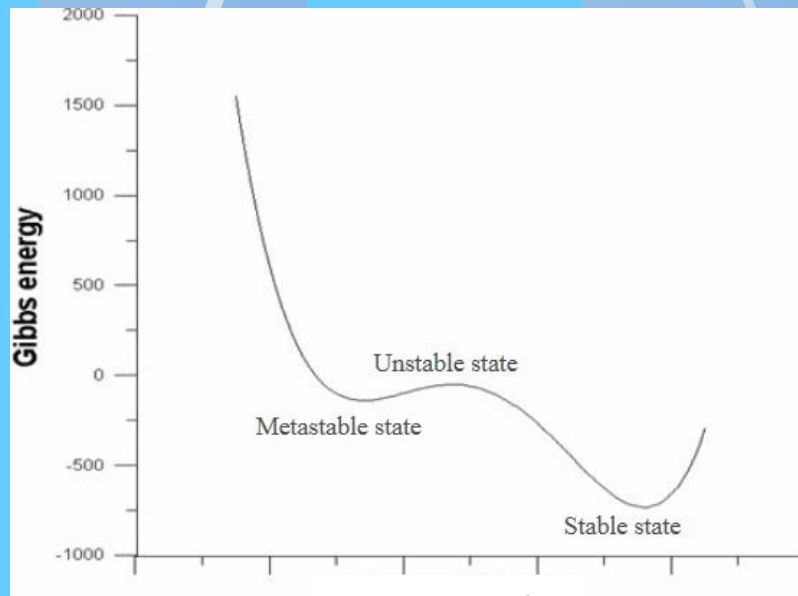


Řešení fázové rovnováhy

Integrální a diferenciální podmínka fázové rovnováhy



$$n_i^{jk}$$

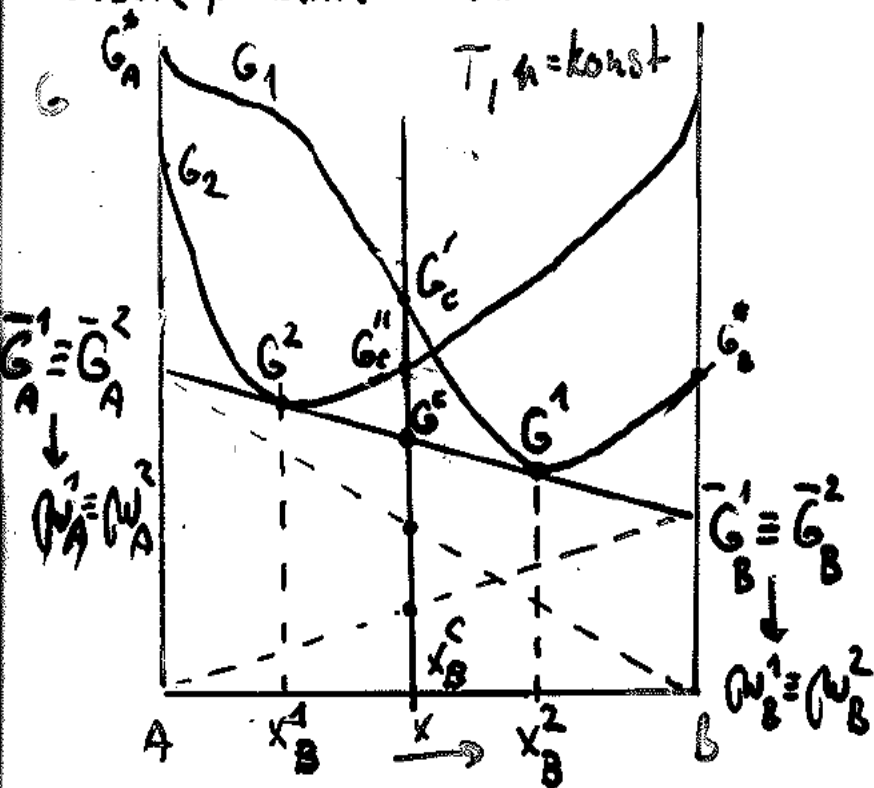
$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta$$
$$dn_1^\alpha + dn_1^\beta = 0 \quad \text{and} \quad dn_2^\alpha + dn_2^\beta = 0$$
$$dG = (\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta)dn_1^\alpha + (\mu_2^\alpha - \mu_2^\beta)dn_2^\alpha = 0 \quad \text{at equilibrium}$$

Proto

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad \text{and} \quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$$

Termodynamické podmínky fázové rovnováhy

úvod (příklad binární s.):



$$1 = x_B^C + x_A^C \text{ a } \dots$$

$$G^C = \frac{G^{\text{total}}}{n_g}$$

n_g ... celkový počet molů v soustavě

$$G^C = G^2 \cdot n_2 + G^1 \cdot n_1 = G^2 \cdot \frac{x_B^1 - x_B^C}{x_B^2 - x_B^1} + G^1 \cdot \frac{x_B^2 - x_B^C}{x_B^2 - x_B^1} \quad (1)$$

$$G^C = \bar{G}_A^1 \cdot x_A^C + \bar{G}_B^2 \cdot x_B^C \quad (2)$$

Integrální podmínka fázové rovnováhy

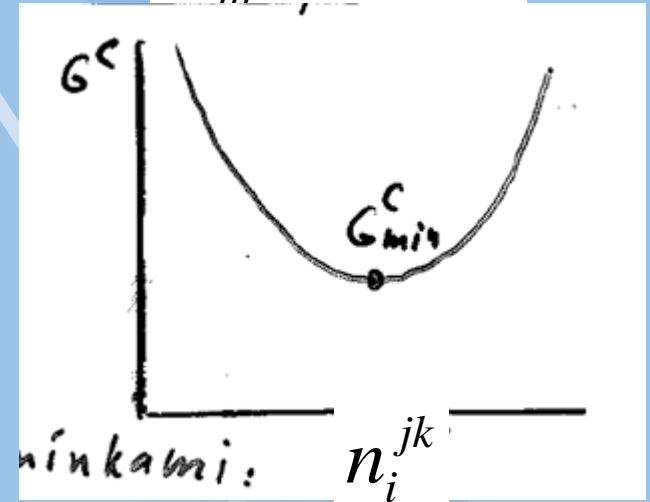
$$\frac{G_{Tot}}{n_c} = G_m^C = \sum_{j=1}^f p^j(\vec{x}^j) G_m^j(p, T, \vec{x}^j)$$

kde

$$\vec{x}_i^j = x_1^1, x_i^1, \dots, x_s^1, x_1^j, x_i^j, \dots, x_s^j, \dots, x_1^f, x_i^f, \dots, x_s^f,$$

a přitom $x_i^f = g(n_i^{j,l})$ $l \dots$ index podmřížky

$$G_m^C \rightarrow \min.$$



Matematické řešení: Hledání minima vázaného podmínkami.

Důležitá vlastnost: Vazné podmínky jsou lineární pokud zvolíme sadu látkových množství n_i^{jk} jako neznámé.

Vazné podmínky

1. Zákon zachování hmoty pro každou složku i

$$n_i^C = n_i^1 + n_i^j + \dots + n_i^f$$

$$n_i^C = \sum_{j=1}^f n_i^j$$

$$X_i^C = \sum_{j=1}^f p_j x_i^j$$

2. Zákon dodržení stechiometrie fází (podmřížek)

$$(1, \dots, i, \dots, s)_{a_1} \dots (1, \dots, i, \dots, s)_{a_k} \dots (1, \dots, i, \dots, s)_{a_c}$$

$$a_1 \sum_{i=1}^s n_{i2}^j - a_2 \sum_{i=1}^s n_{i1}^j = 0$$

$$a_1 \sum_{i=1}^s n_{ik}^j - a_k \sum_{i=1}^s n_{i1}^j = 0$$

$$a_1 \sum_{i=1}^s n_{ic}^j - a_c \sum_{i=1}^s n_{i1}^j = 0$$

Např: Fe_3C :

$$0 = n_{\text{Fe}}^{\text{Fe3C}} - 3n_{\text{C}}^{\text{Fe3C}}$$

3. Zákon zachování elektroneutality (- = + pokud složky nesou náboj)

$$\sum_i^s \sum_j^f n_i^j q_i^j = 0$$

$$\sum_i^s \sum_j^f x_i^j q_i^j = 0$$

Např: Al_2O_3 :

$$0 = 2n_{\text{Al}+3}^{\text{Al2O3}} - 3n_{\text{O}-2}^{\text{Al2O3}}$$

Algoritmus výpočtu rovn. fáz. složení (ternární soust Fe-C-C) ^{příklad}

složky: Fe, C, C ($s=3$)

stabilní fáze: unární soust.
(500 - 1800 K)
(Fe převládá)
Fe (bcc, fcc, l)
C (bcc, l)
C (grafit)

Nové ternár: \emptyset

nové fáze binárů

Fe-C (G)

Fe-C M_3C

C-C $M_7C_3, M_{23}C_6$

(viz princip konvergence)

\Rightarrow 8 možných fází ($j=8$)

Max. počet koex. fází: $f_{\max} = s + 2 = 5$

pokud $p, T = \text{konst}$: $f'_{\max} = 5 - 2 = \underline{\underline{3}}$

Postup "výpočtu fáz. rovnováhy soustavy" (1 tie-angle)

Metoda:

Integrovaná podm. fázové rovnováhy
+ více mřížkový model fáze

Představa: 1 mol směsi složek o $x_i = \frac{n_i}{n_c} \approx n_i$, $p = 101325$, $T = xK$

a)

$$G_{\text{celk}} = \overset{1}{p} \cdot \overset{1}{G} + \overset{2}{p} \cdot \overset{2}{G} + \overset{3}{p} \cdot \overset{3}{G} + \dots i=8$$

b, start

$$\downarrow \sum_i \overset{1}{n}_i \quad \downarrow \overset{1}{p}(\overset{1}{n}_1, \dots, \overset{1}{n}_8)$$

$$\downarrow \sum_i \overset{2}{n}_i \quad \downarrow \overset{2}{p}(\overset{2}{n}_1, \dots, \overset{2}{n}_8)$$

$$\downarrow \sum_i \overset{3}{n}_i \quad \downarrow \overset{3}{p}(\overset{3}{n}_1, \dots, \overset{3}{n}_8)$$

c, viz Model

^d hledání vázaného minima (podm: zach. hmoty, stechiom.)
uvažuje

^e v minima G_{celk} $\nabla n \neq 0$ $\nabla n = 0$ $\nabla n \neq \emptyset$
(fáze je slab.) (fáze je nestab.)

f, výpočet \dot{x}_i z \dot{n}_i

g, zanesení do diagramu

h, opakování pro jiné x_i i, tvorba fáz. diagramu.

Diferenciální podmínka FR

Diferenciální podmínka fázové rovnováhy
(rovnost potenciálů)

V minimu G_{\min}^c platí: $dG^c = 0 = \sum_i \sum_j \frac{\partial G^c}{\partial n_k^j} dn_k^j$ (1) ^{\rightarrow vázáno podmínkami}
! matematickým

Platí i Gibbsova - Duhemova rovnice (pro soustavu v t. r. rovnováze)

$$0 = \sum_{i=1}^n n_i^j \cdot dG^j \quad (2)$$

Definice potenciálu složky k ve fázi j

$$\left(\frac{\partial G^c}{\partial n_k^c} \right)_{n_1, T, n_{k \neq k}^c} = \mu_k^c$$

$$\left(\frac{\partial G^j}{\partial n_k^j} \right)_{n_1, T, n_{k \neq k}^j} = \mu_k^j$$

ve fázi

der. celk. G^c
dle n_k^c

Vztahy pro 2 složky a 2 fáze

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} = \mu_1^{\alpha} dn_1^{\alpha} + \mu_2^{\alpha} dn_2^{\alpha} + \mu_1^{\beta} dn_1^{\beta} + \mu_2^{\beta} dn_2^{\beta}$$

$$dn_1^{\alpha} + dn_1^{\beta} = 0 \quad \text{and} \quad dn_2^{\alpha} + dn_2^{\beta} = 0$$

$$dG = (\mu_1^{\alpha} - \mu_1^{\beta}) dn_1^{\alpha} + (\mu_2^{\alpha} - \mu_2^{\beta}) dn_2^{\alpha} = 0 \quad \text{at equilibrium}$$

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} \quad \text{and} \quad \mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta}$$

=> Řešení problému hledání fázové rovnováhy lze získat
1 řešením soustavy rovnic:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^j = \dots = \mu_1^f \\ \mu_2^1 = \mu_2^2 = \dots = \mu_2^j = \dots = \mu_2^f \\ \vdots \\ \mu_s^1 = \mu_s^2 = \dots = \mu_s^j = \dots = \mu_s^f \end{array} \right.$$

kde: $\mu_k^j = \overset{\text{standardní stav}}{\mu_k^0} + RT \ln a_k^j$
 $a_k^j = x_k^j \cdot \gamma_k^j$

Aplikace na dvoufázovou rovnováhu v dvousložkové soustavě

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^0 + RT \ln a_1^1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1^2 \\ \mu_2^0 + RT \ln a_2^1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2^2 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} RT \ln a_1^1 = RT \ln a_1^2 \\ RT \ln a_2^1 = RT \ln a_2^2 \end{array} \right.$$

=> fázové rovnováhy je dosaženo pokud:

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1^1 = a_1^2 \\ a_2^1 = a_2^2 \end{array} \right\} \text{ platí i obecně } a_i^1 = a_i^2 = \dots = a_i^j$$

=> v rovnovážném stavu má aktivita i potenciál stejnou hodnotu ve všech fázích soustavy.

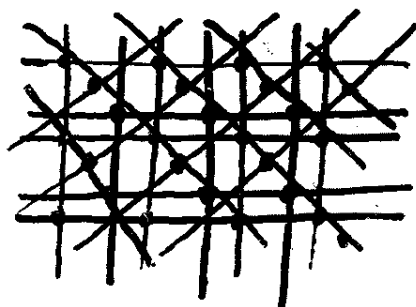
Aplikace pro vícemřížkový model (CALPHAD)

Více mřížkový model fáze

(1980, Švédsko): Bo Sundman, J. Ågren: J. Phys. Chem. Solids, vol. 42, 297-309, 1981

Př.: Soustava Fe-Cr-Ni-C, fáze - sigma (G)

Kryst. mřížka:



polohy trojího druhu $(\text{Fe, Ni})_8 \text{Cr}_4 (\text{Fe, Ni})_{18}$
podmíčka složka stoch. koef.

1	$\begin{pmatrix} \text{Fe} & \emptyset & \text{Ni} & \emptyset \end{pmatrix}$	8
2	$\begin{pmatrix} \emptyset & \text{Cr} & \emptyset & \emptyset \end{pmatrix}$	4
3	$\begin{pmatrix} \text{Fe} & \text{Cr} & \text{Ni} & \emptyset \end{pmatrix}$	18

Obecný vztah vyjadřující Gibbsovu energii libovolné fáze:

$$G(T, \text{slož}) = \sum_i G_i^0 P_i(Y) + RT \sum_P \sum_j a_j^P \gamma_j^P \ln \gamma_j^P + \sum_{i \geq j} \sum_I L_{ij} P_{ij}(Y) + G_{\text{mag.}} \quad (2)$$

\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 referenční hladina G^0 id. entropie míšení složek v podmřížkách G^E příspěvek daný mg. vlastnostmi fáze

Y, γ, \dots určují chem. složení fáze (Y -matice mřížkových molárních podílů γ)
 $G_i^0, L_{ij}, L_{12} \dots$ termodyn. parametry fáze závislé jen na teplotě fáze

Integrační podmínka fázové rovnováhy

$$G^{\text{soust.}} = \sum_{i=1}^F p_i G^i(T, \text{slož.}) \quad (1) \quad \begin{array}{l} \text{podmíněná} \\ \text{minimalizace } G^{\text{soust.}} \\ \text{(uhodná num. metoda + PC)} \end{array}$$

za dodržení podmínky: zachování hmoty a stechiometrie
hledáme takovou kombinaci proměnných (složení fází) tak,
aby $G^{\text{soust.}}$ byla minimální.

Výsledkem je: p_i a složení fází ($p_i = 0$ pokud ex. fáze $k=i$ není
v soustavě za daných podmínek $T, \text{slož.}$ možná)

Vyřešením problému fázové rovnováhy získáváme:

- Celkovou a molární Gibbsovu energii soustavy v minimu
- (po dopočtu i hodnoty H, S soustav)
- Mřížkové molární složení y_i^{jk}
- Molární složení fází x_i^j
- (po přepočtu i hodnoty w a $\text{hm}\%$)
- Fázové podíly n^j
- Chemické potenciály složek μ_i

Vlastnosti teoretického modelu CALPHAD

1. Princip hierarchie: úplný soubor t. p. všech fází existujících v dané soustavě (G, L, L_2) obsahuje t. p. podsoustav doplněný o specifické t. p. soustavy.
2. Princip predikce: již znalost t. p. podsoustav postačuje k provedení kvalitní predikce hranic fázových oblastí soustavy vyššího řádu.
3. Fenomenologický princip: pokud se predikované hodnoty liší od experimentálních, je možné je odstranit zavedením specifických t. p. soustav (měření či optimalizací).
4. Princip omezení konvergence: s ~~přibývajícím~~ počtem složek roste počet možných fází, ale snižují se příspěvky interakcí vyššího řádu.

Software

Soubor programů "PDst-pp" pro výpočty fázových rovnováh:

uživatelské
prostředí
(C++)

+

Vlastní program
- int. p. f. rovnováhy,
- vícemřížkový model
(F77)

+

Numerická
metoda
(systém
„UFO“)

Lit:

"TDCOMP" (manuál), VZ 822/691, ÚF17, 1991

(Sopoušek, Kroupa)
Dojiva

Závěrečné poznámky k modelům pro popis $G^E(G^F)$

- Lze velmi dobře předpovědět z FD jaké vlastnosti a průběh by měly mít funkce $G^E(G^F)$: viz průniky křivek a tie-lines, inflexní body a pod.
- Výběr modelu, který splňuje požadavky konzistence FD a TD je složitý, neboť nejsou přesná kritéria
- metody výpočtu z kvant. mechaniky nejsou dostatečně přesné. Použití semiempirických modelů není dobře podloženo.

Rěšení za souč. stavu:

- používat modely splňující kritéria $H + P + F + K$
- používat „frekventované modely“ s dostatečnou databází parametrů a TD.
- nesnažit se o precizní popis příliš mnoha parametrů (zvažit přesnost)
- důležitý je soulad „asest“ v databázi parametrů (kritérium správnosti parametrů správně popisujících FD je soulad s TD)

Možný profit

- predikce TD z TD
 - predikce fázových diagramů soustav z popisu podsoustav
 - pochopení fázového chování látek a jejich směsí
 - správná interpretace fázového chování dle fázových diagramů
- Cesta: Splynutí kv. výsledků s parametry modelu

The background is a solid light blue color. It is decorated with several white geometric elements: a large triangle on the left, a large triangle on the right, and a large triangle in the center. These triangles are formed by white lines that intersect at various points. The lines are of varying thicknesses and orientations, creating a dynamic and abstract composition. The word "Diskuse" is centered in the upper half of the image, in a dark grey, sans-serif font.

Diskuse