

Φυσική

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Ενότητα 4: Θερμοδυναμική και Κινητική της Δομής

Γρηγόρης Ν. Χαϊδεμενόπουλος
Πολυτεχνική Σχολή
Μηχανολόγων Μηχανικών



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σκοποί ενότητας

- Να κατανοήσουμε την έννοια της θερμοδυναμικής ισορροπίας
- Να εκφράσουμε την θερμοδυναμική ισορροπία μέσω της ελεύθερης ενέργειας Gibbs
- Να υπολογίσουμε την εντροπία ανάμειξης κατά τον σχηματισμό ενός στερεού διαλύματος χρησιμοποιώντας τον ορισμό της εντροπίας κατά Boltzmann
- Να κατανοήσουμε τον κινητικό νόμο του Arrhenius κι τις έννοιες της κινούσας δύναμης και της ενέργειας ενεργοποίησης
- Να δούμε τον ρόλο του ρυθμιστικού βήματος μιας διεργασίας

Περιεχόμενα ενότητας

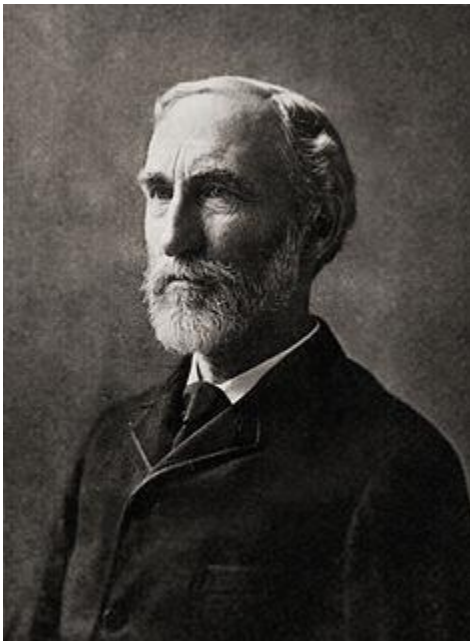
1. Εισαγωγή
2. Θερμοδυναμική ισορροπία
3. Εσωτερική ενέργεια – Ενθαλπία
4. Εντροπία
5. Κινητική της δομής

Ενότητα 2: Θερμοδυναμική και Κινητική της Δομής

Εισαγωγή 1 (1)

J.W. Gibbs

1839-1903



Το 1863 πήρε το Διδακτορικό του από το Πανεπιστήμιο Yale όπου ανέπτυξε γεωμετρικές τεχνικές για τον βέλτιστο σχεδιασμό οδοντωτών τροχών

Εισηγάγε τις έννοιες της ενθαλπίας, της ελεύθερης ενέργειας, του χημικού δυναμικού και της θερμοδυναμικής ισορροπίας

$$G=H-TS$$

$$G \rightarrow \min$$

$$\text{Κανόνας των φάσεων: } F=C-P+1$$

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}$$

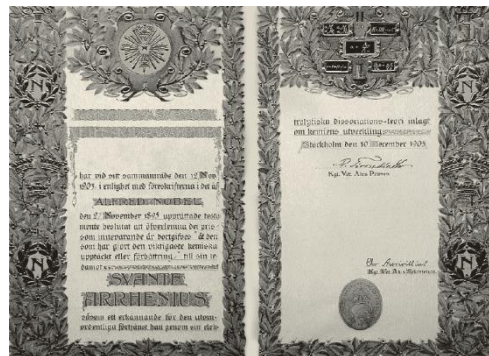
Εισαγωγή 1 (2)

Svante Arrhenius
1859-1927



$$r = r_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

Nobel Χημείας 1903



THE
LONDON, EDINBURGH, AND DUBLIN
PHILOSOPHICAL MAGAZINE
AND
JOURNAL OF SCIENCE.

[FIFTH SERIES.]

APRIL 1896.

XXXI. *On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground.* By Prof. SVANTE ARRHENIUS*.

I. *Introduction: Observations of Langley on Atmospheric Absorption.*

A GREAT deal has been written on the influence of the absorption of the atmosphere upon the climate. Tyndall † in particular has pointed out the enormous importance of this question. To him it was chiefly the diurnal and annual variations of the temperature that were lessened by this circumstance. Another side of the question, that has long attracted the attention of physicists, is this: Is the mean temperature of the ground in any way influenced by the

Εισαγωγή 1 (3)

Ludwig Boltzmann
1844-1906

Κινητική θεωρία των αερίων
Στατιστική Θερμοδυναμική
Σταθερά του Boltzmann k

$$S = k \ln p$$

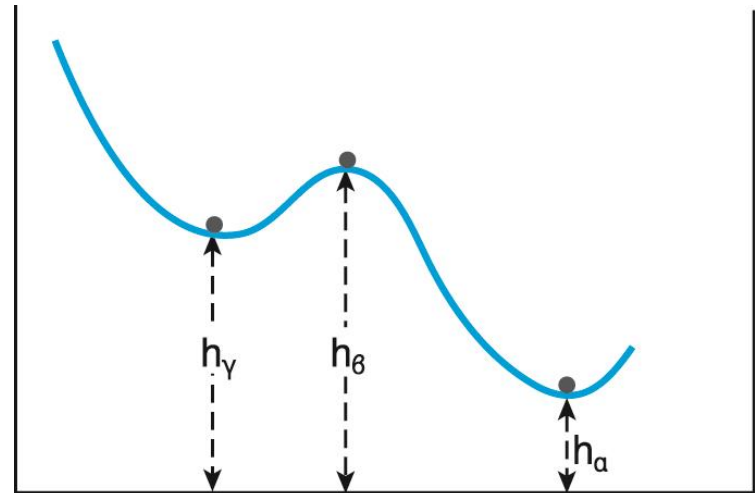


Θερμοδυναμική και κινητική της Δομής

Θερμοδυναμική ισορροπία 1 (1)

Μηχανικό ανάλογο για τον ορισμό της μηχανικής ισορροπίας μιας σφαίρας

Θέση (α): σταθερή μηχανική ισορροπία
Θέση (β): ασταθής μηχανική ισορροπία
Θέση (γ): μετασταθής μηχανική ισορροπία



Στη θέση (α) η σφαίρα ευρίσκεται σε κατάσταση μηχανικής ισορροπίας, διότι εκεί έχει την ελάχιστη δυναμική ενέργεια $U=mgh$

Θερμοδυναμική ισορροπία 1 (2)

Εκτός από την μηχανική ισορροπία, ορίζονται ακόμα δύο ισορροπίες:

Η *θερμική ισορροπία* είναι μια κατάσταση, κατά την οποία δεν υφίστανται θερμοκρασιακές κλίσεις (gradients) μέσα στο σύστημα και επομένως δεν παρατηρείται ροή θερμότητας

Το σύστημα ευρίσκεται σε *χημική ισορροπία*, όταν τα αντιδρώντα δεν αντιδρούν πλέον ή η ταχύτητα μιας αντιδράσεως (αντιδρώντα προϊόντα) και της αντίστροφής της, είναι ίσες.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Κατά τη *θερμοδυναμική ισορροπία* το σύστημα ευρίσκεται σε μηχανική, θερμική και χημική ισορροπία ταυτόχρονα. Οι ιδιότητες του συστήματος (θερμοκρασία, πίεση, όγκος, χημική σύσταση κ.λ.π.) δε μεταβάλλονται με το χρόνο

Θερμοδυναμική ισορροπία 1 (2)

Θερμοδυναμική ισορροπία και ελεύθερη ενέργεια Gibbs

Η θερμοδυναμική ισορροπία εκφράζεται μαθηματικά με την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G ,

$$G = H - TS$$

όπου H είναι η ενθαλπία και S η εντροπία του συστήματος

Θερμοδυναμική ισορροπία $dG = d(H - TS)_{T,P} = 0$

$$G \rightarrow \min$$

Εσωτερική Ενέργεια – Ενθαλπία 2 (1)

Ενθαλπία (Εσωτερική ενέργεια)

Στα μεταλλικά υλικά, η ενθαλπία προσεγγίζεται από την εσωτερική ενέργεια

Η εσωτερική ενέργεια είναι το σύνολο της δυναμικής και της κινητικής ενέργειας όλων των ατόμων, από τα οποία αποτελείται το σύστημα. Η κινητική ενέργεια προέρχεται από τις ατομικές ταλαντώσεις στα στερεά και στα υγρά καθώς και από τις μεταφορικές και περιστροφικές κινήσεις των ατόμων και των μορίων στα υγρά και στα αέρια. Η δυναμική ενέργεια αποτελείται από την ενέργεια των χημικών δεσμών των ατόμων του συστήματος.

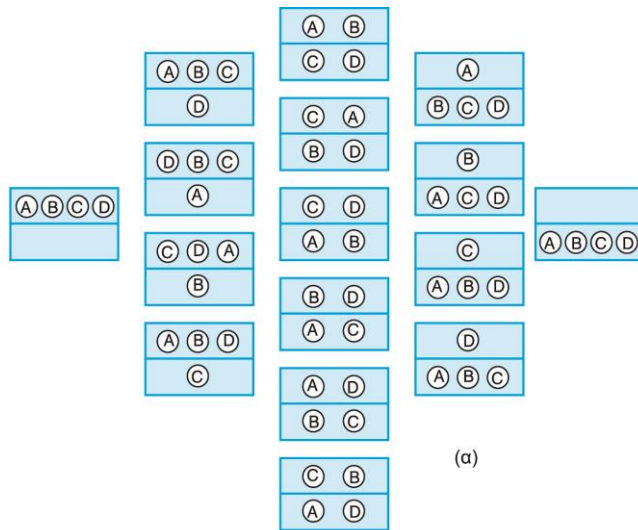
Στα μεταλλικά υλικά, η σημαντικότερη συνεισφορά στην εσωτερική ενέργεια προέρχεται από την ενέργεια του μεταλλικού δεσμού μεταξύ των ατόμων του μετάλλου.

Εντροπία 3 (1)

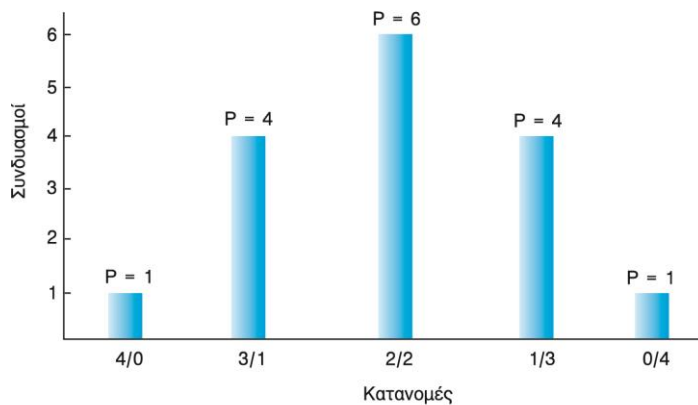
Εντροπία

Η εντροπία είναι μια καταστατική ιδιότητα του συστήματος. Μπορεί να οριστεί με δύο διαφορετικούς τρόπους. Ο ένας τρόπος είναι αυτός της κλασσικής θερμοδυναμικής, όπου η εντροπία θεωρείται ως μια ακόμη θερμοδυναμική ιδιότητα του συστήματος. Μία διαφορετική προσέγγιση είναι μέσω της στατιστικής θερμοδυναμικής, όπου η εντροπία εκφράζει τον αριθμό των συνδυασμών με τους οποίους συντάσσονται τα άτομα, από τα οποία αποτελείται το σύστημα. Θα προτιμήσουμε την προσέγγιση της στατιστικής θερμοδυναμικής, γιατί βοηθάει στην κατανόηση των μεταλλουργικών διεργασιών

Εντροπία 3 (2)



(α)



(β)

Οι 16 δυνατοί συνδυασμοί για την κατανομή τεσσάρων σφαιρών A, B, C και D σε δύο κουτιά και ιστόγραμμα που απεικονίζει τον αριθμό των συνδυασμών για κάθε κατανομή

Εντροπία 3 (4)

Η εντροπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως το μέτρο της πιθανότητας μιας δεδομένης κατανομής ατόμων στο σύστημα. Η πιο πιθανή κατανομή είναι αυτή που επιτυγχάνεται με τους περισσότερους συνδυασμούς και έχει τη μεγαλύτερη εντροπία. Ο στατιστικός ορισμός της εντροπίας δίδεται από τον Boltzmann:

$$S = k \ln p$$

όπου k είναι η σταθερά του Boltzmann και p είναι ο αριθμός των δυνατών συνδυασμών για κάθε κατανομή

Στο προηγούμενο παράδειγμα

Η ισομερής κατανομή 2/2 'έχει εντροπία $S = k \ln 6 = 1.79k$

Οι κατανομές 3/1 και 1/3 έχουν εντροπία $S = k \ln 4 = 1.38k$

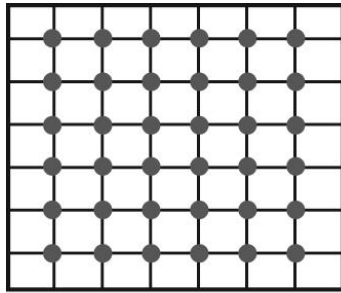
Οι κατανομές 4/0 και 0/4 έχουν εντροπία $S = k \ln 1 = 0$

Εντροπία 3 (5)

Η ισομερής κατανομή, αφού έχει την μεγαλύτερη πιθανότητα, μπορεί να θεωρηθεί ως η πιο τυχαία κατάσταση του συστήματος και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη εντροπία. Η *εντροπία* είναι λοιπόν το *μέτρο της τυχειότητας* του συστήματος. Επίσης το μοίρασμα των σφαιρών σε δύο κουτιά δημιουργεί αταξία στο σύστημα, διότι τώρα αυτό έχει να επιλέξει μεταξύ περισσότερων συνδυασμών για την κατανομή των σφαιρών. Η εντροπία είναι επομένως και *μέτρο της αταξίας* του συστήματος.

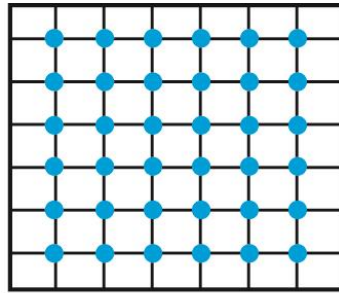
Εντροπία 3 (6)

Σχηματισμός στερεού διαλύματος A - B από την ανάμειξη ατόμων A και B



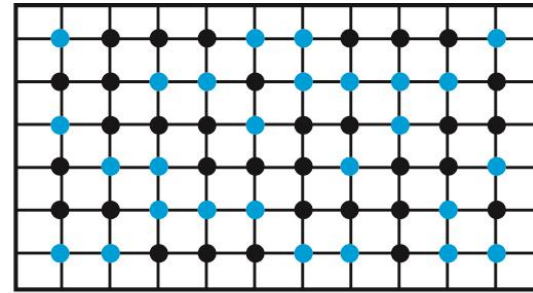
Μέταλλο A
 n άτομα A

+

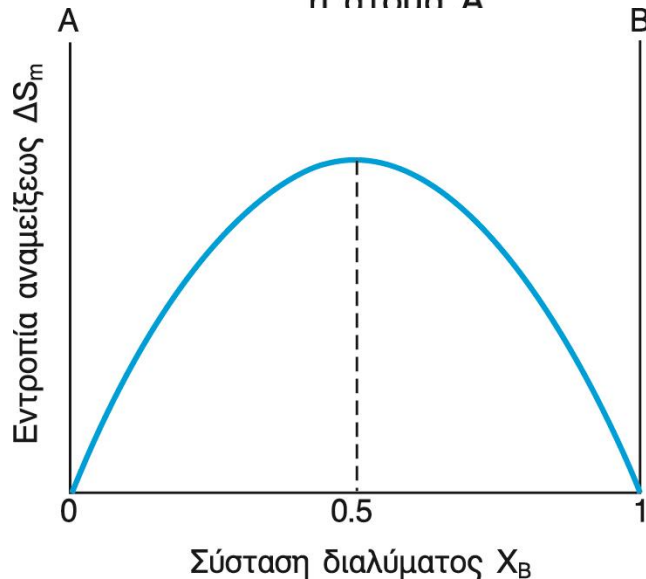


Μέταλλο B
 $N - n$ άτομα B

=



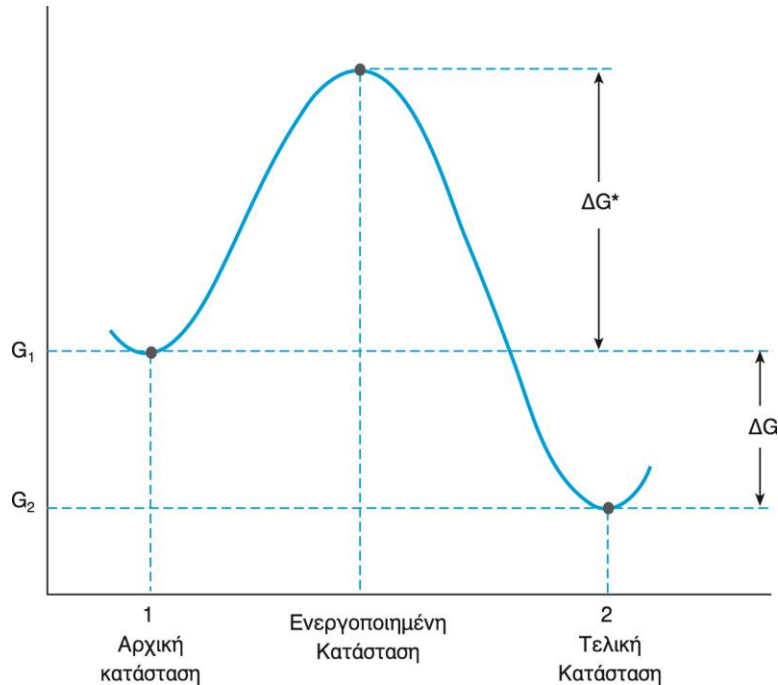
Στερεό διάλυμα A - B
 N πλεγματικές θέσεις



Γραφική παράσταση της εντροπίας αναμείξεως ΔS_m .

Η μέγιστη τιμή της ΔS_m εμφανίζεται για $X_B = 0.5$

Κινητική της δομής 4 (1)



Κινητική της δομής

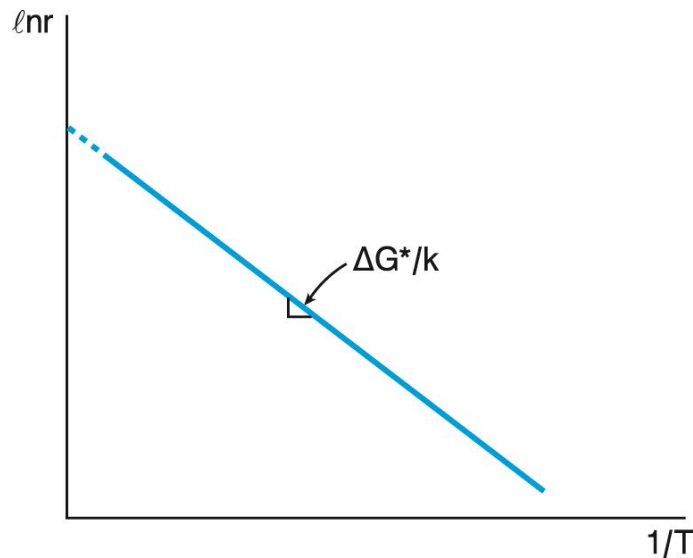
Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά τον μετασχηματισμό από την κατάσταση 1 στην κατάσταση 2.

ΔG είναι η κινούσα δύναμη του μετασχηματισμού και ΔG^* η ενέργεια ενεργοποίησης

Κινητική της δομής 4 (2)

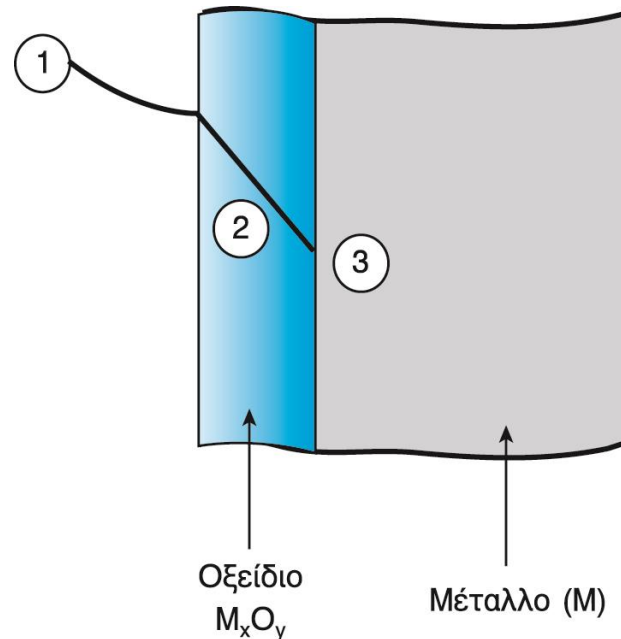
Ο νόμος του Arrhenius

$$r = r_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$



Κινητική της δομής 4 (3)

Ρυθμιστικό βήμα διεργασίας



Επί μέρους αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την οξείδωση ενός μετάλλου (M).
(1) προσρόφηση οξυγόνου στην επιφάνεια του οξειδίου (M_xO_y),
(2) διάχυση οξυγόνου,
(3) χημική αντίδραση του οξυγόνου με το μέταλλο για τον σχηματισμό του οξειδίου