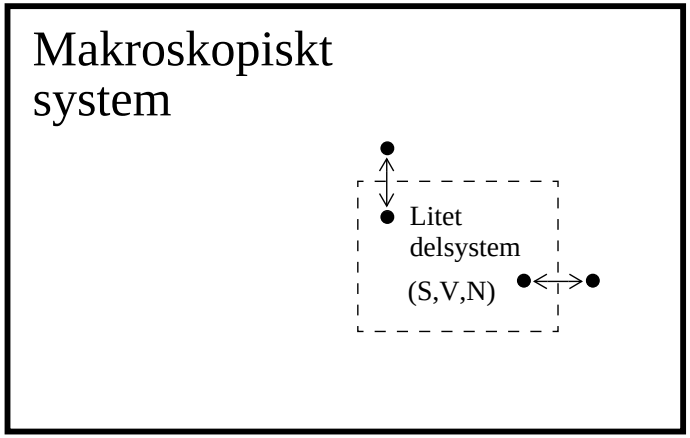
IV. Faser

IV.1. Partikeltalet som termodynamisk variabel

Hittills har vi alltid under kursen antagit att partikeltalet N bevaras. Nu frångår vi detta krav.



Vi betraktar ett delsystem karakteriserat av S, V, N i jämvikt med en värmereservoar med temperaturen T.

$N =$ antalet partiklar eller beståndsdelar i delsystemet

Systemets energi kan förändras genom att förändra partikeltalet. Alltså bör vi få en tilläggsterm till II grundlagen som beror på dN. Om partiklarna är identiska måsta energiförändringen helt enkelt vara $\propto dN$ så vi kan skriva

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \tag{1}$$

där vi introducerat

$$\begin{aligned} \mu &\equiv (\frac{\partial E}{\partial N})_{S,V} \\ &= \text{systemets kemiska potential} \\ &= \text{energiökningen per tillförd partikel} \end{aligned} \tag{2}$$

Nu förändras även de övriga termodynamiska potentialernas derivator:

$$F = E - TS \tag{3}$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \tag{4}$$

$$G = E - TS + PV \tag{5}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \tag{6}$$

$$F = F(T, V, N) \tag{7}$$

$$G = G(T, P, N) \tag{8}$$

Det är ofta bekvämt att definiera en ytterligare termodynamisk potential Ω som beror av T, V och μ:

$$\Omega \equiv F - \mu N \tag{9}$$

$$\Longrightarrow d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \tag{10}$$

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu) \tag{11}$$

$$N = -(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu})_{T,V} \tag{12}$$

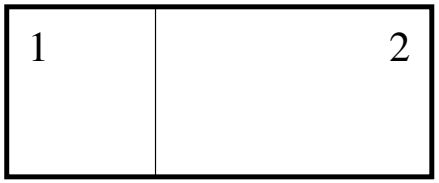
Potentialfunktionen Ω kallas systemets **stora potential** (grand potential)

IV.1.1. Gibbs' potentials beroende av N

$$G = G(T, P) \tag{13}$$

Här är T och P intensiva variabler medan G är en extensiv funktion (potential)

Vi betraktar ett system med två delsystem



$$G_{1+2} = G_1(T, P) + G_2(T, P) \tag{14}$$

Dvs.

$$G_{1+2+\ldots+N} = \sum_{i=1}^{N} G_i(T, P) \tag{15}$$

är

$$G(T, P, N) = Ng(T, P) \tag{16}$$

där vi definierat g som Gibbs' potential per partikel. Ur ekvation 6 ser vi att

$$(\frac{\partial G}{\partial N})_{T,P} = \mu \tag{17}$$

men samtidigt bör ju ur $G = Ng(T, P)$ gälla att

$$(\frac{\partial G}{\partial N})_{T,P} = g \tag{18}$$

Alltså

$$\mu = g = \frac{G}{N} \tag{19}$$

$$\boxed{\text{Den kemiska potentialen är helt enkelt Gibbs' potential per partikel}}$$

Därmed fås vidare

$$G = N\mu(T, P) \tag{20}$$

$$\Omega = F - \mu N = F - G \tag{21}$$

$$= F - (F + PV) = -PV \tag{22}$$

och alltså

$$\boxed{\Omega = -PV} \tag{23}$$

dvs. den stora potentialen ger direkt tillståndsekvationen!

Mao. gäller för en idealgas att

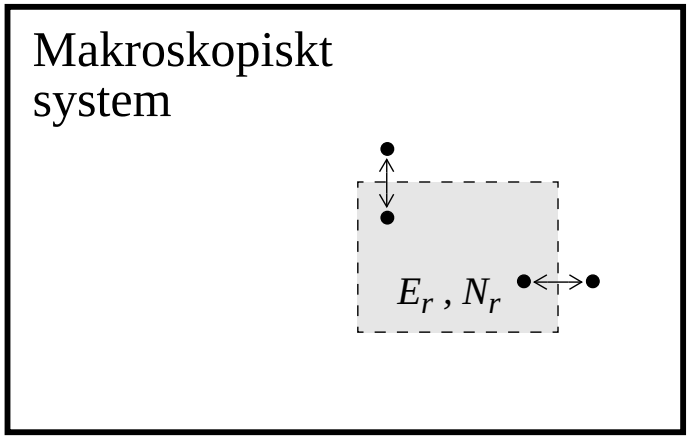
$$\boxed{\Omega = -NkT} \tag{24}$$

Allmänt gäller ur ekvationen för $d\Omega$:

$$S = -(\frac{\partial \Omega}{\partial T})_{V,\mu} \tag{25}$$

$$N = -(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu})_{T,V} = V(\frac{\partial P}{\partial \mu})_{T,V} \tag{26}$$

IV.1.2. Den makrokanoniska fördelningsfunktionen



Vi betraktar ett litet delsystem i jämvikt med sin omgivning vid temperaturen T.

Om delsystemets energinivåer är $\{E_r\}$ och dess möjliga partikeltal $\{N_r\}$ är det naturligt att antaga att sannolikheten för att dess partikeltal är N_r och dess energi E_r vid en observation är proportionell mot antalet mikrotillstånd i det omgivande systemet som har energin $E_0 - E_r$ och partikeltalet $N_0 - N_r$:

$$P(E_r, N_r) \propto \Omega(E_0 - E_r, N_0 - N_r) \tag{27}$$

$$= e^{S(E_0 - E_r, N_0 - N_r)/k_B} \tag{28}$$

Vi använder oss nu av Taylor-expansionens linjära termer:

$$S(E_o - E_r, N_o - N_r) \approx S(E_0, N_0) - E_r(\frac{\partial S}{\partial E})_{E_0} - N_r(\frac{\partial S}{\partial N})_{N_0} \tag{29}$$

och får då

$$p(E_r, N_r) = \text{ konstant} \times e^{[-E_r(\frac{\partial S}{\partial E})_{E_0} - N_r(\frac{\partial S}{\partial N})_{N_0}]/k_B} \tag{30}$$

Den första termen är lätt att behandla:

$$(\frac{\partial S}{\partial E})_{E_0} = \frac{1}{T} = (\frac{\partial S}{\partial E})_{N,V} \tag{31}$$

men

$$(\frac{\partial S}{\partial N})_{V,E} = ? \tag{32}$$

För att få ett uttryck för denna term använder vi

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \tag{33}$$

$$\left.\begin{array}{l} V = \text{konst.} \\ E = \text{konst.} \end{array}\right\} \Longrightarrow TdS = -\mu dN \tag{34}$$

$$\Longrightarrow (\frac{\partial S}{\partial N})_{E,V} = -\frac{\mu}{T}; \tag{35}$$

och får nu

$$p(E_r, N_r) \sim \text{ konst} \times e^{-E_r/k_BT + N_r\mu/k_BT}; \tag{36}$$

Med

$$\beta \equiv \frac{1}{k_BT}, \tag{37}$$

kan vi skriva detta litet vackrare som

$$p(E_r, N_r) = \text{ konstant } \times e^{-\beta E_r + \mu\beta N_r}. \tag{38}$$

Standardbeteckning:

$$p(E_r, N_r) = \frac{1}{Z_N} e^{\beta[\mu N_r - E_r]}, \tag{39}$$

$$Z_N = \sum_{N_r, E_r} e^{\beta(\mu N_r - E_r)} \tag{40}$$

Z_N kallas den "stora partitionsfunktionen"

Genom att betrakta en ensemble av identiska system kan man på samma sätt som för system med fast partikeltal visa att

$$S = -k_B \sum_{N,n} P_{N,n} \ln P_{N,n} \tag{41}$$

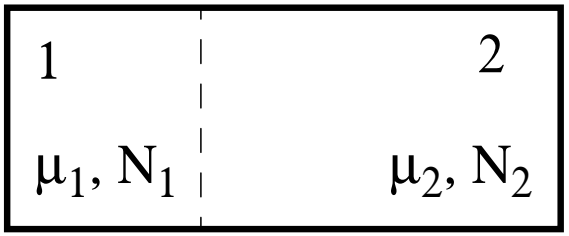
$P_{N,n}$ = sannolikheten för att delsystemet har N partiklar och finns i det n:te energitillståndet för ett N-partikelsystem.

IV.2. Fasjämvikt

Om ett makroskopiskt system består av flere homogena skilda komponenter, som är i termisk jämvikt med varandra, kallas dessa komponenter faser.

IV.2.0.1. Tvåfasjämvikt

Jämvikt mellan två faser kräver att temperaturerna och tryckena i de båda faserna är lika (vilket visats tidigare under denna kurs): för två faser 1 och 2 är



$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2. \qquad (42)$$

I ett sådant isotermiskt-isobariskt system antar Gibbs potential sitt minimum i jämvikt. För ett

system av två faser blir då

$$G = N_1 g_1(T, P) + N_2 g_2(T, P) \tag{43}$$

med

$$N = N_1 + N_2 = \text{ konstant.} \tag{44}$$

Kravet att G minimeras förutsätter att variationen $\delta G = 0$ för T, P konstant:

$$\delta G = \delta N_1 g_1(T, P) + \delta N_2 g_2(T, P) = 0. \tag{45}$$

Då

$$N = N_1 + N_2 = \text{ konstant} \tag{46}$$

följer att

$$\delta N_1 = -\delta N_2, \tag{47}$$

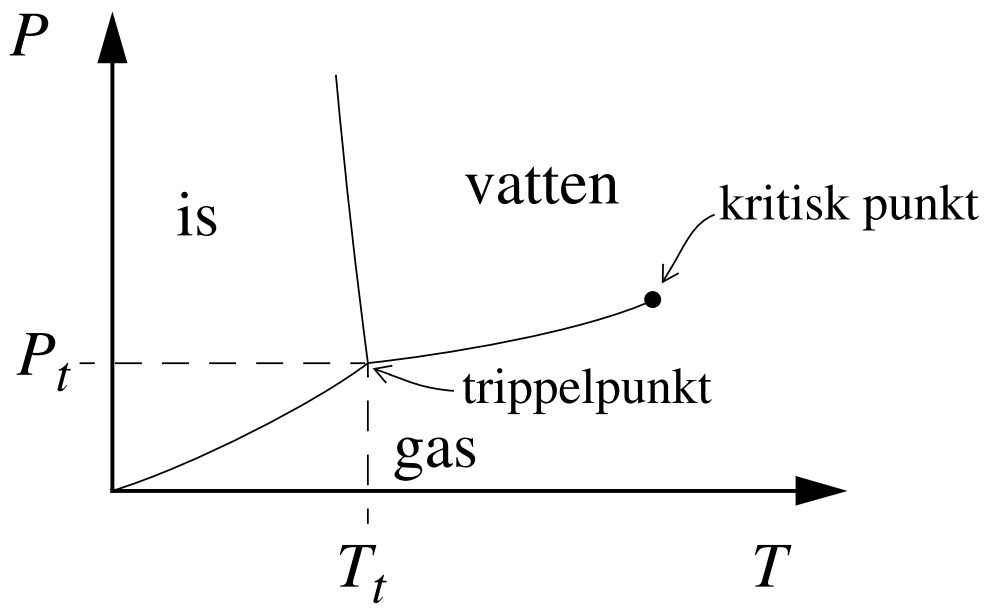
så att

$$0 = \delta N_1 \{g_1(T, P) - g_2(T, P)\}. \tag{48}$$

Då δN_1 representerar en godtycklig variation följer att

$$\boxed{g_1(T, P) = g_2(T, P)} \tag{49}$$

Denna ekvation definierar en kurva i T, P-planet. Om systemet har flera faser skiljs de alla åt av en kurva, t.ex. på följande sätt:



IV.2.0.2. Trefasjämvikt

Om vi skulle upprepa härledningen ovan för tre faser skulle vi få att trefasjämvikt innebär

$$\boxed{g_1(T,P) = g_2(T,P) = g_3(T,P)} \tag{50}$$

Denna ekvation beskriver en punkt i ett (P,T) diagram. Tre faser kan vara i jämvikt bara i diskreta punkter - för vatten är detta den s.k. trippelpunkten vid $T_t = 0.01$ ^{o}C och $P_t =$ 4.58 mmHg $=$ 611.73 Pa.

Vidare ser vi att ekvation 50 har två ekvationer och två obekanta, och alltså kan ha exakt en lösning. Därmed kan ett (enkomponents-) system ha högst en trippelpunkt och högst tre faser i jämvikt.

Däremot är det nog möjligt att samma ämne har flera olika allotropa former (komponenter), och då kan den ha flera trippelpunkter. Vi återkommer till detta i kapitlet om fastransitioner.

IV.2.1. Clausius-Clapeyron-ekvationen

Betrakta ett steg $(T, P) \rightarrow (T + dT, P + dP)$ längs jämviktskurvan mellan två faser:

$$g_1(T, P) = g_2(T, P); \tag{51}$$

$$g_1(T + dT, P + dP) = g_2(T + dT, P + dP). \tag{52}$$

Om den senare ekvationen utvecklas i en Taylor-serie efter dT och dP, fås

$$(\frac{\partial g_1}{\partial T})_p dT + (\frac{\partial g_1}{\partial P})_T dP = (\frac{\partial g_2}{\partial T})_P dT + (\frac{\partial g_2}{\partial P})_T dP \tag{53}$$

Denna ekvation kan skrivas om i formen

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\Delta(\frac{\partial g}{\partial T})_P}{\Delta(\frac{\partial g}{\partial P})_T}, \tag{54}$$

där symbolen Δ anger de diskreta skillnaderna mellan Gibbs-potentialens derivator i de två faserna.

Då

$$G = Ng(T, P) \tag{55}$$

gäller för konstant N att

$$dG = -SdT + VdP = Ndg, \tag{56}$$

varav följer att

$$(\frac{\partial g}{\partial T})_P = -\frac{S}{N}; \quad (\frac{\partial g}{\partial P})_T = \frac{V}{N} \tag{57}$$

Av ekvationerna 54 och 57 följer att

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \tag{58}$$

Här är ΔS och ΔV entropin och volymförändringarna vid fasövergången.

Då $dQ = TdS$ kan vi skriva

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{L}{T}, \tag{59}$$

där vi definierat L som den s.k. latenta värmen vid fasövergången. Insättning ger

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}. \tag{60}$$

Denna ekvation, som anger kokpunktens tryckberoende, kallas Clausius-Clayperon-ekvationen.

Då kokning av vatten innebär förändring är det uppenbart att det leder till en entropiökning: $\Delta S > 0 \rightarrow L > 0$. Av detta följer att kokpunktens temperatur sjunker vid minskande tryck

IV.2.1.1. Exempel

Vi vill nu beräkna hur vattnets kokpunkt ändrar med temperaturen.

Clausius-Clapeyron: $\dfrac{dP}{dT} = \dfrac{L_v}{T\Delta V}$

Vattnets specifika ångbildningsvärme L_v (vid $T = 373$ K, $P = 1$ atm) $= 2,257\times10^6$ J/kg.

För att uppskatta ΔV använder vi

$$\Delta V = V_{\text{gas}} - V_{\text{vätska}} \approx V_{\text{gas}} \text{ ty } V_{\text{vätska}} \ll V_{\text{gas}} \tag{61}$$

Därmed är

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{L_v P}{T\,NkT} \tag{62}$$

Lösning av denna differentialekvation ger

$$\int_{P_0}^{P} \frac{dP}{P} = \frac{L_v}{Nk} \int_{373\mathrm{K}}^{T} \frac{dT}{T^2} \implies \frac{1}{T} = -\frac{Nk}{L_v} \ln \frac{P}{P_0} + \frac{1}{373} \tag{63}$$

T.ex. för P= 2 bar ger insättning av L_v och $N = N_A \frac{1\ \mathrm{kg}}{18\ \mathrm{g}}$ ger $T = 394.0$ K.

Här är en tabell av exempelvärden beräknade med denna ekvation jämfört med experiment:

P (bar)	Beräknat värde (°C)	Experiment [CRC] (°C)
0.1	44.2	45.82
0.3	68.6	69.11
0.5	81.2	81.34
1.5	111.9	111.38
2.0	120.9	120.24

Notera att Mandl ger i kapitel 8.5.2 en grövre approximation som ger mycket sämre resultat!!

IV.2.2. Fastransitioner

Fastransitioner som har ett ändligt latent värme, eller vars Gibbs-potentials derivata är diskontinuerlig, kallas fastransitioner av I ordningen. Sådana fastransitioner för vilka $(\partial g/\partial T)$ är kontinuerlig kallas fastransitioner av II ordningen. Ett exempel på en sådan är transitionen mellan en resistiv och en supraledande fas i en metall.

Typs II transitioner är alltså "mjukare" än typs I.

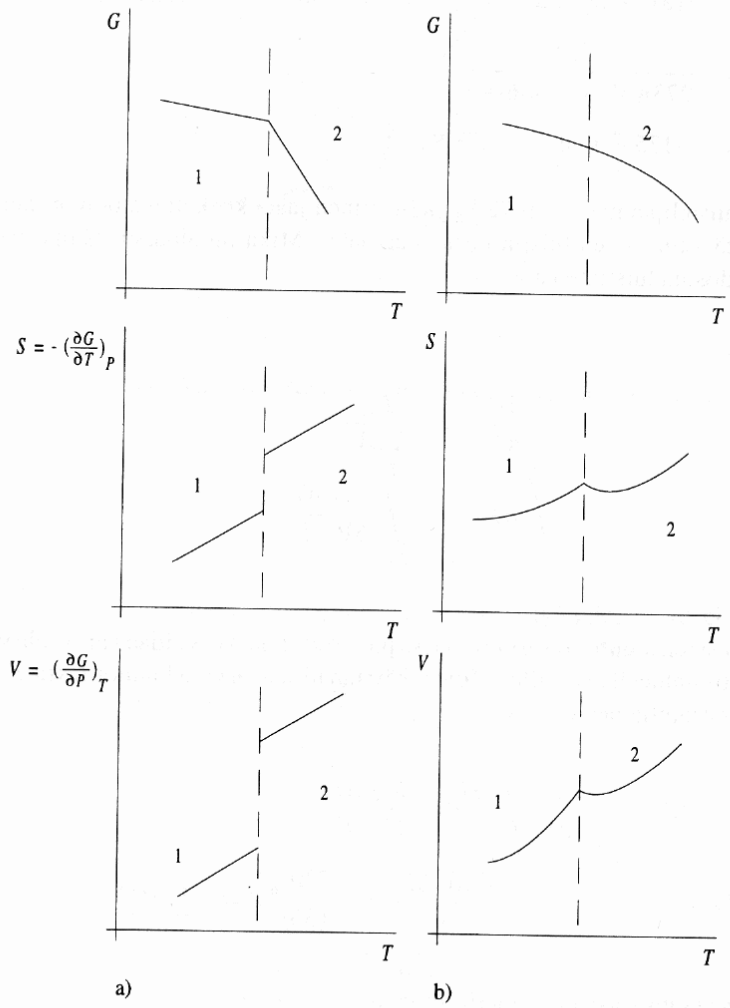
Då $dG = SdT + VdP$ gäller dessutom

$$S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{64}$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \tag{65}$$

så utgående av beteendet av $G(T)$ vid transitionspunkten kan man lista ut beteendet av S och V.

Dessa beteenden illustreras i bilden nedan:



Kuva 7.8: Gibbsin funktion G, entropian S ja tilavuuden V käyttäytyminen a) I lajin ja b) II lajin faasimuutoksessa lämpötilan funktiona.

IV.3. Fasdiagram

[Mandl 8.3; Callister 9; Atkins 8]

IV.3.1. Allmänn definition och fysikaliska typer

Helt allmännt kan man använda ett (tvådimensionellt) fasdiagram till att illustrera tillståndet i vilket som helst system som beror på två variabler, d.v.s. som är en funktion av typen

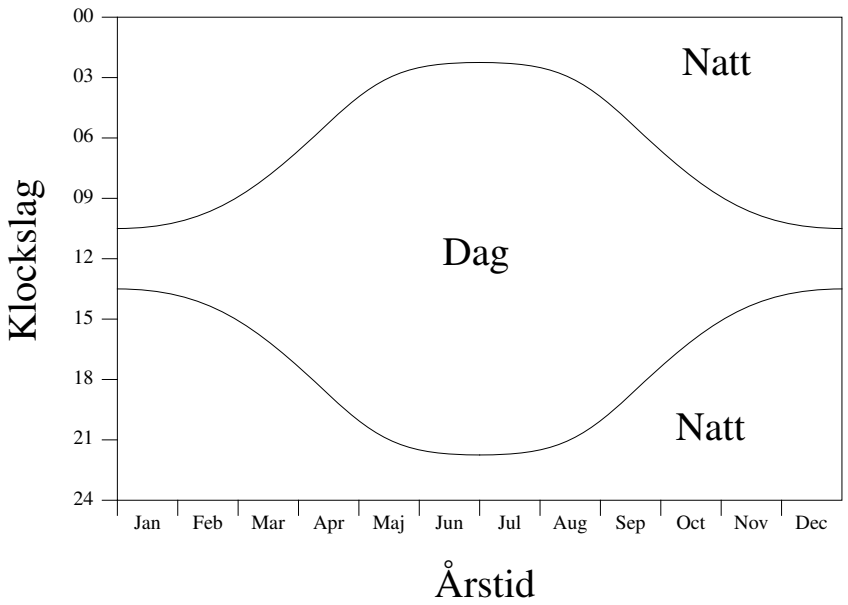
$$t(x, y) \tag{66}$$

Som ett exempel kunde man beskriva när det är dag och natt i södra Finland som funktion av

$$x = \text{ årstid} \tag{67}$$

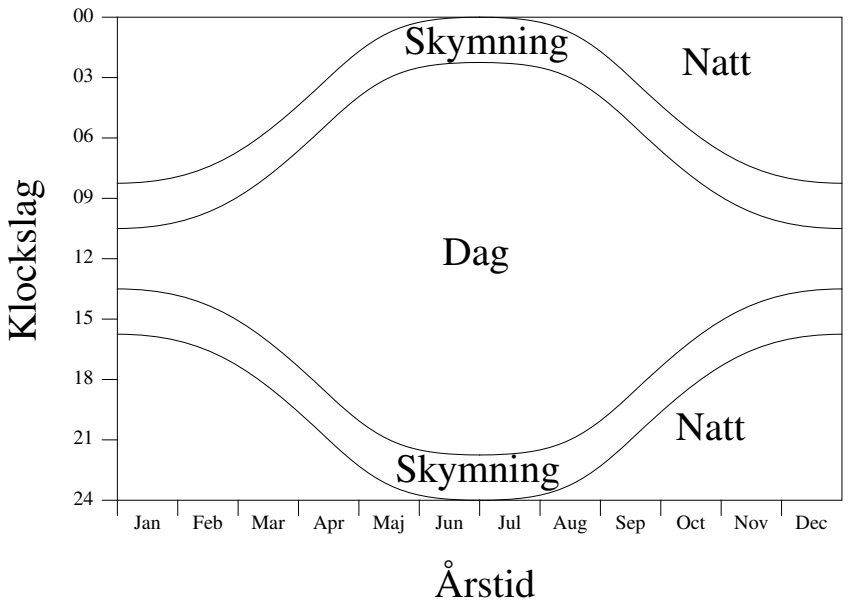
$$y = \text{ klockslag} \tag{68}$$

med ett fasdiagram som ser ungefär ut på följande sätt:



där alltså variabeln $t =$ "natt" eller "dag".

Givetvis kan t ha fler värden än två. Här är ett fortsättningsexempel där också skymningstid ingår:



I fysiken och kemin används dock fasdiagram allra mest i vissa relativt väldefinierade former. Bland de viktigaste av dessa är

$$(P, T) \quad : \quad \text{tryck-temperatur-fasdiagram} \tag{69}$$

$$(T, x) \quad : \quad \text{temperatur-komposition-fasdiagram} \tag{70}$$

$$(P, x) \quad : \quad \text{tryck-komposition-fasdiagram} \tag{71}$$

$$\tag{72}$$

Den första typen används för ett enda ämne, medan den senare används för ett binärt material $A_x B_{1-x}$ som berättar vilken fas materialet befinner sig i för olika kompositioner x.

Vi går igenom de tre nämnda typerna i något större detalj.

Det är viktigt att inse att alla normala termodynamiska fasdiagram är uttryckligen **jämviktsfasdiagram.** De beskriver jämviktstillståndet av ett material som funktion av några variabler, men säger inget om hur länge det tar att nå jämvikt.

I verklig materialprocessering är det helt möjligt att någon fas bildas så långsamt, att man kan röra sig 'förbi' denna fas utan att den någonsin bildas.

.

Det är fullständigt möjligt att bilda olika typer av ojämviktsfasdiagram, men på denna kurs behandlar vi endast jämviktstyperna.

IV.3.2. Tryck-temperatur-fasdiagram

Faserna i ett ämne som funktion av de vanligaste termodynamiska variablerna tryck och temperatur kan behändigt presenteras i ett (P, T)-fasdiagram.

Fasdiagrammet för ett enkomponentsystem som har endast en fast fas presenterades redan ovan med exemplet för vatten. Men vi upprepar det här för att se vad de olika fastransitionskurvorna kallas:

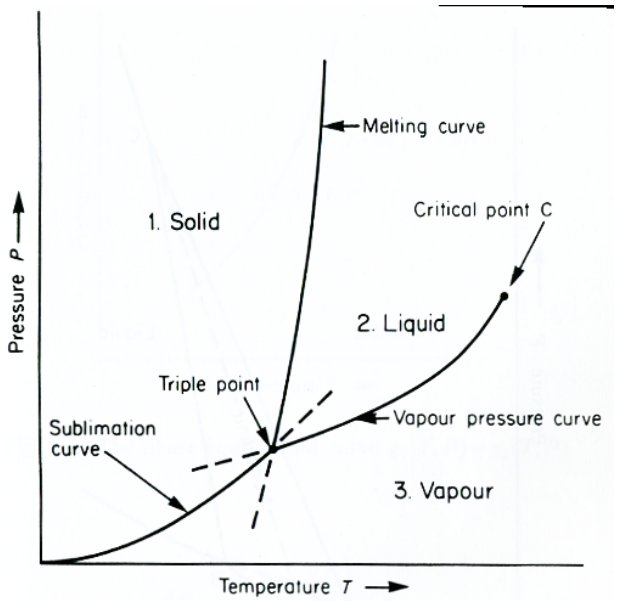


Fig. 8.4. Phase diagram of a one-component system possessing one triple point only.

Vi har alltså:

- Sublimationskurvan
- Ångtryckskurvan
- Smältningskurvan

och givetvis den ovan redan nämnda trippelpunkten och kritiska punkten.

I fall ett fast ämne har mer än en fas, blir fasdiagrammet givetvis mer komplicerat, och ämnet kan ha flera trippelpunkter. Här är ett exempel, svavel, som har både en monoklinisk och en rombisk kristallin fas:

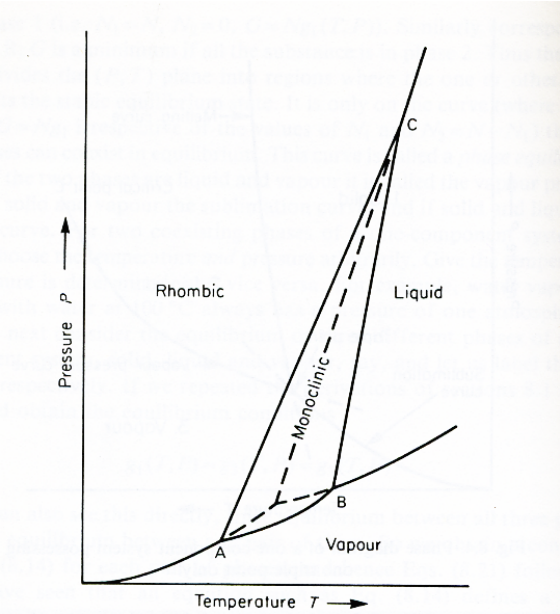
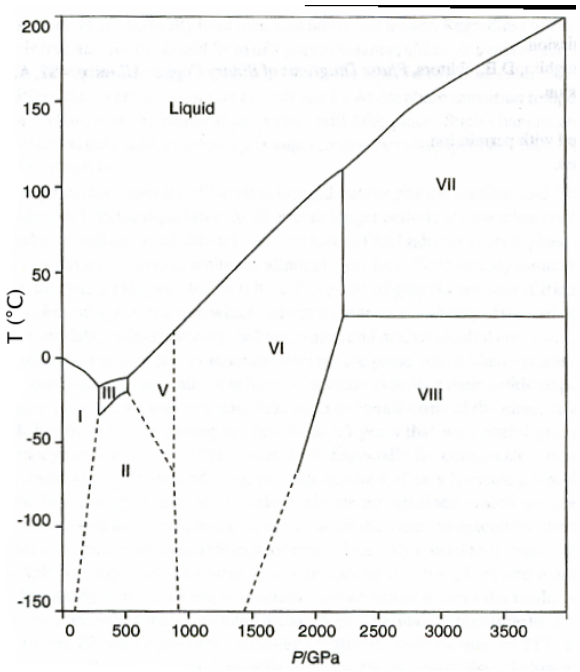


Fig. 8.5. Schematic phase diagram for sulphur.

Givetvis kan ett fast ämne ha ett stort antal fasta faser. T.ex is har följande välkända faser (nyligen har det hittats åtminstone en till vid höga tryck) [CRC 12-202]:



Som det syns är beteendet komplicerat och inte fullständigt väl känt. Faserna är också mycket olika varandra:

Phase	Crystal system	Cell parameters	Z	n	ρ/g cm^{-3}	Triple ponts
Ih	Hexagonal	$a = 4.513$; $c = 7352$	4	4	0.93	I-III: -21.99°C, 209.9
Ic	Cubic	$a = 6.35$	8	4	0.94	
II	Rhombohedral	$a = 7.78$; $\alpha = 113.1°$	12	4	1.18	
III	Tetragonal	$a = 6.73$; $c = 6.83$	12	4	1.15	III-V: -16.99°C, 350.1
IV	Rhombohedral	$a = 7.60$; $\alpha = 70.1°$	16	4	1.27	
V	Monoclinic	$a = 9.22$; $b = 7.54$, $c = 10.35$; $\beta = 109.2°$	28	4	1.24	V-VI: 0.16°C, 632.4
VI	Tetragonal	$a = 6.27$; $c = 5.79$	10	4	1.31	VI-VII: 82°C, 2216 M
VII	Cubic	$a = 3.41$	2	8	1.56	
VIII	Tetragonal	$a = 4.80$; $c = 6.99$	8	8	1.56	
IX	Tetragonal	$a = 6.73$; $c = 6.83$	12	4	1.16	
X	Cubic	$a = 2.83$	2	8	2.51	

(man behöver inte lära sig tabellen utantill, den visas bara som exempel...).

IV.3.3. Temperatur-komposition-fasdiagram

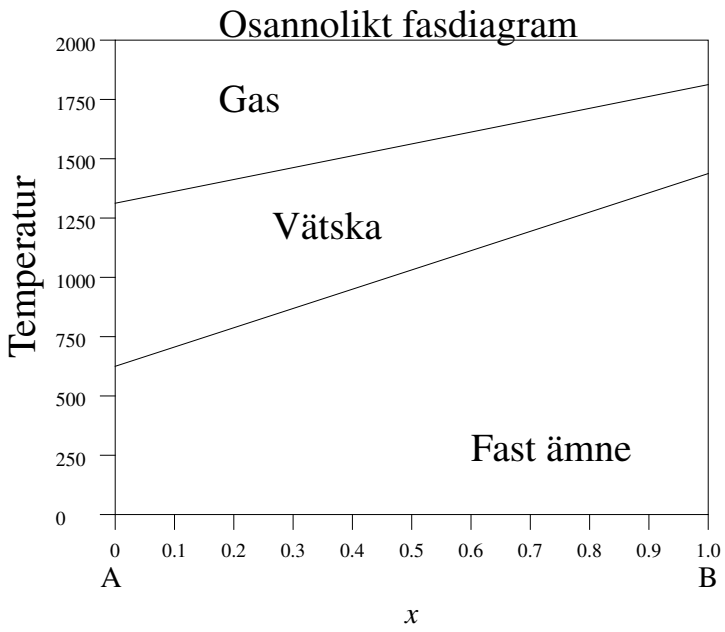
En annan mycket viktig klass av fasdiagram är de, där den ena variabeln är kompositionen i ett blandat material.

T.ex. för en legering $A_x B_{1-x}$ kan man beskriva dess faser som funktion av kompositionen x, där $0 \leq x \leq 1$.

Här bör man dock notera att man istället för den atomära koncentrationen x givetvis också kan använda massprocenten av det ena materialet jämfört med hela massan. Då det är lättare att mäta massor experimentellt, ges fasdiagram ofta för vikt- istället för kompositionsprocent.

Det enklaste tänkbara fasdiagrammet man kunde tänka sig är den för en binär fas där A och B är helt lösliga för alla x, och där smältpunkten varierar linjärt mellan de två rena materialens smältpunkt.

Den smultna fasen och kokpunkten antas på liknande sätt vara homogena respektive linjära:



Tyvärr existerar det just inte alls såhär enkla fasdiagram!

Men orsaken därtill ger lite insikt i smältningens och kokningens fysik.

Tänk vad som händer då man hettar upp t.ex. en vätska. En av ämnena (A i bilden ovan) har en lägre kokpunkt, är alltså mer "volatil". Därmed är det naturligt att anta att denna kokar lättare än den andra komponenten (B).

Om man nu tänker sig att man rör sig uppåt utgående från någon viss komposition till kokpunkten, kokar det mera av materialet A än B. Därmed har gasen inte samma komposition som vätskan. Kontentan av detta blir att ovanför kokpunkten finns ett område i (T, x) där det både existerar vätska och gas samtidigt!

Helt samma argument kan göras för smältning.

Låt oss se på ett verkligt exempel: Cu-Ni-systemets smältning:

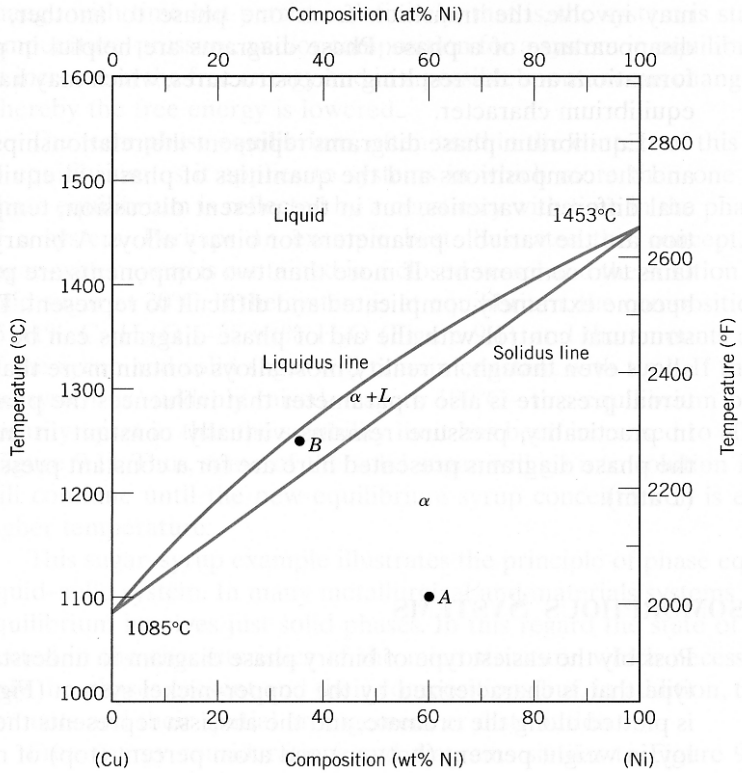


FIGURE 9.2 (*a*) The copper–nickel phase diagram. [Adapted from *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash (Editor), 1991. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.] (*b*) A portion of the copper–nickel phase diagram for which compositions and phase amounts are determined at point *B*.

- Övre delen är en helt blandad 'normal' vätska (L)
- Nedre delen är den så kallade α-fasen, där Cu och Ni är slumpmässigt blandade i en så kallad FCC-gitterstruktur (vad denna är behöver vi inte nu bekymra oss om). En dylik fas där två olika ämnen är helt blandade kallas **isomorf.**

Dessa är båda enkla en-fasområden (eng. "single phase").

Men det intressanta är mellanfasen. Det är ett s.k. **tvåfas**-område (eng. "two phase") där det samtidigt existerar två olika former av materialet i jämvikt. Där finns alltså i detta fall både vätska (L) och α-fas; därav beteckningen $\alpha + L$ i bilden.

Linjerna som omger dessa kallas på latin **solidus** och **liquidus.**

Orsaken av att denna form av fasdiagram uppkommer kan förstås mera vetenskapligt än med det kvalitativa argumentet ovan genom att betrakta Gibbs potential G.

Vi minns att ett ämne i konstant temperatur och tryck strävar till att minimera Gibbs potential G. Detta innebär att kvalitativt sätt kan smältning som funktion av komposition X beskrivas med kurvor av $G(X, T)$ skilt för den smultna och fasta fasen, $G_L(X, T)$ samt $G_S(X, T)$ (L står för liquid och S för solid).

Vid höga temperaturer, ovanom smältpunkten, måste Gibbs potential för den smultna fasen vara minimum, och vice versa. Men det är osannolikt att kurvorna skulle vara helt symmetriska, så i något skede korsar de säkert varandra vid olika T. Detta leder till följande kvalitativa beteende:

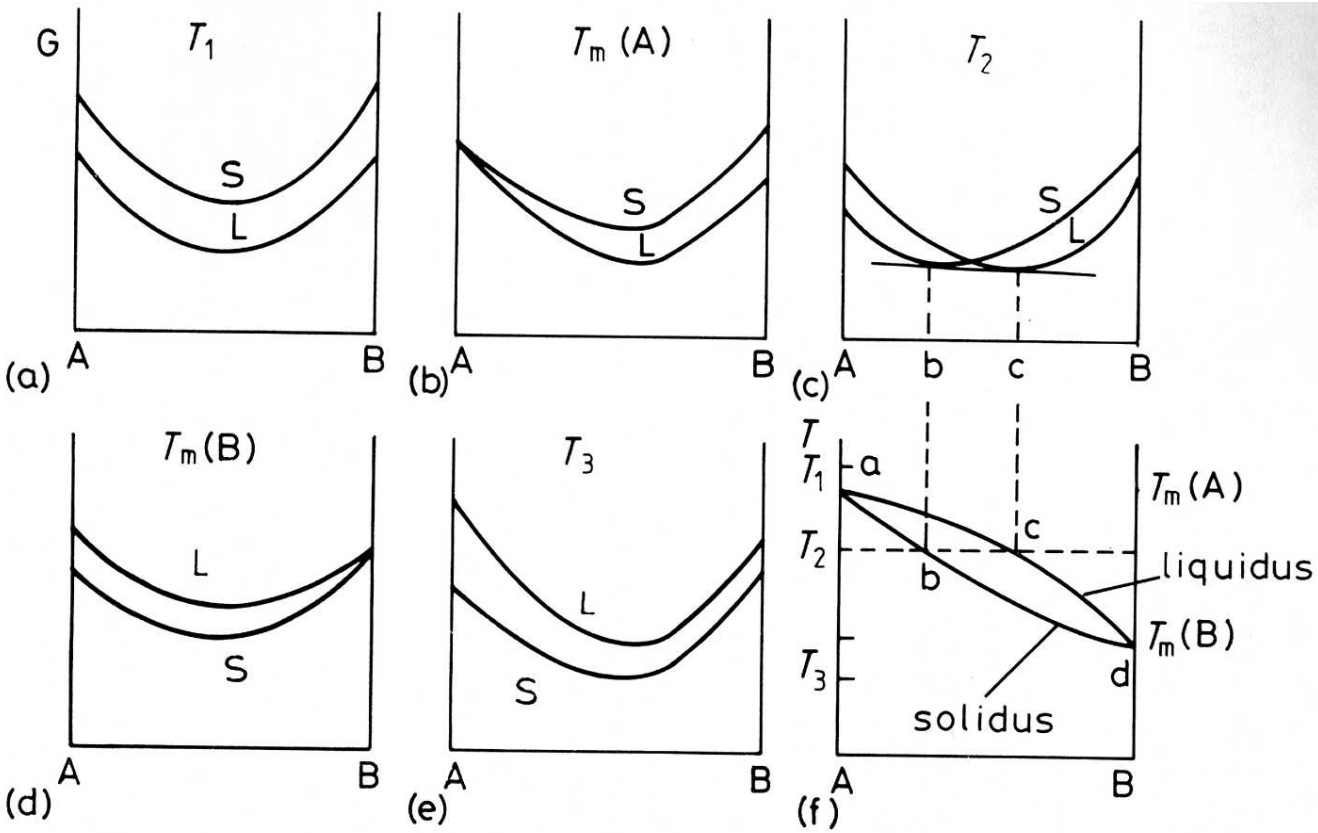


Fig. 1.29 The derivation of a simple phase diagram from the free energy curves for the liquid (L) and solid (S).

Det intressanta är nu vad som sker i temperaturen T_2. Vi betraktar det i detalj, för två generiska faser α och β:

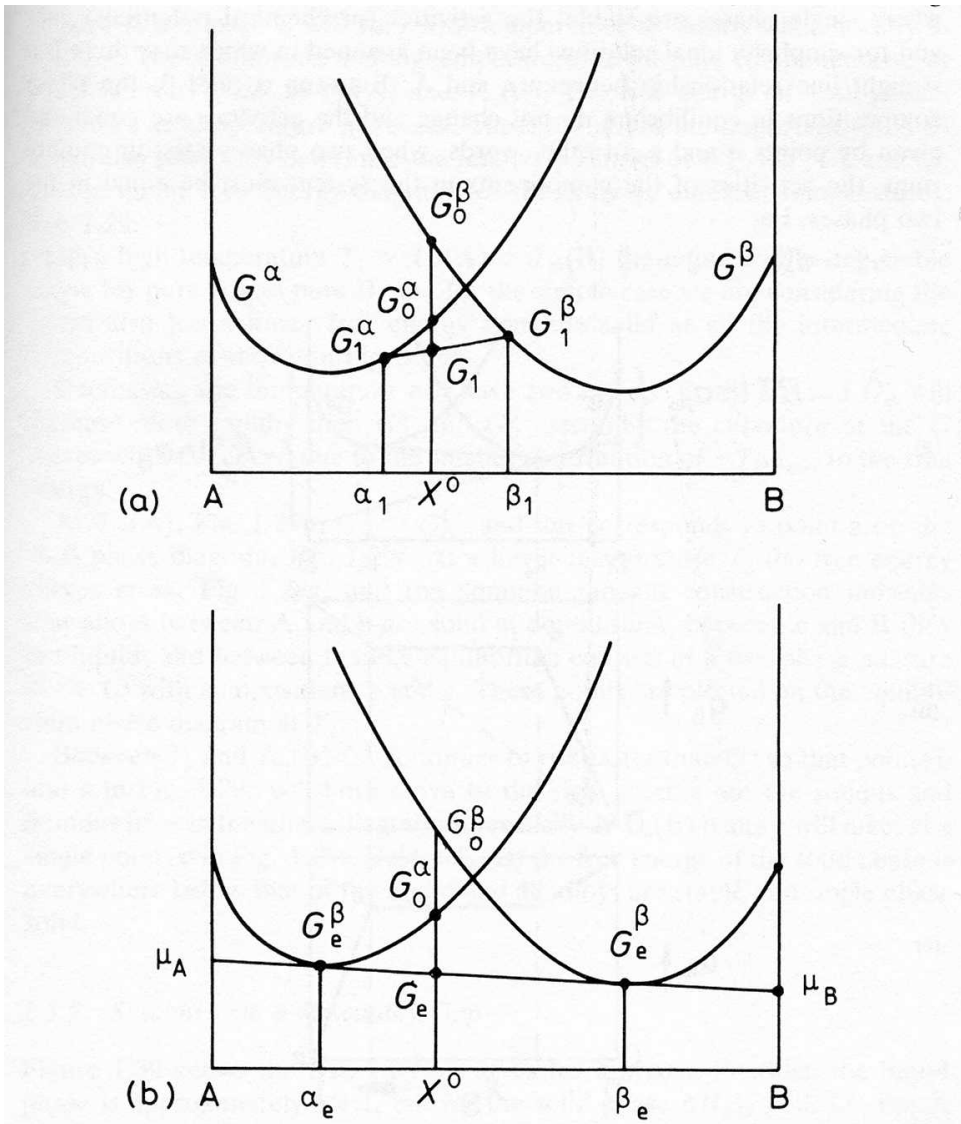


Fig. 1.27 (a) Alloy X^0 has a free energy G_1 as a mixture of $\alpha_1 + \beta_1$. (b) At equilibrium, alloy X^0 has a minimum free energy G_e when it is a mixture of $\alpha_e + \beta_e$.

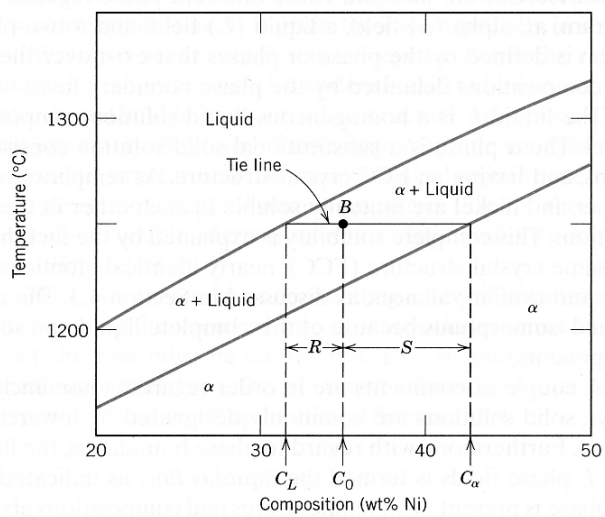
Vi funderar vad som sker ifall materialet har kompositionen X^0:

- Snabbt tänkt skulle allt vara homogent i fas α, och Gibbs potential $G = G_0^\alpha$.
- Men: tänk om istället det finns både fas α och β?
- Ifall vi har α_1 av α och β_1 av β kommer man till $G = G_1 < G_0^\alpha$. Alltså kan systemet sänka sin Gibbs potential genom att separera i två faser!
- Den minsta möjliga Gibbs potential fås med den s.k. **tangentkonstruktionen,** som sammanbinder kurvorna med en rak linje som skär båda kurvorna tangentiellt. (Detta kan visas rigoröst med att använda den s.k. aktiviteten, men detta görs inte på denna kurs).
- Detta minimum ger två punkter α_e och β_e som ger jämviktskoncentrationerna av de två faserna. Dessa punkter ger läget för liquidus och solidus vid denna temperatur!

IV.3.3.1. Bestämning av faskomposition

Det bästa med fasdiagram för tvåfasområden är att man från diagrammet kan direkt lista ut den exakta kompositionen i en given punkt i tvåfasområdet. Utgående från tangentkonstruktionen kan man visa att detta görs på följande sätt.

Betrakta punkten B i bilden ovan för Cu-Ni systemet, som är punkten $x = 35$ vikt-% Ni vid 1250 °C. Betrakta en zoom-in av denna bild:



Kompositionen bestäms på följande sätt:

1. Rita en horisontell linje (eng. "tie line") från punkt B till liquidus- och solidus-linjerna.

2. Från punkterna där "tie line" skär liquidus och solidus ser man vilken komposition detta motsvarar.

Detta kan förstås på följande sätt. Området mellan liquidus och solidus kan tänkas vara i ojämvikt, och de två linjerna visar var jämviktsfaserna befinner sig. För att åstadkomma en fas med totalkomposition B, måste man alltså skapa en vägd summa av jämviktsfasernas gräns.

Därmed består i exempelfallet punkt B av en blandning av:

(L med 31.5 vikt-% Ni och 68.5 vikt-% Cu) + (α med 42.5 vikt-% Ni och 57.5 vikt-% Cu)

Men detta berättar inte ännu hur mycket det finns av L respektive α.

Detta kan bestämmas med den s.k. hävstångsregeln (eng. "lever rule"), som fungerar på samma sätt som man bestämmer tyngdpunkten i en hävstång med vikter i ändorna. För att göra detta räknar man längden R och S av då två delarna, och dividerar med hela längden.

Men (inte helt uppenbart) bör man göra det åt det motsatta hållet: alltså andelen L bestäms av längden på S och vice versa.

Alltså i exemplet ovan är relativa viktandelen av L

$$W_L = \frac{S}{R+S} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \tag{73}$$

samt relativa andelen α

$$W_\alpha = \frac{R}{R+S} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} \tag{74}$$

som visar sig i detta fall bli

$$W_L = \frac{42.5 - 35}{42.5 - 31.5} = 0.68 \tag{75}$$

samt relativa andelen α

$$W_\alpha = \frac{35 - 31.5}{42.5 - 31.5} = 0.32 \tag{76}$$

Alltså vet vi nu att punkt B består av

68 vikt-% (L med 31.5 vikt-% Ni och 68.5 vikt-% Cu) + 32 vikt-% (α med 42.5 vikt-% Ni och 57.5 vikt-% Cu)

Ur detta kan man anturligtvis trivialt räkna även kompositions-andelarna.

Om man skulle ha använt den övre skalan för kompositions-% skulle man ha fått de rakt.

Hävstångsregeln är inte helt uppenbar, men man kan förstå detta kvalitativt med att tänka sig att man är alldeles bredvid liquidus: då måste ju största delen vara vätska, så det måste vara

den motsatta delens längd som bestämmer. Regeln kan också härledas matematiskt utgående från "tie"-konstruktionen, helt enkelt genom att kräva att massan och mängden material bevaras. Detta lämnas som räkneövningsuppgift.

Hävstångsregeln kan givetvis också bra användas för vätska-gas fastransitionen helt på samma sätt som ovan beskrevs för fast-vätska-transitionen.

IV.3.3.2. Homogena vs. heterogena faser

Vi såg ovan att vid en fast-vätska eller vätska-gas fasövergång uppstår det naturligt en blandad fas. Blandade faser uppstår lätt även annars.

Betrakta t.ex. en vätska A i vilken man blandar ett fast ämne B. Mängden fast ämne man kan blanda i vätskan så att den löser sig fullständigt i den kan vara begränsad av en **löslighetsgräns.**

Vad händer då ovanför löslighetsgränsen? Om man fortsätter blanda i ämne B, kan den alltså inte lösa sig mer, utan förblir i fast form som t.ex. små korn som flyter omkring i vätskan. Då har man bildat ett **tvåfas**-område, en **heterogen** fas.

Ett vardagligt exempel (som man lätt kan testa i sitt hemkök) är systemet socker-vatten. Här är fasdiagrammet för det i temperatur-området 0 - 100 °C.

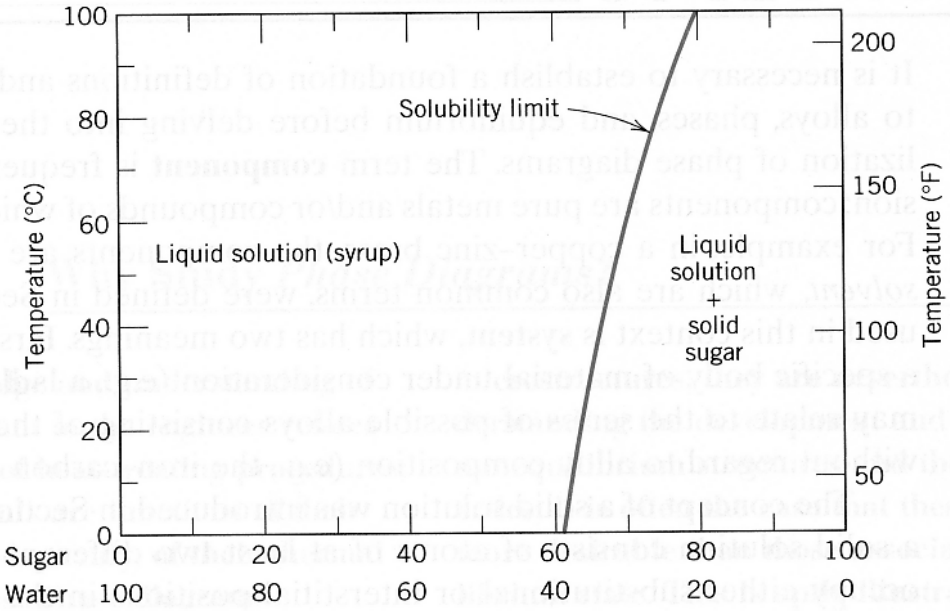


FIGURE 9.1 The solubility of sugar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) in a sugar–water syrup.

Till vänster har man alltså den homogena socker-vatten-lösningen (kan även kallas sirap). Löslighetsgränsen är ganska hög, men ovan om den bildas alltså ett tvåfasområde med vätska + socker i fast form.

Fasdiagram för fasta ämnen innehåller ofta en massa olika både homogena och heterogena faser. Betrakta t.ex. fasdiagrammet för Cu-Ag-systemet:

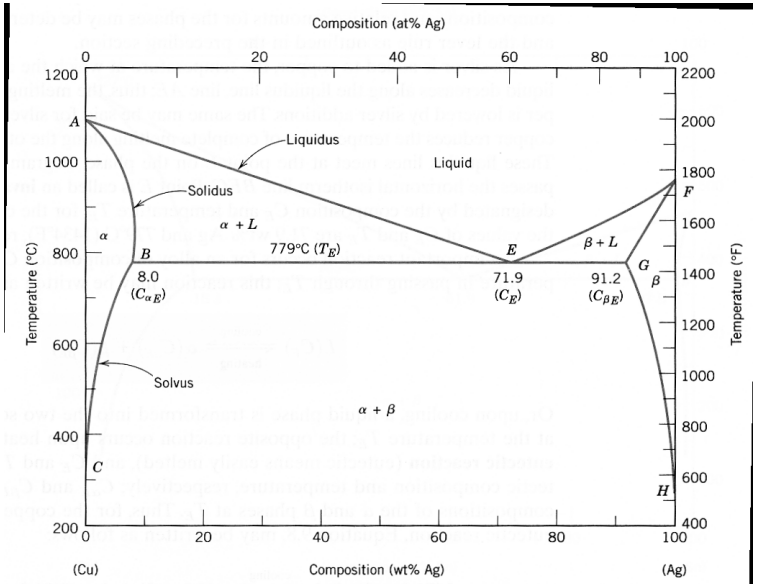


FIGURE 9.6 The copper–silver phase diagram. [Adapted from *Binary Alloy Phase Diagrams,* 2nd edition, Vol. 1, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.]

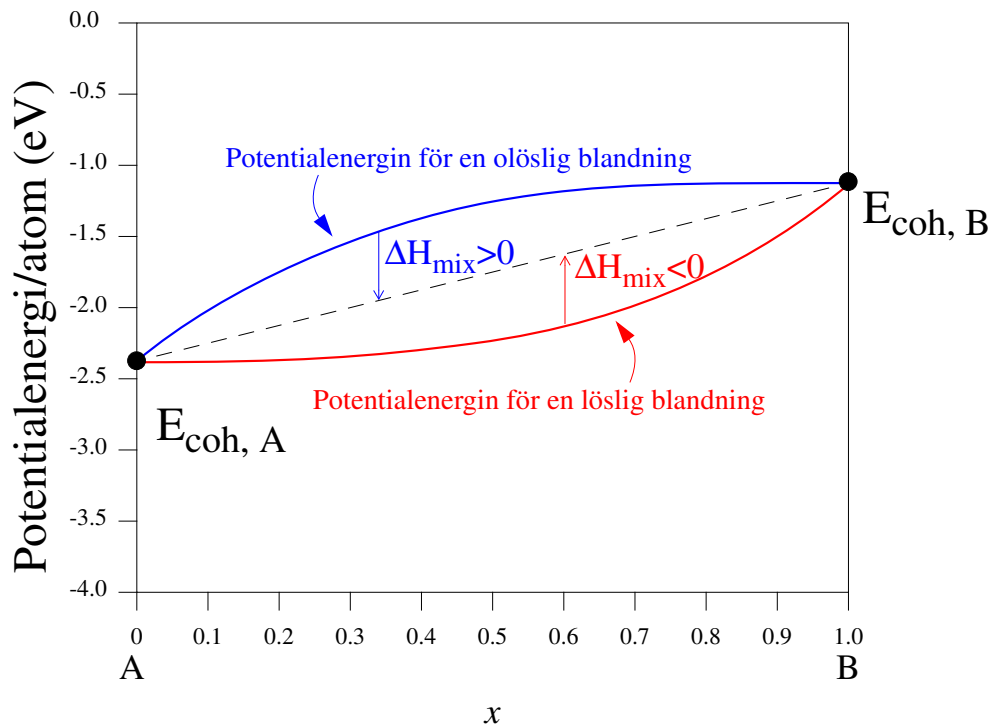
Detta relativt enkla fasdiagram har redan en hel del intressanta egenskaper.

Den har två huvudfaser: α och β. Dessa år båda kristallina med FCC-struktur, men skillnaden är att i α är Cu den dominerande komponenten och Ag kan anses vara en inlöst orenhet, och vice versa för β.

Dessa faser kan kallas en fast lösning (eng. “solid solution”).

Uppkomsten av dem kan motiveras med en liknande, men litet mer komplicerad betraktelse av Gibbs potentials koncentrations- och temperaturberoende $G(X, T)$ än den som användes ovan.

Om vi först ser på låga temperaturer ser vi att Cu och Ag inte är lösliga i varandra, utan det bildas en blandad fas $\alpha + \beta$. Detta innebär att vid 0 K bildar Cu och Ag-atomer separata områden, där en del är rent Cu-rika och en del rent Ag. Vid högre T börjar det ske lite inblandning, men ända upp till T_E finns det åtskiljbara områden.



Det att ämnen inte är lösliga kan sägas matematiskt så att energin för att bilda en blandad fas är högre än att ha två separata faser. Energin för den blandade fasen kallas blandningsentalpi (eng. "mixing enthalpy") $\Delta H_{\mathrm{mix}}(x)$ och är alltså en funktion av koncentrationen.

I icke-lösliga faser är $\Delta H_{\mathrm{mix}}(x) > 0$

Om vi nu ser på vänstra sidan som funktion av temperaturen, ser man att med ökande T blandas lite Ag in i Cu-fasen. Detta kan förstås med termisk aktivering: varje enskild Ag-atom har någon löslighetsenergi $E_S > 0$ i Cu, och andelen Ag i Cu kommer i jämvikt att vara

$$\propto e^{-E_S/k_B T} \tag{77}$$

Därmed trots att ämnen är helt olösliga vid 0 K, blir de alltid åtminstone litet lösliga vid högre T.

Samma gäller vice versa på högra sidan diagrammet.

Linjen mellan området α och $\alpha + \beta$ kallas solvus-linjen.

Hävstångsregeln kan användas för att lista ut kompositionen av materialet i den blandade fasen $\alpha + \beta$ helt på samma sätt som ovan: man ritar horisontella linjen från punkten av intresse till solvuslinjerna till vänster och höger.

Den andra intressanta aspekten är att smältpunkten sjunker i alla blandade koncentrationer från den i de rena elementen. Under liquidus-linjerna gäller hävstångsregeln som beskrevs ovan.

Punkten där de två smältlinjerna möts E kallas den **eutektiska** punkten, den motsvarande koncentrationen C_E den eutektiska koncentrationen och motsvarande T_E den eutektiska temperaturen.

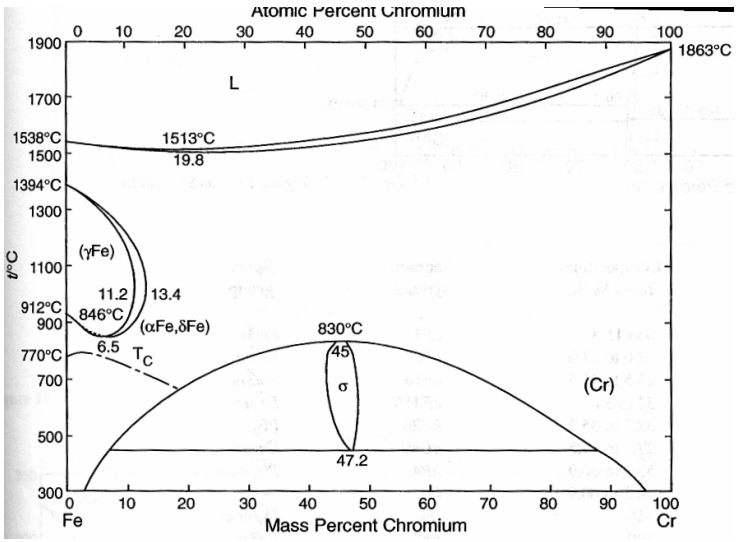
Den eutektiska punkten är alltså minimi-smälttemperaturen för systemet.

Om man kyler ner en vätska med $c = C_E$, kommer man enligt hävstångsregeln då vid T_E att bilda en fast fas $\alpha + \beta$, där α-fasen har 8 vikt-% Ag och β-fasen har 91.2 vikt-% Ag (och givetvis vice versa för Cu).

Den eutektiska punkten är samtidigt den enda temperaturen i systemet vid vilken man kan direkt övergå från en helt smält till en helt fast fas.

Linjen vid T_E kallas ofta eutektisk isoterm, och fasdiagram som har ett dylikt minimum i smälttemperatuten eutektiska fasdiagram.

Ytterligare som ett sista exempel visar vi fasdiagrammet för FeCr, grundbeståndsdelarna i s.k. ferritiska stål (som dessutom har C, Ni och ett antal andra grundämnen). Poängen här är bara att visa att verkliga fasdiagram ofta kan vara ganska så komplicerade.



Som det synes är diagrammet komplicerat och har inte många uppenbara symmetrier eller drag som är lätta att förstå. De största områdena för både Fe och Cr är en fast lösning av FeCr i BCC-kristallstrukturen, men alla övriga drag kräver specialiserad kunskap att förstå.

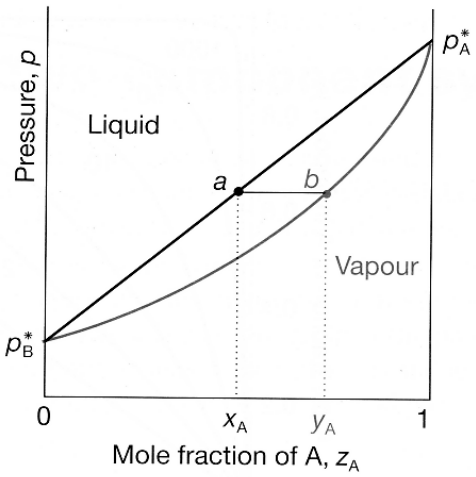
Det sista som är bra att veta är att s.k. standard-fasdiagram inte alltid är fullständigt pålitliga. T.ex. har det under de senaste några åren blivit klart att blandningsgapet i FeCr är för brett vid de lägsta temperaturerna: den borde sluta vid ungefär 10 vikt-% krom ! [Lorenzo Malerba, private communication].

IV.3.4. Tryck-komposition-fasdiagram

En annan viktig variant av kompositions-fasdiagram är sådana där y-axeln är tryck i stället för temperatur.

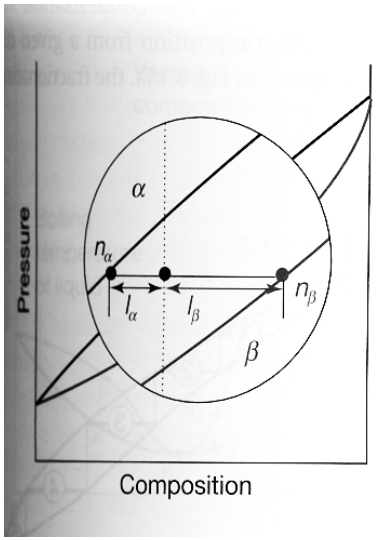
Dessa är speciellt viktiga i kemin och högtrycksfysiken.

Principellt är de t.ex. av följande typ:



Notera att här är vätskefasen högre upp: vid höga P pressas gasen till vätskefasen (jfr. t.ex. en tryckkastrull).

På samma sätt som (T, x)-diagrammen tenderar dessa också att ha en delad fastransitionskurva, för att ena komponenten oftast tenderar att förångas lättare. Hävstångsregeln kan användas också här:



IV.3.5. Ternära fasdiagram

Slutligen kor vi kort igenom grunderna om ternära fasdiagram. Dessa beskriver fasen i ett material som funktion av tre variabler vid en fixerad temperatur:

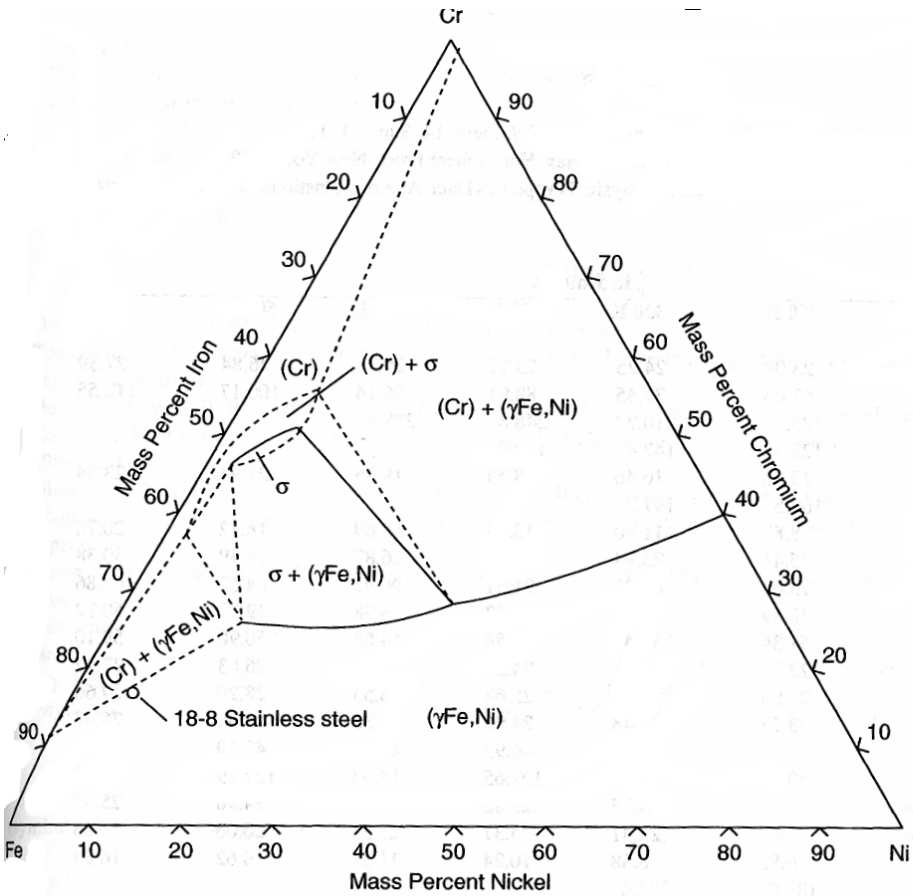


Figure 23. The isothermal section at 900°C (1652°F) of the iron-chromium-nickel ternary phase diagram, showing the nominal composition of 18-8 stainless steel.

Varje hörn i den liksidiga triangeln motsvarar 100 % av ett av de tre ämnen.

För att avläsa dessa bör man konstruera en linje parallel mot den motsatta sidan till detta ämnets egna hörn, och se var den skär axeln.

T.ex. för att för en punkt bestämma vilken mängd Fe den motsvarar, skall man rita en linje parallel till Cr-axeln och se var den skär Fe-axeln. Därmed visar sig t.ex. punkten för 18-8 stål att motsvara 74 vikt-% Fe. Motsvarande konstruktion ger 8 vikt-% Ni och 18 vikt-% Cr.