Anyagtudomány

Ötvözetek

Groma István

ELTE

April 4, 2024

Fázisszabály

P a fázisok száma
C a komponensek száma
A termikus egyensúly feltételei:
Egyensúly az α és β fázisokra

$$T_\alpha = T_\beta$$

Mechanikai egyensúly

$$p_\alpha = p_\beta$$

Kémiai egyensúly az i. komponensre az α és a β fázisokban

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}$$

A változók száma:
minden fázisban $C - 1$ koncentráció, T és p. Ami azt jelenti, hogy

$$P(C + 1)$$

Fázisszabály

$$T_\alpha = T_\beta = T_\gamma = ... \quad P - 1\text{egyenlet}$$

$$p_\alpha = p_\beta = p_\gamma = ... \quad P - 1\text{egyenlet}$$

$$\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta} = \mu_{1\gamma} = ... \quad P - 1\text{egyenlet}$$

$$\mu_{2\alpha} = \mu_{2\beta} = \mu_{2\gamma} = ... \quad P - 1\text{egyenlet}$$

.

.

$$\mu_{C\alpha} = \mu_{C\beta} = \mu_{C\gamma} = ... \quad P - 1\text{egyenlet}$$

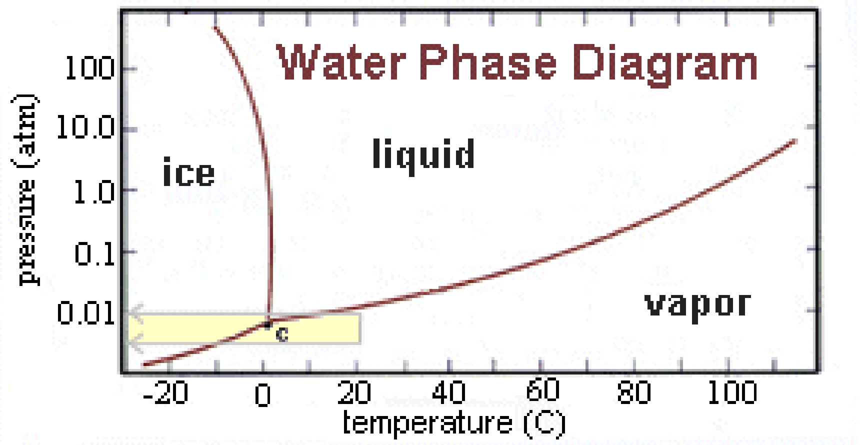
Az egyenletek száma:

$$C(P-1) + 2(P-1) = (C+2)(P-1)$$

Gibbs fázisszabály:

$$\begin{aligned} P(C+1) \quad &\geq \quad (C+2)(P-1) \\ C+2 \quad &\geq \quad P \end{aligned}$$

Fázisszabály



Keverési entrópia

n A típusú és $N - n$ B típusú atom

$$w = \frac{N(N-1)(N-2)...(N-n+1)}{n!}$$

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

A keverési entrópia

$$S^{config} = k_B \ln \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix} = k_B \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

Stirling-formula

$$\ln n! \approx n \ln n$$

Így

$$S^{config} = k_B \left[N \ln(N) - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n\right]$$

Átírható

$$S^{config} = k_B \left[(N-n) \ln(N) + n \ln(N) - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n\right]$$

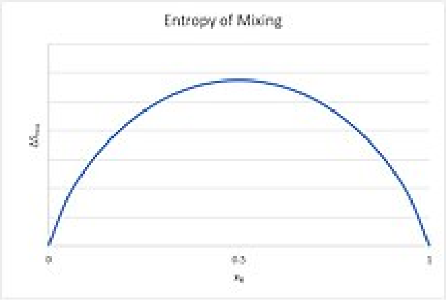
Keverési entrópia

Amely

$$S^{config} = -k_B \left[(N-n)\ln\left(\frac{N-n}{N}\right) + n\ln\left(\frac{n}{N}\right) \right]$$

bevezetve a $x = n/N$ atomi hányadot

$$s^{config} = \frac{S^{config}}{N} = -k_B \left[x \ln x + (1-x)\ln(1-x) \right]$$



G vagy F

$G(p,T) = U - TS + pV$ Gibbs szabadentalpia
Néha a $F(T,V) = U - TS$ szabadenergiát használják
Mivel

$$\begin{aligned} \mathrm{d}G - \mathrm{d}F = p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \left(V + p\frac{\partial V}{\partial p_T}\right)\mathrm{d}p + \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T_p}pV\mathrm{d}T \\ = V\left(1 - p\kappa\right)\mathrm{d}p + \beta pV\mathrm{d}T, \end{aligned}$$

ahol felhasználtuk, hogy

$$dV = \frac{\partial V}{\partial p}dP + \frac{\partial V}{\partial T}dT$$

ahol κ az izotermikus kompressibilitás, β pedig a hőtágulási együttható. Ha $\mathrm{d}p = 0$.

$$\mathrm{d}G - \mathrm{d}F \approx 0$$

Kétkomponensű rendszerek

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu_A \mathrm{d}N_A + \mu_B \mathrm{d}N_B,$$

és

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu_A \mathrm{d}N_A + \mu_B \mathrm{d}N_B$$

$$U = TS - pV + \mu_A N_A + \mu_B N_B.$$

innen

$$G = \mu_A N_A + \mu_B N_B.$$

Bevezetve $g = G/(N_\mathrm{A} + N_\mathrm{B})$

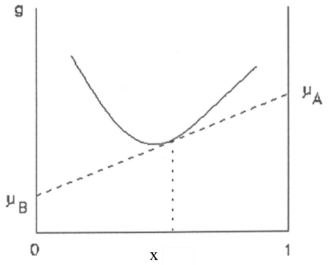
$$g = \mu_A x + \mu_B (1 - x),$$

ahol $x = \frac{N_\mathrm{A}}{N_\mathrm{A} + N_\mathrm{B}}$ a koncentráció
Látható, hogy

$$\mathrm{d}g = -s\mathrm{d}T + \frac{1}{n}\mathrm{d}p + (\mu_A - \mu_B)\mathrm{d}x$$

ahol $s = S/(N_\mathrm{A} + N_\mathrm{B})$ és $n = (N_\mathrm{A} + N_\mathrm{B})/V$
Innen

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{T,p} = \mu_A - \mu_B.$$



A kémiai potenciálok meghatározása a $g(x)$ függvény segítségével.

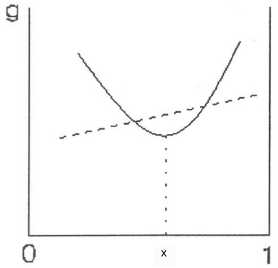
Homogén

$$g_s = fg(x_1) + (1-f)g(x_2).$$
$$x = fx_1 + (1-f)x_2.$$

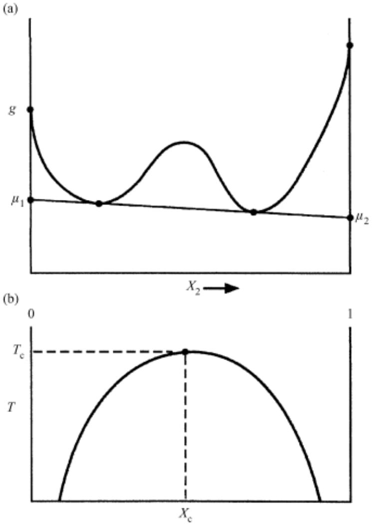
f-et kiküszöbölve

$$g_s = \frac{x}{x_1 - x_2}(g(x_1) - g(x_2)) + \frac{x_1 g(x_2) - x_2 g(x_1)}{x_1 - x_2}.$$

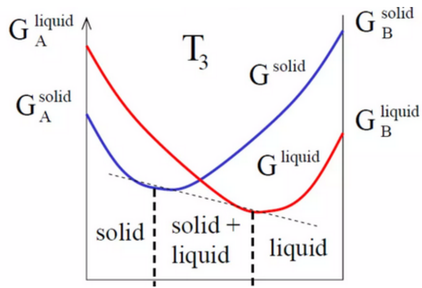
g_s a x függvényében egy egyenes, ami átmegy a $(x_1, g(x_1))$ és $(x_2, g(x_2))$ pontokon.

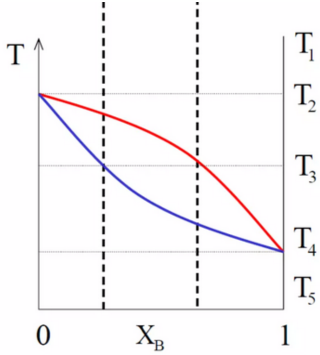


Szétesés!

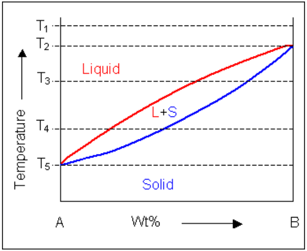


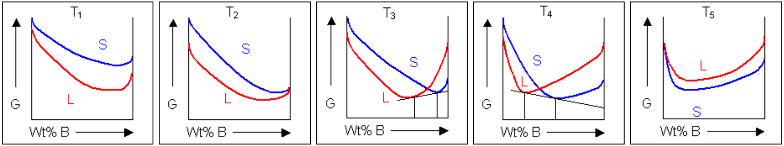
Szilárd-folyadék



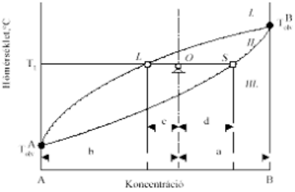


Szilárd-folyadék





Fázisdiagram



Folyadék-szilárd fázisdiagram

Térfogati hányadok

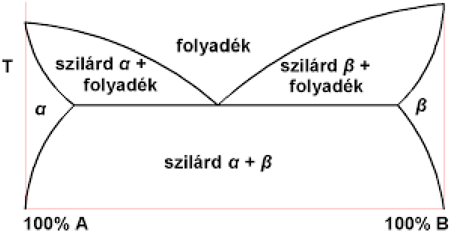
$$x = fx_L + (1-f)x_S$$

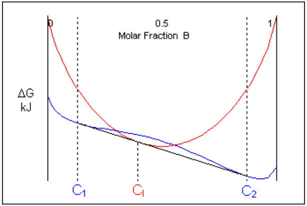
$$f = \frac{x_S - x}{x_S - x_L} = f_L, \qquad (1-f) = \frac{x - x_L}{x_S - x_L} = f_S \qquad \frac{f_L}{f_S} = \frac{x_S - x}{x - x_L}$$

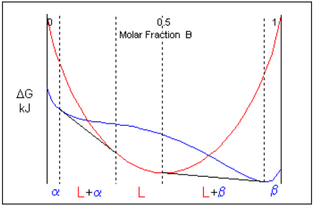
Mérlegszabály

$$f_L(x - x_L) = f_S(x_s - x)$$

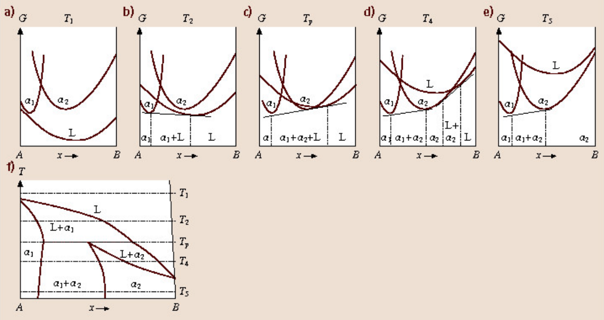
Eutektikus fázisdiagram





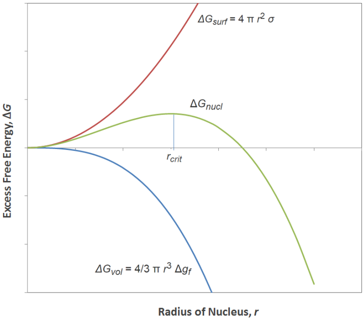


Peritektikus fázisdiagram



Nukleáció

$$\triangle G = 4\pi r^2 \alpha + \frac{4}{3}\pi r^3 \triangle g_f$$



$$r_{crit} = \frac{2\alpha}{|\triangle g_f|}$$