

应用 Excel 计算和评价相图

张学俊 徐抗成* 高忆慈

(兰州大学化学化工学院 兰州 730000)

摘 要 应用 Excel 计算和评价相图是计算机在化学研究中应用的一个很好实例。通过输入热力学关系式和数据,运用规划求解、绘制数据图形等功能进行相图的优化,简便快捷,在实践中获得良好效果。它还可用于化学研究的其它领域。

关键词 相图 Microsoft Excel 规划求解 计算

Applications of Excel in Calculating and Evaluating Phase Diagrams

ZHANG Xuejun, XU Kangcheng, GAO Yici

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract The method for calculation and evaluation of phase diagrams using Microsoft Excel, which includes using function and the concrete operation process is introduced. The calculation and evaluation of phase diagrams by using its solver, mapping, regression analysis, variance analysis are pretty convenient. Additionally, this method can also be used in other chemical fields.

Key words Phase diagram, Microsoft Excel, Solver, Calculation

相图描述了平衡体系在温度、压力、组成等参数改变时所出现的变化。它包括新化合物的形成和分解,固溶体的出现和消失以及发生在物质内部的种种相变。相图是材料科学的基础,通过相平衡和相图资料可以了解在材料制备过程中熔化与结晶行为和在使用环境中可能发生的变化,材料的性质,化合物的生成组分范围及稳定性,体系中各化合物的相互作用,设计材料的组分、热处理工艺等。但由于实验条件的限制,如样品的蒸发、样品与坩埚材料之间的反应、样品的过冷过热等,用差热分析、X-射线结构分析、化学分析等实验手段绘制的相图的准确度存在一定的问题,并且还要花费很长时间。为了获得更准确的相图,科学家们一直想用热力学函数来计算和评价实验所得相图,达到完善相图的目的^[1]。

随着计算机的普及,运算速度的提高,相图的计算工作也获得飞速发展。现在国内外已有一些专门计算相图的软件,如 F*A*C*T, THERMO-CACL 等,但大多是基于 DOS 平台的,存在界面不直观的缺点,并且这些软件不易得到,而 Excel 非常普及。对于千变万化的研究对象,可能有不同的自由能和超额函数表达式,表达式中的参数又各不相同且波动可能很大。Excel 软件采用交互式窗口操作,可以进行规划求解、线性拟合、方差分析、绘制数据图形等功能^[2],这些都可方便地应用于相图的计算和评价,简便快捷,并在实践中获得良好效果。

1 相图的计算和评价

Excel 的工作表是用户建立和使用数据表格的基本工作平台。在工作表中用户可以根据需要灵活地建立各种数据表格,提供了大量的内置函数,并且可以通过建立公式的方法实现数据的自动处理,极大地方便了使用者各种数据处理的需要。

张学俊 男, 29 岁, 博士, 从事固体材料及配合物化学的研究。*联系人
甘肃省自然科学基金资助项目(041209)。
2000-10-23 收稿, 2001-01-02 修回

我们用 Excel 的规划求解功能对 CsI-KI 和 CsCl-CsI 的相图进行了计算评价, 得到了与使用 $F^*A^*C^*T$ 计算相同的结果。说明应用 Excel 计算相图是可行的。

2 热力学关系及计算过程

相图和热力学数据之间有着密切的关系, 由热力学数据通过计算可构建相图。反过来又可由相图获得某些热力学数据。对于组分为 A, B 的二元凝聚体系, 当液固两相平衡时, 任一组分在液固两相中的化学势相等, 即:

$$m_A(l) = m_A(s) \quad (1)$$

$$\text{并且: } m = G_m^o(i) + RT \ln x_i + G_i^E \quad (2)$$

$$x_A(l) + x_B(l) = 1, \quad x_A(s) + x_B(s) = 1 \quad (3)$$

$m_A(l)$ 为 A 组分在液相中的化学势, $m_A(s)$ 为 A 组分在固相中的化学势, $G_m^o(i)$ 表示纯组分 i 的摩尔吉布斯自由能, x_i 为组分 i 的摩尔浓度, G_i^E 为组分 i 的部分超额吉布斯自由能。将(2)和(3)式代入(1), 得:

$$RT \ln \frac{1-x_B(l)}{1-x_B(s)} + \Delta_{fus} G_A^o + G_A^E(l) - G_A^E(s) = 0 \quad (4)$$

$$\text{同样 } RT \ln \frac{x_B(l)}{x_B(s)} + \Delta_{fus} G_B^o + G_B^E(l) - G_B^E(s) = 0 \quad (5)$$

由式(4)和(5)进行相图计算。超额自由能 G^E 是实际体系偏离理想体系的结果, 是计算相图的关键, 针对不同类型的体系有不同的数学模型, 常见的有多项表达式、规则溶液模型、准化学近似模型、配位原子模型等。这里使用多项表达式:

$$H^E = x_A x_B (h_0 + h_1 x_B + \dots + h_i x_B^i) \quad (6)$$

$$S^E = x_A x_B (s_0 + s_1 x_B + \dots + s_i x_B^i) \quad (7)$$

$$G^E = H^E - TS^E \quad (8)$$

h_i, s_i 为经验系数。超额函数与部分超额函数的关系为:

$$G^E = x_A G_A^E + x_B G_B^E \quad \text{即, } G_i^E = G^E + (1-x_i) \frac{dG^E}{dx_i} \quad (9)$$

i 为 A 或 B 组分。在式 (6)、(7) 中, 只有 h_0, s_0 为非零值时, 为规则溶液模型; 当只有 h_0, s_0, h_1, s_1 为非零值时, 为准规则溶液模型。有些体系的经验系数 h_i, s_i 可以由实验测得, 获得经验系数后就可进行相图计算。若不知道这些系数, 利用方程(4)~(9)通过对实验数据的优化拟合求得经验系数, 再计算相图, 然后与实验相图比较来评价相图。例如, 对于 CsI(A)-KI(B)体系, 很多研究者认为它是一个具有最低共熔点的连续固溶体, 但是实验数据表明, 液相线和固相线没有连续地通过温度的最小值, 仅仅是液相线在最小温度处相交, 而不是相切, 这与相律不符, 而且不同研究者测得的最低共熔温度和组成也不尽相同。此外, CsI 和 KI 在固态

时, 有不同的晶体结构(KI, Fm3m; CsI, Pm3m), 这意味着它们在固态应有一个不相溶的区域, 该相图应为低共熔点的有限固溶体, 因此有必要对 CsI-KI 的相图进行热力学计算。

Melnichak 用直接量热法测得^[3], $G^E(l) = H^E(l) = -59x_Ax_B \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, Sangster 等^[4]计算得到: 对于富含 CsI 的 **a** 固溶体, $G_B^E = 15000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 对于富含 KI 的 **b** 固溶体, $G^E(s, \mathbf{b}) = x_Ax_B(5000 + 15000x_A) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通过这些数据和公式(4)~(9), 利用 Excel 的规划求解功能, 得到 CsI(A)-KI(B)体系的低共熔温度为 809.5 K, 组成为 $x_B = 0.39$, 低共熔温度时的极限溶解度为 $x_B = 0.07, 0.65$ 。这与 Sangster 等^[4]应用 $F^*A^*C^*T$ 的结果一致。

在 $x_B(s)$ 、 $x_B(l)$ 列中输入小于 1 的任一非负数字, 作为可变单元格(表 1); 在温度栏中以一定的间隔输入温度值; 分别在第四、第五列中输入代入数据后的公式(4)、(5)作为目标单元格和约束条件; 执行规划求解后即可得到满足方程(4)、(5)的值。用同样的方法可得到另一部分的相图。利用 Excel 的绘制数据图形的功能, $x_B(s)$ 和 $x_B(l)$ 分别对温度 T 作图, 即可得到 CsI(A)-KI(B)体系的计算相图(图 1)。

表 1 计算 CsI(A)-KI(B)体系相图的部分 Excel 表格

$x_B(s)$	$x_B(l)$	温度/K	目标单元格	约束条件
0.99	0.98	950.00	0.00	0.00
0.94	0.87	930.00	0.00	0.00
0.90	0.77	910.00	0.00	0.00
0.86	0.69	890.00	0.00	0.00
0.82	0.60	870.00	0.00	0.00
0.78	0.53	850.00	0.00	0.00
0.73	0.46	830.00	0.00	0.00
0.66	0.40	810.00	0.00	0.00
0.65	0.39	809.50	0.00	0.00

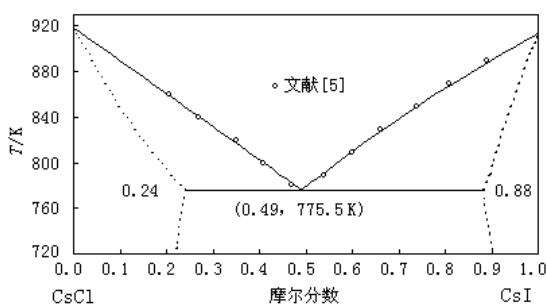


图 1 CsI-KI 的计算相图

当不知道固相或液相超额函数, 只有固相或液相的实验数据时, 可以通过规划求解来进行实验数据的最小二乘法非线性拟合, 从而得到超额函数, 固相线, 液相线, 低共熔温度及组成,

极限溶解度等数据, 实现对相图的优化过程。从计算相图与实验相图的拟合程度来评价实验所得相图。最佳拟合的判据是实验数据点与拟合曲线的偏差平方和(方差和)最小, 这就是最小二乘法。不同的研究者得到的 CsCl(A)-CsI(B)相图液相线、低共熔温度及组成存在着差别且没有得到固相线的数据, 我们通过对实验数据的优化拟合得到: $G_B^E = RT \ln g_B = 8422 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $G_A^E = RT \ln g_A = 12118 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 低共熔温度为 775.5 K, $x_B = 0.49$, 低共熔温度时的极限溶解度为 $x_B = 0.24, 0.88$ 。这与文献结果相同⁴。

在 G_B^E 后输入任一非负数字, 作为可变单元格(表 1); 在温度栏中以一定的间隔输入温度值; 分别在第四、第五列中输入代入数据后的公式(4)、(5)作为约束条件; 在第六列中输入实验值 $x_B(l)'$, 第七列中输入方差 $(x_B(l)' - x_B(l))^2$, 将方差和最小作为规划求解的目标即可得到 $x_B(s)$ 和 $x_B(l)$ 的值。利用 Excel 的绘制数据图形的功能, 用 $x_B(s)$ 、 $x_B(l)$ 和 $x_B(l)'$ 分别对温度 T 作图, 即可得到 CsI(A)-KI(B)体系的相图(图 2)。

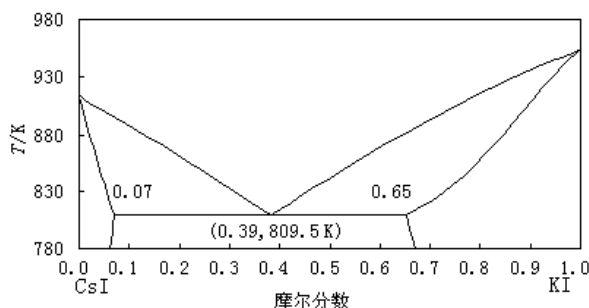


图 2 CsCl-CsI 实验相图与计算相图的比较

表 2 评价 CsCl(A)-CsI(B)体系相图的部分 Excel 表格

计算值		温度/K	约束条件		实验值	方差
$x_B(s)$	$x_B(l)$				$x_B(l)'$	
0.00	0.00	918.00			0.00	
0.02	0.06	900.00	0.00	0.00	0.06	0.00
0.05	0.13	880.00	0.00	0.00	0.13	0.00
0.08	0.20	860.00	0.00	0.00	0.21	0.00
0.11	0.27	840.00	0.00	0.00	0.27	0.00
0.15	0.34	820.00	0.00	0.00	0.36	0.00
0.19	0.41	800.00	0.00	0.00	0.41	0.00
0.23	0.48	780.00	0.00	0.00	0.47	0.00
0.24	0.49	775.50	0.00	0.00		
G_B^E	8422.29				方差和	4.1E-04

评价相图与计算相图不同的是将实验数据与计算数据的方差和最小作为优化目标, 将公式(3)、(4)作为约束条件, 将超额函数或其系数以及计算所得的液相组成和固相组成作为优化变量。从图 2 可看出计算所得相图与实验数据能较好地拟合, 说明所得超额函数值是可靠的, 同时完

善了该相图，图中点划线表示预期的(尚未得到的)固相线数据。

3 结论

Excel 的智能化程度很高，运用它的规划求解功能，通过输入数据及公式建立适当的数据表格，设置好规划求解的条件就可以方便地计算和评价优化相图，无需进行编程计算，能用于不同形式的自由能表达式和不同类型的超额函数的数学模型，同时还具有方便直观的特点，在进行计算的同时就可以看到绘制的相图。对文献中使用专门相图计算软件计算的相图，利用 Excel 重新计算和评价，能得到与文献一致的结果。这种方法还可用于曲线拟合、谱峰分辨、最优化方法、回归方程、经验方程的选择等实验数据的处理，可以满足化学家实际应用需要。

参考文献

- [1] 张云龙. 化学通报, 1987, 11: 42~43.
- [2] 徐抗成. Excel 数值方法及其在化学中的应用. 兰州: 兰州大学出版社, 2000: 112~123.
- [3] Melnichak M E, Kleppa O J. J. Chem. Phys., 1970, 52(4): 1790~1794.
- [4] Sangster J, Pelton A D. Chem. Rev. Date, 1987, 16(3): 509~561.
- [5] Il'yasov I I, Bergman A G. Russ. J. Inorg. Chem., 1964, 9(6): 768~773.