

544.3
Т 35

Л. А. Булавін, О. О. Ключников, Ю. О. Плевачук,
В. М. Склярчук, В. М. Сисоєв

ТЕРМОДИНАМІКА РОЗПЛАВІВ



Національна академія наук України
Інститут проблем безпеки атомних електростанцій

**Л. А. Булавін, О. О. Ключников, Ю. О. Плевачук,
В. М. Склярчук, В. М. Сисоєв**

ТЕРМОДИНАМІКА РОЗПЛАВІВ

Монографія

За редакцією О. О. Ключникова

Чорнобиль 2014

УДК 544.35:544.33
ББК 24.5
Т35

Рецензента:
чл.-кор. НАН України М. П. Куліш,
чл.-кор. НАН України В. І. Слісенько,
проф. Д. А. Гаврюшенко

*Рекомендовано до друку вченою радою
Інституту проблем безпеки АЕС НАН України*

Т35 **Термодинаміка** розплавів : монографія / Л. А. Булавін, О. О. Ключников,
Ю. О. Плевачук та ін. ; НАН України, Ін-т проблем безпеки АЕС. – Чорно-
биль (Київ, обл.) : Ін-т проблем безпеки АЕС, 2014. – 388 с.
ISBN 978-966-02-6817-3

Розглянуто термодинамічні властивості однокомпонентних та багатокомпонентних систем, рівновагу в гомогенній багатокомпонентній системі та умови рівноваги в гетерогенній системі, правило фаз Гіббса та його застосування до діаграм стану. Проаналізовано неідеальні розбавлені розчини, регулярні розчини, отримано основні термодинамічні функції для бінарних регулярних розчинів. Наведено основні положення квазіхімічної теорії розчинів та її застосування для регулярних розчинів. Дано квазіхімічне трактування ближнього порядку. Розглянуто розчинність компонентів у різних фазах. Виходячи з діаграм стану, зроблено оцінку коливальної ентропії розчиненої домішки. Отримано залежність вільної енергії змішування від складу бінарної системи. Виведено рівняння ліній солідусу і ліквідусу для ідеального розчину. Наведено основні положення нерівноважної термодинаміки.

Монографія розрахована на студентів, аспірантів фізичних факультетів університетів, а також науковців, які працюють у галузі фізики рідин, фізики твердого тіла та ядерної фізики.

УДК 544.35:544.33
ББК 24.5

ISBN 978-966-02-6817-3

© Л. А. Булавін, О. О. Ключников,
Ю. О. Плевачук, В. М. Склярчук,
В. М. Сисоєв, 2014

Зміст

Вступ.....	3
1. Загальні основи термодинаміки.....	5
1.1. Основні поняття та положення термодинаміки.....	5
1.2. Основні термодинамічні величини.....	10
1.3. Температурні шкали.....	14
1.4. Рівняння стану.....	17
1.5. Кількість теплоти та теплоємність.....	21
1.6. Робота в термодинаміці.....	23
1.7. Перший закон термодинаміки.....	26
1.8. Залежність теплоємності системи від типу процесу.....	30
1.9. Ізопроекти в термодинамічних системах.....	32
1.10. Ізопроекти в ідеальному газі.....	34
1.11. Загальне рівняння адіабати. Адіабатичний процес в ідеальному газі.....	38
1.12. Загальне рівняння політропи. Політропний процес в ідеальному газі.....	40
1.13. Циклічні процеси. Теплові машини.....	45
1.14. Застосування першого закону термодинаміки до термодинаміки. Правило Гесса.....	47
1.15. Другий закон термодинаміки.....	49
1.16. Розрахунок зміни ентропії ідеального газу.....	53
1.17. Цикл Карно. Максимальний коефіцієнт корисної дії теплового двигуна.....	55
1.18. Визначення та вимірювання абсолютної температури	59
1.19. Термодинамічні потенціали.....	62
1.20. Термодинамічні потенціали класичного одноатомного ідеального газу.....	68
1.21. Співвідношення Максвелла та їхнє застосування.....	71
1.22. Термодинамічні потенціали багатоконпонентних систем. Хімічні потенціали.....	75
1.23. Умови термодинамічної рівноваги.....	78
1.24. Термодинамічні потенціали як однорідні функції. Парціальні величини.....	87
1.25. Ентропія змішування.....	91
1.26. Третій закон термодинаміки та його застосування.....	94
1.27. Умови рівноваги в гетерогенній системі.....	97
1.28. Парціальні термодинамічні функції для бінарних систем.....	101
1.29. Ідеальні та реальні розчини.....	110
1.30. Квазіхімічна теорія розчинів.....	119

1.31. Термодинамічні функції гетерогенних бінарних сплавів.....	123
2. Фазові рівноваги в бінарних системах.....	131
2.1. Загальні уявлення про діаграми стану.....	131
2.2. Обґрунтування основних типів діаграм стану двокомпонентних систем методом геометричної термодинаміки.....	137
2.2.1. Двофазна і трифазна рівновага в однокомпонентній системі.....	137
2.2.2. Двофазна і трифазна рівновага у двокомпонентних системах.....	139
2.2.3. Обґрунтування основних типів діаграм стану двокомпонентних систем методом геометричної термодинаміки.....	146
2.3. P - T - x діаграми двокомпонентних систем.....	160
2.3.1. Загальні уявлення про P - T - x діаграми двокомпонентних систем.....	160
2.3.2. Системи з необмеженою взаємною розчинністю у твердому, рідкому і газоподібному станах.....	163
2.3.3. P - T - x діаграма бінарної системи A - B , з обмеженими твердими розчинами.....	169
2.3.4. P - T - x діаграма двокомпонентної системи з проміжною сполукою AB	171
2.4. Фазовий перехід у бінарній системі.....	173
2.4.1. Теорія Брегга-Вільямса.....	173
2.4.2. Обчислення критичних індексів у теорії Брегга-Вільямса.....	181
3. Термодинамічна теорія розчинів.....	188
3.1. Узагальнене поняття розчину. Термодинамічна класифікація розчинів.....	188
3.2. Функції змішування і закони ідеальних розчинів.....	190
3.3. Нескінченно розбавлені розчини та їхні термодинамічні властивості.....	197
3.4. Коефіцієнт активності, закони неідеальних розчинів.....	203
3.5. Термодинамічні функції гетерогенних сумішей.....	213
4. Моделі міжмолекулярної взаємодії в розплавах	220
4.1. Модель регулярного розчину.....	220
4.2. Модель атермічних розчинів.....	229
4.3. Представлення термодинамічних функцій у вигляді рядів.....	232
4.4. Моделі асоційованих розчинів.....	245
5. Аналітичний опис фазових рівноваг у двокомпонентних системах.....	260

5.1. Інтегральні термодинамічні рівняння кривих моноваріантної рівноваги в подвійних системах з різним характером взаємодії компонентів.....	260
5.1.1. Системи з необмеженою й обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані.....	260
5.1.2. Системи з точковими проміжними фазами.....	261
5.1.3. Системи з розшаруванням.....	266
5.2. Аналіз кривих фазових рівноваг у двокомпонентних системах на основі теорії ідеальних розчинів.....	266
6. Фазові рівноваги і структура розчинів у бінарних системах.....	273
6.1. Розсіювання нейтронів. Структурний ф-актор.....	273
6.2. Флуктуаційні структурні фактори.....	278
6.3. Розрахунок характеристик структури рідких розчинів у бінарних системах на основі даних по фазових рівновагах.....	284
6.4. Оцінка структурних факторів у системах зі сполуками на основі даних по кривизні ліквідусу.....	288
6.5. Загальні співвідношення між парціальними структурними факторами Фабера - Займана та іншими характеристиками структури розчинів.....	293
7. Визначення термодинамічних властивостей розчинів з даних по фазових рівновагах.....	299
7.1. Рівняння для термодинамічних властивостей.....	299
7.2. Методи розв'язку оберненої задачі.....	302
7.3. Математичне моделювання фазових рівноваг у багатокомпонентних системах.....	310
7.4. Алгоритм пошуку мінімуму вільної енергії Гіббса гетерогенної системи з ідеальними розчинами.....	312
7.4.1. Урахування неідеальної поведінки конденсованих фаз.....	316
8. Рідкі метали і сплави.....	320
8.1. Електростатична енергія іонно-електронних рідин.....	320
8.2. Енергія зонної структури рідких неперехідних металів	323
8.3. Вільна енергія рідких металів.....	327
8.4. Рівняння для розрахунку термодинамічних властивостей рідких металів.....	328
8.5. Повна внутрішня енергія рідких бінарних сплавів.....	332
8.6. Вільна енергія і термодинамічні функції рідких бінарних сплавів.....	334
8.7. Відносні інтегральні термодинамічні функції.....	337
8.8. Відносні парціальні термодинамічні функції.....	342
9. Елементи нерівноважної термодинаміки.....	348

9.1. Локальні рівноваги та основне рівняння термодинаміки нерівноважних процесів.....	348
9.2. Рівняння балансу та закони збереження.....	349
9.3. Лінійні закони. Співвідношення взаємності Онзагера і принцип Кюрі.....	353
9.4. Варіаційні принципи термодинаміки незворотних процесів.....	358
9.5. Стійкість стаціонарних станів, принцип Ле Шательє і неможливість упорядкування в області лінійних незворотних процесів.....	362
9.6. Термоелектричні явища.....	362
9.7. Термомеханічний і механокалоричний ефекти.....	367
9.8. Нелінійна термодинаміка. Універсальний критерій еволюції.....	369
9.9. Дисипативні структури. Дамаська сталь.....	372
9.10. Експериментальні дослідження кінетичних коефіцієнтів розплавів.....	376