Расчет термодинамических функций по ограниченному набору данных. I.

Спецкурс. Осенний семестр 2008 г.

Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема
Бинарные системы

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,n} dp - \sum_i n_i d\overline{Z}_i = 0$$

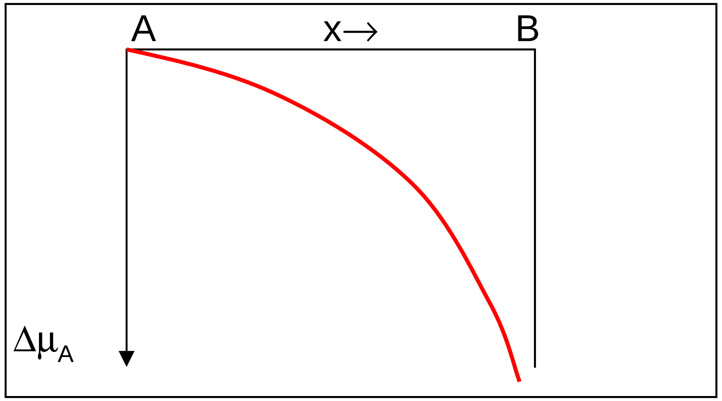
При p, T = const
$Z = G$

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

$$(1-x)d\mu_\mathrm{A} + xd\mu_\mathrm{B} = 0, \qquad x \equiv x_\mathrm{B}$$

$$d\mu_\mathrm{B} = -\frac{(1-x)}{x} d\mu_\mathrm{A}$$

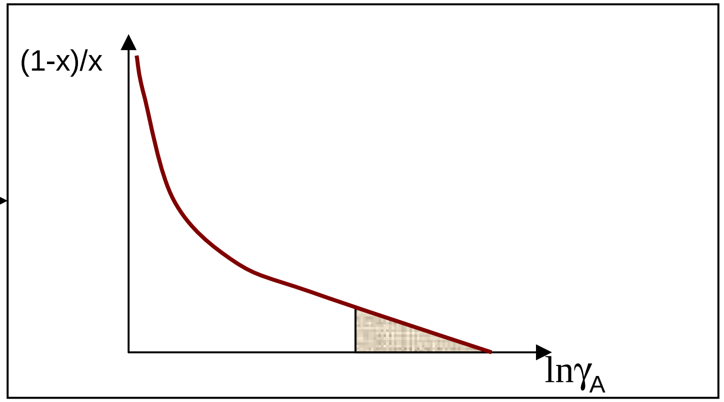
$$\mu_\mathrm{B} - \mu_\mathrm{B}^\mathrm{o} = \Delta\mu = -\int_{x=1}^{x} \frac{(1-x)}{x} d\mu_\mathrm{A}$$



$$(1-x)d\ln\gamma_\mathrm{A} + xd\ln\gamma_\mathrm{B} = 0, \qquad x \equiv x_\mathrm{B}$$

$$d\ln\gamma_\mathrm{B} = -\frac{(1-x)}{x} d\ln\gamma_\mathrm{A}$$

$$\int_{\gamma_\mathrm{B}=1}^{\gamma_\mathrm{B}} d\ln\gamma_\mathrm{B} = \ln\gamma_\mathrm{B} = -\int_{\ln\gamma_\mathrm{A}\ \textit{при}\ x=1}^{\ln\gamma_\mathrm{A}\ \textit{при}\ x} \frac{(1-x)}{x} d\ln\gamma_\mathrm{A}$$

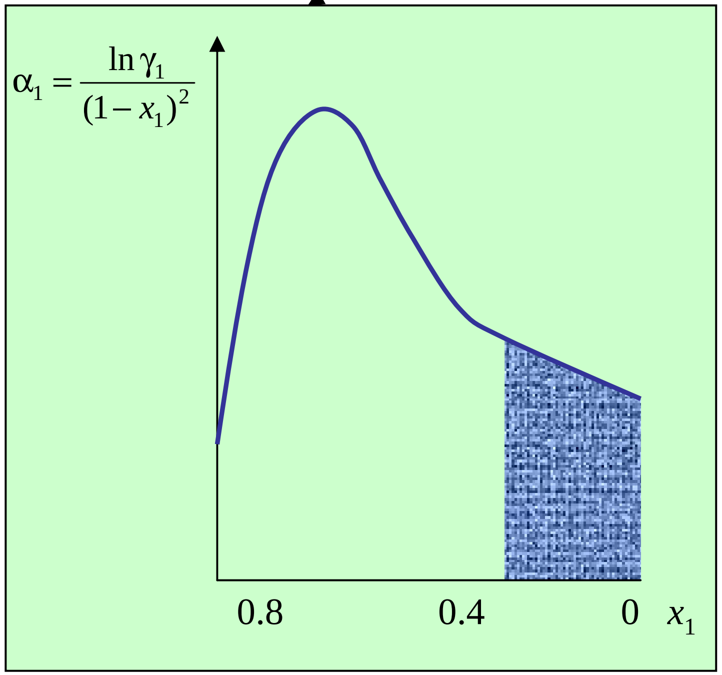


Интегрирование аналитического выражения

Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема
Метод Даркена

$$\alpha_1 = \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2} = \frac{\ln \gamma_1}{x_2^2}$$

$$\ln \gamma_2 = -\alpha_1 x_2 x_1 + \int_{x_1=0}^{x_1} \alpha_1 dx_1$$



$$G^{ex} = (1-x_1) \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\mu_1^{ex}}{(1-x_1)^2} dx_1$$

$$H^{ex} = (1-x_1) \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\overline{H}_1^{ex}}{(1-x_1)^2} dx_1$$

$$S^{ex} = (1-x_1) \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{\overline{S}_1^{ex}}{(1-x_1)^2} dx_1$$

Построение аналитических зависимостей

1. Полиномиальные модели

Ряд Маргулеса

$$G^{\text{ex}} = x(1-x)\sum_{i=0}^{N} g_i x^i$$

Ряд Редлиха-Кистера

$$G^{\text{ex}} = x(1-x)\sum_{i=0}^{N} g_i (x_1 - x_2)^i$$

Многочлены Лежандра | Многочлены Чебышева

$$G^{\text{ex}} = x(1-x)\sum_{i=0}^{N} g_i \mathrm{P}_i(x)$$

Многочлены Лежандра	Многочлены Чебышева
$P_0(x) = 1$	$P_0(x) = 1$
$P_1(x) = 2x-1$	$P_1(x) = 2x-1$
$P_2(x) = 6x^2 - 6x + 1$	$P_2(x) = 8x^2 - 8x + 1$
$P_3(x) = 20x^3 - 30x^2 + 12x - 1$	$P_3(x) = 32x^3 - 48x^2 + 18x - 1$
……..	……..

Ортогональные в интервале (0,1)

2. Аппроксимация сплайнами

Сплайн – функция, составленная по определенной системе из кусков, каждый из которых является многочленом невысокой степени

- интерполирующие
- экстраполирующие

Кубический сплайн – функция Sp(x), которая является полиномом степени не выше Третьей на каждом из отрезков $x_i \le x \le x_{i+1}$ (i = 1,2 …, n -1), непрерывна на отрезке [a,b] вместе со своими первой и второй производными и удовлетворяет условию Sp(x) = y_i (i = 1,2 …, n -1)

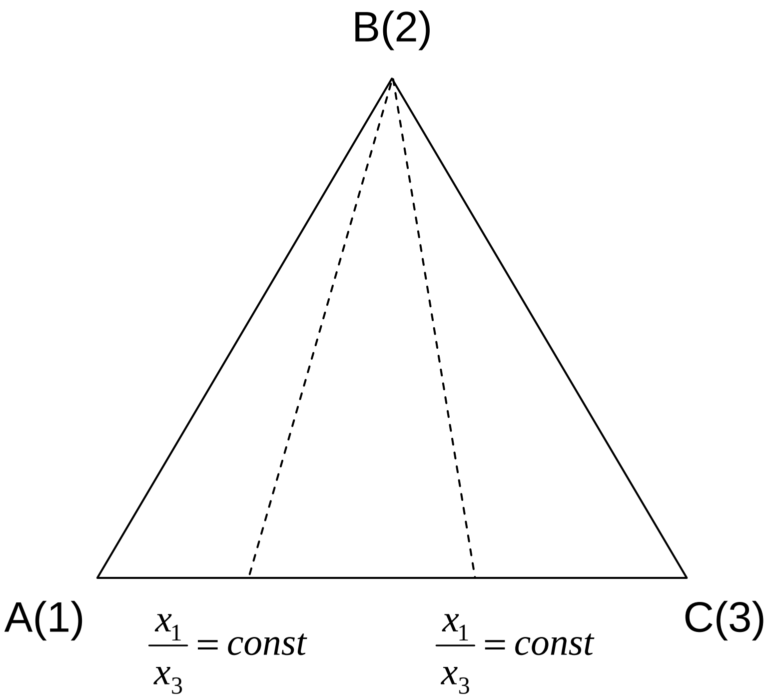
3. Модели локального состава

Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема
Тройные системы. Метод Даркена

$$x_1 d\overline{Z}_1 + x_2 d\overline{Z}_2 + x_3 d\overline{Z}_3 = 0$$

$$Z = x_1 \overline{Z}_1 + x_2 \overline{Z}_2 + x_3 \overline{Z}_3$$

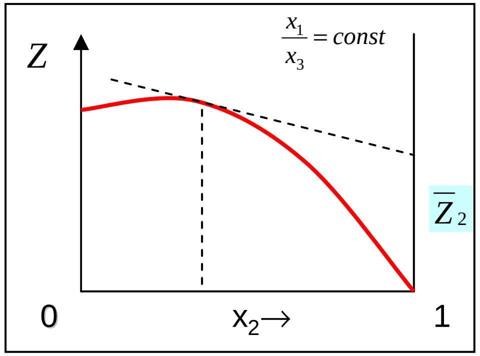
Стандартное состояние – чистые компоненты

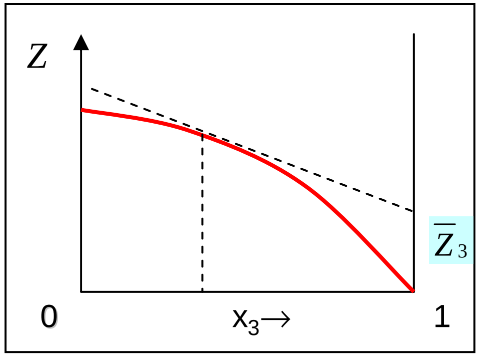


$$\overline{Z}_2 = Z + (1 - x_2)\left(\frac{\partial Z}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}}$$

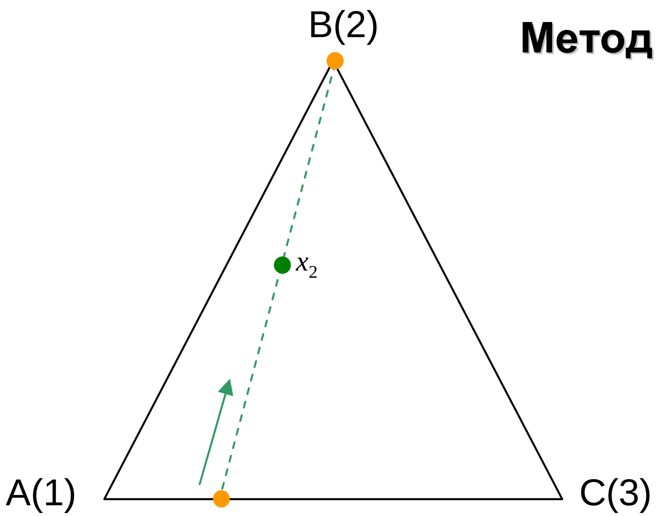
$$\overline{Z}_1 = Z + (1 - x_1)\left(\frac{\partial Z}{\partial x_1}\right)_{\frac{x_2}{x_3}}$$

$$\overline{Z}_3 = Z + (1 - x_3)\left(\frac{\partial Z}{\partial x_3}\right)_{\frac{x_1}{x_2}}$$

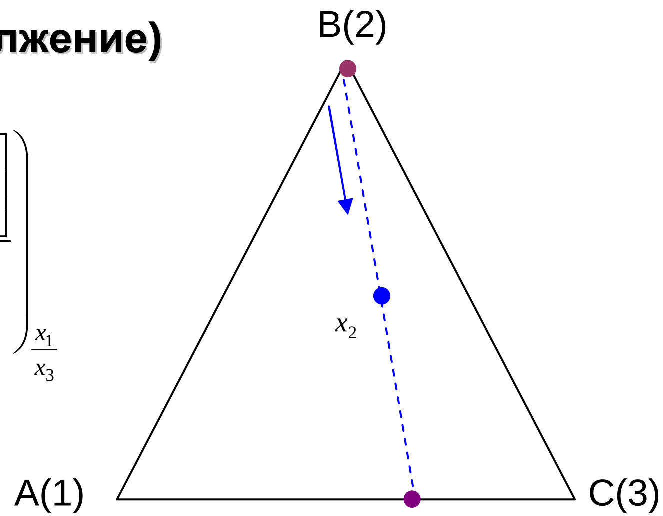




Метод Даркена (продолжение)



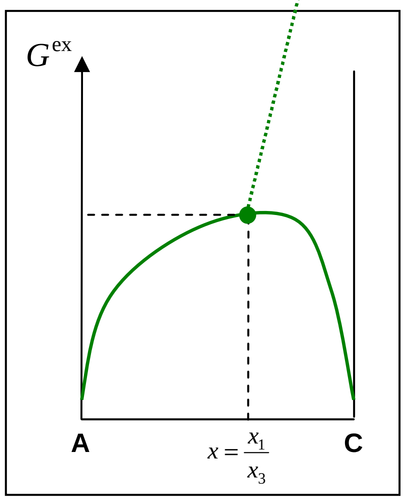
$$\frac{\bar{Z}_2}{(1-x_2)^2} = \left(\frac{\partial\left[\frac{Z}{1-x_2}\right]}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}}$$

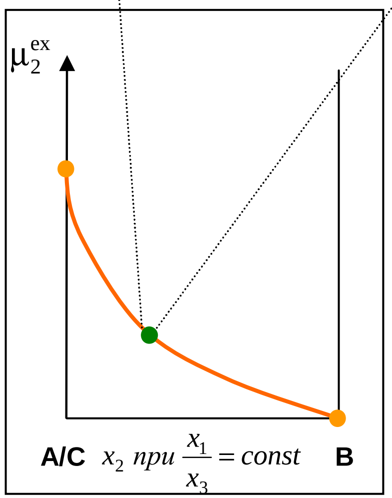


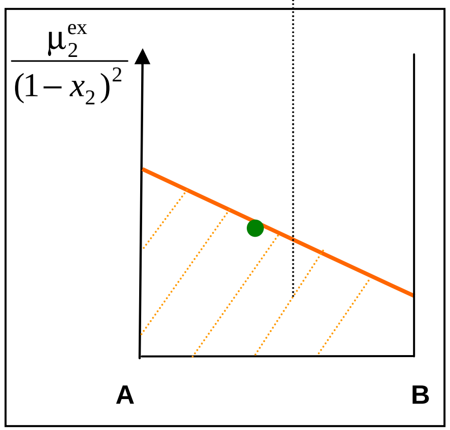
$$G^{ex} = (1-x_2)\left[G^{ex}{}_{x_2=0} + \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{\mu_2^{ex}}{(1-x_2)^2}dx_2\right]_{\frac{x_1}{x_3}}$$

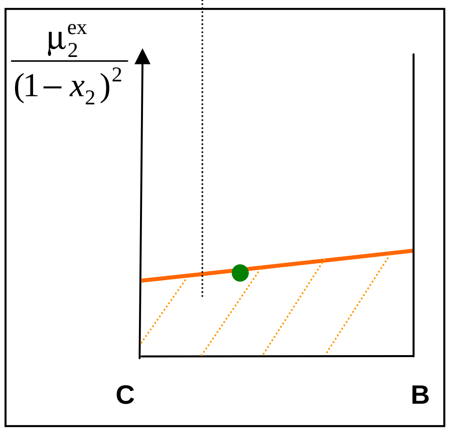
$$G^{ex} = (1-x_2)\left[\int_{x_2=1}^{x_2}\frac{\mu_2^{ex}}{(1-x_2)^2}dx_2\right]_{\frac{x_1}{x_3}} +$$

$$x_1\left[\int_{x_2=0}^{x_2=1}\frac{\mu_2^{ex}}{(1-x_2)^2}dx_2\right]_{x_3=0} + x_3\left[\int_{x_2=0}^{x_2=1}\frac{\mu_2^{ex}}{(1-x_2)^2}dx_2\right]_{x_1=0}$$



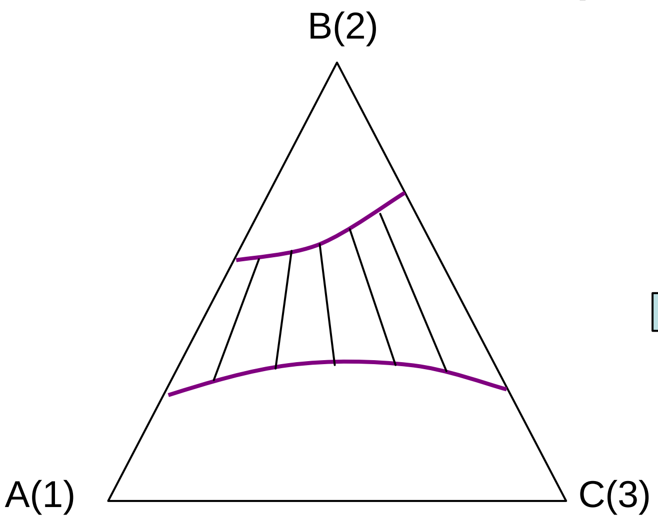






Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема в тройной системе по путям моновариантных равновесий

(метод третьего компонента)

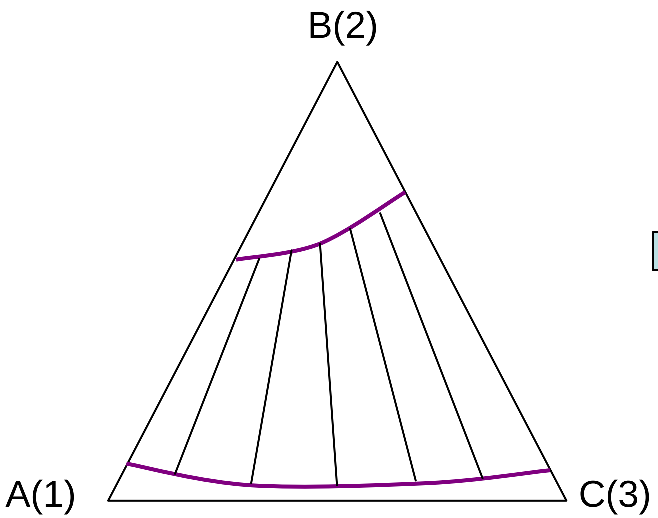


Уравнения Гиббса – Дюгема вдоль кривых фаз.равновесия:

$$x'_A d\mu_A + x'_B d\mu_B + x'_C d\mu_C = 0$$
$$x''_A d\mu_A + x''_B d\mu_B + x''_C d\mu_C = 0$$

$$\Downarrow$$

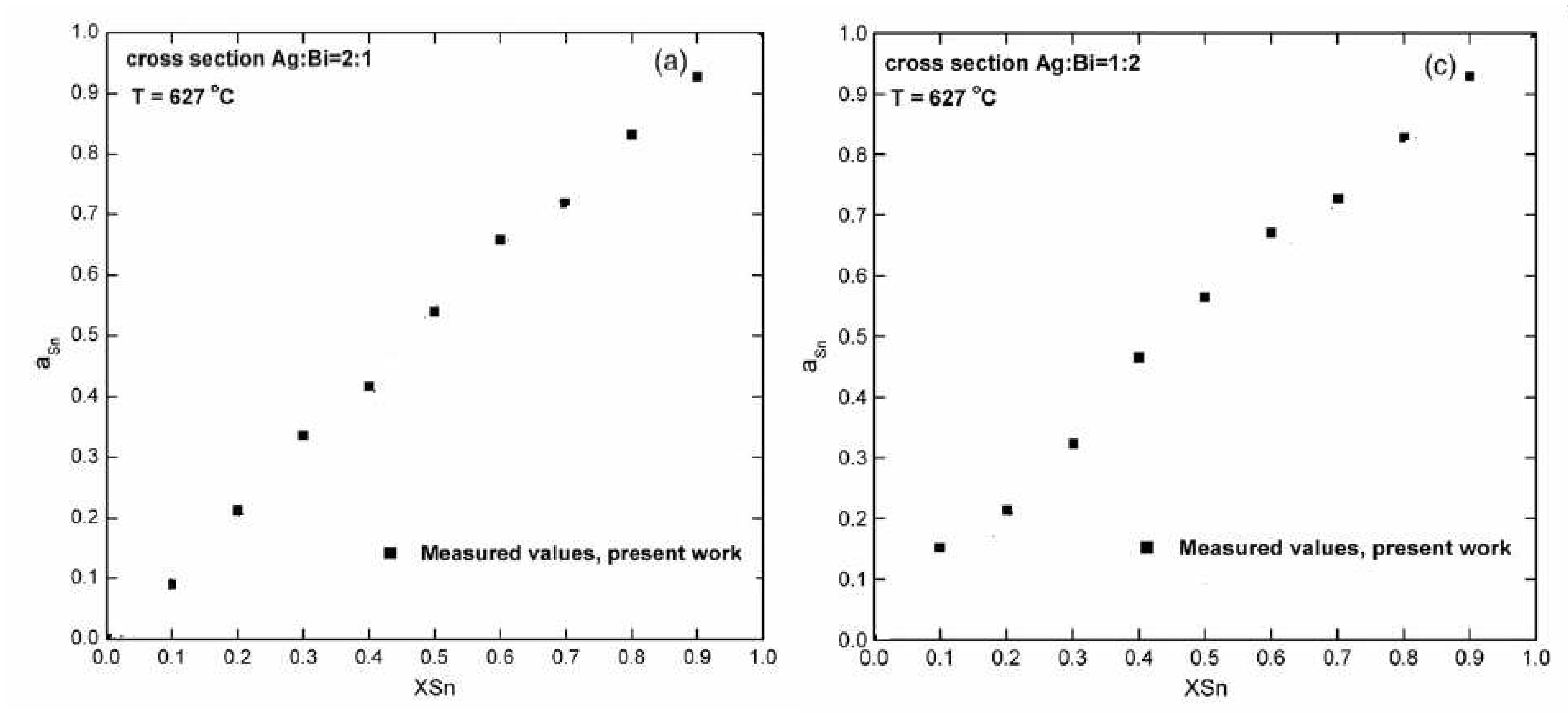
$$\begin{cases} d\mu_A = \dfrac{x'_B x''_C - x''_B x'_C}{x'_A x''_B - x''_A x'_B} d\mu_C \\ d\mu_B = \dfrac{x'_C x''_A - x''_C x'_A}{x'_A x''_B - x''_A x'_B} d\mu_C \end{cases}$$



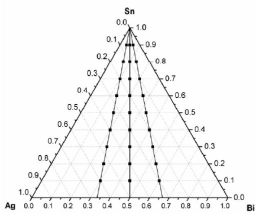
Растворы B в A-C являются предельно разбавленными, для описания их свойств можно воспользоваться свойствами растворов $A_{1-x}C_x$

Пример для самостоятельного решения

На рис. символами обозначены значения активностей олова, полученные электрохимическим методом. С помощью графиков оцените значения избыточной энергии Гиббса смешения тройного расплава при 627 С и x_{Sn} = 0.5 (для Ag:Bi = 2:1 и Ag:Bi = 1:2) .



Computer Coupling of Phase Diagrams
and Thermochemistry 32 (2008) 152–163



продолжение

Параметры взаимодействия в бинарных подсистемах

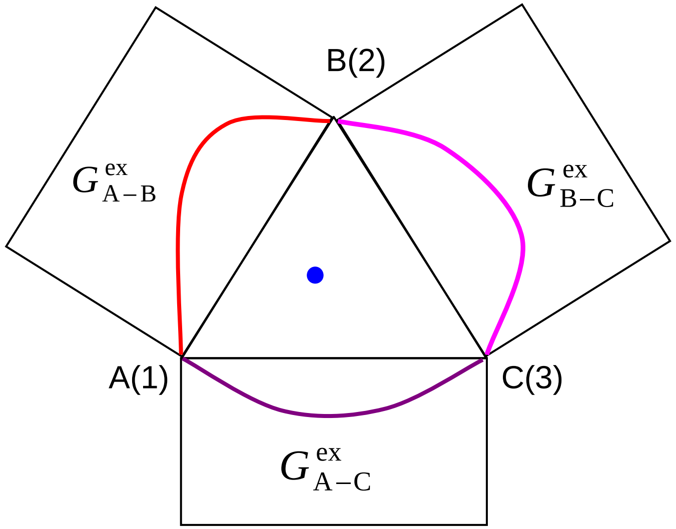
$$L_{i,j} = \sum_{v} L^{v}_{i,j}(x_i - x_j)^{v}$$

Phase name	System	Model parameters (J/mol)
Liquid	Binary Ag–Bi	${}^{0}L^{\mathrm{Liquid}}_{\mathrm{Ag,Bi}} = 4589.8 + 23.73047T - 3.93814T\ln T$
		${}^{1}L^{\mathrm{Liquid}}_{\mathrm{Ag,Bi}} = -5716.6 - 0.91452T$
		${}^{2}L^{\mathrm{Liquid}}_{\mathrm{Ag,Bi}} = -2630.2 + 0.88522T$
	Binary Ag–Sn	${}^{0}L^{\mathrm{Liquid}}_{\mathrm{Ag,Sn}} = -4902.5 - 4.30532T$
		${}^{1}L^{\mathrm{Liquid}}_{\mathrm{Ag,Sn}} = -16\,474 + 3.12507T$
		${}^{2}L^{\mathrm{Liquid}}_{\mathrm{Ag,Sn}} = -7298.6$
	Binary Bi–Sn	${}^{0}L^{\mathrm{Liquid}}_{\mathrm{Bi,Sn}} = 441.8 + 1.33493T$
		${}^{1}L^{\mathrm{Liquid}}_{\mathrm{Bi,Sn}} = -298.1 - 0.28229T$

Computer Coupling of Phase Diagrams
and Thermochemistry 32 (2008) 152–163

Проецирование свойств тройных систем на двойные

$$\Delta G^{ex} = \alpha(G_{12}^{ex})_p + \beta(G_{13}^{ex})_q + \gamma(G_{23}^{ex})_r$$



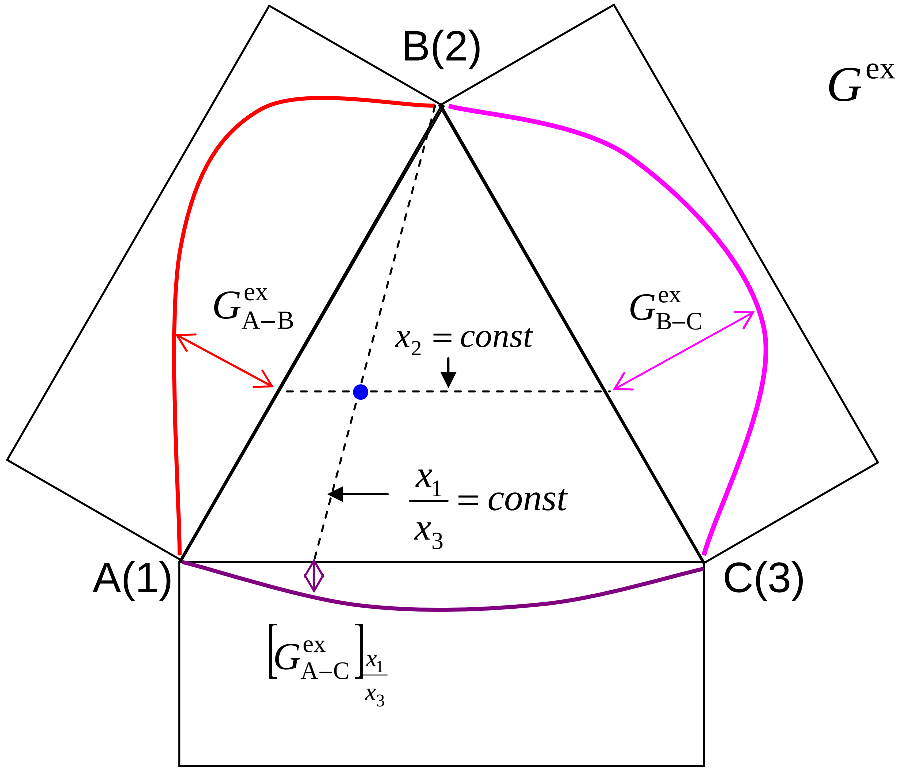
Автор метода	α	p	β	q	γ	r
Колер	$(x_1 + x_2)^2$	x_1/x_2	$(x_1 + x_3)^2$	x_1/x_3	$(x_3 + x_2)^2$	x_2/x_3
Мугиани	$x_1x_2/\nu_{12}\nu_{23}$	$x_1 + x_3/2$	$x_1x_3/\nu_{12}\nu_{32}$	$x_1 + x_2/2$	$x_2x_3/\nu_{21}\nu_{31}$	$x_2 + x_1/2$
Туп	$x_2/(1 - x_1)$	x_1	$x_3/(1 - x_1)$	x_1	$(1 - x_1)^2$	$x_2/(1 - x_3)$
Хиллерт	$x_2/(1 - x_1)$	x_1	$x_3/(1 - x_1)$	x_1	$x_2x_3/\nu_{21}\nu_{31}$	ν_{23}
Редлих-Кистер	x_1x_2		x_1x_3		x_2x_3	

Полиномиальные асимметричные модели

Метод Бонье - Тупа

$$G^{ex} = \left[\frac{x_1}{1-x_2} G^{ex}_{A-B} + \frac{x_3}{1-x_2} G^{ex}_{B-C} \right]_{x_2} + (1-x_2) \left[G^{ex}_{A-C} \right]_{\frac{x_1}{x_3}}$$

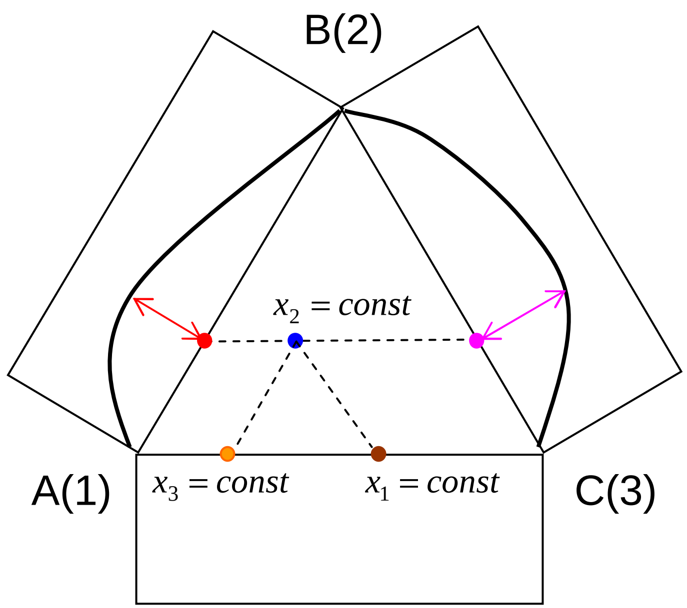
$$G^{ex} = \left[\frac{x_1}{1-x_2} G^{ex}_{A-B} + \frac{x_3}{1-x_2} G^{ex}_{B-C} \right]_{x_2} + (1-x_2)^2 \left[G^{ex}_{A-C} \right]_{\frac{x_1}{x_3}}$$

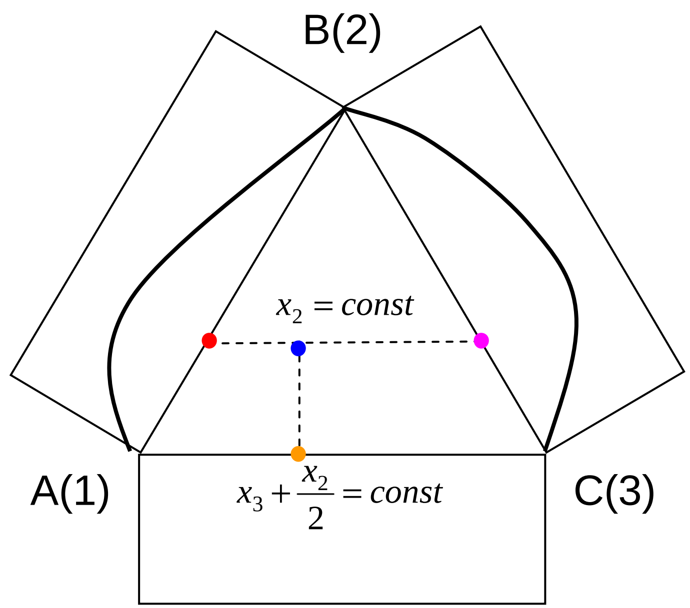


Система А-С близка к идеальной,
в А-В и А-С отрицательные отклонения
от идеальности
Методы – асимметричные, результат
зависит от нумерации компонентов.
Обычно 1-3 – система с меньшими
Отклонениями от идеальности
(в рассматр. случае А- С)

Полиномиальные асимметричные модели

Метод Хиллерта



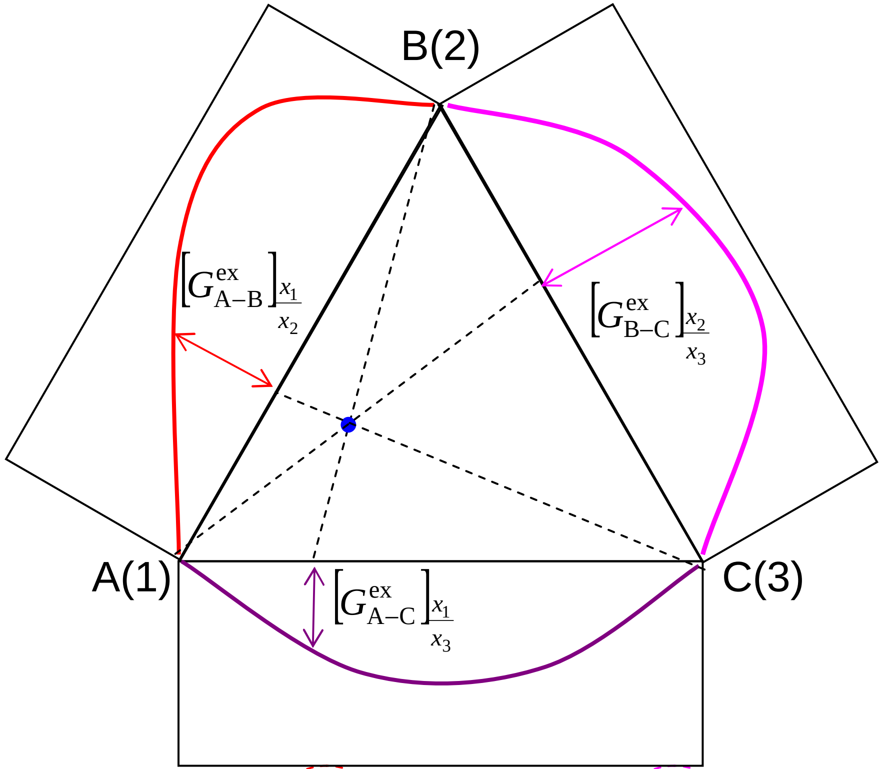


$$G^{\text{ex}} = \frac{1}{2}\left(\frac{x_1}{1-x_3}\left[G^{\text{ex}}_{\text{A-C}}\right]_{x_1} + \frac{x_3}{1-x_1}\left[G^{\text{ex}}_{\text{A-C}}\right]_{x_3}\right) + \\ + \frac{x_3}{1-x_2}\left[G^{\text{ex}}_{\text{B-C}}\right]_{x_2} + \frac{x_1}{1-x_2}\left[G^{\text{ex}}_{\text{A-B}}\right]_{x_2}$$

$$G^{\text{ex}} = \frac{4x_1x_3}{(2x_1+x_2)(2x_3+x_2)}\left[G^{\text{ex}}_{\text{A-C}}\right]_{x_3+\frac{x_2}{2}} + \\ + \frac{x_3}{1-x_2}\left[G^{\text{ex}}_{\text{B-C}}\right]_{x_2} + \frac{x_1}{1-x_2}\left[G^{\text{ex}}_{\text{A-B}}\right]_{x_2}$$

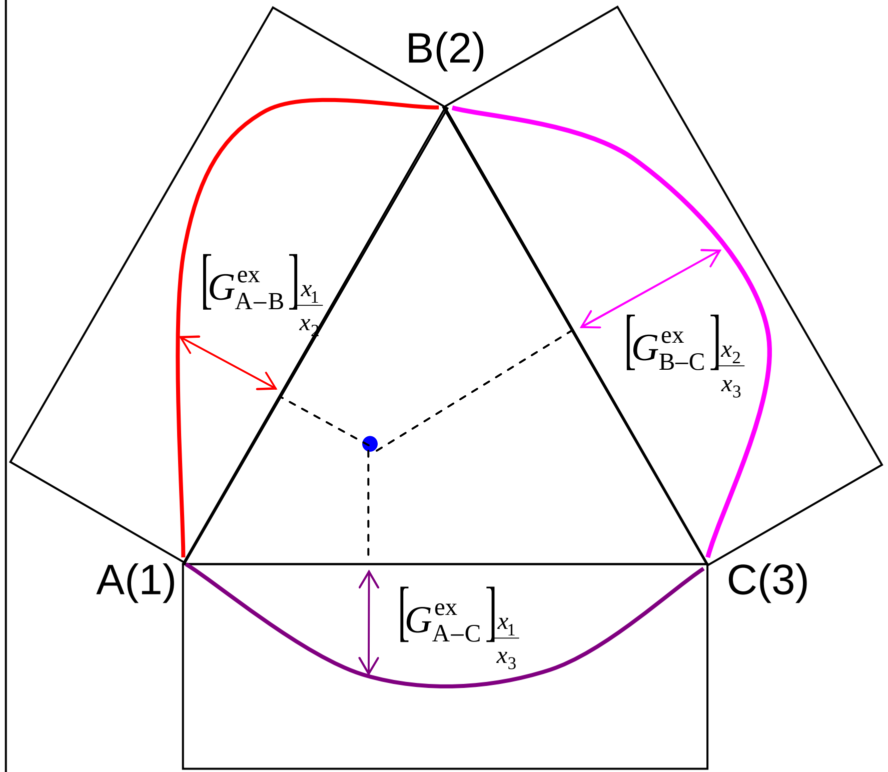
Полиномиальные симметричные модели

Метод Колера



$$G^{ex} = (x_1 + x_2)^2 \left[G^{ex}_{A-B}\right]_{\frac{x_1}{x_2}} + (x_2 + x_3)^2 \left[G^{ex}_{B-C}\right]_{\frac{x_2}{x_3}} + (x_1 + x_3)^2 \left[G^{ex}_{C-A}\right]_{\frac{x_3}{x_1}}$$

Метод Муггиани



$$G^{ex} = \frac{4x_1x_3}{(2x_1 + x_2)(2x_3 + x_2)} \left[G^{ex}_{A-C}\right]_{x_2+\frac{x_1}{2}} + \frac{4x_2x_3}{(2x_2 + x_1)(2x_3 + x_1)} \left[G^{ex}_{B-C}\right]_{x_1+\frac{x_2}{2}} + \frac{4x_1x_2}{(2x_1 + x_3)(2x_2 + x_3)} \left[G^{ex}_{A-B}\right]_{x_1+\frac{x_3}{2}}$$

Все компоненты равноценны, введение третьего компонента не влияет на взаимодействие двух других