных энергий твёрдых фаз. Это единственная такая плоскость (точки касания x, y, z). Другие плоскости касания парных поверхностей не показаны. Траектории движения точек касания двойных поверхностей получаются при скольжении по ним касательной плоскости.

На рисунке 41 изображены эти траектории – линии равновесных концентраций фаз. Возможна и промежуточная ситуация, когда касательная плоскость касается сразу четырёх поверхностей свободных энергий: трёх твёрдых фаз и одной жидкой, что означает равновесие четырёх фаз, т.е. когда $C = 0$, и идёт эвтектическая реакция $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ (образование тройной эвтектики).

Применение метода касания к поверхностям свободных энергий во всём интервале температур позволяет построить пространственную диаграмму состояния тройной системы.

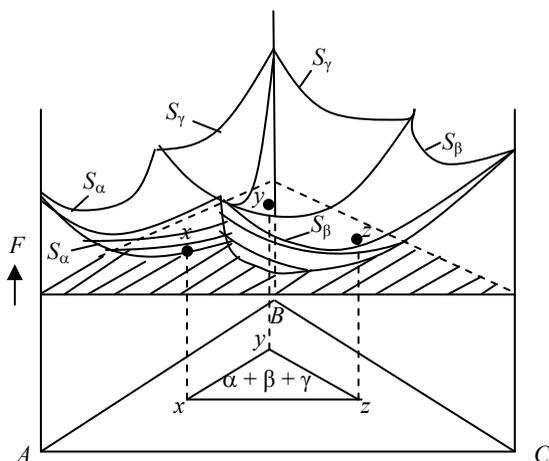


Рис. 40. Поверхности свободных энергий твёрдых растворов α , β , γ
($T_3 < T_2 = \text{const}$)

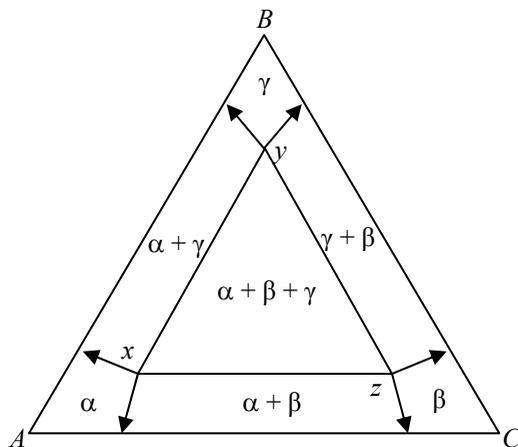


Рис. 41. Изотермический разрез при $T_3 < T_2 = \text{const}$

2.5.6. ИЗОБРАЖЕНИЕ ТРОЙНЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ В КООРДИНАТАХ «КОНЦЕНТРАЦИЯ–ТЕМПЕРАТУРА»

Диаграмма равновесия с неограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии

Пространственный вид тройных диаграмм определяется строением двойных систем, расположенных на боковых сторонах (рис. 42). Кривые ликвидуса двойных систем объединяются поверхностью ликвидус, а кривые окончания кристаллизации двойных сплавов – поверхностью солидус.

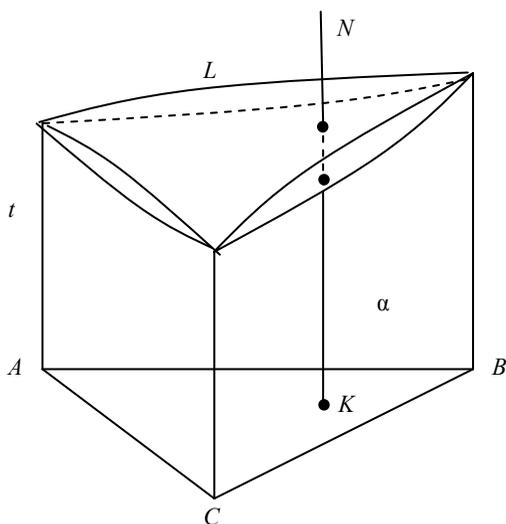


Рис. 42. Пространственная диаграмма состояния при неограниченной растворимости компонентов

Кристаллизация типичных сплавов

Рассмотрим охлаждение сплава N (рис. 43). Кристаллизация сплава начинается в точке n . Первые кристаллы твёрдого раствора имеют состав точки M . При охлаждении сплава до температуры k из расплава выделяется

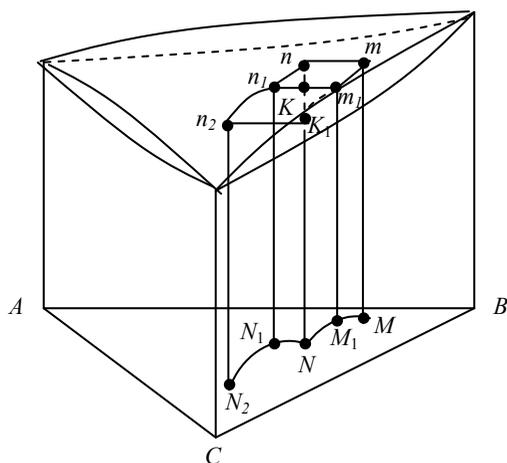


Рис. 43. Схема кристаллизации тройного сплава N

кристаллы α концентрации точки $m_1(M_1)$ в количестве, равном отрезку kn_1 , (или N_1N), а расплав изменит свою концентрацию по линии nm_1 (или NN_1).

Количество жидкой фазы при температуре k будет соответствовать длине отрезка km_1 (или NM_1). Заканчивается кристаллизация в точке k_1 , жидкость в этот момент примет концентрацию точки $n_2(N_2)$. Таким образом:

1. Кривые nn_1n_2 и mm_1k_1 , расположенные на поверхностях ликвидус и солидус, не лежат в одной вертикальной плоскости. Это видно по их проекциям на концентрационный треугольник.

2. Конода, соединяющая точки равновесия жидкой и твёрдой фаз, сохраняя горизонтальное положение, при охлаждении сплава поворачивается вокруг вертикальной оси.

3. По правилу отрезков при температуре точки k соотношение количеств твёрдой (α) и жидкой фаз (L) определится как

$$\frac{Q_\alpha}{Q_L} = \frac{n_1k}{k_1m_1} = \frac{NN_1}{NM_1}.$$

Изотермические горизонтальные разрезы

При пересечении поверхностей ликвидус и солидус горизонтальной плоскостью образуются изотермические линии пересечения (рис. 44).

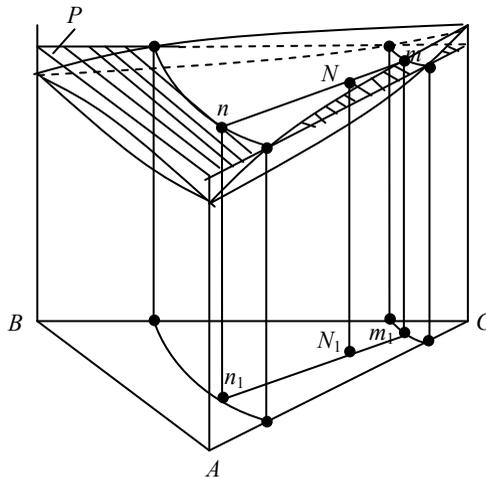


Рис. 44. Изотермическое сечение пространственной диаграммы тройных сплавов температурной плоскостью P

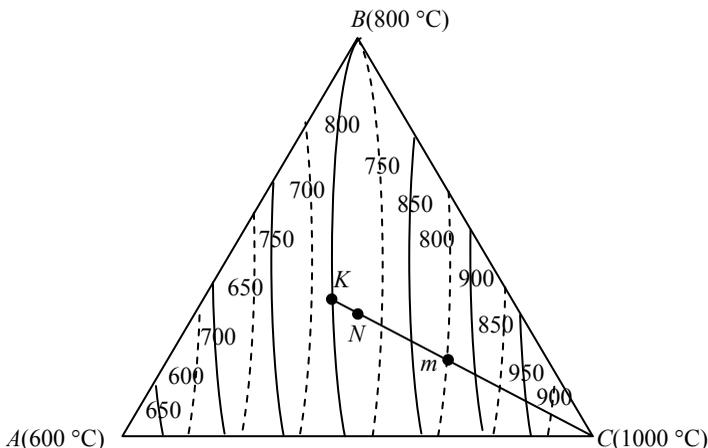


Рис. 45. Проекция изотермических сечений диаграммы состояния с неограниченной растворимостью компонентов

С помощью изотермических разрезов можно определить не только состав фаз, находящихся в равновесии, но и их количественное соотношение. Так при температуре плоскости P в сплаве N соотношение жидкой и твёрдой фаз выразится как

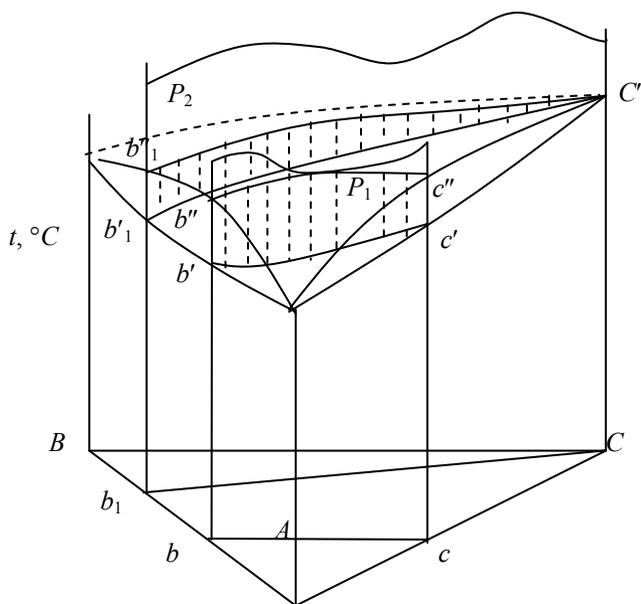
$$\frac{Q_a}{Q_L} = \frac{Nn}{Nm}.$$

Кроме того, имея концентрационный треугольник с изотермами ликвидуса и солидуса, можно решить вопрос о температурах начала и конца кристаллизации любого сплава (рис. 45).

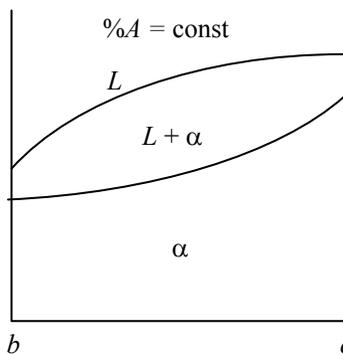
Так, сплав N находится между изотермами ликвидуса 800 °C и 850 °C и между изотермами солидуса 700 °C и 750 °C . Поэтому кристаллизация сплава начнётся при температуре $\sim 825\text{ °C}$, а закончится при 730 °C . Рассмотрим состояние сплава N при температуре 800 °C . Проведём коноду CK (из точки C). Состав твёрдой фазы определится точкой m , а состав жидкой фазы – точкой K . Количественное соотношение твёрдой и жидкой фаз выразится как

$$\frac{Q_a}{Q_L} = \frac{KN}{mN}.$$

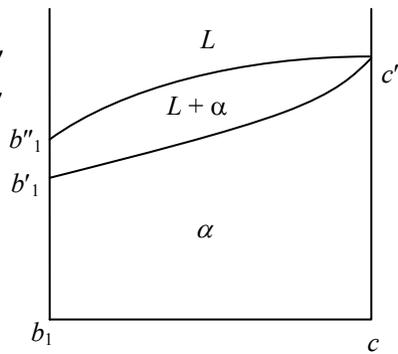
Политермические разрезы не позволяют определить концентрацию и количественное соотношение фаз, а характеризуют изменение фазового состояния сплава при различных температурах. На рисунке 46 показаны примеры политермических сечений.



a)



б)



е)

Рис. 46. Политермические разрезы пространственной диаграммы состояния (а) плоскостью P_1 , при $\%A = \text{const}$ (б) и плоскостью P_2 при $B/A = \text{const}$ (е)

2.5.7. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ С ТРОЙНОЙ ЭВТЕКТИКОЙ ПРИ ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИМОСТИ В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

Такая диаграмма показана на рис. 47. Ликвидус на диаграмме изображён тремя поверхностями $E'e'_2A'e'_1E'$, $E'e'_2B'e'_3E'$ и $E'e'_3C'e'_3E'$. На них начинается кристаллизация чистых компонентов A , B и C . Поверхности ликвидус пересекаются по трём кривым $E'e'_1$, $E'e'_2$, $E'e'_3$. Если при охлаждении тройные сплавы пересекают эти линии, то в них кристаллизация начнётся с образования двойных эвтектик $(A + B)$, $(B + C)$, $(A + C)$. Линии двойных эвтектик сходятся в точке E' – точке тройной эвтектики.

Если концентрация тройного сплава соответствует точке E , то его кристаллизация начинается и заканчивается в точке E' – образованием тройной эвтектики $(A + B + C)$.

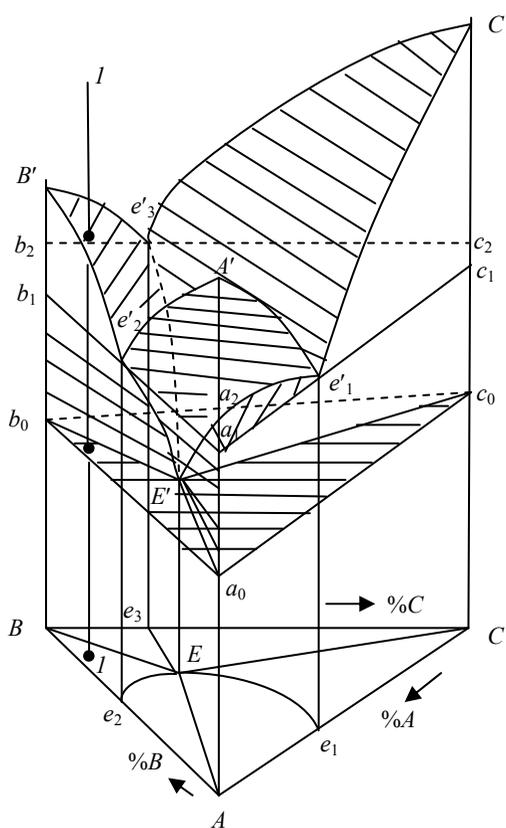


Рис. 47. Пространственная диаграмма состояния с тройной эвтектикой

Все тройные сплавы, несмотря на различные схемы первичной кристаллизации, заканчивают затвердевание при одинаковой температуре в плоскости $a_0b_0c_0$ тройной эвтектикой. Кроме указанных поверхностей имеется ещё три промежуточные поверхности $a_0E'b_0b_1e_2a_1a_0$, $E'b_0b_2e_3C_2C_0E'$ и $E'c_0c_1e_1a_2a_0E'$, на которых начинается кристаллизация двойных эвтектик. Поверхности двойных эвтектик проектируется на концентрационный треугольник в три меньших треугольника ΔABE , ΔBEC , ΔCEA .

Кристаллизация типичных сплавов

Рассмотрим кристаллизацию сплава l (рис. 47 и 48). Фигуративная точка этого сплава располагается в области малого треугольника ABE (рис. 48). Затвердевание сплава l начнётся с выделением кристаллов чистого компонента B , так как при охлаждении пересекается поверхность ликвидуса $E'e_2B'e_3E'$, примыкающая к компоненту B . В связи с тем, что при первичной кристаллизации участвуют две фазы ($L \rightarrow B$), концентрация фаз определится концами коноды – линии проходящей через точки B и l .

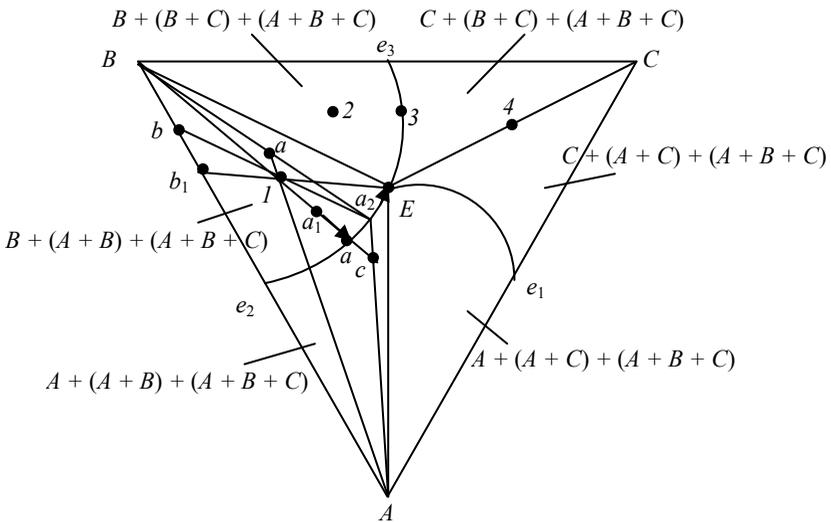


Рис. 48. Проекция пространственной диаграммы на плоскость концентрационного треугольника ABC (с рис. 47 совпадают точки A, B, C, E, e)

При понижении температуры состав жидкой фазы будет изменяться в направлении $l \rightarrow a$. Пусть в какой-то момент концентрация жидкой фазы соответствует точке a_1 , тогда относительное количество жидкой фазы при этой температуре выразится как $Q_L = \frac{B_1}{Ba_1}$, а количество твёрдой фазы $Q_B = \frac{1a_1}{Ba_1}$.

Выделение первичных кристаллов компонента B будет происходить до тех пор, пока состав жидкой фазы не достигнет ближайшей линии кристаллизации двойной эвтектики. В рассматриваемом сплаве этому составу отвечает точка a . Как только концентрация жидкости станет равной точке a , первичная кристаллизация закончится и начнётся выделение двойной эвтектики по реакции $L \rightarrow (A + B)$. Образование двойной эвтектики будет происходить в интервале температур в соответствии с правилом фаз: $C = K - f + 1 = 3 - 3 + 1 = 1$. Состав жидкой фазы при этом изменяется в направлении aE . Теперь концентрация фаз, находящихся в равновесии, уже будет определяться вершинами конодного треугольника. Например, при температуре точки a_2 таким треугольником является треугольник Ba_2A . Количественное соотношение определится по правилу отрезков, или правилом центра тяжести:

$$Q_L = \frac{1B}{Ba_2}, \quad Q_A = \frac{1d}{dA}, \quad Q_B = \frac{1C}{BC}.$$

Общее количество затвердевшей части сплава можно определить из

$$Q_{\text{ТВ}} = \frac{1B}{Ba_2} = Q_A + Q_B.$$

При достижении сплавом температуры точки E жидкой фазы сохранится $Q_L = \frac{1B_1}{B_1E}$.

Именно это количество жидкой фазы затвердевает в тройную эвтектику $L \rightarrow (A + B + C)$ при постоянной температуре.

Кристаллизация сплава 2 будет протекать по аналогичной схеме с той лишь разницей, что в подобных сплавах после завершения выделения кристаллов компонента B начнётся образование другой двойной эвтектики $L \rightarrow (B + C)$.

Если фигуративные точки тройных сплавов расположены на линиях двойных эвтектик, то в них будут отсутствовать выделения первичных кристаллов (сплавы типа 3).

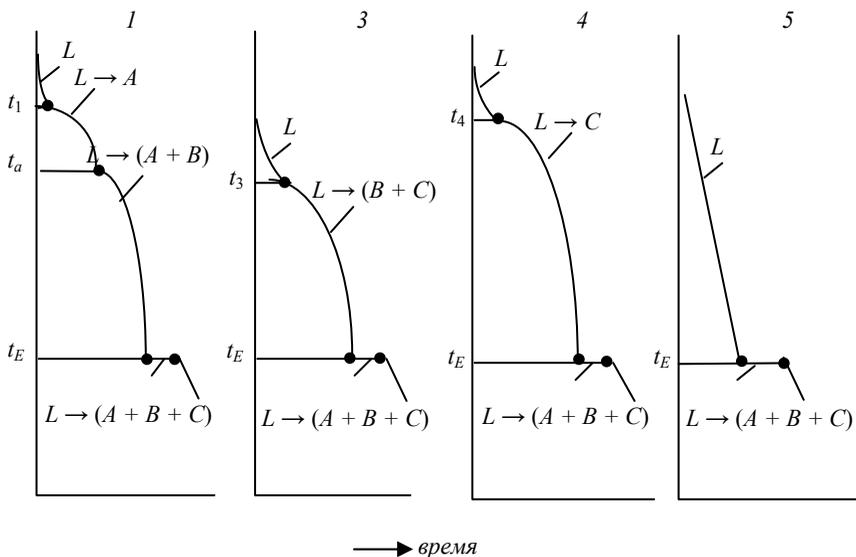


Рис. 49. Кристаллизация типичных сплавов тройной эвтектической системы

В сплавах расположенных на линиях, соединяющих вершины с точкой тройной эвтектики (сплавы типа 4). В рассматриваемой системе имеется только один сплав, по концентрации совпадающий с точкой E , в котором кристаллизация начнётся и закончится образованием только тройной эвтектики.

Основываясь на анализе кристаллизации типичных сплавов, можно построить кривые охлаждения (рис. 49).

Политермические разрезы

Построение политермических разрезов обычно проводится в несколько этапов, придерживаясь определённой последовательности. Покажем это на примере разреза bc , проходящего параллельно стороне BC концентрационного треугольника, рис. 50.

1. На линии bc сечения необходимо отметить характерные точки 1, 2, 3, отделяющие одни группы сплавов от других.

2. После этого следует построить ликвидус политермического разреза. В рассматриваемом примере поверхности ликвидус пересекаются секущей плоскостью по линии $b''2$, на которой начинается кристаллизация компонента B и по линии $2'C''$, где кристаллизация начинается с выделения первичных кристаллов компонента C .

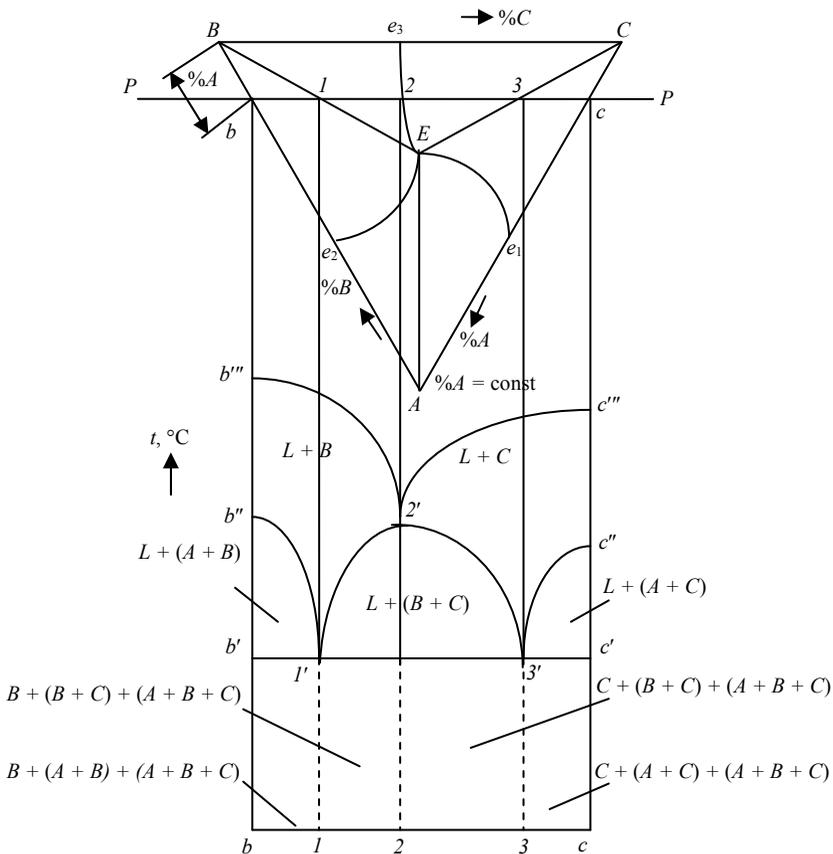


Рис. 50. Политермический разрез при $\% A = \text{const}$

Так как точка $2'$ (точка перегиба ликвидуса) лежит на линии e_3E двойной эвтектики $(B + C)$ тройных сплавов, то её температура должна быть ниже температур начала кристаллизации B'' и C'' эвтектик $(A + B)$ и $(C + A)$ соответствующих двойных сплавов, но выше температуры кристаллизации тройной эвтектики $(A + B + C)$.

3. Построение линии солидус. Все тройные сплавы эвтектической системы заканчивают кристаллизацию при одинаковой температуре образованием тройной эвтектики. Поэтому солидус должен изобразиться прямой линией $b1'3'c'$, проведённой параллельно плоскости концентрационного треугольника при температуре (t_E) кристаллизации тройной эвтектики.

4. Четвёртым этапом в построении политермического разреза является нахождение линий двойных эвтектик. В сплавах, расположенных между точками b и l , поверхность $BAEB$ начала кристаллизации двойной эвтектики ($A + B$) пересекается плоскостью P по линии $b''l'$, а поверхность $BECB$ – по линии $l'2'3'$. Здесь необходимо подчеркнуть, что точки l' и $3'$ лежат на линии $b'l'3'C'$ – солидусе тройных сплавов. В сплавах, имеющих концентрацию этих точек, не будет двойной эвтектики. В них после завершения первичной кристаллизации компонента B (в сплаве – l) и компонента C (в сплаве – 3) сразу начнётся затвердевание тройной эвтектики.

След секущей $P-P$ на поверхности AEC двойной эвтектики ($A + C$) изобразится линией $C'3'$.

Таким образом, политермический разрез, изображенный на рис. 50, полностью построен в четыре этапа.

Для проверки правильности построения разреза можно использовать закон соприкасающихся областей: в трёхкомпонентной системе ограничить могут такие фазовые области, которые различаются только на одну фазу.

Например, на политермическом разрезе (рис. 50), смежные области $b'l'b''$ и $b''l'2'b''$ различаются на одну фазу – кристаллы компонента A .

Напомним, что политермические сечения не изображают фазовых равновесий, а указывают лишь фазовый состав тройных сплавов и направление процесса кристаллизации. На политермических разрезах нельзя применять правило отрезков.

Изотермические разрезы

Рассмотрим изотермические разрезы на примере эвтектической тройной системы сплавов (рис. 51 и 52). Пусть температуры плавления компонентов A , B и C равны соответственно 800, 850 и 900 °С. Для построения изотермических сечений примем температуры секущих плоскостей 800, 750, 650, 550 °С (температура точки тройной эвтектики E). Чтобы не загромождать диаграмму состояния на рис. 51 изображены лишь поверхности ликвидус и линии их пересечения (пунктиром).

«Температурная» плоскость, проходящая при 800 °С, пересекает поверхности ликвидус, примыкающие к компонентности B и C соответственно по линиям ab и cd (рис. 51). Поверхность ликвидус компонента A оказывается ниже 800 °С. В изотермическом разрезе при 800 °С образуются три разных фазовых области (рис. 52, a): Bab , которая фиксирует определённую стадию кристаллизации компонента B ; в области cdC , расположены сплавы, в которых при 800 °С также фиксируется определённая стадия первичной кристаллизации компонента C ; в остальных сплавах, не попадающих в области Bab и cdC первичная кристаллизация ещё не началась и они находятся в жидком состоянии.

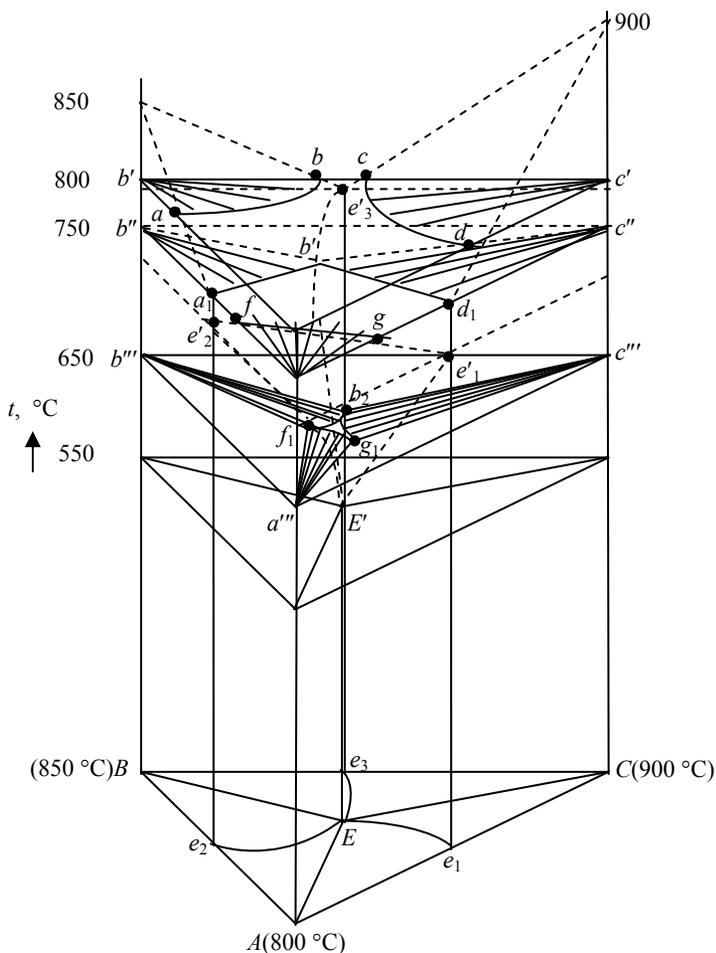


Рис. 51. Пространственное изображение изотермических разрезов при температурах 800, 750, 650, 550 °С

Как уже говорилось ранее, в изотермических сечениях тройных сплавов можно определить не только концентрацию жидкости, находящуюся в равновесии с кристаллами компонентов, но и определить их количественное соотношение. Например, в сплаве *K* (рис. 52, *a*) концентрация жидкой фазы (температура сечений 800 °С) определится точкой *m*, а количественное соотношение жидкой (Q_L) и твёрдой (Q_B) будет определяться как

$$\frac{Q_L}{Q_B} = \frac{Bk}{km}.$$

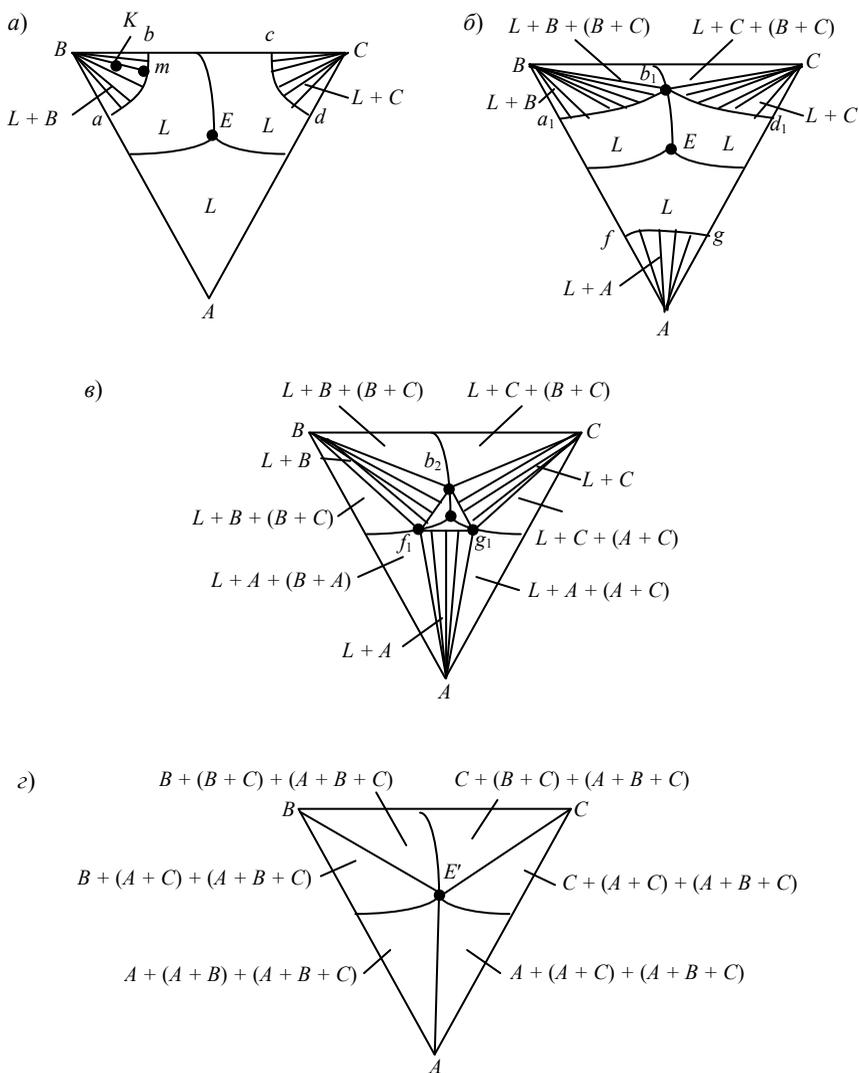


Рис. 52. Проекция изотермических разрезов на плоскость концентрационного треугольника (изотермические сечения при а) 800 °С, б) 750 °С, в) 650 °С, г) 550 °С)

Изотермический разрез при 750 °С увеличивает количество фазовых областей. Здесь уже имеются три области первичной кристаллизации Ba_1b_1 ($L \rightarrow B$), b_1d_1C ($L \rightarrow C$) и Afg ($L \rightarrow A$); область $a_1b_1d_1g$ ограничивает

тройные сплавы, кристаллизация в которых ещё не началась и область Bb_1c (конодный треугольник), где в равновесии существуют три фазы $L \rightarrow (B + C)$, а концентрация фаз определяется вершинами этого треугольника (рис. 52, б).

Сечением при 650 °С показывается, что области Bb_2f_1 , B_2g_1C , Af_1g_1 первичной кристаллизации ещё больше сужаются, область жидкой фазы $f_1b_2g_2$ также уменьшается (рис. 52, в). Одновременно с этим появляются новые трёхфазные области Ag_1C ($L \rightarrow A + C$), Bf_1A ($L \rightarrow A + B$), а трёхфазная область b_2BC ($L \rightarrow B + C$), становится шире.

Анализ фазового состояния при температуре 550 °С (солидус диаграммы, или температура кристаллизации тройной эвтектики) показывает, что при этой температуре во всех сплавах закончилась первичная кристаллизация и кристаллизация двойных эвтектик, а состав оставшейся жидкости становится равным концентрации эвтектической точки E (рис. 52, г). Жидкость такого состава кристаллизуется при постоянной температуре (550 °С) в тройную эвтектику по реакции $L \rightarrow A + B + C$.

В рассмотренных изотермических сечениях правильность заполнения проверяется тем же законом сопрягающихся областей, о котором говорилось ранее.

2.5.8. ТРОЙНАЯ СИСТЕМА СПЛАВОВ С УСТОЙЧИВЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

Тройная система показана на рис. 53. Пусть в двойной системе BC образуется химическое соединение M , в остальных AB и CB – двойных сплавах химические соединения отсутствуют. Если химическое соединение M образует двойные эвтектики e_3 , e_4 , e_5 с компонентами A , B и C , то тройную диаграмму состояния можно рассматривать как состоящую из двух элементарных эвтектических систем BMA со своей тройной эвтектикой E и AMC с тройной эвтектикой E_1 (рис. 53).

Ликвидус диаграммы состоит из четырёх проекций поверхностей первичной кристаллизации компонентов B , A , C и химического соединения M . В сплавах, расположенных в области e_2Be_3 первичная кристаллизация начинается с выделением кристаллов металла B . Проекция поверхности $e_3E_1e_5E_2e_4$ ограничивает сплавы, в которых кристаллизация начинается с образования кристаллов M – химического соединения. Третья поверхность ликвидус ограничена линиями $e_4E_2e_1Ce_4$. Сплавы, попадающие в эту область, начинают затвердевание с выделения первичных кристаллов C . Первичная кристаллизация компонента A протекает в сплавах, ограниченных проекцией четвёртой поверхности ликвидус $Ae_2E_1e_5E_2e_1$.

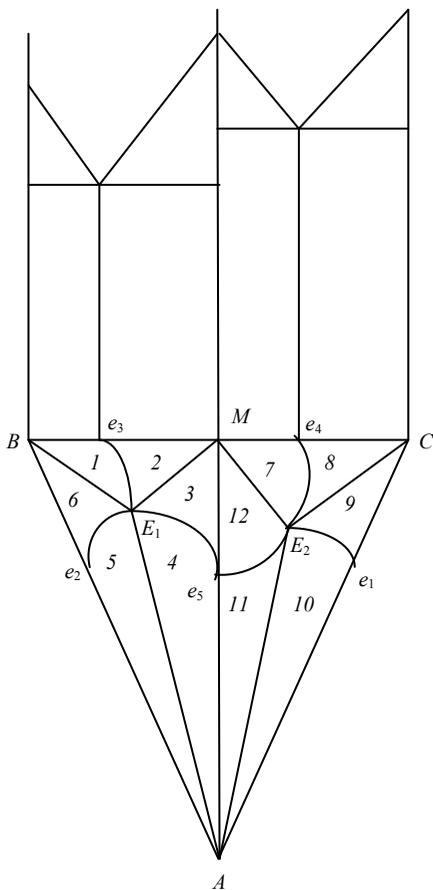


Рис. 53. Диаграмма состояния с устойчивым химическим соединением M

Перечисленные поверхности ликвидус пересекаются по пяти линиям двойных эвтектик: e_2E_1 , e_3E_1 , $E_1e_5E_2$, e_4E_2 , E_2e_1 , где начинается кристаллизация соответствующих двойных эвтектик $(A + B)$, $(B + M)$, $(M + A)$, $(M + C)$ и $(A + C)$.

Следует отметить, что температуры эвтектических точек E_1 и E_2 в общем случае не лежат при одной температуре.

Как уже говорилось, каждую элементарную диаграмму состояния ABM и AMC можно анализировать отдельно, используя те же принципы и закономерности, которые были использованы при изучении эвтектической системы тройных сплавов, не образующих химические соединения.

2.5.9. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ С ТРОЙНОЙ ЭВТЕКТИКОЙ И ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

Рассмотрим систему, компоненты которой имеют ограниченную и неизменную растворимость в твёрдом виде. На рисунке 54 изображена часть такой диаграммы в окрестности компонента B , остальные две части у компонентов A и C принципиально не отличаются друг от друга.

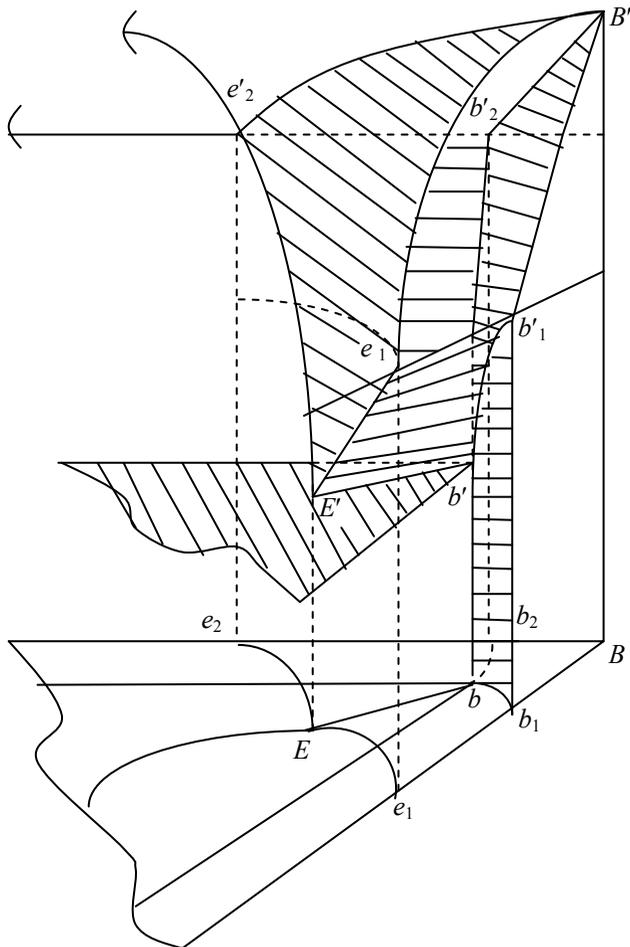


Рис. 54. Диаграмма состояния с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии

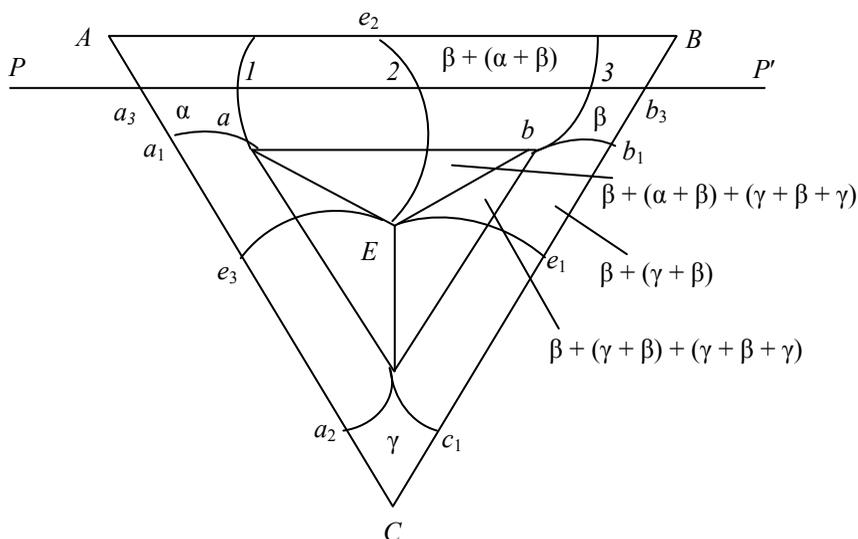


Рис. 55. Проекция на концентрационный треугольник диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии

На диаграмме (рис. 55) можно отметить следующие поверхности – границы фазовых областей:

- поверхности ликвидус (их проекции) Ee_2Be_1E , Ee_2Ae_3E , Ee_1Ce_3E , на которых начинается кристаллизация соответствующих твёрдых растворов β , α и γ ;
- поверхности солидус (их проекции) – окончание кристаллизации этих твёрдых растворов bb_2Bb_1 , aa_1Aa_2 , cc_1Cc_2 ;
- поверхности начала кристаллизации двойных эвтектик: $a_2aEb_2Ve_2a_2$ (для эвтектики $\alpha + \beta$), $c_2cEa_1e_3C_2$ (для эвтектики $\alpha + \gamma$),
- поверхности, на которых затвердевание заканчивается образованием соответствующих двойных эвтектик $a_2e_2b_2ba$ (эвтектика $\alpha + \beta$), $c_2cbb_1e_1$ (эвтектика $\gamma + \beta$), $c_2e_3a_1ac$ (эвтектика $\alpha + \gamma$);
- плоскость-солидус, на которой кристаллизация заканчивается образованием тройной эвтектики, abc (эвтектика $A + B + C$).

На рисунке 55 показано расположение различных фазовых областей и структур в тройных сплавах.

Пример политермического разреза плоскостью $P-P'$ при постоянном содержании компонента C изображён на рис. 56.

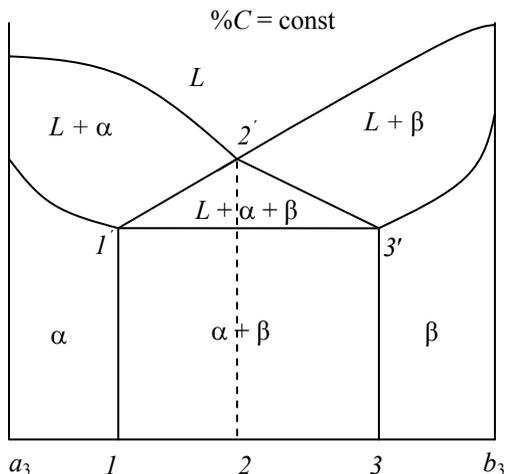


Рис. 56. Политермический разрез плоскостью $P-P$ тройной системы, изображённой на рис. 55

Тройная эвтектика в этом случае состоит из смеси фаз L , α и β (точка $2'$). Окончание кристаллизации идёт по линии $1'3'$. Сплавы, попадающие в эту область, начинают затвердевание с выделением кристаллов A .

Таким образом, предложенным методом можно определить не только концентрацию жидкого раствора, находящегося в равновесии с кристаллами компонентов, но также определить их количественное соотношение.

ПРИМЕРЫ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

К п. 1.3. Статистика фононов и температура.

По цепочке из N атомов с межатомным расстоянием a пробегает поперечные волны, которые переносят тепловую энергию.

1. Сравнить групповые скорости мод с волновыми векторами

$$k_1 = 0,3 \frac{\pi}{a}, \quad k_2 = 0,2 \frac{\pi}{a}.$$

2. Как изменится групповая скорость при суперпозиции этих мод?
3. Изменится ли направление потока тепла при суперпозиции мод

$$k_1 = 0,6 \frac{\pi}{a} \text{ и } k_2 = 0,4 \frac{\pi}{a}, \quad (k_2 = 0,6 \frac{\pi}{a}).$$

К п. 1.4. Энтропия.

1. Как изменится энтропия, если газ расширится изотермически вдвое? Газ содержит N атомов, занимает объём V_0 . Изменение энтропии определить методами общей и статистической термодинамики.

2. Два газа находятся в сосуде по обе стороны перегородки. Определить измерение энтропии при самопроизвольном перемешивании газов после того как перегородка удаляется. В каждой части сосуда содержится по $1/2$ моля газа.

3. Твёрдое тело помещено в сильное магнитное поле. Как и за счёт чего изменятся термодинамические функции: температура, энтропия, свободная энергия?

4. Газ имеет начальный объём V_0 при T_1 ; расширяется в пустоту изотермически до $V_1 = 2V_0$. Определить изменение энтропии методом классической термодинамики.

5. Газ состоит из N молекул и находится по одну сторону перегородки, разделяющей сосуд пополам. Перегородку убирают, и газ изотермически расширяется в пустоту. Определить энтропию начального и конечного состояния системы и изменение энтропии.

6. Как изменится свободная энергия и энтропия, если кристалл поместить в электрическое поле (после установления равновесия с окружающей средой)?

7. Как и за счёт чего изменяется энтропия кристалла при нагреве?

8. Чему равна колебательная энтропия кристалла при $T = 0$ К (а полная энтропия)?

9. Определить конфигурационную энтропию при образовании раствора 20% Zn в меди.

10. Определить конфигурационную энтропию при образовании твёрдого раствора 5% Zn, 2% Ni в меди.

11. Оценить равновесную концентрацию вакансий в чистом металле. Как изменится конфигурационная энтропия по сравнению с бездефектным кристаллом.

12. Как изменится концентрация вакансий в меди, если образуется твёрдый раствор цинка в меди (при равной температуре)?

К п. 2.4. Термодинамический вывод основных типов диаграмм

Геометрическая термодинамика фазовых равновесий в двойных системах:

1. Указать концентрацию жидкой фазы, находящейся в равновесии с компонентами A и B , рис. 1, a , b .

2. Построить схемы изменения свободных энергий фаз на диаграмме состояния изображённой на рис. 2 при температурах T_1, T_2, T_3, T_4 и указать концентрации фаз, находящихся в равновесии.

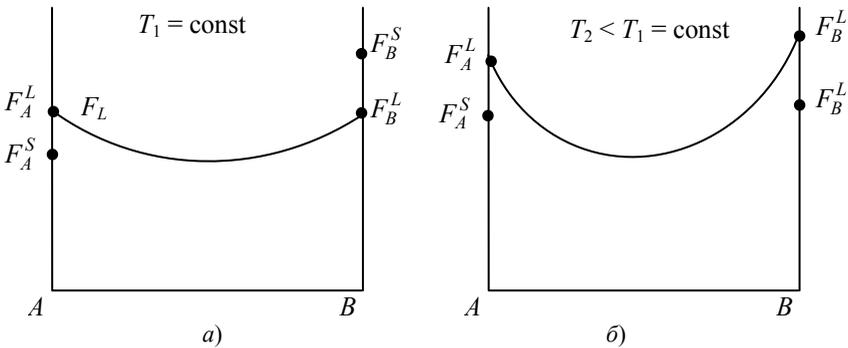


Рис. 1

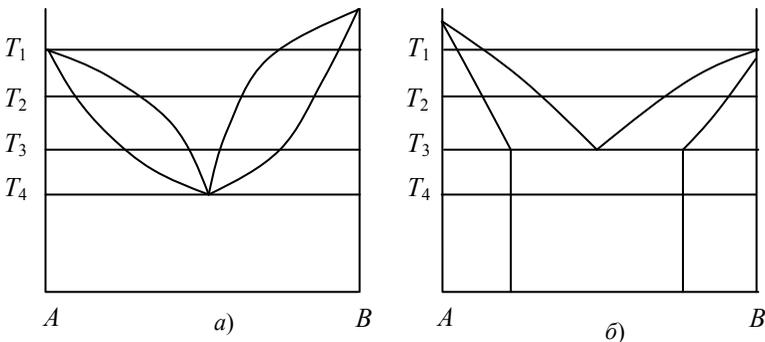


Рис. 2

3. Заполнить диаграмму состояния (рис. 3) фазами и структурными составляющими. Для указанных температур построить зависимость свободных энергий фаз от концентрации. Найти равновесные концентрации фаз и указать границы существования этих фаз.

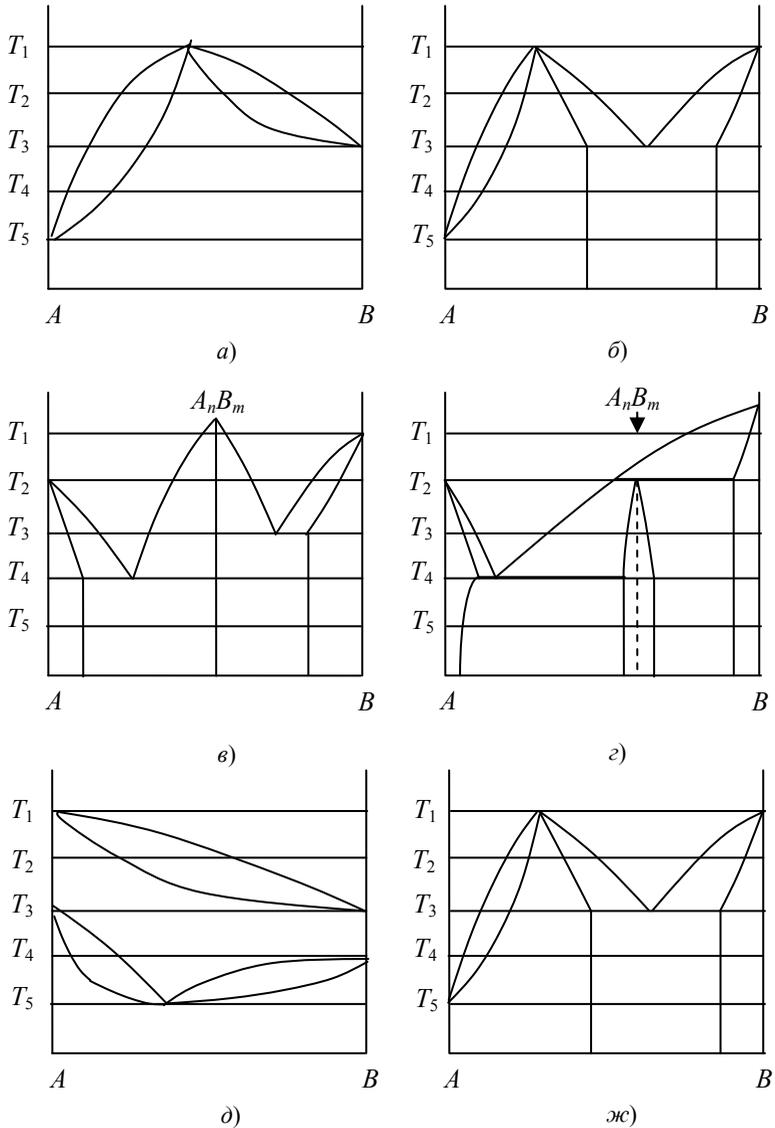


Рис. 3

1. Химический состав сплавов, %

Вариант	Сплав 1			Сплав 2			Сплав 3		
	Pb	Bi	Cd	Pb	Bi	Cd	Pb	Bi	Cd
1	20	20	60	10	80	10	30	30	40
2	10	10	80	30	60	10	80	20	0
3	10	40	50	20	70	10	90	10	0
4	30	40	30	15	75	10	30	70	0
5	40	40	20	10	10	80	0	30	70
6	5	10	85	85	5	10	0	80	20
7	0	20	80	40	0	60	20	20	60
8	80	10	10	10	20	70	30	0	70
9	45	40	15	20	60	20	70	10	20
10	20	40	40	20	60	20	75	15	10
11	30	40	30	0	60	40	60	0	40
12	10	40	50	20	70	10	90	10	0
13	5	20	75	15	75	10	70	10	20
14	0	20	80	40	0	60	20	20	60
15	80	10	10	10	10	80	0	30	70

2. Весовые соотношения сплавов

Вариант	Масса сплавов, кг		
	Сплав 1	Сплав 2	Сплав 3
1	1	2	3
2	4	5	6
3	3	2	1
4	2	3	1
5	4	6	5
6	5	4	6
7	6	4	5
8	3	3	2
9	2	3	3
10	3	2	3
11	10	20	30
12	20	10	30
13	30	20	10
14	31	10	10
15	5	10	5

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Предмет и история науки о теплоте.
2. Основные термодинамические функции.
3. Что такое термодинамические системы? Дайте их определение, а также поясните понятия «состояние», «параметр», «процесс».
4. Что можно вложить в основное термодинамическое понятие «термодинамическое равновесие»?
5. Термодинамический процесс. Является ли он объектом термодинамического исследования?
6. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. В чём их различие?
7. Понятие температуры и уравнение состояния идеального газа.
8. Твёрдое тело как ансамбль колеблющихся атомов.
9. Статистика фононов и температура.
10. Принцип Ле Шателье–Брауна. Как его можно использовать при термодинамическом методе исследования?
11. Покажите преимущества и ограничения термодинамического метода.
12. Что такое «моль вещества»?
13. Внутренняя энергия.
14. Сформулируйте первый закон термодинамики в дифференциальной форме.
15. Сформулируйте второй закон термодинамики через температуру.
16. Что обычно понимается под термодинамическими переменными?
17. Независимые переменные. Число независимых переменных.
18. Напишите уравнение состояния идеальных газов.
19. Дайте определение энтальпии. Напишите её полный дифференциал.
20. Дайте определение энтропии как приведённой теплоты (по Клаузиусу).
21. Дайте вероятностную и статистическую трактовку энтропии.
22. Сформулируйте третье начало термодинамики – тепловую теорему Нернста.
23. Что происходит с энтропией при самопроизвольных, необратимых процессах в изолированной системе?
24. Чем различаются равновесные и неравновесные процессы?
25. Сформулируйте второй закон термодинамики, используя понятие энтропии.

26. Сформулируйте принцип максимума энтропии как второй закон термодинамики.
27. Сформулируйте необходимые и достаточные условия равновесия.
28. Есть ли различие между понятиями «функция состояния» и «характеристическая функция»?
29. Есть ли различие понятий «характеристическая функция» и «термодинамический потенциал»?
30. Дайте определение и напишите полный дифференциал потенциала Гиббса.
31. Химический потенциал. Дайте его определение и раскройте физический смысл.
32. Почему теплоёмкость кристаллического тела при абсолютном нуле температуры равна нулю?
33. Почему теплоёмкость аморфного тела при абсолютном нуле температуры не равна нулю?
34. Каков общий вид зависимости теплоёмкости от температуры?
35. Каков физический смысл характеристической температуры Эйнштейна ϵ/k для газов?
36. Как зависит от температуры приведённый потенциал Гиббса?
37. Каков вид зависимости энтропии газов от давления?
38. Стандартная абсолютная энтропия вещества обозначается алгебраическим символом S° . Что в нём означает верхний индекс « $^\circ$ »?
39. Дайте определение понятию «компонент системы».
40. Дайте определение понятию «фаза».
41. В чём разница понятий «индивидуальное вещество» и «компонент системы»?
42. Сформулируйте теоретические признаки фазового равновесия в однокомпонентной системе.
43. Напишите уравнение Клаузиуса – Клапейрона.
44. Сформулируйте «правило фаз» Гиббса.
45. Что понимается под термодинамической степенью свободы?
46. Дайте развёрнутое определение процесса фазового превращения.
47. Что является термодинамическим стимулом и движущей силой фазового превращения? Дайте различные варианты аналитического и графического представления движущей силы.
48. Что вкладывается в понятие «раствор»?
49. Можно ли раствор считать фазой?
50. Что вкладывается в понятие «фаза переменного состава»?
51. Что вкладывается в понятие «твёрдый раствор замещения»?
52. Что вкладывается в понятие «твёрдый раствор внедрения»?
53. Что вкладывается в понятие «твёрдый раствор вычитания»?

54. Что вкладывается в понятие «моль раствора»?
55. Что такое «эвтектика»? Напишите эвтектические реакции.
56. Что такое «перитектика»? Напишите перитектические реакции.
57. Энтропия и вероятность. Формула Больцмана.
58. Внутренняя энергия системы.
59. Изменение энтропии при образовании сплавов
60. Термодинамика. Основные разделы термодинамики.
61. Термодинамическая система и её состояние. Термодинамический процесс.
62. Зависимость свободной энергии от состава температуры.
63. Зависимость свободной энергии от состава сплава.
64. Термодинамический вывод основных типов диаграмм.
65. Термические параметры состояния. Термическое уравнение состояния.
66. Газовые смеси. Методы описания состава газовых смесей и расчёт газовой постоянной и удельной теплоёмкости газовой смеси.
67. Энтальпия.
68. Понятие о теплоёмкости. Теплоёмкость идеального газа.
69. I начало (закон) термодинамики. Суть и формулировки. Общее аналитическое выражение.
70. Запись I закона термодинамики для закрытых систем.
71. Запись I закона термодинамики для открытых систем.
72. Свойства абсолютной температуры.
73. II закон термодинамики. Основные формулировки. Уравнение адиабатического процесса.
74. Цикл Карно.
75. Интеграл Клаузиуса.
76. Равновесные термодинамические процессы и их обратимость.
77. Политропный процесс. Уравнение процесса.
78. Энергетические характеристики политропного процесса.
79. Реальные газы и пары: p - v диаграмма. Критическое состояние.
80. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.
81. Следствия третьего начала термодинамики.
82. Метод термодинамических потенциалов.
83. Общие условия равновесия и устойчивости термодинамических систем.
84. Условия устойчивости Равновесия в однородной системе.
85. Равновесие в двухфазной однокомпонентной системе.
86. Классификация фазовых переходов.
87. Изменение агрегатного состояния вещества (p - T) диаграмма.
88. Основные понятия и определения теории теплопередачи.

89. Виды теплопередачи.
90. Методы исследования теплопередачи.
91. Закон Планка.
92. Закон Стефана–Больцмана.
93. Закон Кирхгофа.
94. Закон Ламберта.
95. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Изотерма газа Ван-дер-Ваальса.
96. Третье начало термодинамики.
97. Двухфазное равновесие.
98. Системы с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии. Трёхфазное равновесие.
99. Диаграммы состояния с промежуточными фазами (химическими соединениями).
100. Тройные системы сплавов.
101. Изображение составов тройных сплавов.
102. Определение положения сплава по заданной концентрации компонентов.
103. Правило отрезков и центра тяжести.
104. Изображение фазовых равновесий в тройных системах.
105. Применение геометрической термодинамики к тройным системам.
106. Изображение тройных диаграмм состояния в координатах «концентрация-температура».
107. Диаграмма состояния с тройной эвтектикой при отсутствии растворимости в твёрдом состоянии.
108. Тройная система сплавов с устойчивым химическим соединением.
109. Диаграмма состояния с тройной эвтектикой и ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторы предлагаемого пособия ставили своей целью рассмотрение фундаментальных законов термодинамики, особенностей рабочих тел и термодинамических процессов.

В учебном пособии с позиций общей термодинамики и статистической физики рассматриваются такие понятия как температура, тепло, свободная энергия, энтропия, взаимосвязь между ними и условия фазового равновесия.

Большое внимание в пособии уделено закономерностям поведения основных термодинамических процессов, основным термодинамическим законам и возможностям их практического применения. Рассматриваются характер различных диаграмм состояния вещества и изображение в них основных термодинамических процессов, основные законы технической и химической термодинамики.

В пособии рассмотрены разделы:

1. Основные термодинамические функции. Решение задач по этой теме связано с определением внутренней энергии, энтропии, свободной энергии и температуры статистическими методами и методами классической термодинамики.

2. Геометрическая термодинамика и диаграммы состояния сплавов. В равновесных диаграммах состояния фазами обычно являются жидкие и твёрдые растворы и химические соединения. Для решения заданий по этой теме необходимо изучить диаграммы равновесия сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии, диаграммы состояния с тройной эвтектикой при отсутствии растворимости и с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии.

К каждой теме даются пояснения, необходимые для решения практических задач, приведены примеры их типовых решений.

Авторы надеются, что предлагаемое пособие будет полезно для студентов, обучающихся по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», а также тем, кто интересуется физикой твёрдого тела и материаловедением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Беккер, Р.** Теория теплоты / Р. Беккер. – М. : Энергия, 1974. – 506 с.
2. **Сморodinский, Я. А.** Температура / Я. А. Смородинский. – М. : Терра-Книжный клуб, 2008. – 224 с.
3. **Тарасов, П. В.** Мир, построенный на вероятности / П. В. Тарасов. – М. : Просвещение, 1984. – 192 с.
4. **Карери, Дж.** Порядок и беспорядок в структуре материи / Дж. Карери. – М. : Мир, 1987. – 224 с.
5. **Рейсленд, Дж.** Физика фононов / Дж. Рейсленд. – М. : Мир, 1985. – 367 с.
6. **Берман, Р.** Теплопроводность твёрдых тел / Р. Берман. – М. : Мир, 1979. – 288 с.
7. Физическое металловедение / под ред. Р. Кана. – М. : Мир, 1988. – Вып. 1, 2.
8. **Дэвис, Д. А.** Волны, атомы и твердые тела / Д. А. Дэвис. – Киев : Наукова. Думка, 1981. – 284 с.
9. **Ашкрофт, Н.** Физика твёрдого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М. : Мир, 1979. – 457 с.
10. **Глазов, В. М.** Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В. М. Глазов. – М. : Metallургия, 1981. – 336 с.
11. **Крестовников, А. Н.** Химическая термодинамика / А. Н. Крестовников, В. Н. Вигдорович. – М. : Metallургия, 1973. – 256 с.
12. **Новик, Ф. С.** Тройные системы / Ф. С. Новик. – М. : Мир, 1970.
13. **Захаров, А. М.** Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А. М. Захаров. – М. : Metallургия, 1990. – 240 с.
14. **Минаев, А. М.** Основы термодинамики фазовых равновесий двойных и тройных сплавов: методические указания / А. М. Минаев, В. А. Пручкин – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. – 44 с.
15. **Физическое** материаловедение : учебник для вузов : в 6 т. / под общей ред. Б. А. Калина. Т. 2. Основы материаловедения / В. В. Нечаев, Е. А. Смирнов, С. А. Кохтев, Б. А. Калинин, А. А. Полянский, В. И. Стаценко. – М. : МИФИ, 2007. – 608 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ	4
1.1. Понятие температуры и уравнение состояния идеального газа	4
1.2. Твёрдое тело как ансамбль колеблющихся атомов	7
1.3. Статистика фононов и температура	13
1.4. Энтропия	18
1.5. Энтропия и вероятность. Формула Больцмана	22
1.6. Внутренняя энергия системы	25
Выводы и заключение	28
2. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ	30
2.1. Изменение энтропии при образовании сплавов	30
2.2. Зависимость свободной энергии от состава температуры	33
2.3. Зависимость свободной энергии от состава сплава	35
2.4. Термодинамический вывод основных типов диаграмм	38
2.4.1. Двухфазное равновесие	38
2.4.2. Системы с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии. Трёхфазное равновесие	41
2.4.3. Диаграммы состояния с промежуточными фазами (химическими соединениями)	41
2.5. Тройные системы сплавов	41
2.5.1. Изображение составов тройных сплавов	41
2.5.2. Определение положения сплава по заданной концентрации компонентов	44
2.5.3. Правило отрезков и центра тяжести	45
2.5.4. Изображение фазовых равновесий в тройных системах	47
2.5.5. Применение геометрической термодинамики к тройным системам	48
2.5.6. Изображение тройных диаграмм состояния в координатах «концентрация-температура»	50
2.5.7. Диаграмма состояния с тройной эвтектикой при отсутствии растворимости в твёрдом состоянии	55
2.5.8. Тройная система сплавов с устойчивым химическим соединением	63
2.5.9. Диаграмма состояния с тройной эвтектикой и ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии	65
ПРИМЕРЫ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ	68
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	73
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	77
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	78

Учебное издание

МИНАЕВ Александр Михайлович
МОРДАСОВ Денис Михайлович
БАДИРОВА Надежда Борисовна

ТЕРМОДИНАМИКА В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Учебное пособие

Редактор З. Г. Чернова
Инженер по компьютерному макетированию Т. Ю. Зотова

ISBN 978-5-8265-1460-3



Подписано в печать 25.09.2015.
Формат 60×84 /16. 4,65 усл. печ. л.
Тираж 100 экз. Заказ № 414

Издательско-полиграфический центр
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14
Тел. 8(4752) 63-81-08;
E-mail: izdatelstvo@admin.tstu.ru