

# Расчет термодинамических функций по ограниченному набору данных. I.

Спецкурс. Осенний семестр 2008 г.

# Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема Бинарные системы

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

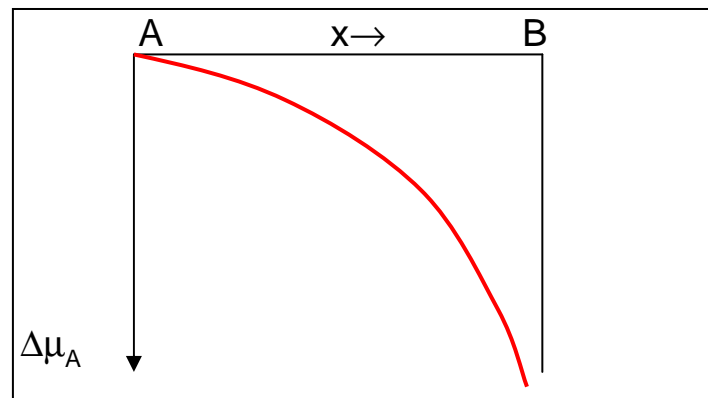
При  $p, T = \text{const}$   
 $Z = G$

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

$$(1-x)d\mu_A + xd\mu_B = 0, \quad x \equiv x_B$$

$$d\mu_B = -\frac{(1-x)}{x}d\mu_A$$

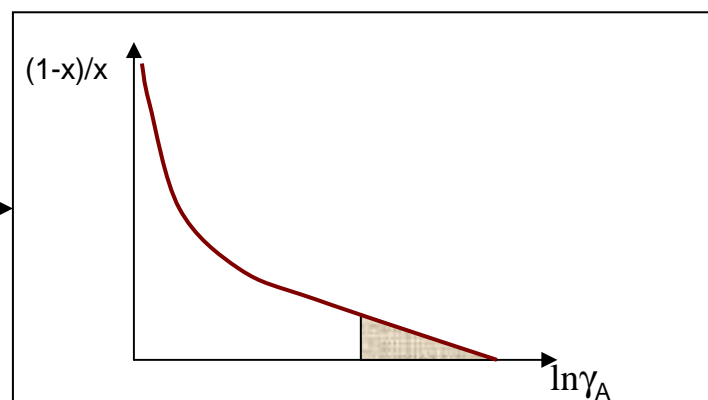
$$\mu_B - \mu_B^0 = \Delta\mu = -\int_{x=1}^x \frac{(1-x)}{x}d\mu_A$$



$$(1-x)d \ln \gamma_A + xd \ln \gamma_B = 0, \quad x \equiv x_B$$

$$d \ln \gamma_B = -\frac{(1-x)}{x}d \ln \gamma_A$$

$$\int_{\ln \gamma_B=1}^{\ln \gamma_B} d \ln \gamma_B = \ln \gamma_B = -\int_{\ln \gamma_A}^{\ln \gamma_A} \frac{(1-x)}{x}d \ln \gamma_A$$

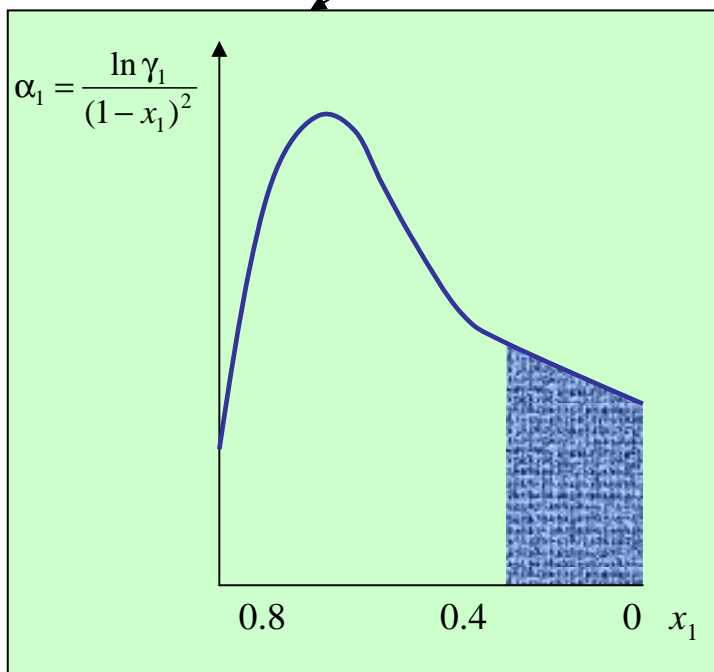


Интегрирование аналитического выражения

# Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема Метод Даркена

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

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



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

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

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

# 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

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = 2x - 1$$

$$P_2(x) = 6x^2 - 6x + 1$$

$$P_3(x) = 20x^3 - 30x^2 + 12x - 1$$

.....

Многочлены Чебышева

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = 2x - 1$$

$$P_2(x) = 8x^2 - 8x + 1$$

$$P_3(x) = 32x^3 - 48x^2 + 18x - 1$$

.....

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

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  $x_i \leq x \leq x_{i+1}$  ( $i = 1, 2, \dots, n - 1$ ), непрерывна на отрезке  $[a, b]$  вместе со своими первой и второй производными и удовлетворяет условию  $Sp(x) = y_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n - 1$ )

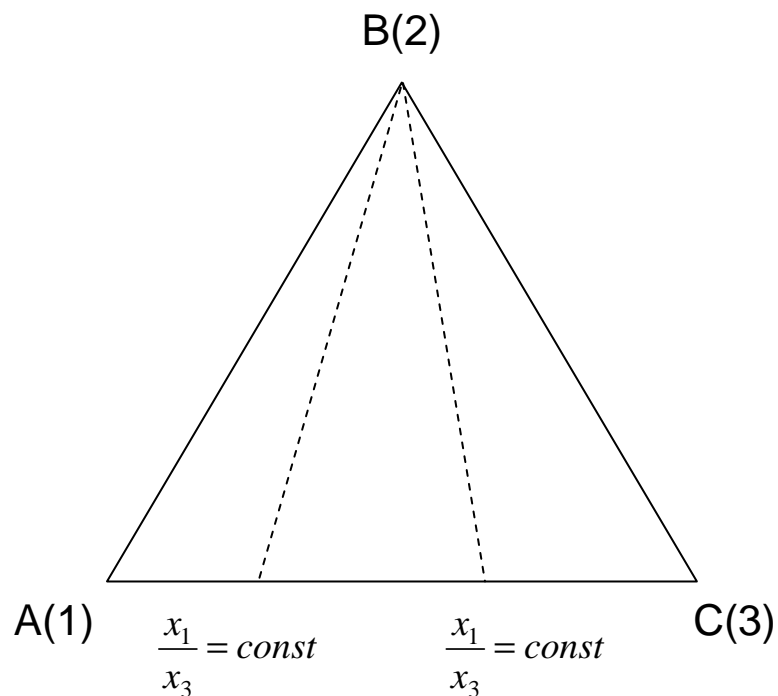
## 3. Модели локального состава

# Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема Тройные системы. Метод Даркена

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

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

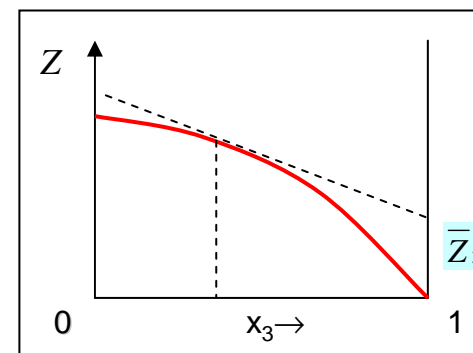
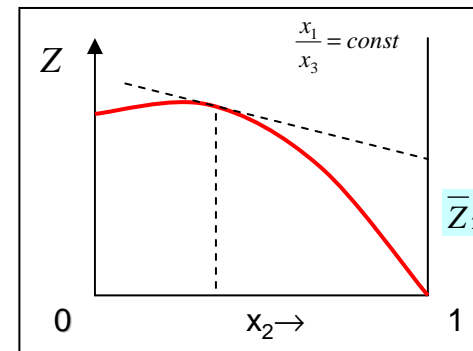
Стандартное состояние – чистые компоненты



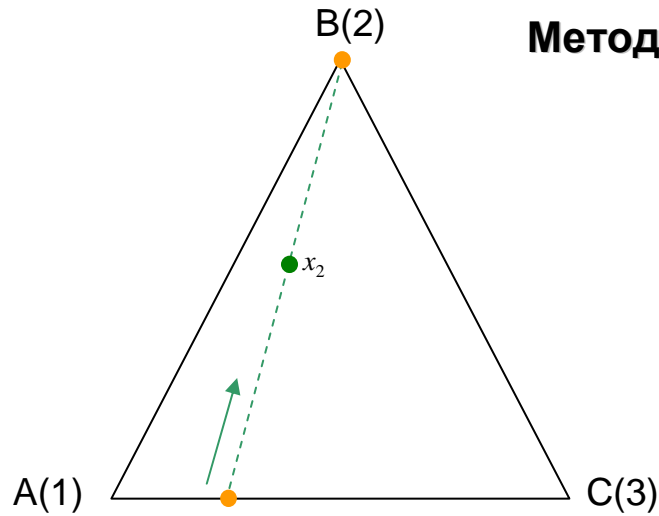
$$\bar{Z}_2 = Z + (1 - x_2) \left( \frac{\partial Z}{\partial x_2} \right)_{\frac{x_1}{x_3}}$$

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

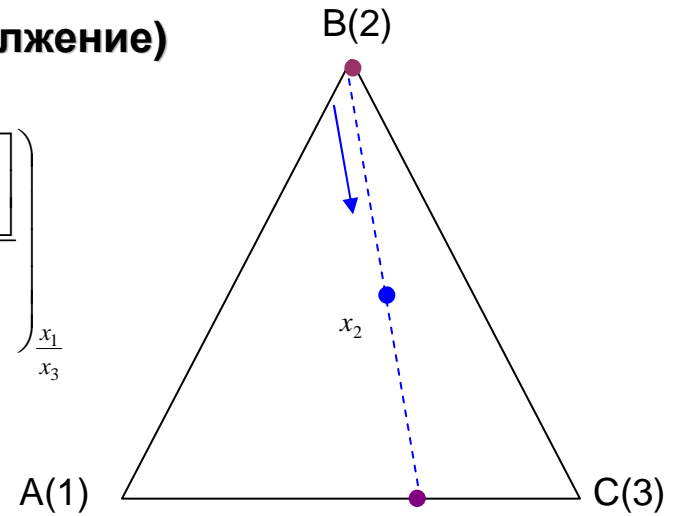
$$\bar{Z}_3 = Z + (1 - x_3) \left( \frac{\partial Z}{\partial x_3} \right)_{\frac{x_1}{x_2}}$$



## Метод Даркена (продолжение)

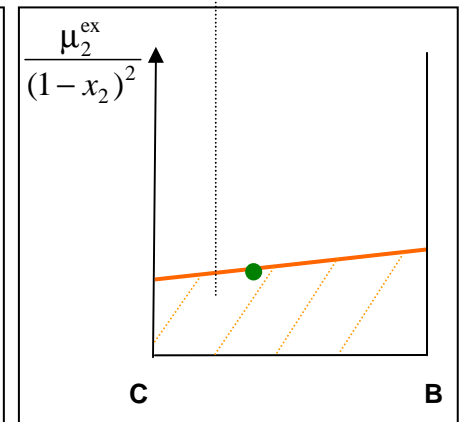
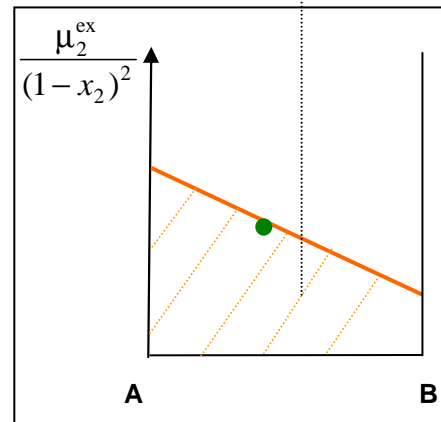
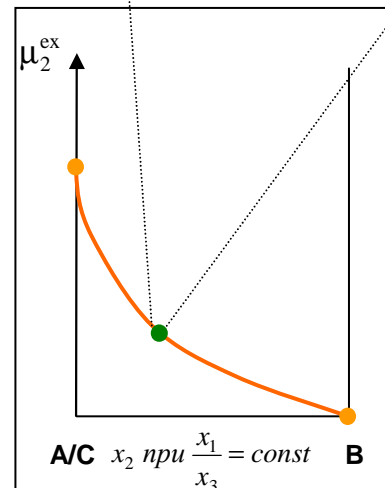
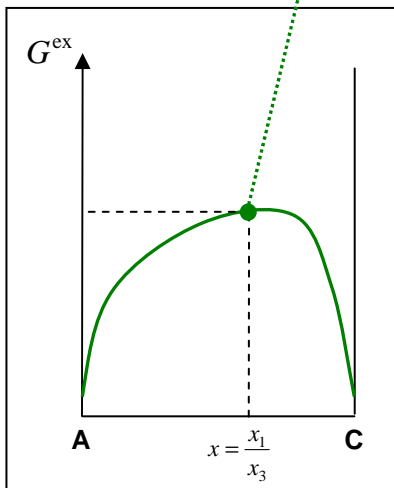


$$\frac{\bar{Z}_2}{(1-x_2)^2} = \left( \frac{\partial \left[ \frac{Z}{1-x_2} \right]}{\partial x_2} \right)_{\substack{x_1 \\ x_3}}$$

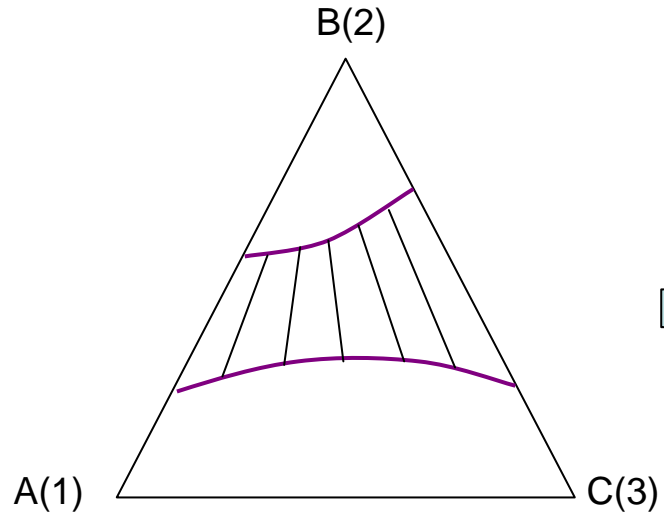


$$G^{ex} = (1-x_2) \left[ G^{ex}_{x_2=0} + \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{\mu_2^{ex}}{(1-x_2)^2} dx_2 \right]_{\substack{x_1 \\ x_3}}$$

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



## Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема в тройной системе по путям моновариантных равновесий (метод третьего компонента)



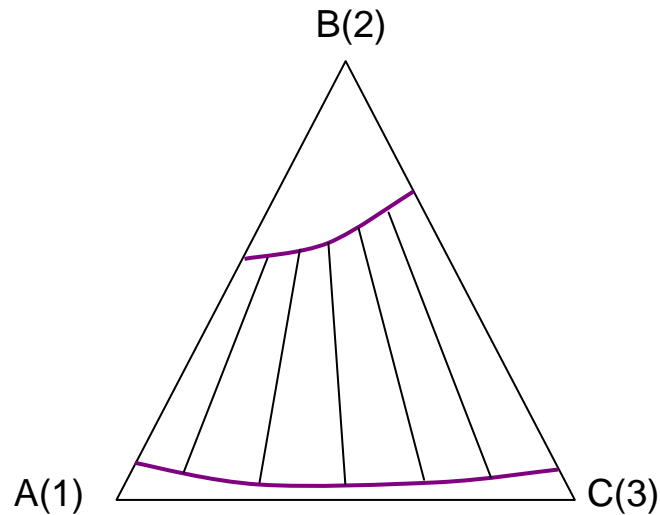
Уравнения Гиббса – Дюгема вдоль кривых фаз.равновесия:

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

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



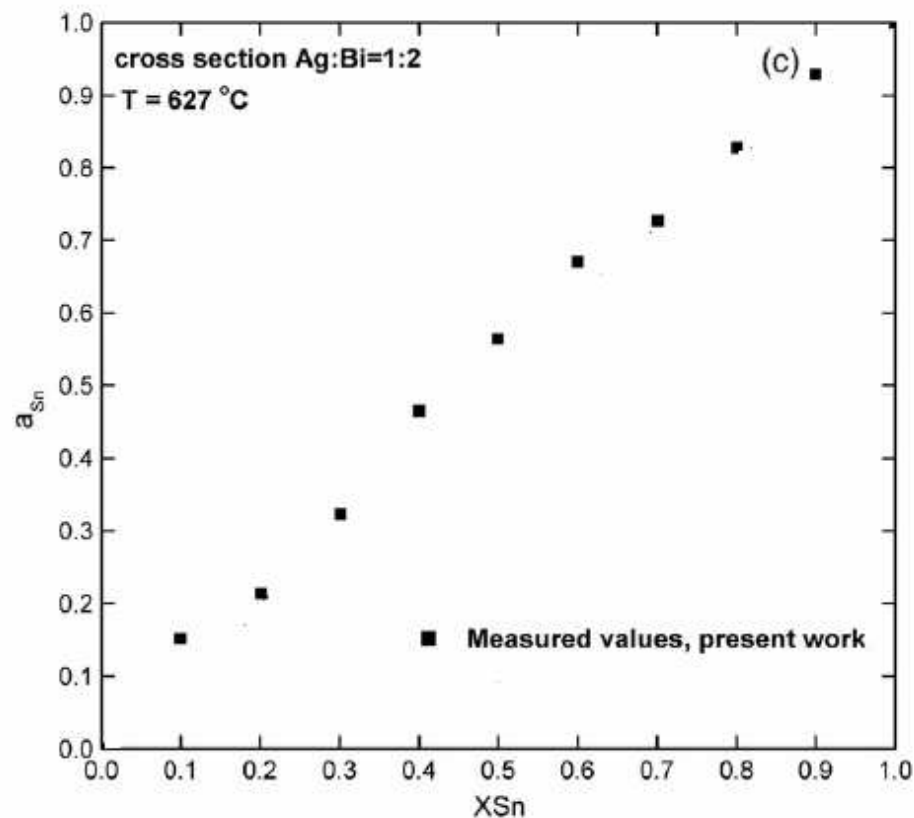
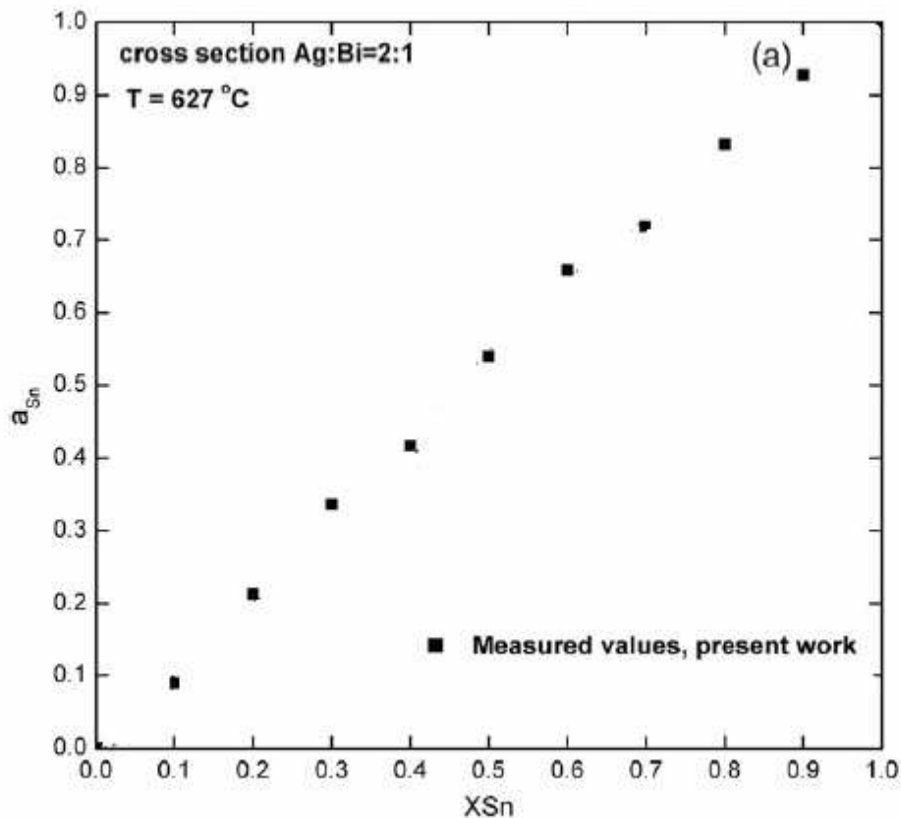
$$\begin{cases} d\mu_A = \frac{x'_B x''_C - x''_B x'_C}{x'_A x''_B - x''_A x'_B} d\mu_C \\ d\mu_B = \frac{x'_C x''_A - x''_C x'_A}{x'_A x''_B - x''_A x'_B} d\mu_C \end{cases}$$



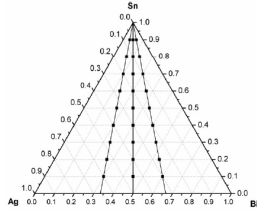
Растворы В в А-С являются предельно разбавленными, для описания их свойств можно воспользоваться свойствами растворов  $A_{1-x}C_x$

## 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  $x_{\text{Sn}} = 0.5$  (для Ag:Bi = 2:1 и Ag:Bi = 1:2) .







продолжение

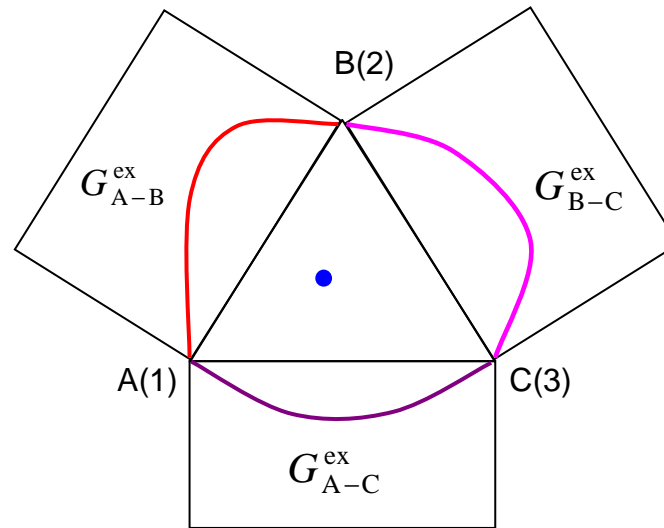
## Параметры взаимодействия в бинарных подсистемах

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

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

## Проецирование свойств тройных систем на двойные

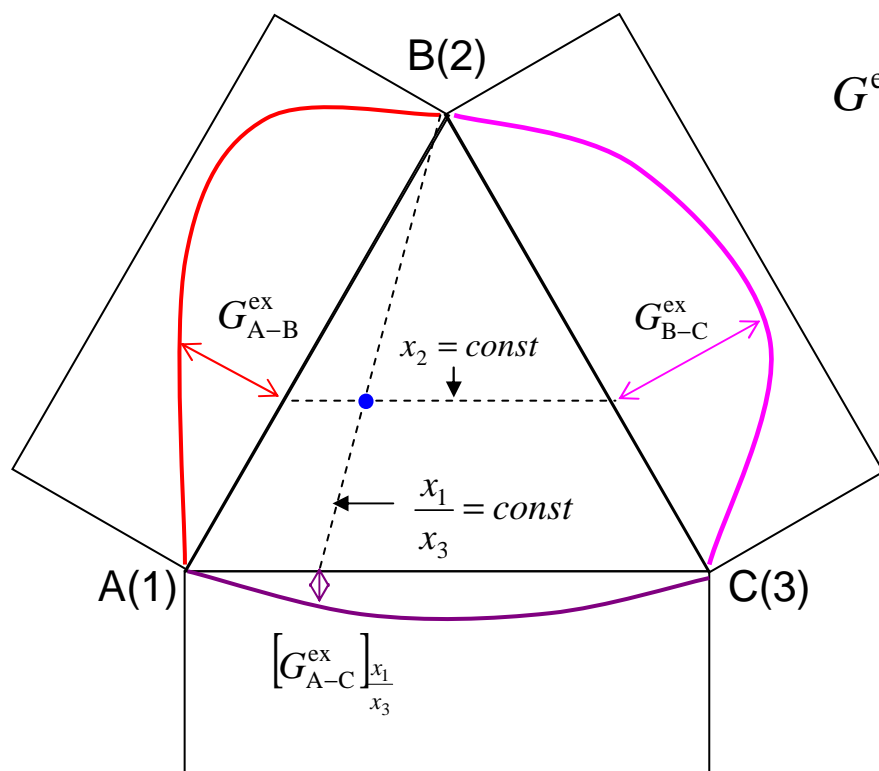
$$\Delta G^{ex} = \alpha(G_{12}^{ex})_p + \beta(G_{13}^{ex})_q + \gamma(G_{23}^{ex})_r$$



Автор метода	$\alpha$	$p$	$\beta$	$q$	$\gamma$	$r$
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	$x_1x_2/v_{12}v_{23}$	$x_1 + x_3/2$	$x_1x_3/v_{12}v_{32}$	$x_1 + x_2/2$	$x_2x_3/v_{21}v_{31}$	$x_2 + x_1/2$
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	$x_2/(1 - x_1)$	$x_1$	$x_3/(1 - x_1)$	$x_1$	$x_2x_3/v_{21}v_{31}$	$v_{23}$
Редлих-Кистер	$x_1x_2$		$x_1x_3$		$x_2x_3$	

# Полиномиальные асимметричные модели

## Метод Бонье - Туа



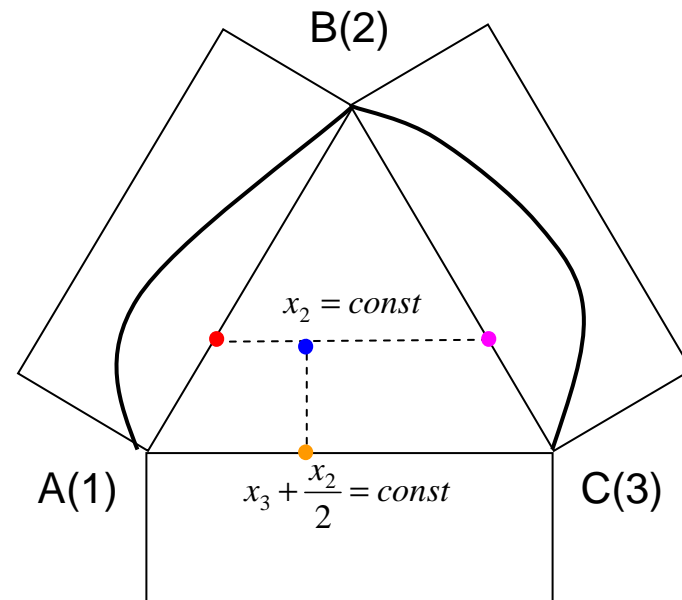
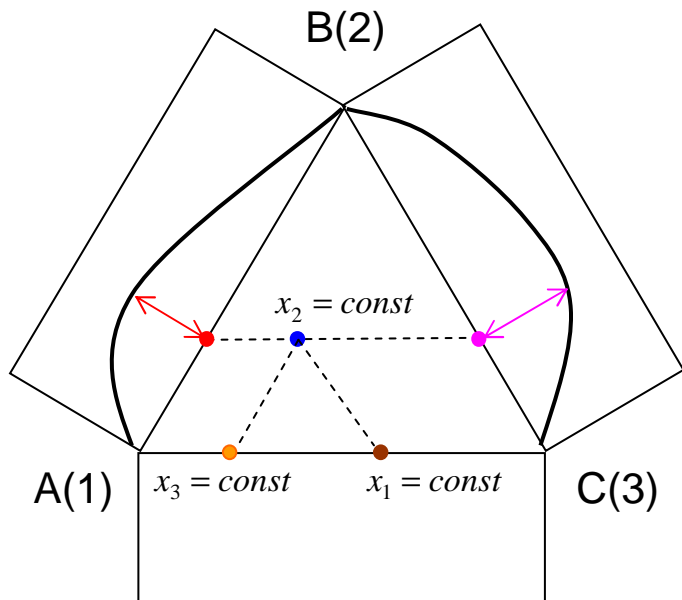
$$G^{\text{ex}} = \left[ \frac{x_1}{1-x_2} G_{\text{A-B}}^{\text{ex}} + \frac{x_3}{1-x_2} G_{\text{B-C}}^{\text{ex}} \right]_{x_2} + (1-x_2) \left[ G_{\text{A-C}}^{\text{ex}} \right]_{\frac{x_1}{x_3}}$$

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

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



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

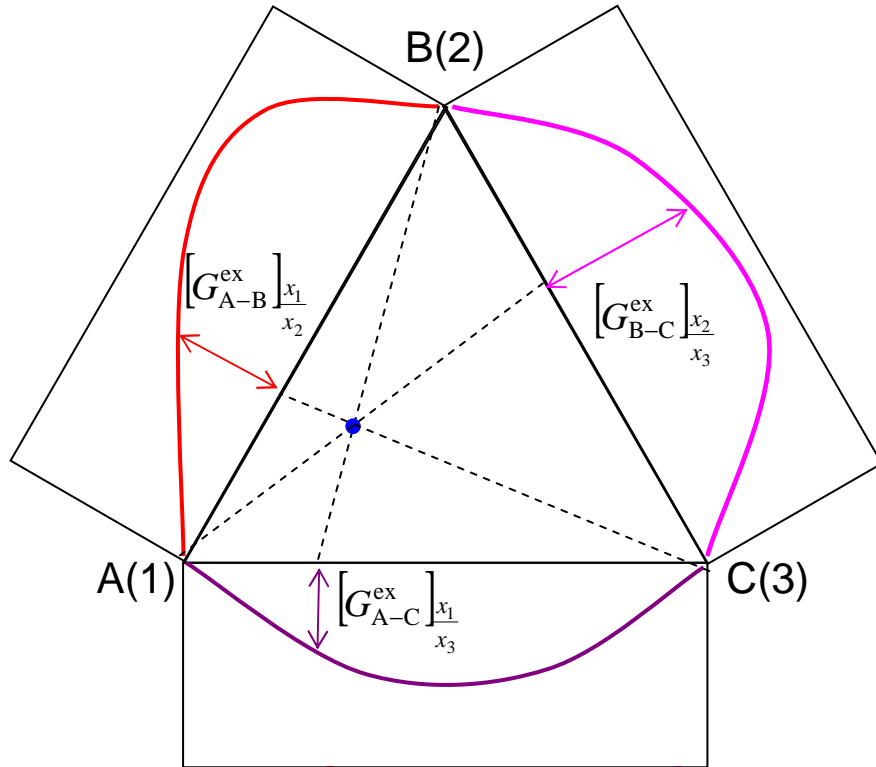
$$+ \frac{x_3}{1-x_2} \left[ G_{\text{B-C}}^{\text{ex}} \right]_{x_2} + \frac{x_1}{1-x_2} \left[ G_{\text{A-B}}^{\text{ex}} \right]_{x_2}$$

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

$$+ \frac{x_3}{1-x_2} \left[ G_{\text{B-C}}^{\text{ex}} \right]_{x_2} + \frac{x_1}{1-x_2} \left[ G_{\text{A-B}}^{\text{ex}} \right]_{x_2}$$

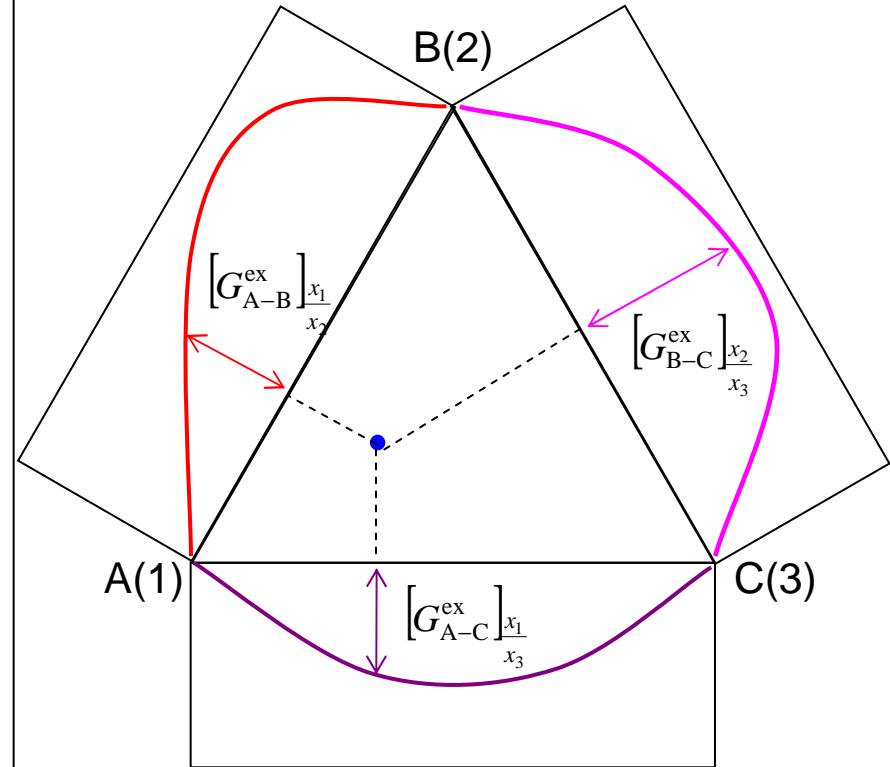
# Полиномиальные симметричные модели

## Метод Колера



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

## Метод Муггиани



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

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