

## 13. Termodynamika - równania Gibbsa, Gibbsa-Duhema i wstęp do diagramów fazowych.

### 13.1. Potencjały termodynamiczne:

**Energia wewnętrzna  $U$**  reprezentuje całkowitą energię układu, będącą sumą energii kinetycznych i potencjalnych zarówno w skali mikro- jak i makroskopowej. Z definicji jest ona funkcją entropii, ciśnienia, oraz liczby moli w układzie:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_n) \quad (13.1)$$

Jak pokażemy sobie w dalszej części, różniczka energii wewnętrznej ma postać:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu dN \\ dU = 0 &\Leftrightarrow S, V, N = \text{const} \end{aligned} \quad (13.2)$$

**Energia swobodna Helmholtza  $F$** , jest funkcją wykorzystywaną w opisie przemian zachodzących w warunkach izotermiczno-izochorycznych, będącą różnicą energii wewnętrznej oraz iloczynu temperatury i entropii:

$$F = U - TS \quad (13.3)$$

Jej różniczka, po uwzględnieniu różniczki (13.2), ma postać:

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \mu dN \\ dF = 0 &\Leftrightarrow T, V, N = \text{const} \end{aligned} \quad (13.4)$$

**Entalpia  $H$** , jest funkcją stanu zawierająca w sobie wartość energii koniecznej do utworzenia układu, oraz ilość energii koniecznej aby utworzyć dla niego miejsce przy danych wartościach objętości i ciśnienia.

$$H = U + pV \quad (13.5)$$

Po zróżniczkowaniu otrzymujemy:

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp + \mu dN \\ dH = 0 &\Leftrightarrow S, p, N = \text{const} \end{aligned} \quad (13.6)$$

**Entalpia swobodna Gibbsa  $G$**  jest z punktu widzenia naszych zajęć najbardziej interesującym potencjałem. Stosujemy go, gdy interesuje nas wyznaczenie pracy nieobjętościowej, czyli np. pracy układu związanej ze zmianą liczby moli substratów i produktów. Potencjału tego używamy w warunkach izotermiczno-izobarycznych, które przy opisywaniu zjawisk transportu w ciele stałym są najczęściej rozważane. Entalpię swobodną Gibbsa wyrażamy wzorem:

$$G = H - TS \quad (13.7)$$

W tym przypadku różniczka ma postać:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$dG = 0 \Leftrightarrow T, p, N = \text{const} \quad (13.8)$$

Rozważmy teraz zmianę stanu w układzie w trakcie przemiany ze stanu I do II. Zmiana entalpii Gibbsa wyniesie:

$$G_{II} - G_I = H_{II} - H_I - (T_{II}S_{II} - T_I S_I) = U_{II} - U_I + (p_{II}V_{II} + p_I V_I) - (T_{II}S_{II} - T_I S_I) \quad (13.9)$$

Jeśli rozważymy teraz warunki izobaryczno-izotermiczne, oraz fakt że w układzie zamkniętym zmiana energii wewnętrznej równa jest sumie pracy i ciepła ( $\Delta U = w + q$ ), to możemy zapisać:

$$G_{II} - G_I = q + w + p(V_{II} + V_I) - T(S_{II} - S_I) = q + w + p\Delta V - T\Delta S \quad (13.10)$$

Całkowita praca wykonana przez lub nad układem może zostać podzielona na dwa człony: pracę objętościową i nieobjętościową  $w'$ :

$$w = w' - p\Delta V \quad (13.11)$$

po podstawieniu do (13.10) otrzymamy:

$$\Delta G = q + w' - T\Delta S \quad (13.12)$$

Zmianę entropii możemy rozdzielić na tą zachodzącą w wyniku przemiany odwracalnej ( $d_e S$ ) i nieodwracalnej ( $d_i S$ ). Gdy to uwzględnimy, to dostaniemy wyrażenie:

$$dG = -T d_i S + dw' \quad (13.13)$$

jeśli zatem mamy do czynienia tylko z pracą objętościową podczas przemiany nieodwracalnej, która to przemiana jest dodatkowo samorzutna (a zatem entropia rośnie), to warunkiem jest:

$$\Delta G < 0 \quad (13.14)$$

Na koniec tej części podajmy pewne zależności wynikające z postaci potencjałów termodynamicznych:

Zgodnie z równaniem (13.2):

$$\left(\frac{dU}{dS}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{dU}{dV}\right)_{S,N} = -p, \quad \left(\frac{dU}{dN}\right)_{S,V} = \mu \quad (13.15)$$

zgodnie z (13.4):

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{dF}{dV}\right)_{T,N} = -p, \quad \left(\frac{dF}{dN}\right)_{T,V} = \mu \quad (13.16)$$

zgodnie z (13.6):

$$\left(\frac{dH}{dS}\right)_{p,N} = T, \quad \left(\frac{dH}{dp}\right)_{S,N} = V, \quad \left(\frac{dH}{dN}\right)_{S,p} = \mu \quad (13.17)$$

zgodnie z (13.8):

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_{p,N} = -S, \quad \left(\frac{dG}{dp}\right)_{T,N} = V, \quad \left(\frac{dG}{dN}\right)_{p,T} = \mu \quad (13.18)$$

### 13.2. Równanie kanoniczne - równania Gibbsa i Gibbsa-Duhema:

Za równanie kanoniczne termodynamiki uznajemy równanie (13.1):

$$U = U(S, \Omega, N_1, \dots, N_n) \quad (13.19)$$

różniczkując to równanie otrzymujemy tzw. **różniczkową postać równania Gibbsa**:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \sum_i \frac{\partial U}{\partial N_i} dN_i \quad (13.20)$$

Zgodnie z zależnościami przedstawionymi w (13.15):

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (13.21)$$

Trzeba pamiętać, że powyższe równanie nie nakłada żadnych ograniczeń na system, czyli nasze zmienne mogą być zależne od czasu. Po scałkowaniu formy różniczkowej otrzymujemy oczywiście **całkową postać równania Gibbsa**:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \quad (13.22)$$

Różniczkując postać całkową dostajemy:

$$dU = Tds + SdT - pdV - Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i \quad (13.23)$$

Odejmijmy teraz od równania (13.23) równanie (13.21):

$$0 = dU - dU = \left( Tds + SdT - pdV - Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i \right) - \left( TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \right) \quad (13.24)$$

czyli:

$$0 = SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i \quad (13.25)$$

Powyższe równanie to **ogólna postać równania Gibbsa-Duhema**. Zakładając teraz że nasz proces przebiega w warunkach izotermicznych i izochorycznych (takich jakie przeważnie rozważamy w procesach dyfuzyjnych), czyli gdy  $dT$  oraz  $dp = 0$ , możemy zapisać:

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (13.26)$$

skąd już łatwo można przejść poprzez dzielenie stronami do postaci używanej przez nas na zajęciach:

$$\sum_i n_i \nabla \mu_i = 0 \quad (13.27)$$

### 13.3. Reguła faz Gibbsa

#### 13.3.1. Układ jednoskładnikowy, p-fazowy

Rozważmy na początek jednoskładnikowy układ wielofazowy. Przez fazę będziemy rozumieć obszar układu który jest chemicznie i fizycznie jednorodny, oraz wyraźnie oddzielony od reszty układu i otoczenia. Różne fazy, o ile tylko spełnione są odpowiednie warunki, mogą współistnieć ze sobą w układzie. Przykładem może być układ woda-lód w temperaturze 0 °C i przy ciśnieniu 1 atm. Aby układ był w równowadze termodynamicznej, (tzw. równowadze fazowej w tym przypadku), konieczny jest brak siły napędowej w układzie, która podobnie jak do tej pory może zostać wyrażona poprzez gradient potencjału chemicznego. Będzie to miało miejsce, gdy potencjały chemiczne we wszystkich fazach będą jednakowe:

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)}; \quad \mu^{(2)} = \mu^{(3)}; \dots; \quad \mu^{(p-1)} = \mu^{(p)} \quad (13.28)$$

Gdyby warunek ten nie był spełniony, cząstki z faz o wyższym potencjale przechodziłyby do tych o niższym.

W każdej z faz w warunkach równowagi termodynamicznej, musi być spełnione równanie Gibbsa-Duhema (13.25):

$$\begin{aligned} -SdT + Vdp - N^{(1)}d\mu^{(1)} &= 0 \\ \dots & \\ -SdT + Vdp - N^{(p)}d\mu^{(p)} &= 0 \end{aligned} \quad (13.29)$$

Widzimy, że stan równowagi opisuje nam zatem zestaw  $2p-1$  równań:  $p-1$  równań typu (13.28) i  $p$  równań typu (13.29). Równocześnie widzimy, że układ opisany jest poprzez  $p+2$  parametrów:  $\mu^{(1)}, \dots, \mu^{(p)}, p, T$ . Możemy teraz wyznaczyć liczbę stopni swobody, czyli liczbę niezależnych parametrów intensywnych przy danej liczbie faz:

$$f = p + 2 - (2p - 1) = 3 - p \quad (13.30)$$

Widzimy zatem, że gdy mamy układ jednofazowy ( $p=1$ ), liczba stopni swobody wynosi 2, a zatem zarówno temperatura jak i ciśnienie może ulegać zmianie. W przypadku układu dwufazowego ( $p=2$ ), zmianie może ulegać tylko jedno z nich. Dla układu trójfazowego ( $p=3$ ), jednoskładnikowego, liczba stopni swobody wynosi zero, a zatem mamy do czynienia z tzw. punktem potrójnym, występującym przy danej wartości ciśnienia i temperatury.

### 13.3.2 Układ C-składnikowy, p-fazowy

W przypadku układów C-składnikowych i p-fazowych, mówimy już raczej o równowadze chemicznej. Odstępstwo od niej może oznaczać wystąpienie reakcji chemicznych, którym mogą towarzyszyć przemiany fazowe. Równowaga przedstawiona w (13.28) musi w tym przypadku ulec rozszerzeniu na wszystkie składniki:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}; \quad \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)}; \dots; \quad \mu_1^{(p-1)} = \mu_1^{(p)} \\ \dots \\ \mu_C^{(1)} = \mu_C^{(2)}; \quad \mu_C^{(2)} = \mu_C^{(3)}; \dots; \quad \mu_C^{(p-1)} = \mu_C^{(p)} \end{aligned} \quad (13.31)$$

Zestaw relacji Gibbsa-Duhema również ulegnie zmianie:

$$\begin{aligned} -SdT + Vdp - \sum_i N_i^{(1)} d\mu_i^{(1)} = 0 \\ \dots \\ -SdT + Vdp - \sum_i N_i^{(p)} d\mu_i^{(p)} = 0 \end{aligned} \quad (13.32)$$

Widzimy zatem, że łączna ilość równań opisujących stan równowagi wynosi w tym przypadku  $C \cdot (p-1) + p$  dla odpowiednio równań (13.31) i (13.32), natomiast liczba parametrów intensywnych wynosi  $C \cdot p + 2$ . W tej sytuacji, liczba stopni swobody może zostać wyrażona jako:

$$f = C \cdot p + 2 - (C(p-1) + p) = C - p + 2 \quad (13.33)$$

Jeśli rozważamy fazy skondensowane (ciecze i ciała stałe), to musimy pamiętać, iż ciśnienie praktycznie nie będzie wpływało na warunki równowagi (możemy przyjąć  $p=0$ ), w związku z czym możemy liczbę niezależnych parametrów zmniejszyć o jeden. Otrzymujemy wtedy regułę faz Gibbsa dla faz skondensowanych:

$$f_c = C - p_c + 1 \quad (13.34)$$

Podobnie jak miało to miejsce dla układu jednoskładnikowego, dla układu C-składnikowego również możemy dokonać pewnego podziału w zależności od liczby stopni swobody:

- równowaga zerozmienna (punkty zerozmiennie) - dla  $f=0$ . W tej sytuacji zmiana dowolnego parametru powoduje zniknięcie jednej z faz.
- równowaga jednozmienna (linie równowagi jednozmiennnej) - zmiana któregokolwiek z parametrów wymusza jednoznacznie określoną zmianę innego parametru, jeśli liczba faz ma nie ulec zmianie.
- obszary równowagi dwu- i wielozmiennnej - odpowiednie parametry mogą ulegać zmianie w określonych zakresach istnienia takich obszarów.

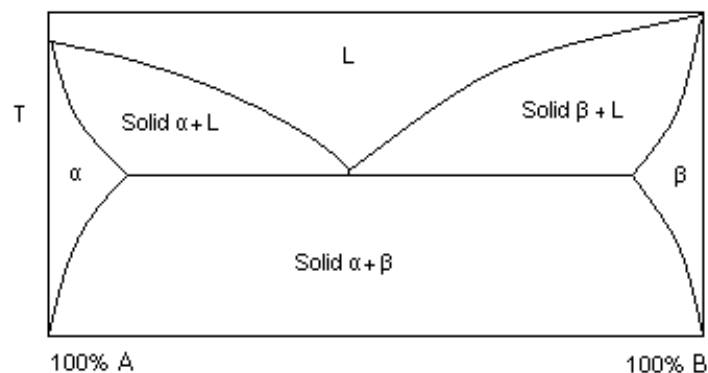
### 13.4. Równowaga faz w układach dwuskładnikowych

Opis stanu w takich układach wymaga zdefiniowania trzech parametrów: temperatury, ciśnienia i stężenia jednego ze składników, przy czym dla faz skondensowanych, na których będziemy się teraz koncentrować, ciśnienie traktujemy jako wartość stałą. Zgodnie z równaniem (13.34) dla dwuskładnikowego układu przy założeniu występowania tylko faz skondensowanych, maksymalna liczba faz będących w równowadze zerozmiennej wynosi 3, przy czym najczęściej są to dwie fazy stałe i jedna ciekła.

Graficzna reprezentacja równowagi w układzie dwuskładnikowym przedstawiana jest na diagramie skład-temperatura. Początek i koniec osi składu odpowiadają czystym składnikom. W tego typu układach mogą być stabilne fazy:

- czystych składników
- związków stechiometrycznych między składnikami
- roztworów między składnikami i związkami chemicznymi

Rozważmy teraz przykładowy układ dwuskładnikowy, w którym mamy dwie substancje tworzące roztwory stałe w ograniczonym zakresie składów:

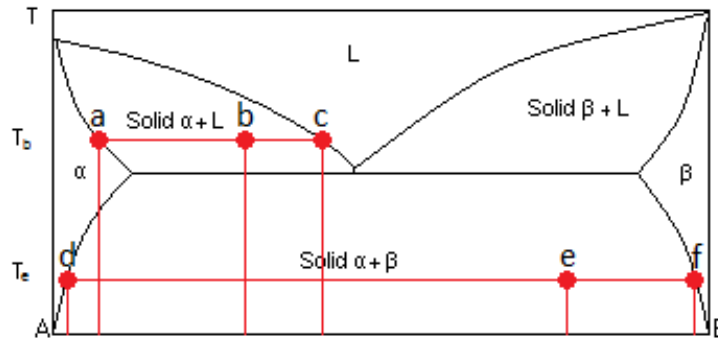


Rys. 13.1. Układ dwuskładnikowy z ograniczoną mieszalnością.

W układzie tym możemy rozróżnić kilka obszarów:

- pole stabilności fazy ciekłej  $L$
- pola jednofazowe stabilnych roztworów stałych  $\alpha$ ,  $\beta$
- dwufazowe pola równowagi fazy ciekłej i stałej  $L+\alpha$ ,  $L+\beta$
- dwufazowe pole mieszaniny roztworów stałych  $\alpha+\beta$

Na podstawie diagramu możemy określić składy oraz udziały poszczególnych faz. W tym celu będziemy stosować znaną z chemii fizycznej regułę dźwigni. Rozważmy dwie sytuacje przedstawione na poniższym diagramie:



Rys. 13.2. Zastosowanie reguły dźwigni

Założmy na początek, że jesteśmy w temperaturze  $T_b$  i interesuje nas skład fazowy, wiedząc że średni skład chemiczny wynosi  $c_b$  (odpowiada rzutowi punktu  $b$  na oś składu). W celu określenia składu fazowego i chemicznego, musimy poprowadzić z punktu  $b$  tzw. **konodę**, czyli odcinek izotermi łączący składy faz pozostających w równowadze. Zgodnie z tym co widać na diagramie, w równowadze w tej sytuacji pozostaje faza  $\alpha$  o składzie  $c_a$  oraz faza  $L$  o składzie  $c_c$ . Jest oczywiste, że w tej sytuacji musi być spełniona równość:

$$c_b = F_\alpha c_a^\alpha + F_L c_c^L \quad (13.35)$$

gdzie  $F_i$  - udział danej fazy

Ponieważ  $F_\alpha + F_L = 1$  możemy zapisać:

$$(F_\alpha + F_L) c_b = F_\alpha c_a^\alpha + F_L c_c^L \quad (13.36)$$

co po dalszym przekształceniu prowadzi do zależności:

$$F_\alpha (c_b - c_a^\alpha) = F_L (c_c^L - c_b) \Rightarrow \frac{F_\alpha}{F_L} = \frac{(c_c^L - c_b)}{(c_b - c_a^\alpha)} \quad (13.37)$$

a w konsekwencji do wyrażenia:

$$F_\alpha = F_L \frac{(c_c^L - c_b)}{(c_b - c_a^\alpha)} \quad (13.38)$$

Ostatecznie otrzymujemy:

$$F_\alpha = (1 - F_\alpha) \frac{(c_c^L - c_b)}{(c_b - c_a^\alpha)} \Rightarrow F_\alpha = \frac{(c_c^L - c_b)}{(c_c^L - c_a^\alpha)} \quad (13.39)$$

Analogiczne wyprowadzenie można przeprowadzić dla  $F_L$ .

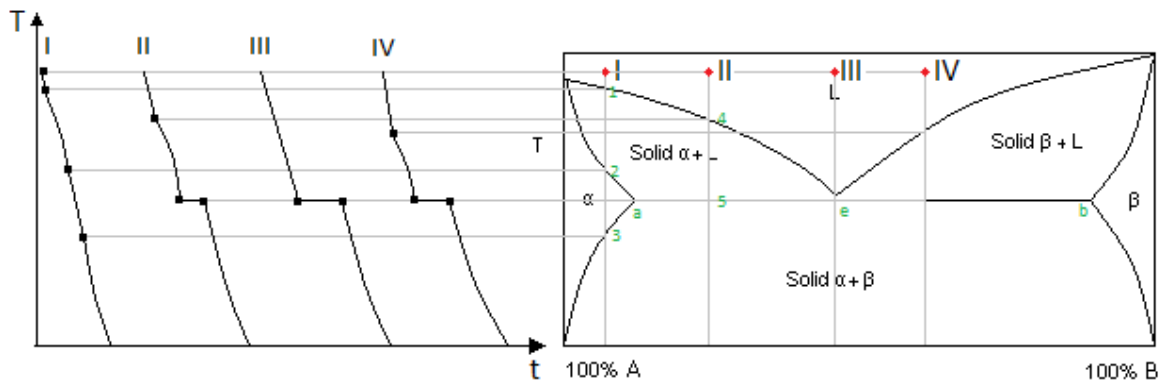
W przypadku temperatury  $T_e$ , dla średniego składu chemicznego  $c_e$  widzimy, że tworzyć się będą dwie fazy: faza  $\alpha$  o składzie  $c_d$  oraz faza  $\beta$  o składzie  $c_f$ . Ich udziały to odpowiednio:

$$F_{\alpha} = \frac{(c_f^{\beta} - c_e)}{(c_f^{\beta} - c_d^{\alpha})} \quad (13.40)$$

oraz

$$F_{\beta} = \frac{(c_e - c_d^{\alpha})}{(c_f^{\beta} - c_d^{\alpha})} \quad (13.41)$$

Zastosowania diagramów fazowych nie ograniczają się tylko do przewidywania składu chemicznego i fazowego w danej temperaturze. Oprócz tego umożliwiają nam również wyznaczenie krzywej chłodzenia stopu o danym składzie, co pozwala do pewnego stopnia na przewidzenie końcowej struktury stopu w temperaturze pokojowej. Wróćmy do naszego diagramu i rozważmy proces chłodzenia stopów od stanu ciekłego do temperatury pokojowej.



Rys. 13.3. Krzywe chłodzenia stopów.

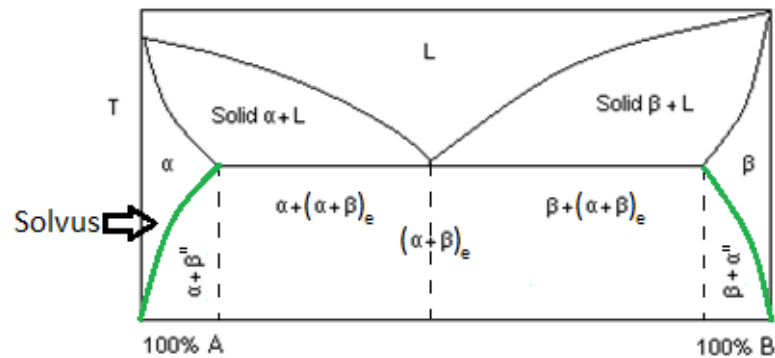
Weźmy na początek stop I. Gdy zaczynamy go chłodzić, w punkcie 1 trafiamy na linię likwidusu. Od tego momentu ze stopu zaczyna ją krystalizować kryształy  $\alpha$  o składzie zmieniającym się wzdłuż linii solidusu kończącej się w punkcie 2. W momencie gdy dochodzimy do punktu 2, zanika nam faza ciekła i aż do punktu 3 krystalizuje się nam tylko faza  $\alpha$ . W punkcie 3 wchodzimy w obszar 2-fazowy - oprócz fazy  $\alpha$  zaczyna się nam wtórna krystalizacja fazy  $\beta$ , której dokładny skład oraz udział możemy już wyznaczyć z reguły dźwigni.

Podobną analizę możemy przeprowadzić dla stopu II. W jego przypadku od punktu 4 zaczyna się krystalizacja fazy  $\alpha$  która trwa aż do momentu, gdy dojdziemy do punktu 5. W punkcie 5 zaczyna się nam wydzielenie kryształów eutektyki, czyli mieszaniny  $\alpha+\beta$  o określonych proporcjach. Udział eutektyki wynosi przy tej temperaturze  $(5-a)/(e-a)$ , podczas gdy udział fazy  $\alpha$  wynosi  $(e-5)/(e-a)$ . Skład fazowy eutektyki wyznaczamy jako  $F_{\alpha}=(b-e)/(b-a)$  oraz  $F_{\beta}=(e-a)/(b-a)$ . Od punktu 5 w dół, mamy do czynienia z krystalizacją fazy  $\alpha$  połączonej z krystalizacją eutektyki.

Zatrzymajmy się tutaj na moment w celu wyjaśnienia pewnych kwestii związanych z krystalizacją wtórną. W przypadku układów z ograniczoną rozpuszczalnością, oprócz linii solidusu i likwidusu, pojawia się nam dodatkowa linia, tzw. solvus (zaznaczony na zielono na Rys. 13.4). Linia to określa nam limit rozpuszczalności jednego składnika w drugim dla danych temperatur. Wróćmy teraz do naszego stopu I. Widzimy, że w punkcie nr. 3 podczas chłodzenia będziemy przecinać linię solvusa. Oznacza to, że nasze kryształy  $\alpha$  poniżej tej linii tracą stabilność - jest w nich za dużo  $\beta$  w tych



temperaturach. Na skutek tego, kryształy  $\beta$  zaczną się nam wydzielać z pierwotnych kryształów  $\alpha$ , dając tzw. wtórne kryształy  $\beta''$  (wtórne, bo wydzielają się z innego kryształu a nie z krystalizują cieczi). Analogiczna sytuacja będzie zachodziła na drugim końcu naszego układu pod solvusem związanym z fazą  $\beta$ , z tym że wydzielaną fazą będzie  $\alpha''$ . Kwestia krystalizacji wtórnej jest dość złożona, jak popatrzymy na nasz diagram fazowy to łatwo możemy zauważyć, że zjawisko to powinniśmy także rozważać w obszarach typu  $\alpha+(\alpha+\beta)_e$  oraz  $\beta+(\alpha+\beta)_e$ , gdzie wydzielające się kryształy pierwotne odpowiednio  $\alpha$  i  $\beta$  również będą się rozpadać ze spadkiem temperatury...jednak nie będziemy aż tak bardzo się nad tym zastanawiać. Generalnie obowiązujący opis diagramu fazowego o ograniczonej rozpuszczalności przedstawiony jest poniżej:



Rys. 13.4. Diagram fazowy opisany z punktu widzenia mikrostruktury.

Fazy pierwotne będziemy rozpisywać w obszarach pod solvusem, w obszarach pod linią eutektyki mamy do czynienia z mieszaniną czystych faz i eutektyki (proszę pamiętać - eutektyka nie jest fazą).

W przedstawionym układzie mieliśmy do czynienia z przemianą eutektyczną - faza ciekła krystalizowała z wydzieleniem się dwóch faz stałych. Oczywiście nie jest to jedyna możliwość. W poniższej tabeli przedstawiony możliwe typy równowag zerozmiennych:

Typy równowagi zerozmiennej w układach dwuskładnikowych

Typ równowagi	Fazy w równowadze	Graficzna reprezentacja	Przemiana (w chłodzeniu)	
			Przebieg	Opis
<i>Równowaga z udziałem fazy ciekłej</i>				
Monotektyczna	$L_1 - L_2 - S_1$		$L_1 \rightarrow L_2 + S_1$	Faza ciekła rozpada się na fazę ciekłą o innym składzie oraz fazę krystaliczną
Eutektyczna	$L - S_1 - S_2$		$L \rightarrow S_1 + S_2$	Ciecz krystalizuje z rozpadem na dwie fazy stałe
Perytektyczna	$S_1 - L - S_2$		$S_1 + L \rightarrow S_2$	Dwie fazy (stała i ciekła) ulegają przemianę w jedną fazę stałą o innym składzie
Synteptyczna	$L_1 - L_2 - S$		$L_1 + L_2 \rightarrow S$	Dwie fazy ciekłe ulegają przemianę w fazę stałą
Metatektyczna	$S_1 - S_2 - L$		$S_1 \rightarrow S_2 + L$	Wysokotemperaturowa faza stała rozkłada się w chłodzeniu na ciecz i inną fazę stałą
<i>Równowaga wyłącznie z udziałem fazy stałej</i>				
Monotektoidalna	$S_{1a} - S_{1b} - S_2$		$S_{1a} \rightarrow S_{1b} + S_2$	Z roztworu stałego wydzieli się inny roztwór stały i faza stała
Eutektoidalna	$S_1 - S_2 - S_3$		$S_1 \rightarrow S_2 + S_3$	Jednoczesne wydzielenie z roztworu stałego dwóch faz stałych o składzie innym od składu roztworu wyjściowego
Perytektoidalna	$S_1 - S_4 - S_3$		$S_1 + S_4 \rightarrow S_3$	Przemiana dwóch faz stałych w jedną fazę stałą

Tab. 13.1. Typy równowag zerozmiennych [1].

Istnieje szereg różnych typów diagramów dwuskładnikowych np. diagramy dwuskładnikowe z pełną rozpuszczalnością, ze związkami chemicznymi, diagramy eutektyczne, perytektyczne itd. Niektórymi z nich zajmiemy się na zajęciach.

### Bibliografia

[1] K. Tkacz-Śmiech, Termodynamika dla Ceramików, Akademia Górniczo-Hutnicza 2013, s.280