

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

Расчет равновесия многокомпонентных термодинамических систем может быть сведен к задаче определения состояния, характеризуемого экстремумом (максимумом) энтропии. Поэтому для составления искомой системы уравнений необходимо найти аналитическую связь между величиной энтропии единицы массы макроскопической системы и термодинамическими параметрами, определяющими ее состав, свойства и условия существования.

Так как энтропия - аддитивная функция, то общая энтропия сложной системы складывается из энтропий составляющих ее частей. Поэтому удобно разбить изучаемую сложную систему на более простые составляющие (подсистемы), и суммарную энтропию вычислять как сумму энтропий этих подсистем. Сначала определим *абсолютную энтропию газовой фазы* системы S^g .

Эта **первая подсистема** состоит из *газообразных* нейтральных и электрически заряженных компонентов, которые, будем считать для простоты, являются идеальными газами. Содержание N_g компонентов газовой фазы ($i = 1, 2, \dots, N_g$) будем выражать, кроме парциальных давлений, также в молях на килограмм рабочего тела M_i . Эти две величины связаны соотношением: $p_i = RTM_i/V$, где V - удельный (содержащий в сумме 1 килограмм вещества) объем системы.

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

Тогда энтропия S^g этой первой подсистемы окажется равной:

$$S^g = \sum_{i=1}^{N_g} M_i S_i^{(p_i)} = \sum_{i=1}^{N_g} M_i (S_i^0 - R \ln p_i)$$

где $S_i^{(p_i)}$ молярная (отнесенная к 1 молю индивидуального вещества) энтропия i -го газообразного компонента при том парциальном давлении, которое он будет иметь в рабочем теле; S_i^0 - стандартная абсолютная молярная энтропия i -го компонента при температуре T и давлении, равном 1 физической атмосфере.

Во **вторую подсистему** включим N_c компонентов, находящихся в *конденсированном* (твердом или жидком) состоянии и образующие отдельные фазы. Энтропия этой подсистемы S^c будет равна

$$S^c = \sum_{r=1}^{N_c} M_r S_r^0$$

где S_r^0 стандартная абсолютная молярная энтропия *конденсированной фазы*; M_r - число молей в 1 кг рабочего тела; N_c - общее число отдельных конденсированных фаз.

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

К **третьей подсистеме** отнесем *конденсированные растворы*, например, X_1 и X_2 . При этом предполагается, что перечень веществ, входящих в каждый из растворов, назначается заранее, исходя из логических соображений или результатов обработки экспериментальных данных.

Так, применительно к металлургической технологии с большой долей вероятности можно, например, предположить, что все металлы, получающиеся при ведении данного процесса, образуют один раствор (сплав), а все оксиды — другой раствор (шлаки). Конечно, это предположение не согласуется с общей концепцией равновесия - установлением такого состава, который обеспечивает максимум энтропии системы.

Если системы с растворами не рассматривать, то энтропия S всей исследуемой термодинамической системы

$$S = S^g + S^c = \sum_{i=1}^{N_g} M_i \cdot (S_i^o - R \ln p_i) + \sum_{r=1}^{N_c} M_r S_r^o.$$

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

Условия, связывающие параметры многокомпонентных рабочих тел.

Функция Лагранжа.

Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении значений всех зависимых переменных, включая числа молей компонентов, при которых величина S достигает максимума. Но при отыскании экстремума на величины искоемых неизвестных налагаются следующие дополнительные связи, отражающие *условия существования системы*.

А. Пусть система по условию является *изолированной*. Тогда при всех возможных фазовых и химических превращениях, происходящих в системе в связи с установлением равновесия, величина полной внутренней энергии U_{Π} *должна оставаться неизменной*. Поскольку внутренняя энергия отсчитывается в реальных условиях от некоторого стандартного состояния, то для ее условного, но определенного значения можно записать:

$$\Delta U_{\Pi} = \sum_{i=1}^{N_g} M_i \Delta U_i^o + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \Delta U_r^o.$$

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

Условия, связывающие параметры многокомпонентных рабочих тел.

Функция Лагранжа.

Б. При установлении равновесного состояния в *изолированной* системе должен соблюдаться *интегральный закон сохранения массы* всех химических элементов. Действительно, во время химических реакций элементы только перераспределяются между молекулярными формами, но не появляются и не исчезают. Поэтому количество молей $[El_j]$ любого j -го элемента из N_e штук в исходном и конечном равновесном состоянии должно быть одинаковым, т.е. имеет место следующая система линейных уравнений:

$$[El_j] = \sum_{i=1}^{N_g} M_i n_{ji} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r n_{jr} \quad (j = 1, 2, \dots, N_e),$$

где n_{ji} , n_{jr} — стехиометрические коэффициенты, т.е. числа атомов j -го элемента в соответствующем индивидуальном веществе — компоненте системы. Например, в формуле воды H_2O : $n_H = 2$, $n_O = 1$. Число таких уравнений равно числу химических элементов N_e , образующих рабочее тело.

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

Условия, связывающие параметры многокомпонентных рабочих тел.

Функция Лагранжа.

В. При всех превращениях в рабочем теле должен соблюдаться закон сохранения электрического заряда (условие электронейтральности рабочего тела), поэтому

$$\sum_{i=1}^{N_g} M_i n_{ei} = 0$$

где n_{ei} определяет знак и кратность ионизации компонента.

Для однократно положительно заряженных ионов $n_{ei} = +1$, для двукратно положительно заряженных частиц $n_{ei} = +2$, для электронного газа $n_{ei} = -1$, для отрицательно заряженных ионов n_{ei} принимает соответствующие отрицательные значения. Обычно предполагается, что конденсированные фазы любых видов не ионизируются и не содержат электрозаряженных компонентов.

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

Условия, связывающие параметры многокомпонентных рабочих тел.

Функция Лагранжа.

Г. При всех превращениях рабочего тела газовая фаза системы подчиняется уравнению состояния смеси идеальных газов. Если через P_Σ обозначить общее давление в системе, то имеем:

$$P_\Sigma \cdot V - RT \sum_{i=1}^{N_g} M_i = 0$$

Использование уравнения состояния в таком виде равносильно допущению о том, что объем, занимаемый веществами в конденсированной фазе, пренебрежимо мал.

Таким образом, задача определения параметров состояния исследуемых систем сводится к нахождению *условного* экстремума величины S : максимального значения, рассчитываемого по уравнению (7.1.3), но при соблюдении условий А—Г.

Численные методы химической термодинамики

Метод Лагранжа в термодинамике

Для отыскания условного экстремума в теоретической физике широко используется *метод Лагранжа*, в соответствии с которым составляется *вспомогательная функция Лагранжа L*:

$$L = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_s \lambda_s \varphi_s(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

для которой ищется *глобальный экстремум* и где $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ -

функция, для которой ищется условный экстремум;

φ_s - условия, ограничивающие область допустимых значений переменных;

λ_s - *неопределенные множители Лагранжа*;

s - число условий.

Произведя подстановки, получим ур-ние (1):

$$\begin{aligned} L = & \left[\sum_{i=1}^{N_g} (S_i^0 - R \ln p_i) M_i + \sum_{r=1}^{N_c} M_r S_r^0 \right] + \\ & + \lambda_u \cdot \left(-\Delta U_{\text{п}} + \sum_{i=1}^{N_g} M_i \Delta U_i^0 + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \Delta U_r^0 \right) + \\ & + \lambda_{pV} \cdot \left(P_{\Sigma} V - RT \sum_{i=1}^{N_g} M_i \right) + \lambda_e \cdot \sum_{i=1}^{N_g} M_i n_{ei} + \\ & + \sum_{j=1}^{N_e} \lambda_j \cdot \left(-[E]_j + \sum_{i=1}^{N_g} M_i n_{ji} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r n_{ri} \right) \end{aligned}$$

Численные методы химической термодинамики

Метод Лагранжа в термодинамике

Для того, чтобы найти условный экстремум величины S как функции нескольких переменных, необходимо продифференцировать составленную функцию L по всем *независимым неизвестным* (в том числе и по неопределенным множителям Лагранжа), и потребовать равенства нулю каждого из выражений, получаемого таким дифференцированием. Получаемая при этом система уравнений связывает все неизвестные величины простыми алгебраическими соотношениями.

В нашем случае функция Лагранжа содержит следующие неизвестные переменные величины:

- мольные концентрации M_i (парц. давления) p_i ($i = 1, 2, \dots, N_g$);
- числа молей конденсированных веществ M_r ($r = 1, 2, \dots, N_c$);
- общее давление P_S ;
- температуру T ;
- удельный объем V ;
- внутреннюю энергию ΔU_n ;
- неопределенные множители Лагранжа : λ_j ($j = 1, 2, \dots, N_e$)
и $\lambda_u, \lambda_e, \lambda_{PV}$

Из них объем V и энергия U_n могут рассматриваться только как *зависимые переменные*

Численные методы химической термодинамики

Метод Лагранжа в термодинамике

Система уравнений для определения параметров равновесных систем.

Дифференцирование функции Лагранжа начнем с величины общего давления P_Σ и, приравняв результат нулю, получим

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial P_\Sigma} &= \frac{\partial}{\partial P_\Sigma} [\lambda_{PV} (P_\Sigma V - RT \sum_{i=1}^{N_g} M_i)] = \\ &= \frac{\partial}{\partial P_\Sigma} (\lambda_{PV} P_\Sigma V)_{P,V} = \lambda_{PV} V\end{aligned}$$

Поскольку все рассматриваемые термодинамические системы содержат газовую фазу, то очевидно, что V не может быть равно нулю, точно так же, как и P_Σ .

Поэтому из уравнения (2) следует, что $\lambda_{PV} = 0$.

Процедура дифференцирования функции L по температуре T приводит к гораздо более сложному выражению, чем (2), поскольку и энтропия, и полная внутренняя энергия индивидуальных веществ зависят от температуры:

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial T} &= \sum_{i=1}^{N_g} M_i \frac{\partial S_i^{(pi)}}{\partial T} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \frac{\partial S_r^o}{\partial T} + \\ &+ \lambda_u \cdot \left(\sum_{i=1}^{N_g} M_i \frac{\partial \Delta U_{ni}^o}{\partial T} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \frac{\partial S_i^{(pi)}}{\partial T} \right) - \lambda_{PV} R \sum_{i=1}^{N_g} M_i = 0\end{aligned}$$

Численные методы химической термодинамики

Метод Лагранжа в термодинамике

Система уравнений для определения параметров равновесных систем.

В уравнении (3) энтропия и полная внутренняя энергия компонентов отнесены к 1 молю вещества, а их производные по температуре взяты при постоянном объеме в соответствии с общими условиями равновесия, поэтому:

$$\frac{\partial S_i^{(pi)}}{\partial T} = \frac{C_{V_i}}{T}; \quad \frac{\partial S_r^0}{\partial T} = \frac{C_r}{T},$$

Производные полной внутренней энергии индивидуальных веществ по температуре, согласно определению, соответственно равны

$$\frac{\partial \Delta U_i^0}{\partial T} = C_{V_i}; \quad \frac{\partial \Delta U_r^0}{\partial T} = C_r;$$

Имея в виду, что $\lambda_{pV} = 0$, получим:

$$\frac{\partial L}{\partial T} = \sum_{i=1}^{N_g} M_i \frac{C_{V_i}}{T} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \frac{C_r}{T} + \lambda_u \cdot \left(\sum_{i=1}^{N_g} M_i C_{V_i} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r C_r \right) = 0,$$

откуда сразу следует $\lambda_u = -(1/T)$.

Численные методы химической термодинамики

Метод Лагранжа в термодинамике

Система уравнений для определения параметров равновесных систем.

Возьмем теперь частные производные функции Лагранжа по числам молей M_i всех газообразных компонентов, выразив давления через числа молей, и оставляя только члены, зависящие от M_i :

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial M_i} &= [(S_i^o - R \ln \frac{RTM_i}{V}) - R] + \lambda_u \Delta U_i^o + \lambda_e n_{ei} + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_{ji}) + \lambda_{pV} RT = \\ &= S_i^o - (R - \frac{\Delta U_i^o}{T}) - R \ln \frac{RTM_i}{V} + \lambda_e n_{ei} + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_{ji}) = 0\end{aligned}\quad (5)$$

После выполнения дифференцирования и подстановки известных уже величин неопределенных множителей λ_u и λ_{pV} получаем уравнение:

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial M_i} &= [(S_i^o - R \ln \frac{RTM_i}{V}) - R] + \lambda_u \Delta U_i^o + \lambda_e n_{ei} + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_{ji}) + \lambda_{pV} RT = \\ &= S_i^o - (R - \frac{\Delta U_i^o}{T}) - R \ln \frac{RTM_i}{V} + \lambda_e n_{ei} + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_{ji}) = 0\end{aligned}\quad (6)$$

Численные методы химической термодинамики

Метод Лагранжа в термодинамике

Система уравнений для определения параметров равновесных систем.

Входящее в (6) выражение для термодинамических свойств 1 моля индивидуального вещества, поскольку из уравнения состояния идеального газа $p_i V = RT$, можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} S_i^o - \left(R - \frac{\Delta U_i^o}{T} \right) &= S_i^o - \frac{RT + \Delta U_i^o}{T} = S_i^o - \frac{p_i V + \Delta U_i^o}{T} = \\ &= S_i^o - \frac{\Delta H_i^o}{T} = - \frac{\Delta H_i^o - TS_i^o}{T} = \frac{-\Delta G_i^o}{T} = \Delta \Phi_i^o. \end{aligned}$$

Тогда окончательно уравнения для газообразных компонентов приобретут вид

$$\left(S_i^o - \frac{\Delta H_i^o}{T} \right) - R \ln M_i - R \ln \frac{RT}{V} + \lambda_e n_{ei} + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_{ji}) = 0; \quad (i = 1, 2, \dots, N_g).$$

Дифференцирование уравнения (1) по неизвестной M_r и приравнивание нулю полученного выражения приводят к следующему соотношению:

$$\frac{\partial L}{\partial M_r} = \frac{\partial}{\partial M_r} (M_r S_r^o) + \lambda_u \frac{\partial}{\partial M_r} (M_r \Delta U_r^o) + \frac{\partial}{\partial M_r} \sum_{j=1}^{Ne} \lambda_j (M_r n_{jr}) = S_r^o - \Delta U_r^o / T + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_{jr}) = 0.$$

Численные методы химической термодинамики

Алгоритм численного расчета

Расчетная система уравнений в окончательном виде содержит:

1. Набор уравнений, учитывающий индивидуальные энтропии газообразных веществ:

$$\left(S_i^o - \frac{\Delta H_i^o}{T}\right) - R \ln M_i - R \ln \frac{RT}{V} + \lambda_e n_{ei} + \sum_{j=1}^{N_e} (\lambda_j n_{ji}) = 0; \quad (i = 1, 2, \dots, N_g)$$

2. Набор уравнений, учитывающий индивидуальные энтропии конденсированных веществ:

$$\left(S_r^o - \frac{\Delta U_r^o}{T}\right) + \sum_{j=1}^{N_e} (\lambda_j n_{jr}) = 0; \quad (r = 1, 2, \dots, N_c)$$

3. Набор уравнений, учитывающий материальный баланс по химическим элементам:

$$[El_j] = \sum_{i=1}^{N_g} M_i n_{ji} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r n_{jr} \quad (j = 1, 2, \dots, N_e),$$

4. Уравнение выполнения условия электронейтральности:

$$\sum_{i=1}^{N_g} M_i n_{ei} = 0$$

Численные методы химической термодинамики

Алгоритм численного расчета

5. Уравнение состояния идеального газа:

$$P_{\Sigma} \cdot V - RT \sum_{i=1}^{N_g} M_i = 0$$

6. Уравнение для расчета полной внутренней энергии:

$$- \Delta U_{\Pi} + \sum_{i=1}^{N_g} M_i \Delta U_i^{\circ} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \Delta U_r^{\circ}$$

7. Уравнение для расчета полной энтальпии:

$$- \Delta H_{\Pi} + \sum_{i=1}^{N_g} M_i \Delta H_i^{\circ} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \Delta H_r^{\circ} = 0$$

8. Уравнение для расчета полной энтропии:

$$S_{\Pi} = S^g + S^c = \sum_{i=1}^{N_g} (S_i^{\circ} - R \ln p_i) M_i + \sum_{r=1}^{N_c} M_r S_r^{\circ}$$

Численные методы химической термодинамики

Алгоритм численного расчета

Всего система содержит:

$(N_g + N_c + N_e + 5)$ уравнений и

$(N_g + N_c + N_e + 7)$ переменных, перечисленных ниже:

- N_g неизвестных чисел молей M_i газообразных компонентов;
- N_c неизвестных чисел молей M_r конденсированных компонентов, образующих отдельные фазы;
- N_e неизвестных множителей Лагранжа λ_j ,
- а также по одному неизвестному $\lambda_e, P_S, T, V, \Delta H_{II}, \Delta U_{II}, S_{II}$.

Превышение числа неизвестных над числом уравнений характерно для описания состояния любых термодинамических систем. Для определения параметров равновесия *две характеристики системы обязательно должны быть заданы* также, как и элементный состав (содержание химических элементов в рабочем теле).

Система уравнений, которая была получена выше, как уже указывалось, не замкнута. Только после подстановки в нее значений двух термодинамических параметров, определяющих условия равновесия рабочего тела с окружающей средой, число уравнений станет равным числу неизвестных и *система замыкается*.

Численные методы химической термодинамики

Алгоритм численного расчета

Система уравнений является *трансцендентной*, поэтому для определения искомых неизвестных приходится ориентироваться на какой-либо из *приближенных численных* методов вычислений. Из них *метод Ньютона* - метод последовательных приближений с использованием первых производных - представляется наиболее удобным.

Эта классическая схема приводит к очень хорошей сходимости при удачном выборе начальных значений всех нелинейных параметров, и она же может привести к быстрому расхождению итерационного процесса решения, если исходные итерационные величины окажутся неудачными. Вероятность второго исхода обычно велика, так как в равновесии числа молей компонентов различаются в тысячи и более раз.

Проблема сходимости разрешается двумя приемами:

1) переходом в пространство логарифмов заменой переменных:

$$x_i = \ln(M_i), \quad x_r = \ln(M_r), \quad y = \ln(RT/V);$$

2) использованием метода демпфирующих ограничений на величину приращений, в котором приближения очередного шага формируются из результатов двух предыдущих итераций.