

Aktivita a chemický potenciál numericky

Přechod od integrálního k diferenciálnímu tvaru podmínky fázové rovnováhy

$$\text{min}(G) = \text{min} \left(\sum n_i^{\alpha} G_{T,P}^{\alpha}(T, P, x_i^{\alpha}) \right)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial x_i} \right)_{T, P, x_k} = \left(\frac{\partial G^{\beta}}{\partial x_i} \right)_{T, P, x_k} \quad \forall i \in \{1 \dots c\}$$

int. podm.: $G^{\text{celk}} = \sum_{j=1}^f n_j G^f \rightarrow$

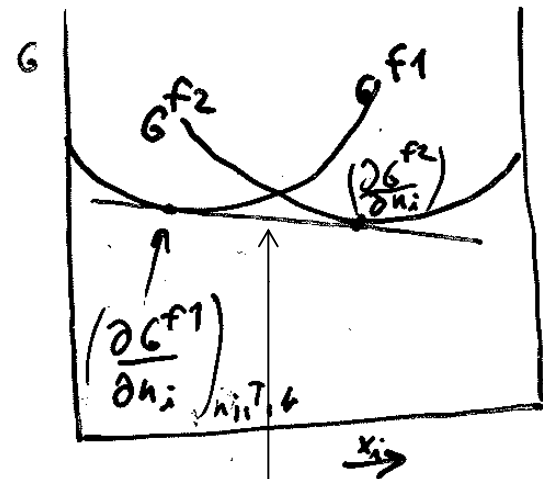
jestli soustava v termodyn. rovnováze G^{celk} je minimální

platí pro každou složku $i = 1, \dots, c$

$$\left(\frac{\partial G^{\text{celk}}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial G^{f1}}{\partial n_i^{f1}} \right) = \left(\frac{\partial G^{f2}}{\partial n_i^{f2}} \right) = \dots = \left(\frac{\partial G^{ff}}{\partial n_i^{ff}} \right)$$

$$\parallel \quad \mu_i = \mu_i^{f1} = \mu_i^{f2} = \dots = \mu_i^{ff}$$

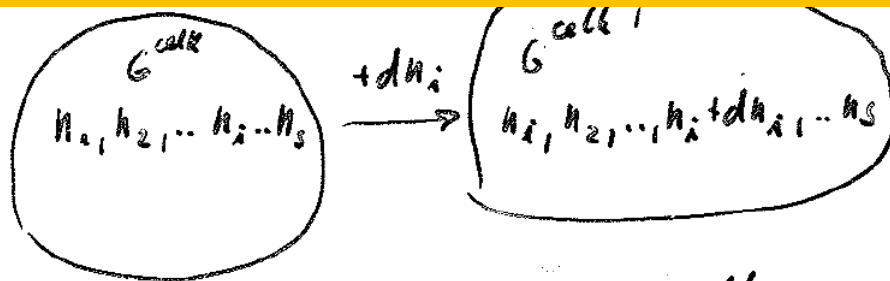
$$\parallel \quad \mu_{\text{SEZ}}^{\circ} + RT a_i = \mu_{\text{SEZ}}^{\circ} + RT a_i^{f1} = \dots$$



G_c

Numerický výpočet chemického potenciálu

Nezávisí na použitém modelu

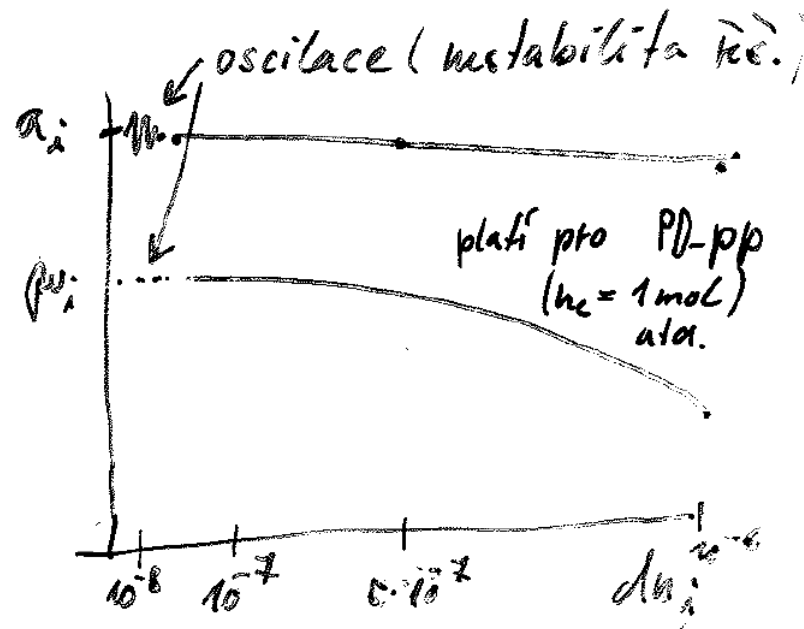


Výhody: - využití algoritmu G^{calc}
 - nezávisí na počtu fází
 v rovnováze

Nevýhody - ∇ oscilace

- nutno zvolit optimální dn_i
 pro PD-pp $dn_i \approx (10^{-8} - 10^{-6}) \text{ mol}$

$$\mu_i = \frac{G^{\text{calc}'} - G^{\text{calc}}}{dn_i}$$



Analytická výpočet chemického potenciálu

Závisí na použitém modelu

General compound-energy formalism model

$$G^f(T, x) = \sum_{i_0} P(y) G_{i_0} + \dots$$

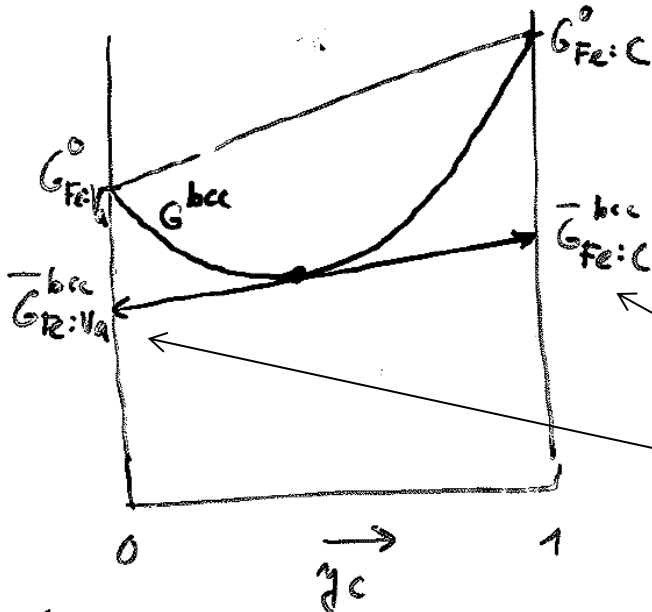
např.:

$$G^{bcc} = y_{Fe} y_C G_{Fe:C} + y_{Fe} y_{Va} G_{Fe:Va} + \dots$$

Gibbsova en. parciálních složek

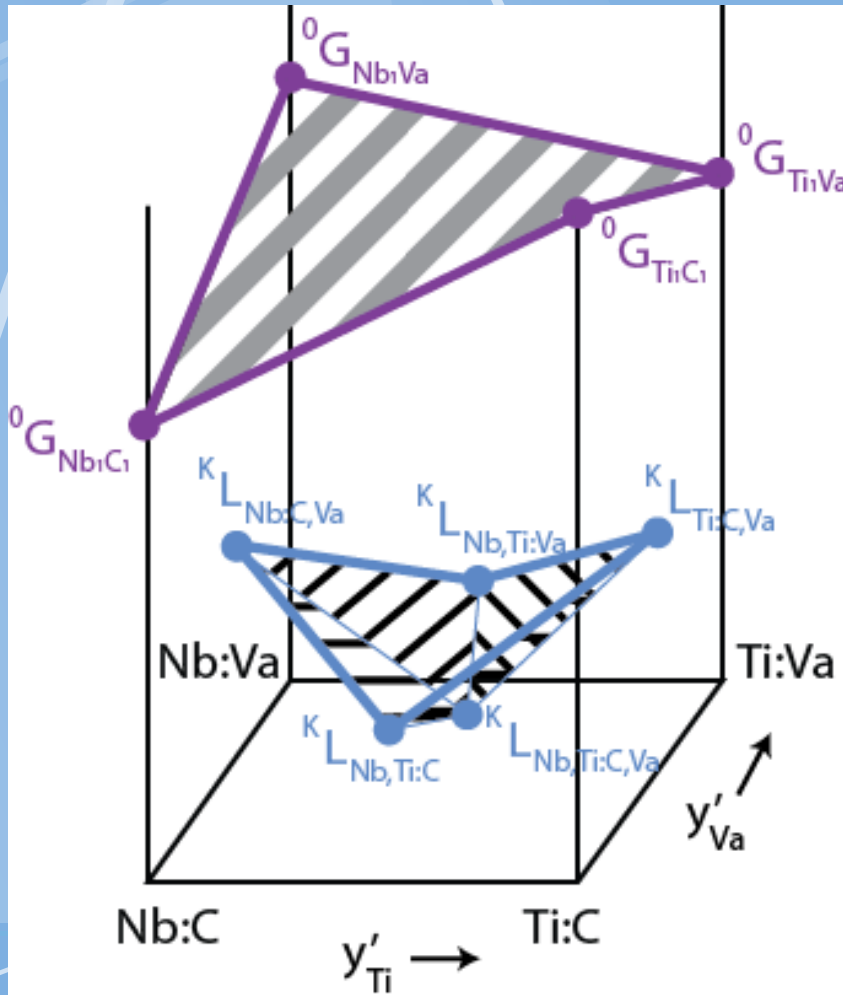
$$= y_C G_{Fe:C}^{bcc} + y_{Va} G_{Fe:Va}^{bcc}$$

parciální Gibbsova en. parci. složek



Endmembry
vícemřížkového
modelu

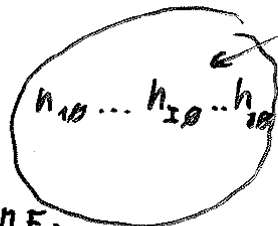
Endnembry fáze fcc soustavy Nb-Ti-V (Va) dvoumřížkového modelu



$(Nb,Ti)_1(C,Va)_1$ FCC crystal

Výpočet chem. potenciálu limitní sloučeniny

$$\bar{G}_{i0} = \left(\frac{\partial G^f}{\partial n_{i0}} \right)_{T, p, n_{j0}}$$



např.: $dn_{i0} (= dn_{Fe} + dn_C) = 2 dn_x$

tzv. endmember-ů

bylo zjištěno a odvozeno pro VNFNF:

$$\bar{G}_{i0} = G_{i0}^f + \sum_s \left(\frac{\partial G^f}{\partial y_{is}^s} - \sum_j y_{ij}^s \cdot \frac{\partial G^f}{\partial y_{jj}^s} \right) = \bar{G}_{i0} = D \times G^f$$

→ nutno působit operátorem D na funkci G^f

$$D = 1 + \sum_s \left(\frac{\partial}{\partial y_{is}^s} - \sum_j y_{ij}^s \cdot \frac{\partial}{\partial y_{jj}^s} \right)$$

tak lze získat parciální G.en. parc. složek (např. $\bar{G}_{Fe:C}$, $\bar{G}_{Fe:Va}$)
+ upu

získání chem. potenciálu: vhodná lin. kombinace \bar{G}_{i0}

např.:

$$\bar{\mu}_C^f = \bar{G}_{Fe:C}^f - \bar{G}_{Fe:Va}^f$$

$$\bar{\mu}_{Fe}^f = \bar{G}_{Fe:Va}^f$$

získání aktivit:

$$\bar{\mu}_C^f = \bar{\mu}_C^{SER} + RT \ln a_C^f$$

Diskuse

The image features a solid blue background with several white, semi-transparent lines of varying thicknesses and orientations crisscrossing across it. A single, thin, bright cyan horizontal line runs across the bottom portion of the image, just above the bottom edge.