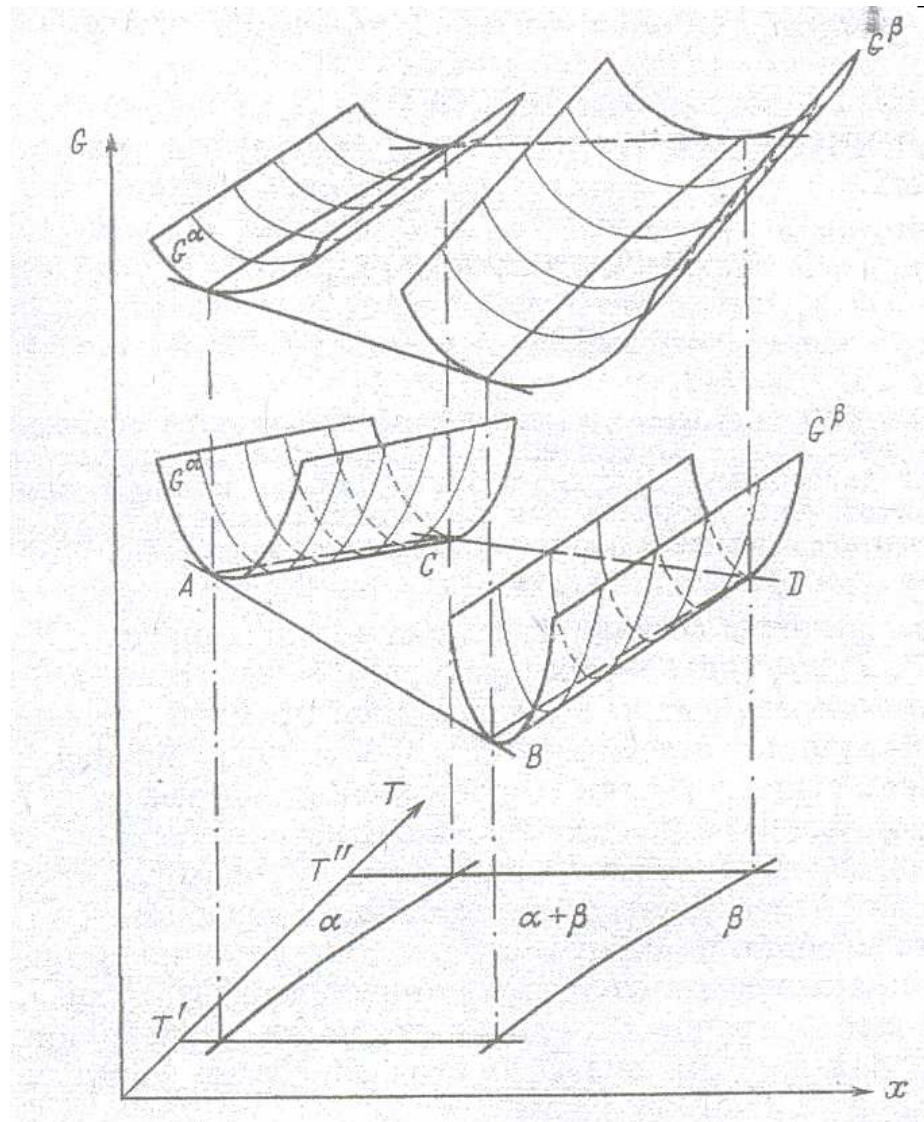


Расчет термодинамических функций по ограниченному набору данных. II.

Спецкурс. Осенний семестр 2008 г.

Корректная и некорректная постановка обратных задач в расчетах равновесий



Прямая задача:
 $[H, S, H', S'] \rightarrow x', x''$

Корректное решение:
 $[x', x'' + \text{доп. инф.}] \rightarrow [H, S, H', S']$

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 :

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



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



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

При одинаковом выборе стандартных состояний компонентов

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

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

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dT} \frac{\Delta\mu_A(x')}{T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta\mu_A}{T} \right)_{x, x=x'} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta\mu_A}{T} \right)_{T, x'} \frac{dx'}{dT} \\ \frac{d}{dT} \frac{\Delta\mu_B(x')}{T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta\mu_B}{T} \right)_{x, x=x'} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta\mu_B}{T} \right)_{T, x'} \frac{dx'}{dT} \end{aligned} \right| \begin{array}{l} \times(1-x') \\ \times x' \end{array}$$



$$\begin{aligned}
 (1-x') \frac{d}{dT} \frac{\Delta\mu_A(x')}{T} &= (1-x') \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta\mu_A}{T} \right)_{x,x=x''} + (1-x') \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta\mu_A}{T} \right)_{T,x''} \frac{dx'}{dT} \\
 x' \frac{d}{dT} \frac{\Delta\mu_B(x')}{T} &= x' \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta\mu_B}{T} \right)_{x,x=x''} + x' \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta\mu_B}{T} \right)_{T,x''} \frac{dx'}{dT}
 \end{aligned}$$

$-\frac{\Delta\bar{H}_A(x')}{T^2}$
 $-\frac{\Delta\bar{H}_B(x')}{T^2}$
 $\left[(1-x') \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta\mu_A}{T} \right)_{T,x''} + x' \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta\mu_B}{T} \right)_{T,x''} \right] \frac{dx'}{dT}$

↑
Равно 0 согласно ур-нию Гиббса-Дюгема

$$\begin{aligned}
 (1-x') \frac{d}{dT} \frac{\Delta\mu_A(x')}{T} + x' \frac{d}{dT} \frac{\Delta\mu_B(x')}{T} &= -\frac{(1-x')\Delta\bar{H}_A + x'\Delta\bar{H}_B}{T^2} = -\frac{\Delta_{\text{mix}}H(x')}{T^2} \Bigg|_{x''} \\
 (1-x'') \frac{d}{dT} \frac{\Delta\mu_A(x'')}{T} + x'' \frac{d}{dT} \frac{\Delta\mu_B(x'')}{T} &= -\frac{(1-x'')\Delta\bar{H}_A + x''\Delta\bar{H}_B}{T^2} = -\frac{\Delta_{\text{mix}}H(x'')}{T^2} \Bigg|_{x'}
 \end{aligned}$$

При равновесии

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



$$\begin{aligned} ((1-x')x''-x'(1-x'')) \frac{d \Delta\mu_A(x''')}{dT T} &= (x''-x') \frac{d \Delta\mu_A(x''')}{dT T} = \\ &= \frac{-x'' \Delta_{\text{mix}} H(x') + x' \Delta_{\text{mix}} H(x'')}{T^2} \end{aligned}$$



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

Аналогично

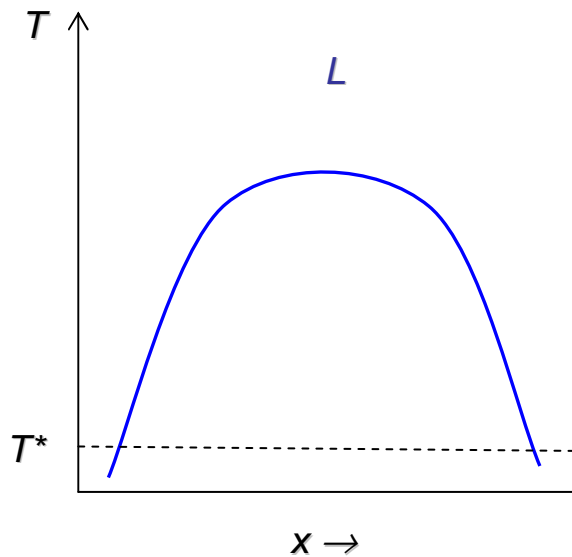
$$\frac{d \Delta\mu_B(x''')}{dT T} = \frac{(1-x'') \Delta_{\text{mix}} H(x') - (1-x') \Delta_{\text{mix}} H(x'')}{(x''-x')T^2} = -\frac{\overline{\Delta H_B}}{T^2}$$

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

Интегрирование вдоль кривой
 фазового равновесия

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

Пример. Интегрирование с использованием законов предельно разбавленных растворов. Расплавление 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.

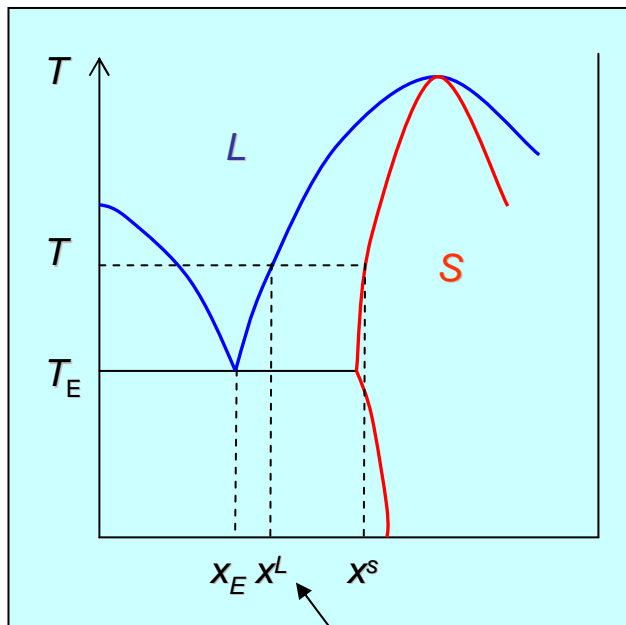
$$\Delta_{\text{mix}} H(x') = \Delta_{\text{mix}} H(x'') = \Delta_{\text{mix}} H''(T)$$

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

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

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

Пример. Интегрирование с использованием эвтектической точки



$$d\mu'_A = RTd \ln a'_A$$

Интегрирование

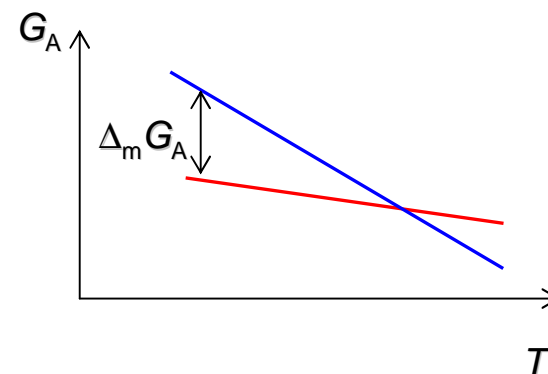
$$\frac{d \ln a_A^L(x^L, T)}{dT} = \frac{x^s \Delta H^L(x^L, T) - x^L \Delta H^s(x^s, T)}{RT^2(x^s - x^L)}$$

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

В точке эвтектики (при пренебрежимо малой растворимости В в А):

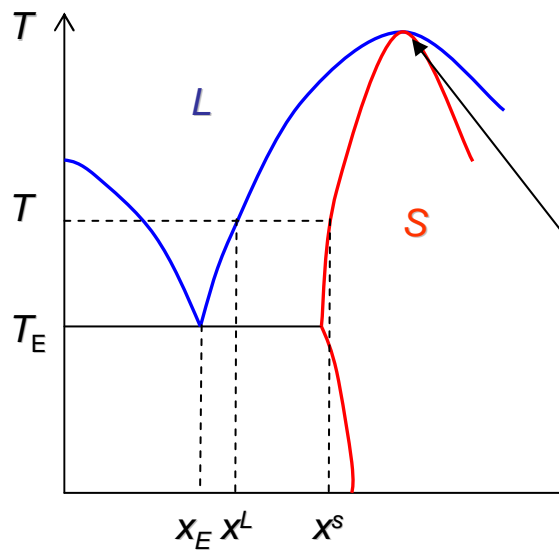
$$\mu^{0,s}(T, 1) = \mu^{0,L} + RT \ln a(x^L),$$

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



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

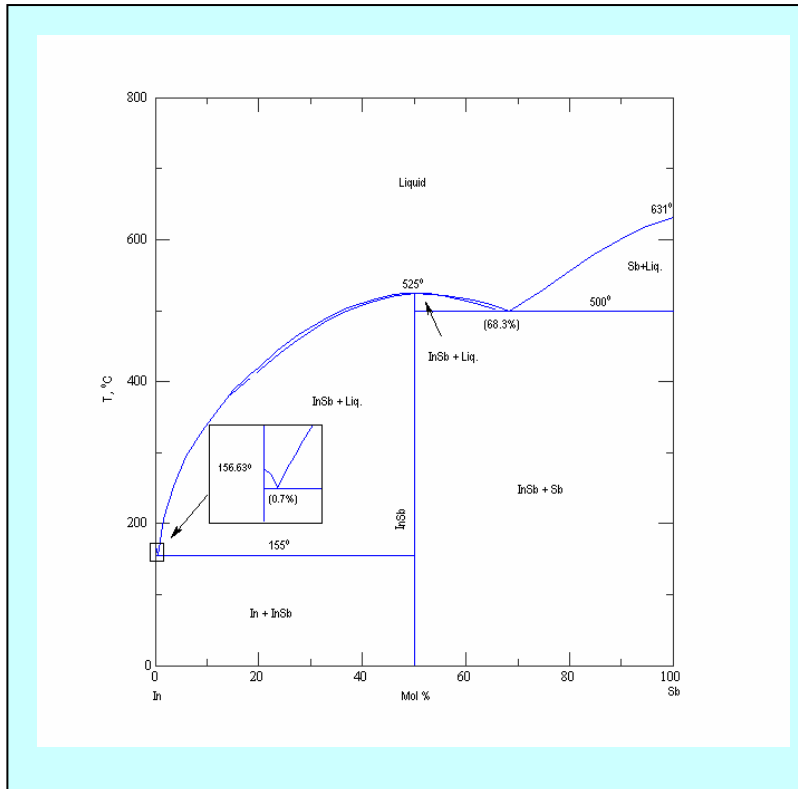
Для выполнения интегрирования необходимо знать зависимости:
 $x^L(T) = \psi(T)$ и $x^s(T) = \xi(T)$



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

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

Пример. Система In - Sb



Этапы решения задачи:

1. Аппроксимация кривой ликвидус аналитической функцией
 $T = \varphi(x^L) = A_0 + (x^L - 0.5)^2 \sum A_i f_i(x^L)$
 где $f_i(x^L)$ – кубические сплайны
2. Определение параметров аналитической зависимости $\Delta H^L(x^L, T)$ - решение переопределенной системы уравнений вида

$$\Delta H^{\text{ex}}(x^L) = x^L (1-x^L) \sum x^L_i g_i, \quad g_i = g_{i0} + g_{i1} T + \dots$$

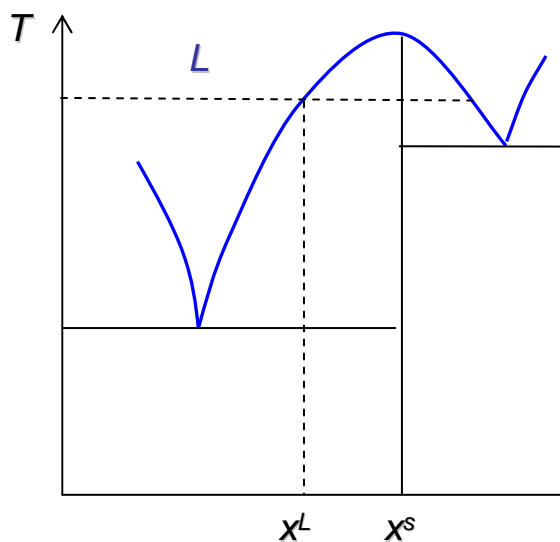
$$\Delta H_{\text{In}}^{\text{ex}}(x^L) = \Delta H^{\text{ex}} - x^L (\partial \Delta H^{\text{ex}} / \partial x^L)$$

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

Для фазы InSb $x^S = 0.5$

$$\ln a_{\text{In}}^L(x^L, T) = \ln a_{\text{In}}^L(x_E, T_E) + \int_{x_E}^{x^L} \frac{(x^L \Delta H^S(\varphi) - 0.5 \Delta H^L(x^L, \varphi))}{R\varphi^2} \frac{d\varphi / dx_L}{(0.5 - x^L)} dx^L$$

Расчет термодинамических функций твердого соединения по свойствам расплава



Условия равновесия:

$$\begin{aligned} \mu_A^S &= \mu_A^L & \longrightarrow & \Delta\mu_A^S = \Delta\mu_A^L \\ \mu_B^S &= \mu_B^L & \longrightarrow & \Delta\mu_B^S = \Delta\mu_B^L \end{aligned}$$

уровень отсчета – свойства жидких компонентов

Вдоль кривой ликвидус

формально
 $-\Delta\bar{S}_i(x^S)$

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

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

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

$\times(1-x^S)$

$\times x^S$

+

По уравнению Гиббса-Дюгема

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_A(x^L)}{\partial x^L}\right)_T = -\frac{x^L}{1-x^L} \left(\frac{\partial \Delta \mu_B(x^L)}{\partial x^L}\right)_T = \beta_A(x^L, T)$$

$$\begin{array}{l}
 \boxed{-(1-x^s)\Delta \bar{S}_A(x^s)} = \boxed{-(1-x^s)\Delta \bar{S}_A(x^L)} + \boxed{(1-x^s)\beta_A \frac{dx^L}{dT}} \\
 \boxed{-x^s\Delta \bar{S}_B(x^s)} = \boxed{-x^s\Delta \bar{S}_B(x^L)} - \boxed{x^s \frac{1-x^L}{x^L} \beta_A \frac{dx^L}{dT}}
 \end{array}
 \quad \text{+}$$

$$\Delta_f S(x^s) = (1-x^s)\Delta \bar{S}_A(x^L) + x^s\Delta \bar{S}_B + \frac{x^s - x^L}{x^L} \beta_A \frac{dx^L}{dT}$$

Из предыдущего выражения и

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

$$\Delta_f H(x^s) = (1-x^s)\Delta \bar{H}_A(x^L) + x^s\Delta \bar{H}_B + T \frac{x^s - x^L}{x^L} \beta_A \frac{dx^L}{dT}$$

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

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

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

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