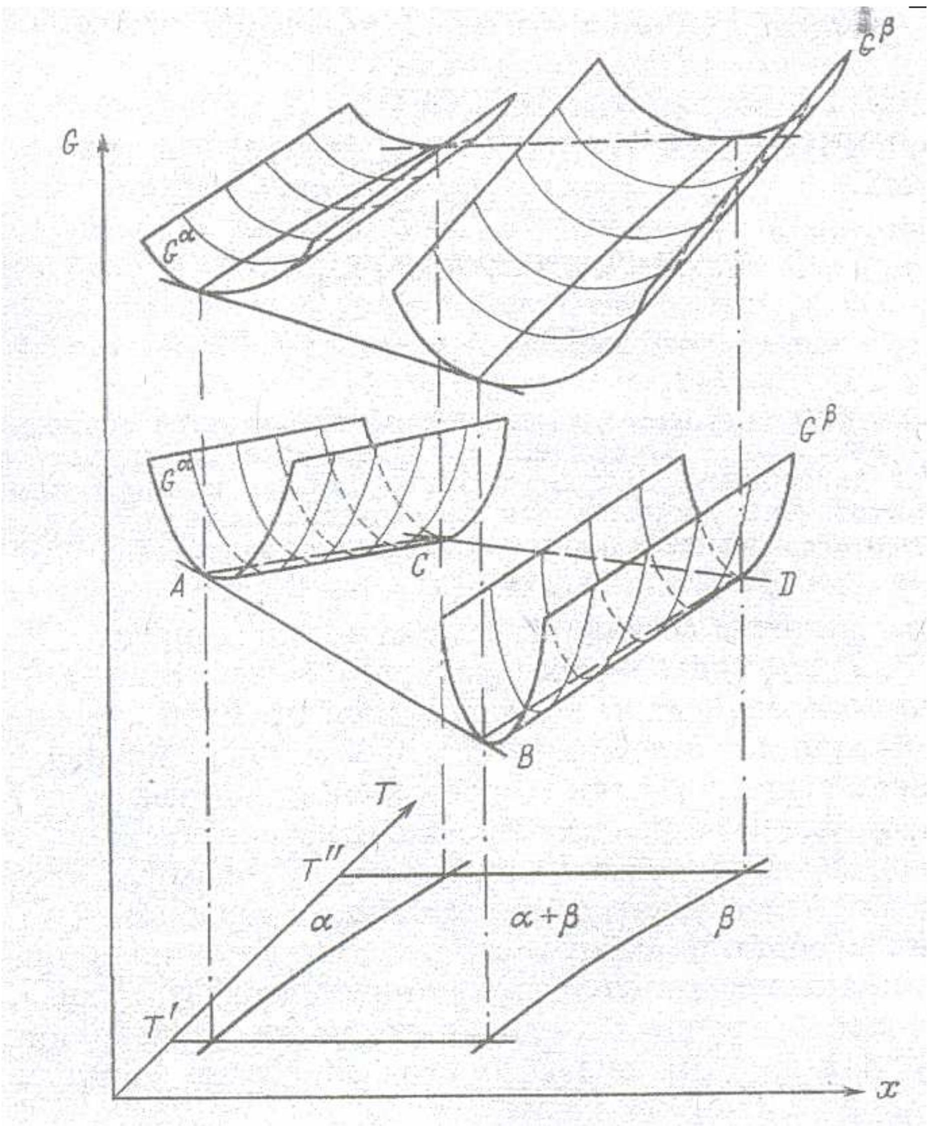
Расчет термодинамических функций по ограниченному набору данных. II.

Спецкурс. Осенний семестр 2008 г.

Корректная и некорректная постановка обратных задач в расчетах равновесий



Прямая задача:
[*H*',*S*', *H*", *S*"] → *x*', *x*"

Корректное решение:
[*x*', *x*" + доп.инф.] →
[*H*',*S*', *H*", *S*"]

Более подробно см. лекции Воронина Г.Ф. в пред.семестре

Расчет термодинамических функций сплавов по калориметрическим данным и диаграммам состояний

Рассмотрим равновесие двух конденсированных фаз – ‘ и “. Условие равновесия :

$\mu_A(T,x') = \mu_A(T,x'')$, $\quad \mu_B(T,x') = \mu_B(T,x'')$

$\Updownarrow$

$\mu_A/T(x') = \mu_A/T(x'')$ $\quad \mu_B/T(x') = \mu_B/T(x'')$

$\Updownarrow$

$$\frac{d}{dT}\frac{\mu_A(x')}{T} = \frac{d}{dT}\frac{\mu_A(x'')}{T} \qquad \frac{d}{dT}\frac{\mu_B(x')}{T} = \frac{d}{dT}\frac{\mu_B(x'')}{T}$$

При одинаковом выборе стандартных состояний компонентов

$$\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_A(x')}{T} = \frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_A(x'')}{T} \qquad \frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_B(x')}{T} = \frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_B(x'')}{T}$$

Вдоль кривой фазового равновесия $\mu_i(T,x)$

$$\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_A(x')}{T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\mu_A}{T}\right)_{x,x=x'} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\Delta\mu_A}{T}\right)_{T,x'}\frac{dx'}{dT} \qquad \times(1-x')$$

$$\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_B(x')}{T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\mu_B}{T}\right)_{x,x=x'} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\Delta\mu_B}{T}\right)_{T,x'}\frac{dx'}{dT} \qquad \times x'$$

+

$$(1-x')\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_{\mathrm{A}}(x')}{T} = (1-x')\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\mu_{\mathrm{A}}}{T}\right)_{x,x=x''} + (1-x')\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\Delta\mu_{\mathrm{A}}}{T}\right)_{T,x''}\frac{dx'}{dT}$$

+

$$x'\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_{\mathrm{B}}(x')}{T} = x'\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\mu_{\mathrm{B}}}{T}\right)_{x,x=x''} + x'\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\Delta\mu_{\mathrm{B}}}{T}\right)_{T,x''}\frac{dx'}{dT}$$

$$-\frac{\Delta\overline{H}_{\mathrm{A}}(x')}{T^2}$$

$$-\frac{\Delta\overline{H}_{\mathrm{B}}(x')}{T^2}$$

$$\left[(1-x')\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\Delta\mu_{\mathrm{A}}}{T}\right)_{T,x''} + x'\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\Delta\mu_{\mathrm{B}}}{T}\right)_{T,x''}\right]\frac{dx'}{dT}$$

Равно 0 согласно ур-нию Гиббса-Дюгема

$$(1-x')\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_{\mathrm{A}}(x')}{T} + x'\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_{\mathrm{B}}(x')}{T} = -\frac{(1-x')\Delta\overline{H}_{\mathrm{A}} + x'\Delta\overline{H}_{\mathrm{B}}}{T^2} = -\frac{\Delta_{\mathrm{mix}}H(x')}{T^2} \qquad \times x''$$

-

$$(1-x'')\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_{\mathrm{A}}(x'')}{T} + x''\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_{\mathrm{B}}(x'')}{T} = -\frac{(1-x'')\Delta\overline{H}_{\mathrm{A}} + x''\Delta\overline{H}_{\mathrm{B}}}{T^2} = -\frac{\Delta_{\mathrm{mix}}H(x'')}{T^2} \qquad \times x'$$

При равновесии

$$\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_i(x')}{T}=\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_i(x'')}{T}=\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_i(x''')}{T}$$

$$\Updownarrow$$

$$\big((1-x')x''-x'(1-x'')\big)\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_A(x''')}{T}=(x''-x')\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_A(x''')}{T}=$$

$$=\frac{-x''\Delta_{mix}H(x')+x'\Delta_{mix}H(x'')}{T^2}$$

$$\Updownarrow$$

$$\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_A(x''')}{T}=\frac{x'\Delta_{mix}H(x'')-x''\Delta_{mix}H(x')}{(x''-x')T^2}=-\frac{\Delta\overline{\overline{H}}_A}{T^2}$$

Аналогично

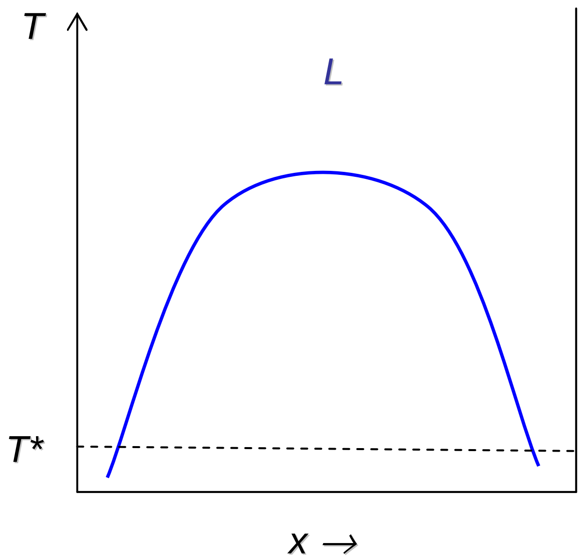
$$\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_B(x''')}{T}=\frac{(1-x'')\Delta_{mix}H(x')-(1-x')\Delta_{mix}H(x'')}{(x''-x')T^2}=-\frac{\Delta\overline{\overline{H}}_B}{T^2}$$

Определение парциальных мольных функций гетеро-генных смесей (ПМС ГС)

Интегрирование вдоль кривой фазового равновесия

Для определения постоянных интегрирования необходимо знать $\Delta\mu_A{}^{','}\Delta\mu_B{}^{','}$ хотя бы при одной температуре *T* !!!

Пример. Интегрирование с использованием законов предельно разбавленных растворов. Расслаивание в системе Ga - Hg



Экспериментальные данные:

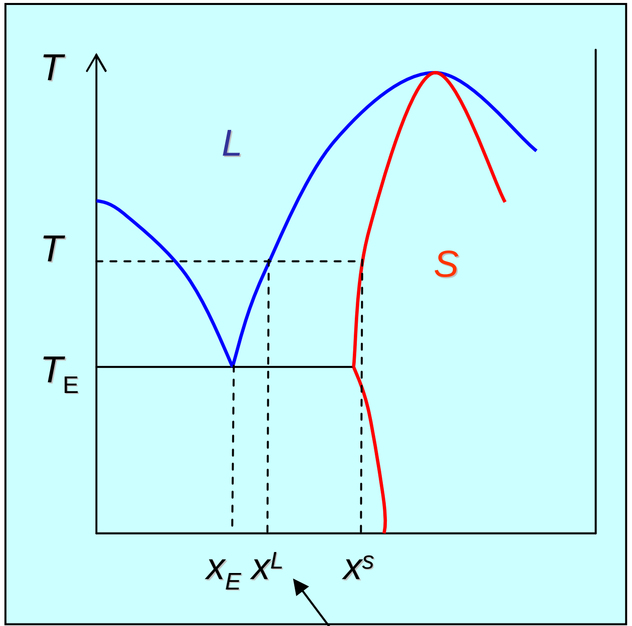
1) Энтальпии образования сплавов не зависят от температуры при постоянном составе
2) Изменение энтальпии при образовании гетерогенной смеси не зависит от содержания фаз, т.е. $\Delta_{mix}H(x') = \Delta_{mix}H(x'') = \Delta_{mix}H^{','}(T)$

$$\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_{Ga}(x^{','})}{T} = \frac{x'\Delta_{mix}H(x'') - x''\Delta_{mix}H(x')}{(x''-x')T^2}$$

$$\frac{\Delta\mu_{Ga}^{','}(T)}{T} = \frac{\Delta\mu_{Ga}^{','}(T^*)}{T} - \int_{T^*}^{T}\frac{\Delta_{mix}H^{','}(\xi)}{\xi^2}d\xi$$

$$\Delta\mu_{Ga}^{','}(T^*) = RT\ln(1-x'(T^*))$$

Пример. Интегрирование с использованием эвтектической точки



$$d\mu'_{\mathrm{A}} = RTd\ln a'_{\mathrm{A}}$$

Интегрирование

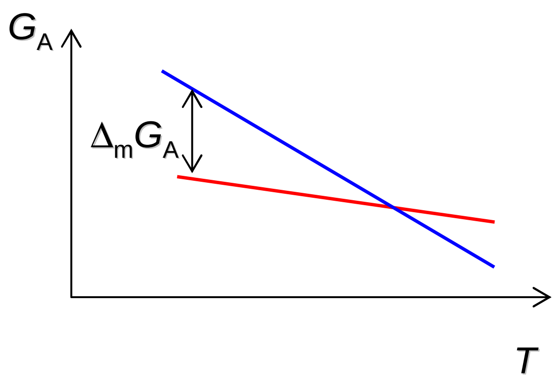
$$\frac{d\ln a_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}}(x^{\mathrm{L}},T)}{dT} = \frac{x^{\mathrm{s}}\Delta H^{\mathrm{L}}(x^{\mathrm{L}},T) - x^{\mathrm{L}}\Delta H^{\mathrm{s}}(x^{\mathrm{s}},T)}{RT^2\left(x^{\mathrm{s}} - x^{\mathrm{L}}\right)}$$

$$\ln a_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}}(x^{\mathrm{L}},T) = \ln a_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}}(x^*,T^*) + \int_{T^*}^{T} \frac{x^{\mathrm{L}}\Delta H^{\mathrm{s}}(x^{\mathrm{s}},T) - x^{\mathrm{s}}\Delta H^{\mathrm{L}}(x^{\mathrm{L}},T)}{RT^2\left(x^{\mathrm{s}} - x^{\mathrm{L}}\right)}dT$$

В точке эвтектики (при пренебрежимо малой растворимости B в A):

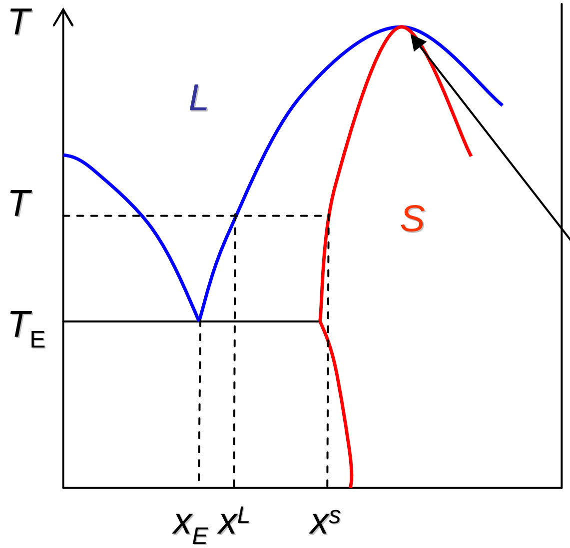
$$\mu^{o,s}(T,1) = \mu^{o,L} + RT\ln a(x^{L}),$$

$$RT\ln a(x^{L}) = -\Delta_m G_A(T) = \Delta_m H_A(1-T/T_m)$$



$$\ln a_A^L(x^L,T) = \ln a_A^L(x_E,T_E) + \int\limits_{T_E}^{T} \frac{x^L \Delta H^s(x^s,T) - x^s \Delta H^L(x^L,T)}{RT^2\left(x^s - x^L\right)} dT$$

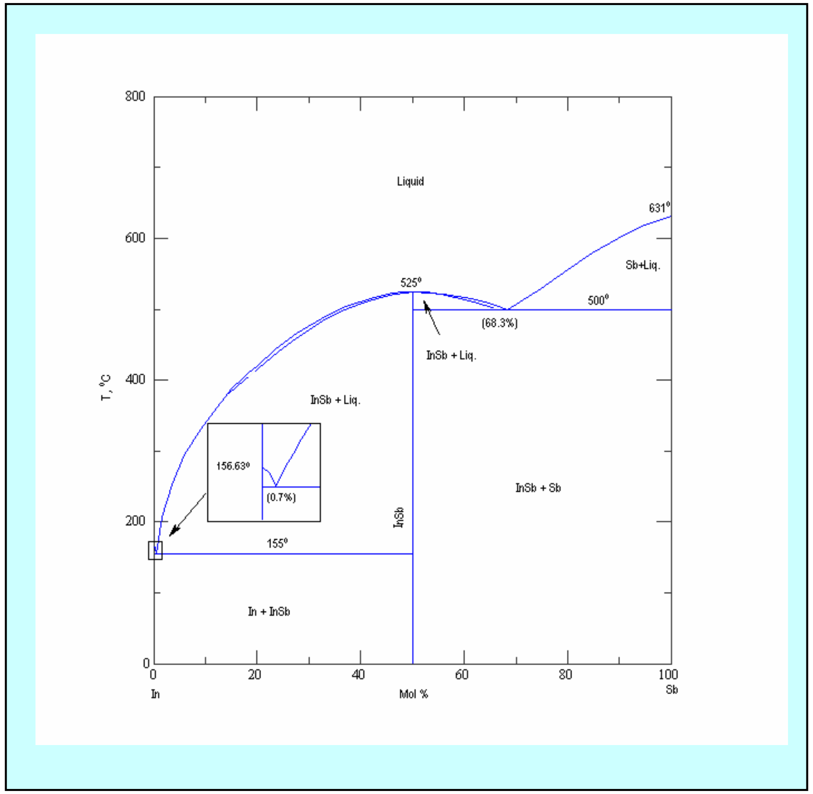
Для выполнения интегрирования необходимо знать зависимости:
$x^L(T) = \psi(T)$ и $x^s(T) = \xi(T)$



При интегрировании несобственного интеграла в точке плавления соединения T_m (где $x^L = x^s$) проводят замену переменных, вводя $\varphi(x^L) = T$

$$\ln a_A^L(x^L,T) = \ln a_A^L(x_E,T_E) + \int\limits_{x_E}^{x^L} \left(x^L \Delta H^s(\xi(\varphi),\varphi) - x^s \Delta H^L(x^L,\varphi)\right) \frac{d\varphi / dx_L}{R\varphi^2\left(\xi(\varphi) - x^L\right)} dx^L$$

Пример. Система In - Sb



Этапы решения задачи:

1. Аппроксимация кривой ликвидус аналитической функцией

   $T = \varphi(x^L) = A_0 + (x^L - 0.5)^2 \Sigma A_i f_i(x^L)$

   где $f_i(x^L)$ – кубические сплайны

2. Определение параметров аналитической зависимости $\Delta H^L(x^L, T)$ -решение переопределенной системы уравнений вида

   $\Delta H^{ex}(x^L) = x^L\,(1-x^L)\Sigma x^L{}_i g^i$, $g_i = g_{i0} + g_{i1}T + \ldots$

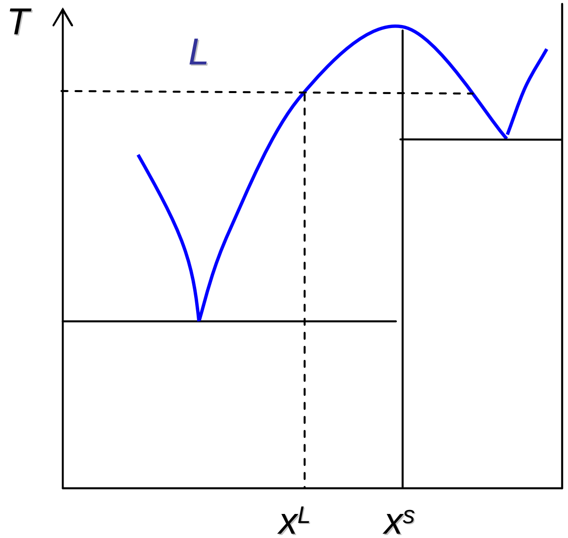
   $\Delta H_{In}{}^{ex}(x^L) = \Delta H^{ex} - x^L(\partial \Delta H^{ex}/\partial x^L)$

   $\Delta H_{Sb}{}^{ex}(x^L) = \Delta H^{ex} + (1 - x^L)(\partial \Delta H^{ex}/\partial x^L)$

Для фазы InSb $x^s = 0.5$

$$\ln a_{\mathrm{In}}^{\mathrm{L}}(x^{\mathrm{L}},T) = \ln a_{\mathrm{In}}^{\mathrm{L}}(x_{\mathrm{E}},T_{\mathrm{E}}) + \int_{x_{\mathrm{E}}}^{x^{\mathrm{L}}} \frac{\left(x^{\mathrm{L}}\Delta H^{\mathrm{s}}(\varphi) - 0.5\Delta H^{\mathrm{L}}(x^{\mathrm{L}},\varphi)\right)}{R\varphi^2} \frac{d\varphi/dx_{\mathrm{L}}}{\left(0.5 - x^{\mathrm{L}}\right)} dx^{\mathrm{L}}$$

Расчет термодинамических функций твердого соединения по свойствам расплава



Условия равновесия:

$$\mu^S_A = \mu^L_A \longrightarrow \Delta\mu^S_A = \Delta\mu^L_A$$

$$\mu^S_B = \mu^L_B \longrightarrow \Delta\mu^S_B = \Delta\mu^L_B$$

уровень отсчета – свойства жидких компонентов

Вдоль кривой ликвидус

формально $-\Delta\bar{S}_i(x^S)$

$$\frac{d\Delta\mu_A(x^s)}{dT} = \left(\frac{\partial\Delta\mu_A(x^L)}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial\Delta\mu_A(x^L)}{\partial x^L}\right)_T \frac{dx^L}{dT} \qquad \times(1-x^S)$$

$$\frac{d\Delta\mu_B(x^s)}{dT} = \left(\frac{\partial\Delta\mu_B(x^L)}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial\Delta\mu_B(x^L)}{\partial x^L}\right)_T \frac{dx^L}{dT} \qquad \times x^S$$

$+$

$-\Delta\bar{S}_A(x^L)$ $-\Delta\bar{S}_B(x^L)$

По ур-нию Гиббса-Дюгема

$$\left(\frac{\partial\Delta\mu_{\text{A}}(x^L)}{\partial x^L}\right)_T = -\frac{x^L}{1-x^L}\left(\frac{\partial\Delta\mu_{\text{B}}(x^L)}{\partial x^L}\right)_T = \beta_{\text{A}}(x^L,T)$$

$$-(1-x^s)\Delta\overline{S}_{\text{A}}(x^s) = -(1-x^s)\Delta\overline{S}_{\text{A}}(x^L) + (1-x^s)\beta_{\text{A}}\frac{dx^L}{dT}$$

$$-x^s\Delta\overline{S}_{\text{B}}(x^s) = -x^s\Delta\overline{S}_{\text{B}}(x^L) - x^s\frac{1-x^L}{x^L}\beta_{\text{A}}\frac{dx^L}{dT}$$

+

$$\Delta_f S(x^s) = (1-x^s)\Delta\overline{S}_A(x^L) + x^s\Delta\overline{S}_B + \frac{x^s-x^L}{x_L}\beta_{\text{A}}\frac{dx_L}{dT}$$

Из предыдущего выражения и

$$\Delta_f G(x^s) = (1-x^s)\Delta\mu_A(x^L) + x^s\Delta\mu_B$$

$$\Delta_f H(x^s) = (1-x^s)\Delta\overline{H}_{\text{A}}(x^L) + x^s\Delta\overline{H}_{\text{B}} + T\frac{x^s-x^L}{x_L}\beta_{\text{A}}\frac{dx_L}{dT}$$

$$\Delta_f H(x^s) = (1-x^s)\Delta\overline{H}_A(x^L) + x^s\Delta\overline{H}_B + T\frac{x^s - x^L}{x_L}\beta\frac{dx_L}{dT}$$

вблизи T_m

Идеальный расплав

$$\Delta_f H(x^s) = \Delta_{mix}H(x^s) + T\frac{x^s - x^L}{x_L}\beta\frac{dx_L}{dT}$$

$$\Delta_m H(x^s) = \Delta_{mix}H(x^s) - \Delta_f H(x^s) = T\frac{x^L - x^s}{x_L}\beta\frac{dx_L}{dT}$$

В общем случае

$$\Delta_m H(x^s) = \frac{T_m}{T_m - T}\left[-\frac{(x^s - x^L)^2}{2x^L}\beta_A + \frac{(x^s - x^L)^3}{6\left(x^L\right)^2}\beta_A - \ldots\right]$$

$$\Delta_m H(x^s) = \left[-\frac{(x_s - 4x^L)(x^s - x^L)^2 T_m}{6\left(x^L\right)^2 (T_m - T)}\beta_A\right]$$