

SPIS TREŚCI

Przedmowa	7
Spis oznaczeń	8
1. POJĘCIA PODSTAWOWE	13
1.1. Układ i otoczenie	13
1.2. Składnik, faza	13
1.3. Parametry termodynamiczne	14
1.4. Równowaga termodynamiczna, równowaga fazowa	14
1.5. Przemiana fazowa. Reguła faz Gibbsa	15
1.6. Funkcje termodynamiczne	15
2. JEDNOSTKI MIAR. ZASADY OZNACZANIA FUNKCJI TERMODYNOMICZNYCH ..	16
2.1. Mol	16
2.2. Procenty wagowe, procenty atomowe, ułamki molowe	16
2.3. Jednostki temperatury, energii i ciśnienia	19
2.4. Zasady oznaczania funkcji termodynamicznych	19
3. PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI	20
3.1. Sformułowanie pierwszej zasady termodynamiki	20
3.2. Matematyczny charakter funkcji stanu	21
3.3. Praca uogólniona	23
4. DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI	25
4.1. Procesy odwracalne i nieodwracalne	25
4.2. Definicja entropii jako zapis drugiej zasady termodynamiki	25
4.3. Fizyczny aspekt entropii	26
4.4. Zmiana entropii układu i otoczenia w procesach odwracalnych i nieodwracalnych ...	26
5. CIEPŁO WŁAŚCIWE	28
5.1. Definicja molowego ciepła właściwego. Ciepło właściwe przy stałej objętości i ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu	28
5.2. Obliczanie zmiany entalpii i entropii przy zmianie temperatury	29
5.3. Zależność ciepła właściwego od temperatury	31
6. OBLICZANIE ZMIANY ENTROPII UKŁADU I OTOCZENIA W WYNIKU PRZEMIANY FAZOWEJ	33
6.1. Zmiana entropii układu i otoczenia w procesie odwracalnym	33
6.2. Zmiana entropii układu w procesie nieodwracalnym	33
6.3. Zmiana entropii otoczenia w procesie nieodwracalnym	35
6.4. Sumaryczna zmiana entropii w procesie nieodwracalnym	36
7. KRYTERIUM SAMORZUTNOŚCI PROCESÓW I KRYTERIUM STABILNOŚCI UKŁADU	37
7.1. Kryterium samorzutności procesów w warunkach izotermiczno-izobarycznych. Entalpia swobodna (G)	37
7.2. Kryterium stabilności układu w warunkach izotermiczno-izobarycznych	38
7.3. Kryterium samorzutności procesów w warunkach izotermiczno-izochorycznych. Energia swobodna (F)	39
7.4. Entalpia swobodna reakcji i energia swobodna reakcji	39
7.5. Termodynamiczne kryterium samorzutności procesów a zasada Berthelota	40
7.6. Entalpia swobodna a energia swobodna	40

8.	STAN METASTABILNY. AKTYWACJA CIEPLNA	41
8.1.	Istota stanu metastabilnego	41
8.2.	Bariera energetyczna. Energia aktywacji	41
8.3.	Stan niestabilny	42
8.4.	Procesy aktywowane cieplnie. Równanie Arrheniusa	42
9.	INNE ZALEŻNOŚCI MIĘDZY FUNKCJAMI TERMODYNOMICZNYMI	44
9.1.	Pochodne entalpii swobodnej i energii swobodnej	44
9.2.	Równanie Gibbsa-Helmholtza	46
9.3.	Równania Maxwella	47
9.4.	Przykłady wykorzystania równań Maxwella	48
10.	TERMODYNOMICZNA KLASYFIKACJA PRZEMIAN FAZOWYCH	51
10.1.	Przemiany fazowe w układzie jednoskładnikowym w świetle kryterium Gibbsa	51
10.2.	Zasada klasyfikacji przemian fazowych według Ehrenfesta	52
10.3.	Przemiany pierwszego rzędu	53
10.4.	Przemiany drugiego rzędu. Przemiany wyższych rzędów	54
10.5.	Klasyfikacja przemian według Münstera	55
10.6.	Zasady klasyfikacji przemian według Landau	56
11.	OBLICZANIE ENTALPII REAKCJI	57
11.1.	Umowne warunki standardowe dla obliczania wartości entalpii	57
11.2.	Entalpia standardowa związku a entalpia reakcji tworzenia związku w warunkach standardowych	58
11.3.	Entalpia reakcji w temperaturze wyższej od temperatury standardowej	58
11.4.	Równania termochemiczne	59
12.	STATYSTYCZNE UJĘCIE ENTROPII	60
12.1.	Samorzutność procesów w ujęciu mikroskopowym	60
12.2.	Entropia jako miara stopnia nieuporządkowania	61
12.3.	Równanie Boltzmanna-Plancka	61
12.4.	Entropia tworzenia roztworu doskonałego w ujęciu statystycznym	62
12.5.	Entropia tworzenia roztworu doskonałego w ujęciu fenomenologicznym	64
12.6.	Konfrontacja fenomenologicznego i statystycznego ujęcia entropii	65
12.7.	Entropia wibracyjna	67
13.	TRZECIA ZASADA TERMODYNAMIKI. OBLICZANIE ENTROPII REAKCJI	68
13.1.	Sformułowanie trzeciej zasady termodynamiki	68
13.2.	Niektóre konsekwencje trzeciej zasady termodynamiki	69
13.3.	Obliczanie entropii reakcji	72
13.4.	Reguła Richardsa i reguła Troutona	72
14.	CIEPŁO WŁAŚCIWE PRZY STAŁYM CIŚNIENIU A CIEPŁO WŁAŚCIWE PRZY STAŁEJ OBJĘTOŚCI	73
14.1.	Istniejące wzory na C_p i C_v	73
14.2.	Ogólna zależność między C_p i C_v	74
14.3.	C_p a C_v dla gazu doskonałego	77
15.	OBLICZANIE ENTALPII SWOBODNEJ REAKCJI	78
15.1.	Termodynamiczne obliczanie entalpii swobodnej reakcji	78
15.2.	Wzór doświadczalny na obliczanie entalpii swobodnej reakcji	78
15.3.	Wyznaczanie wartości entalpii swobodnej reakcji z wykresu Ellinghama	78
16.	WPŁYW CIŚNIENIA NA TEMPERATURĘ PRZEMIANY FAZOWEJ	80
16.1.	Równanie Clausiusa-Clapeyrona	80
16.2.	Analiza wpływu ciśnienia na temperaturę przemiany fazowej	81
17.	PRĘŻNOŚĆ PARY NAD FAZĄ SKONDENSOWANĄ	83
17.1.	Wzory na prężność pary nad fazą skondensowaną	83

17.2. Wpływ rozdrobnienia substancji na prężność jej pary	84
17.3. Konsekwencje zależności prężności pary od stopnia rozdrobnienia substancji	85
18. FUNKCJE TERMODYNAMICZNE ROZTWORÓW	87
18.1. Podział funkcji termodynamicznych ekstensywnych w przypadku roztworów	87
18.2. Funkcje termodynamiczne cząstkowe. Potencjał chemiczny	87
18.3. Wyznaczanie funkcji całkowitej za pomocą znanych funkcji cząstkowych	88
18.4. Związek między funkcjami cząstkowymi składników danego roztworu (równanie Gibbsa-Duhema)	89
18.5. Wyznaczanie funkcji cząstkowych za pomocą znanej funkcji całkowitej danego roztworu dwuskładnikowego	89
18.6. Równanie Gibbsa-Duhema w zastosowaniu do roztworu dwuskładnikowego	91
18.7. Potencjał chemiczny a układy otwarte	93
19. AKTYWNOŚĆ TERMODYNAMICZNA	94
19.1. Roztwory doskonałe. Prawo Raoult'a	94
19.2. Odchylenia od prawa Raoult'a	94
19.3. Definicja aktywności termodynamicznej	96
19.4. Prawo Henry'ego	97
19.5. Stany odniesienia aktywności	97
19.6. Współczynnik aktywności	99
19.7. Fizyczny sens aktywności termodynamicznej	99
19.8. Związek między aktywnością a potencjałem chemicznym	100
19.9. Zależność aktywności od temperatury	101
19.10. Zależność aktywności od ciśnienia	102
20. STAŁA RÓWNOWAGI. IZOTERMA VAN'T HOFFA	103
20.1. Istota stałej równowagi	103
20.2. Izoterma van't Hoffa	103
20.3. Zależność stałej równowagi od temperatury	105
20.4. Zależność stałej równowagi od ciśnienia	106
21. METODY OKREŚLANIA AKTYWNOŚCI	108
21.1. Metody tensymetryczne	108
21.2. Metoda elektrochemiczna	108
21.3. Metoda oparta na równowadze stopu z mieszaniną gazów	110
21.4. Metoda oparta na prawie podziału Nernsta	110
21.5. Obliczanie aktywności z równania Gibbsa-Duhema	111
21.6. Przybliżone obliczanie aktywności z wykresu równowagi fazowej	113
22. OBLICZANIE WARTOŚCI FUNKCJI TERMODYNAMICZNYCH DLA RÓŻNYCH RODZAJÓW ROZTWORÓW	115
22.1. Roztwory doskonałe	115
22.2. Roztwory niedoskonałe. Funkcje resztkowe (nadmiarowe)	117
22.3. Roztwory regularne	118
22.4. Roztwory semiregularne i roztwory subregularne	120
22.5. Wzory Krupkowskiego	120
22.6. Quasi-chemiczne ujęcie roztworów	124
23. TERMODYNAMICZNE METODY BUDOWY WYKRESÓW RÓWNOWAGI FAZO-WEJ	130
23.1. Równowaga fazowa	130
23.2. Metoda wspólnej stycznej	131
23.3. Analiza krzywych entalpii swobodnej tworzenia roztworu przy $N_A \rightarrow 0$ i $N_B \rightarrow 0$	135
23.4. Układy trójskładnikowe	136
23.5. Wzór Schrödera-Le Chateliera	137
23.6. Wzór van Laara-Bowena	138

23.7. Wyznaczanie wykresów równowagi fazowej przy użyciu elektronicznej techniki obliczeniowej	138
24. UKŁADY WIELOSKŁADNIKOWE	140
24.1. Kierunki podejścia do układów wieloskładnikowych	140
24.2. Współczynniki oddziaływania i parametry oddziaływania	140
24.3. Roztwory wieloskładnikowe w ujęciu Krupkowskiego	142
24.4. Wpływ pierwiastków stopowych na aktywność węgla w austenicie	144
25. TERMODYNAMICZNE UJĘCIE DEFECTÓW STRUKTURY KRystalicznej	149
25.1. Defekty punktowe i liniowe	149
25.2. Granice ziarn, granice międzyfazowe, napięcie powierzchniowe, napięcie międzyfazowe	151
25.3. Termodynamiczne konsekwencje istnienia granic ziarn – zjawisko Gibbsa-Thomsona	152
25.4. Wpływ granic międzyfazowych na równowagę w układzie dwufazowym	153
25.5. Adsorpcja na granicach ziarn	155
25.6. Oddziaływanie defektów struktury krystalicznej z pierwiastkami tworzącymi roztwory stałe międzywęzłowe	155
26. GŁÓWNE KIERUNKI ZASTOSOWANIA TERMODYNAMIKI DO ZAGADNIEŃ METALURGICZNYCH I DO ZAGADNIEŃ OBRÓBKI CIEPLNEJ	157
26.1. Wykresy Ellinghama i ich przydatność dla metalurgii	157
26.2. Utleniające lub redukujące działanie atmosfery piecowej na wsad metalowy	161
26.3. Nawęglające lub odwęglające działanie atmosfery piecowej na stal	167
26.4. Prawo Sievertsa	168
26.5. Krytyczna ocena przydatności wykresów entalpii swobodnej tworzenia związków	169
27. PODSTAWY TERMODYNAMIKI PROCESÓW NIEODWRACALNYCH	171
27.1. Źródło entropii	171
27.2. Siły termodynamiczne i przepływy termodynamiczne. Równanie fenomenologiczne Onsagera. Efekty krzyżowe	172
27.3. Zasada Curie	173
27.4. Relacje przemienności	174
27.5. Stany stacjonarne i niestacjonarne	174
27.6. Dyfuzja izotermiczna w układach wieloskładnikowych	174
28. TERMODYNAMIKA PRZEMIAN FAZOWYCH W UKŁADACH JEDNOSKŁADNIKOWYCH	176
28.1. Zarodkowanie homogeniczne w fazie ciekłej	176
28.2. Zarodkowanie homogeniczne w fazie stałej	180
28.3. Zarodkowanie heterogeniczne	181
29. TERMODYNAMIKA PROCESÓW ROZKŁADU ROZTWORU STAŁEGO	185
29.1. Zarodkowanie w stopach	185
29.2. Rozkład spinodalny	185
29.3. Rozkład roztworu przez zarodkowanie i wzrost zarodków	189
29.4. Powstawanie faz metastabilnych przy rozkładzie roztworu stałego	191
30. TERMODYNAMIKA PRZEMIANY MARTENZYTYCZNEJ W STOPACH	196
30.1. Charakterystyka przemiany martenzytycznej	196
30.2. Przemiana martenzytyczna w układzie Fe-C	199
30.3. Przemiana martenzytyczna odwrotna	201
Literatura	203