

ALGEBRAISCHE DARSTELLUNG DER THERMODYNAMISCHEN MISCHUNGSFUNKTIONEN UND IHRE UMRECHNUNG.

TEIL I. DIE APPROXIMATIONSGLICHUNGEN*

Josef TOMISKA

Institut fuer Physikalische Chemie der Universitaet Wien, A-1090 Wien, Waehringerstrasse 42 (AUSTRIA)

SUMMARY

The usefulness of the various approximation formulas are discussed. The equivalence of all polynomial approximations of the same degree in x of molar excess properties is proved. The Weierstrass approximation theorem guarantees that the molar excess functions can be represented by means of polynomials of sufficient high degree in x without any loss of generality. It is pointed out that the T.A.P. series may be the most profitable polynomial representation of molar polynary excess functions.

1 EINLEITUNG

Algebraische Ausdrücke der molaren Mischungsfunktionen z^M (z = Gibbs'sche Energie G , Enthalpie (Wärmeinhalt) H , Entropie S ; z = integrale Größe Z , partielle Größe Z_j) ermöglichen nicht nur EDV-gerechte Auswertungen, sondern stellen kompakte Ausdrücke auch für größere Mengen von Daten dar. Sie erlauben daher eine weitere mathematische Behandlung der experimentellen Ergebnisse - etwa die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der molaren Gibbs'schen Mischungsenergie G^M oder die Berechnung von Phasendiagrammen.

Die besten mathematischen Darstellungen der molaren Mischungsfunktionen z^M wären Gleichungen aus einer umfassenden, einheitlichen Theorie der thermodynamischen Mischungen. Wir haben aber keine solche und sind daher auf Näherungen angewiesen. Da die idealen Mischungsanteile z^{id} berechnet werden können, sind Näherungen nur für die molaren Zusatzfunktionen $z^E = (z^M - z^{id})$ erforderlich. Bei den Näherungsgleichungen für die molaren Zusatzfunktionen z^E muß aber darauf geachtet werden, daß sie die thermodynamischen Randbedingungen,

$$Z_j^E(x_j=1) := 0, \quad (j=1,2,\dots,K) \quad (1)$$

(x_j Molenbruch der Komponente j ; K Zahl der Komponenten in der Mischung) sowie die entsprechenden Gibbs-Duhem'sche Gleichungen,

*Partly presented at "8. Ulmer Kalorimetrietage", Ulm, B.R.D., March 13-14, 1989.

$$\sum_{j=1}^K x_j dZ_j^E = 0, \quad (2)$$

erfüllen (refs. 1,2). Bei Darstellung molarer integraler Zusatzfunktionen Z^E binärer Systeme ist eine a priori Erfüllung von Gl.(1) und Gl.(2) gegeben, falls jeder Term der Approximationsfunktion den Faktor $(1-x)x$ enthält ($x := x_2$; wie bei den ersten vier Polynomreihen in Tabelle 1). Bei den molaren partiellen Zusatzfunktionen Z_1^E und Z_2^E binärer Systeme gilt entsprechendes, falls jeder Term der Approximationsfunktion im Falle von Z_1^E den Faktor x^2 , bzw. im Falle von Z_2^E den Faktor $(1-x)^2$ enthält.

Die in der Literatur dazu vorgeschlagenen Gleichungen lassen sich in rein mathematische Funktionen und in halbtheoretisch begründete Näherungsformeln einteilen (vgl. refs. 1-5).

2 PHÄNOMENOLOGISCHE GLEICHUNGEN

Durch semiphysikalische Ansätze hergeleitete Formeln sind für spezielle Probleme wie reguläre Mischungen, athermische Mischungen, Lösungen organischer Substanzen, verdünnte Lösungen und Elektrolytlösungen vorgeschlagen worden. Diese Modelle können zur Beschreibung des thermodynamischen Mischungsverhaltens in den für sie vorgesehenen Teilbereichen der möglichen Mischungsmannigfaltigkeit teils mit gutem Erfolg eingesetzt werden. Als Beispiele seien etwa die Theorie der regulären Lösungen, das Wohl'sche Modell und seine Vereinfachungen, die Flory-Huggins-Theorie und ihre Verallgemeinerungen, die Wilson-Gleichungen, die NRTL-Gleichungen und die Debye-Hückel-Theorien genannt (refs. 3,5,6).

Aber bei allen bekannten Mischungsmodellen ist bereits im Ansatz determiniert, daß ihre Beschreibungsgenauigkeit und ihr Anwendungsbereich auf eine schmale Gruppe von Mischungstypen limitiert wird. Für die Modellvorstellungen der thermodynamischen Mischungen gelten demnach ähnliche Beschränkungen wie beim Bändermodell oder wie bei der Einteilung der Energie-Impuls-Transporte in Teilchen und Wellen: Die gemachten a priori Begrenzungen verhindern den Ausbau der Modellvorstellungen zu einheitlichen, umfassenden Theorien.

Phänomenologische Gleichungen lassen die prinzipielle Möglichkeit zu, Vorhersagen über zu erwartendes Mischungsverhalten von interessierenden Substanzen treffen zu können. Dies ist auch der Hauptvorteil gegenüber rein mathematischen Approximationen, die dazu naturgemäß nicht herangezogen werden können. Umgekehrt bieten aber Modellgleichungen, in denen das Verhalten der einzelnen Spezies stark determiniert ist, weniger Flexibilität für die Beschreibung von individuellem Mischungsverhalten. In der Folge müssen häufig weitere Parameter eingeführt werden, wodurch zwar die Approximationseigenschaften verbessert werden, aber das Modell komplizierter und seine Vorhersagekraft abgeschwächt wird.

So konnten beispielsweise mit Hilfe der ursprünglichen Wilsongleichung keine Mischungslücken beschrieben werden. Durch die Einführung eines zusätzlichen Parameters konnte dies behoben werden (vgl. ref. 5), dazu mußte aber das Konzept aufgegeben werden, das Mischungsverhalten mehrkomponentiger Systeme aus den binären Daten vorhersagen zu können.

Bei halbtheoretischen Approximationsformeln stehen die Anpassungsparameter häufig in logarithmischen oder in Exponentialtermen, wodurch eine konsistente Erfüllung des Zusammenhanges zwischen den angenäherten Werten der Gibbs'schen Zusatzenergie G^E , der Mischungswärme H^E und der Zusatzentropie S^E ,

$$G^E(x,T) := H^E(x,T) - T S^E(x,T), \quad (3)$$

(T Temperatur in K) oft nicht gewährleistet werden kann. Dies gilt besonders auch für die Ableitungen der thermodynamischen Zusatzgrößen z^E , wie etwa für die Wilson-Gleichungen oder für die NRTL-Gleichung bereits durch explizites Ausrechnen verifiziert worden ist (ref. 5).

Wegen ihrer prinzipiellen Genauigkeitsbeschränkungen (begrenzte Zahl von Anpassungsparametern, ...) können phänomenologische Gleichungen häufig nur mit geringerem Erfolg für die algebraische Anpassung experimenteller Werte von molaren Zusatzfunktionen z^E herangezogen werden (vgl. ref. 5). Das Hauptanwendungsgebiet dieser halbtheoretischen Gleichungen liegt daher bei Abschätzungen für das thermodynamische Mischungsverhalten im technischen und praxis-orientierten Anwendungsbereich ohne allzu hohen Genauigkeitsansprüchen, wie etwa bei Separationsprozessen.

3 MATHEMATISCH BEGRÜNDETE APPROXIMATIONSFUNKTIONEN

Bei Verzicht auf halbtheoretische Interpretationen der Anpassungsparameter können prinzipiell beliebige Funktionstypen zur Darstellung der molaren Zusatzgrößen z^E herangezogen werden. Die mathematischen Eigenschaften von Polynomen (ganzen rationalen Funktionen) unterscheiden sich grundlegend von jenen der nicht ganzen rationalen Funktionen, besonders auch in ihrer Anwendbarkeit als Approximationsfunktionen für die thermodynamischen Zusatzgrößen z^E .

Bei Heranziehung von gebrochenen rationalen Funktionen (Quotienten zweier Polynome) oder von den in der Literatur häufig verwendeten transzendenten Funktionen (logarithmische und Exponentialfunktionen) können oft Approximationen von thermodynamischen Zusatzgrößen z^E mit einer geringeren Anzahl von Anpassungsparametern durchgeführt werden als unter Zuhilfenahme von Polynomen. Das liegt wiederum daran, daß die Wahl einer nicht ganzen rationalen Funktion die Form der Anpassungskurve bereits äußerst stark präjudiziert. Umgekehrt entstehen dadurch oft Schwierigkeiten bei Generalisierungen, etwa wenn zu einer

Anpassungsformel für die Mischungswärme eine dazu konsistente Gleichung für die Gibbs'sche Zusatzenergie benötigt wird. Häufig weisen auch die Differentialquotienten von solchen Anpassungsfunktionen nach dem Molenbruch chemisch nicht gerechtfertigte Unstetigkeitsstellen auf (ref. 5).

Bei allgemeineren Anwendungserfordernissen erweisen sich damit oft Anpassungen mittels nicht ganzer rationaler Funktionen weniger günstig als Approximationen mit Hilfe von Polynomen. Mathematisch gesehen stellen auch alle phänomenologisch interpretierten Näherungsformeln nicht ganze rationale Funktionen dar, bei denen den auftretenden Anpassungsparametern eine halbtheoretisch untermauerte Bedeutung zugeordnet wird.

TABELLE 1 /TABLE 1

Various polynomial series representations of the molar excess functions z^E .

2-parameter Margules equation	$z^E = (1-x) x (A_1 (1-x) + A_2 x)$
Redlich-Kister expansion	$z^E = (1-x) x \sum_{l=1}^N A_l (2x-1)^{l-1}$
Kortuem's α -formalism ((N+1)-index type)	$z^E = (1-x) \sum_{l=1}^N A_l x^l (1-x)^{N-l}$
T.A.P. - series	$z^E = (1-x) \sum_{n=1}^N C_n x^n$
Power series ^{*)}	$z^E = \sum_{l=1^{\circ}}^L s_l^i x^l$
Legendre polynomial series ^{*)}	$z^E = \sum_{l=1^{\circ}}^L A_l^i P_l(2x-1)$
Chebyshev polynomial series ^{*)}	$z^E = \sum_{l=1^{\circ}}^L A_l^i T_l(2x-1)$

^{*)}Be careful that Eqs (1) and (2) will be fulfilled.

4 POLYNOMDARSTELLUNGEN DER MOLAREN ZUSATZFUNKTIONEN z^E

Allgemein gilt für die Darstellung von molaren Zusatzfunktionen z^E binärer Systeme durch Polynomreihen:

$$z^E = \sum_{n=1}^N B_n w^n(x), \quad (4)$$

(N Zahl der Anpassungsparameter B_n ; $w^n(x)$ beliebige Polynome vom Grad n in x).

Tabelle 1 gibt eine Zusammenfassung von in der Literatur (vgl. refs. 1-5) am häufigsten vorgeschlagenen Polynomreihen. Bei systematischer Untersuchung der Approximationseigenschaften der verschiedenen Polynomreihen werden zunächst überraschende Ergebnisse erhalten: i) Sämtliche ganz rationale Polynome vom selben Grad in x führen zu identischen Regressionskurven (refs. 2,5,7), und ii) Legendre- und Tschebyscheff (Chebyshev)-Polynomreihen (Tabelle 1) verhalten sich in Hinblick auf die Regression von Meßdaten thermodynamischer Zusatzfunktionen z^E nicht "orthogonal".

Als Illustration diene der algebraische Ausgleich von massenspektrometrisch gemessenen $[\delta G^E/RT\delta x]$ -Werten flüssiger Au-Ni Legierungen bei $T=1850$ K (ref.8): Tabelle 2a zeigt die Werte der Anpassungsparameter A_1^i und der Fehlerquadratsummen S_{\min} für die Regression mit Hilfe von drei- bis sechsgliedrigen Legendre-Polynomreihen (N=3-6; Tabelle 1) unter Verwendung der Orthogonalitätseigenschaft, daß nämlich bei Hinzunahme eines weiteren Anpassungsterms die Werte der niedrigeren Anpassungsparameter A_1^i unverändert bleiben. Wie aus Tabelle 2a ersichtlich, nehmen auch erwartungsgemäß die Fehlerquadratsummen mit der Gesamtzahl N der Anpassungsparameter ab ($S_{\min}(N=3) = 162.91$; $S_{\min}(N=6) = 160.87$), aber wesentlich weniger stark als die entsprechenden Fehlerquadratsummen bei unabhängigen Regressionen mittels derselben Legendre-Polynomreihen ($S_{\min}(N=6) = 153.09$ gegenüber $S_{\min}(N=6) = 160.87$; vgl. Tabelle 2). Aus Tabelle 2b erkennt man auch, daß bei unabhängigen Ausgleichsrechnungen - also ohne Benutzung der "Orthogonalitätseigenschaften" - die Anpassungsparameter ihre Werte mit der Zahl der benützten Terme teils erheblich verändern. Wie durch explizites Ausrechnen leicht verifiziert werden kann, zeigen Reihen von Tschebyscheff (Chebyshev)-, Hermite- oder anderen Polynomen dasselbe Verhalten.

Für die Formeln dieser Arbeit wurde eine Schreibweise gewählt, die verschiedene Interpretationen zuläßt: Bei Beibehaltung der Summensymbole stellen die Formeln gewohnte algebraische Ausdrücke dar. Zieht man jedoch die Formulierung mit Hilfe der Vektor- und Tensorrechnung vor, dann läßt man die Summensymbole weg und faßt in den Ausdrücken für die Polynomreihen die x-abhängigen Terme zu Polynomen mit entsprechenden oberen Indizes zusammen; etwa für die T.A.P.-Reihe (Tabelle 1):

$$z^E = c_n z^n_{TAP}, \quad n=1,2,\dots,N, \quad (4a)$$

mit

$$z^n_{TAP} := (1-x)x^n. \quad (4b)$$

Die Formeln stellen dann die entsprechenden Tensorgleichungen in Komponentenschreibweise dar, für die die Einstein'sche Summenkonvention gilt (es wird über gleiche obere und untere Indizes summiert). Für Einzelheiten sei auf (ref. 7) verwiesen.

4.1 Orthogonalpolynome

"Orthogonalität" ist keine immanente Eigenschaft von bestimmten Polynomen, sondern sie wird durch das innere (Skalar-) Produkt bestimmt: Da jedes Polynom $w^n(x_j)$ vom Grade n als Vektor w^n eines mindestens n -dimensionalen Vektorraumes aufgefaßt werden kann, werden zwei Polynome $w^n(x_j)$ und $v^l(x_j)$ genau dann zueinander "orthogonal" genannt, wenn ihr inneres Produkt verschwindet (refs. 9,10).

TABELLE 2a /TABLE 2a

The values of the adjustable parameters A^i_1 , and of the least square sums S_{\min} from algebraic fitting based upon the first $N=3$ to $N=6$ Legendre polynomials (Table 1) by applying the properties of orthogonality. Experimental data: $[\delta G^E/RT\delta x]$ -values of mass spectrometric measurements on liquid Au-Ni alloys at $T = 1850$ K (ref. 8).

N	A^i_1	A^i_2	A^i_3	A^i_4	A^i_5	A^i_6	S_{\min}
3	-1.533	-15.73	-13.40				162.91
4	-1.533	-15.73	-13.40	-29.09			162.74
5	-1.533	-15.73	-13.40	-29.09	67.20		161.84
6	-1.533	-15.73	-13.40	-29.09	67.20	-71.90	160.87

TABELLE 2b /TABLE 2b

The values of the adjustable parameters A^i_1 , and of the least square sums S_{\min} from common algebraic fitting based upon the first $N=3$ to $N=6$ Legendre polynomials (Table 1). Experimental data: as specified in Table 2a.

N	A^i_1	A^i_2	A^i_3	A^i_4	A^i_5	A^i_6	S_{\min}
3	-1.533	-15.73	-13.40				162.91
4	-1.533	-15.80	-13.88	-37.35			162.69
5	-1.532	-16.09	-13.18	-87.45	140.2		160.54
6	-1.528	-17.61	-11.78	-330.6	334.7	-336.9	153.09

Voraussetzung dazu ist allerdings, daß der Vektorraum über demselben Definitionsbereich definiert wird wie die betrachteten Polynome (ref. 9). Besteht der Definitionsbereich aus M konkreten Elementen (z.B. Meßwerten für eine thermodynamische Zusatzfunktion z^E ; $M = 1, 2, \dots$), dann können die beiden Polynome $w^n(x_j)$ und $v^l(x_j)$ nur in diesem M -dimensionalen Raum ($n, l \leq M$) zueinander orthogonal stehen, in allen anderen (auch M -dimensionalen) Vektorräumen stellen $w^n(x_j)$ und $v^l(x_j)$ nur beliebige Polynome dar (ref. 9). Die entsprechende Orthogonalitätsbedingung lautet:

$$\sum_{j=1}^M w^n(x_j) v^l(x_j) := \sum_{j=1}^M w^n_j v^l_j := 0. \quad (6)$$

Die nach Legendre, Tschbyscheff (Chebyshev), Hermite, Laquerre, ... benannten Polynome werden sämtliche über stetigen Intervallen ($[0, 1]$, $[0, 2\pi]$, ...) definiert (refs. 9, 10), also über Bereichen von nicht mehr abzählbar unendlich vielen Elementen (die reellen Zahlen sind "dicht", d.h., in jeder noch so kleinen Umgebung einer reellen Zahl gibt es ∞ -viele reelle Zahlen). Das innere Produkt kann daher nicht mehr wie in den diskreten Räumen über Gl. (6) gebildet, sondern es muß mittels Gl. (7) definiert werden (ref. 9):

$$\int_{x_u}^{x_o} w(x)v(x)dx := 0, \quad (7)$$

(x_u linke Intervallgrenze, x_o rechte Intervallgrenze).

Dementsprechend sind die genannten Polynome gemäß Gl. (7) nur orthogonal über ihren stetigen Definitionsintervallen, nicht jedoch in Vektorräumen, die über einer endlichen Zahl M von diskreten Meßpunkten aufgespannt werden. Daher müssen sie sich bei der Berechnung der mit einer endlichen Anzahl von Meßwerten bestverträglichen Ausgleichskurve für thermodynamische Zusatzfunktionen z^E wie beliebige Polynome verhalten (was sie auch tun).

Für jeden Satz von M Meßpunkten ($M < \infty$) kann nur genau ein Satz von M diskreten Orthogonalpolynomen erstellt werden, die aber auch nur für genau diese M Meßpunkte die Orthogonalitätsbedingungen erfüllen (refs. 10, 7). Für jeden anderen Punkt verhalten sie sich wie ganz normale Polynome. Ebenso gehen ihre Orthogonalitätseigenschaften verloren, wenn auch nur einer der M Meßpunkte weggelassen oder ein zusätzlicher Meßwert hinzugefügt wird, da damit ja die Zahl der Dimensionen des durch sie aufgespannten Vektorraumes verändert wird (statt M : $(M-1)$ bzw. $(M+1)$) und damit das innere Produkt (Gl. (6)) statt M dann $(M-1)$ bzw. $(M+1)$ Summanden aufweist. Für Beispiele diskreter Orthogonalpolynome sei auf ref. 7 verwiesen.

TABELLE 3 /TABLE 3

The Legendre polynomials $P_l(w)$ for $l=0$ to $l=5$; $w := 2x-1$.

$$\begin{aligned} P_0(w) &= 1 \\ P_1(w) &= w \\ P_2(w) &= (3w^2 - 1) / 2 \\ P_3(w) &= (5w^3 - 3w) / 2 \\ P_4(w) &= (35w^4 - 30w^2 + 3) / 8 \\ P_5(w) &= (63w^5 - 70w^3 + 15w) / 8 \end{aligned}$$

TABELLE 4 /TABLE 4

The Chebychev polynomials $T_l(w)$ for $l=0$ to $l=5$; $w := 2x-1$.

$$\begin{aligned} T_0(w) &= 1 \\ T_1(w) &= w \\ T_2(w) &= 2w^2 - 1 \\ T_3(w) &= 4w^3 - 3w \\ T_4(w) &= 8w^4 - 8w^2 + 1 \\ T_5(w) &= 16w^5 - 20w^3 + 5w \end{aligned}$$

4.2 Mathematische Äquivalenz endlicher Polynomreihen

Die Erklärung für die empirisch gefundene Äquivalenz (ref. 5) zwischen den Anpassungen experimenteller Daten der molaren binären Zusatzfunktionen z^E mittels verschiedener Polynomreihen gleichen Grades in x (Gl.(4)) ist noch einfacher und überraschender: Wegen der Allgemeingültigkeit des kommutativen und des assoziativen Gesetzes der Addition reeller Zahlen (ref. 9) müssen alle endlichen Polynomreihen vom selben Grad in x (Gl.(4)) bei konsequenter Anwendung dieser beiden Gesetze ineinander überführbar, und damit notwendigerweise zueinander mathematisch äquivalent sein (refs. 7,11,12). Damit sind endliche Reihen beliebiger Polynome $w^n(x)$ und $v^l(x)$ mit den Anpassungsparameter B_n bzw. A_l nichts anderes als einfache Polynome, und es gilt:

$$z^E = \sum_{n=1}^N B_n w^n(x) = \sum_{l=1}^N A_l v^l(x) = \sum_{l=1^0}^N s^i_l x^l, \quad (8)$$

(s^i_l Anpassungsparameter der Potenzreihe in x ; l^0 Grad der kleinsten x -Potenz, von den Polynomen $w^n(x)$ bzw $v^l(x)$ abhängig).

Bei den ersten Polynomreihen in Tabelle 1 ist diese Äquivalenz für jedes N ($N < \infty$) durch direktes Ausrechnen unmittelbar verifizierbar. Für die Reihen Legen-dre'scher und Tschebyscheff (Chebychev)'scher Polynome in Tabelle 1 müssen zuerst noch die expliziten Ausdrücke für die P_l bzw. T_l eingesetzt werden. Dazu sind in den Tabellen 3 und 4 die jeweils ersten sechs Polynome P_l bzw. T_l wiedergegeben. Für das explizite Aussehen von Reihen Hermite'scher, Laquerre-scher oder anderer Polynome sei auf die Literatur (refs. 9,10,13) verwiesen.

4.3 Vorteile von Polynomapproximationen

Endliche Polynomreihen (Gl.(4)), die so aufgebaut sind, daß bei Darstellung der molaren integralen Zusatzfunktion z^E jeder ihrer Terme $w^n(x)$ den Faktor $(1-x)x$ enthält (wie bei den ersten vier Polynomdarstellungen in Tabelle 1), erfüllen (i) - wie schon eingangs beschrieben - die Gln. (1) und (2) automatisch und sie gewährleisten (ii) auch die Beschreibung sowohl der molaren integralen als auch der partiellen Zusatzfunktionen z^E mit Hilfe derselben Parameterwerte B_n^Z .

Darüber hinaus ermöglichen diese Polynomdarstellungen (iii) auch konsistente Beschreibungen für die molaren Zusatzfunktionen H^E , S^E und G^E , da die Anpassungsparameter B_n^Z ($Z=H,S,G$) die der Gl.(3) entsprechende Bedingung erfüllen:

$$B_n^G(T) = B_n^H(T) - T B_n^S(T), \quad n=1,2,\dots,N. \quad (9)$$

Unter der Voraussetzung temperaturunabhängiger molarer Mischungswärmen H^E und Zusatzentropien S^E vereinfacht sich Gl.(9) zu

$$B_n^G(T) = B_n^H - T B_n^S, \quad n=1,2,\dots,N, \quad (10)$$

womit in diesem Fall die Anpassungsparameter B_n^H und B_n^S aus der Temperaturabhängigkeit der Approximationsparameter B_n^G der molaren Gibbs'schen Zusatzenergie G^E bestimmt werden können.

Der entscheidendste Vorteil der Darstellung von molaren Zusatzfunktionen z^E durch Polynome gilt für alle endlichen Polynomreihen und ist durch den Weierstrass'schen Approximationssatz (ref. 14) gegeben: Dieser besagt nämlich, daß beliebige Funktionen mit Hilfe eines Polynoms genügend hohen Grades in x mit beliebig hoher Genauigkeit approximiert werden können, und daß die Ableitung des Approximationspolynoms gleichzeitig die Approximation der Ableitung der ursprünglichen Funktion ist. Voraussetzung ist nur, daß die zu approximierenden Funktionen im gesamten Definitionsbereich stetig sind.

Solange es nicht den geringsten Hinweis auf mögliches unstetiges Mischungsverhalten gibt, können die molaren Zusatzgrößen z^E als stetige Funktionen über dem gesamten Konzentrationsbereich betrachtet werden, und damit gibt uns der Weierstrass'sche Approximationssatz die Sicherheit, daß (iv) bei Polynomdarstellungen der molaren Zusatzgrößen z^E keine grundsätzlichen Ungenauigkeiten in die Approximationen einfließen. Erst bei Begrenzung seines Grades in x wird das Polynom in seinem Approximationsverhalten beschränkt, grundsätzlich jedoch lassen sich die molaren Zusatzfunktionen mit Hilfe von Polynomen beliebig genau darstellen (ref. 7). Für Einzelheiten über Approximationen und algebraischer Regression von Meßdaten molarer Zusatzgrößen z^E sei auf ref. 7 verwiesen.

5 DIE T.A.P.-APPROXIMATION

5.1 Binäre Mischungen

Aus praktischen (rechentechnischen) Vorteilen sind Approximationen der molaren Mischungsgrößen z^E binärer Systeme durch möglichst einfache der untereinander äquivalenten Polynomreihen empfehlenswert. Es sollte dabei jedoch gewährleistet sein, daß das ausgewählte Polynom die thermodynamischen Randbedingungen, Gl. (1) sowie die Gibbs-Duhem'sche Gleichung (2) automatisch erfüllt.

Das einfachste der in Frage kommenden Polynome ist die kürzlich vorgeschlagene (ref.1) "Thermodynamisch adaptierte Potenz" (T.A.P.)-Reihe. In Tabelle 5a sind die entsprechenden T.A.P.-Ausdrücke für die molaren partiellen und integralen Zusatzgrößen z^E sowie für die Ableitung der molaren integralen Zusatzgrößen Z^E nach dem Molenbruch der Komponente 2, x , zusammengefaßt. Wie aus Tabelle 5a ersichtlich, erhält man mit Hilfe der T.A.P.-Reihe in allen Fällen einfache Polynomdarstellungen deren Parameter C_n^Z den Gln. (9) bzw. (10) genügen.

Bei Vertauschung der Komponenten ($x=x_2 \rightarrow x=x_1$; $C_1 \rightarrow C_n^o$) können die Werte der neuen T.A.P.-Parameter C_n^o aus den ursprünglichen C_1 -Werten über die Gln. (11) bestimmt werden:

TABELLE 5 / TABLE 5

Representation of molar excess functions z^E by means of the "Thermodynamic Adapted Power" (T.A.P.) Series (N number of regression-parameter C_n ; x mole fraction of component 2).

z^E	$(1-x) \sum_{n=1}^N C_n x^n$
$\delta z^E / \delta x$	$\sum_{n=1}^N C_n x^{n-1} [n-x(1+n)]$
z_2^E	$(1-x)^2 \sum_{n=1}^N C_n n x^{n-1}$
z_1^E	$\sum_{n=1}^N C_n x^n (1-n + nx)$

$$C_n^0 = \sum_{l=1}^N C_l c_{nl}^1, \quad n=1,2,\dots,N, \quad (11a)$$

mit

$$c_{nl}^1 := (-1)^{l-n} \binom{l-1}{n-1}. \quad (11b)$$

In Tabelle 6 sind die numerischen c_{nl}^1 -Werte für die Konversion der ersten fünf T.A.P.-Parameter C_n wiedergegeben.

TABELLE 6 / TABLE 6

Numerical values of the coefficients c_{nl}^1 (Eq. (11b) to convert the T.A.P.-parameters C_l into C_n^0 by Eq. (11a) if the variable $x=x_2$ is changed into $x=x_1$.

1	n = 1	2	3	4	5
1	1				
2	-1	1			
3	1	-2	1		
4	-1	3	-3	1	
5	1	-4	6	-4	1

5.2 Polynäre Mischungen

Die Approximationen von Zusatzgrößen polynärer Systeme müssen sich im Grenzfall verschwindender Komponenten auf die Darstellungen der entsprechenden Randsysteme reduzieren. Jedoch sind Approximationen, die allein durch geeignetes Summieren der Randsystemwerte gebildet werden, schon für die Wiedergabe experimenteller Daten ternärer Systeme zu ungenau (ref. 15).

Bei ternären Systemen etwa erzielt man zufriedenstellende Ergebnisse nur bei Verwendung eines ternären "Korrekturterms" ${}^{321}_z E$, der unabhängig von den binären Randsystemen sein muß:

$$z^E = {}^{21}_z E + {}^{32}_z E + {}^{13}_z E + {}^{321}_z E. \quad (12)$$

(${}^{kj}_z E$ molare Zusatzfunktion des binären Randsystems k-j ($j,k = 1,2,3$)). Verwendung eines homogenen Polynoms vom Grade L in den drei Molenbrüchen x_1 , x_2 und x_3 als ternären Korrekturterm führt zusammen mit den T.A.P.-Approximationen der molaren Zusatzgrößen ${}^{kj}_z E$ der drei binären Randsysteme zu einer ebenfalls nach dem Weierstrass'schen Satz beliebig genauen Approximation der molaren Zusatzfunktionen z^E ternärer Mischungen, die die Gln. (1) und (2) automatisch erfüllt (ref. 1):

$$z^E = x_1 \sum_{n=1}^N {}^{21}C_n x_2^n + x_2 \sum_{n=1}^N {}^{32}C_n x_3^n + x_3 \sum_{n=1}^N {}^{13}C_n x_1^n$$

$$+ \sum_{l=1}^{L-2} \sum_{j=1}^{L-1-l} C_{1,j}^{L,j} x_3^{L-1-j} x_2^j x_1^l, \quad (13)$$

(L Grad des homogenen Polynoms; $C_{1,j}^{L,j}$ ternäre Anpassungsparameter). Gl.(13) stellt unter den Literaturvorschlägen die bisher einfachste allgemein verwendbare Anpassungsformel für einen algebraischen Ausgleich von experimentellen Daten aus thermodynamischen Untersuchungen an ternären Mischungen dar. Für die algebraische Darstellung der molaren Zusatzfunktionen von Mischungen aus vier oder mehr Komponenten gelten die entsprechenden Verallgemeinerungen.

Einsetzen von Reihen nach Redlich-Kister oder von Legendre-, Tschebyscheff- oder anderen Polynomen in Gl.(12) führen zu wesentlich aufwendigeren Ausdrücken als denen der Gl. (13). Als Beispiel diene ein Vergleich Approximationen der Differentialquotienten der molaren Zusatzfunktionen z^E ternärer Systeme (Gl. (12)) nach dem Molenbruch x_2 .

$$\delta z^E / \delta x_2 = \delta [{}^{21}z^E + {}^{32}z^E + {}^{13}z^E] / \delta x_2 + \delta {}^{321}z^E / \delta x_2. \quad (14)$$

Bei T.A.P.-Approximationen (wie in Gl.(13)) erhält man für die Differentialquotienten der binären Anteile:

$$\delta [{}^{21}z^E + {}^{32}z^E + {}^{13}z^E] / \delta x_2 =$$

$$\sum_{n=1}^N {}^{21}C_n x_2^{n-1} (n x_1 - x_2) + \sum_{n=1}^N {}^{32}C_n x_3^n - x_3 \sum_{n=1}^N {}^{13}C_n n x_1^{n-1}, \quad (15)$$

wohingegen im Falle von Redlich-Kister Approximationen (aus Tabelle 1) die Differentialquotienten der binären Anteile durch die deutlich aufwendigere Gl. (16) gegeben ist:

$$\delta [{}^{21}z^E + {}^{32}z^E + {}^{13}z^E] / \delta x_2 = {}^{21}A_1 (x_1 - x_2) + \sum_{n=2}^N {}^{21}A_n (x_2 - x_1)^{n-2} (2n x_1 x_2 - x_1^2 - x_2^2)$$

$$+ x_3 [{}^{32}A_1 + \sum_{n=2}^N {}^{32}A_n (x_3 - x_2)^{n-2} (x_3 - n x_2)] + x_3 [{}^{13}A_1 + \sum_{n=2}^N {}^{13}A_n (x_1 - x_3)^{n-2} (n x_1 - x_3)]. \quad (16)$$

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danke ich für die Bereitstellung der finanziellen Mittel.

REFERENCES

- 1 J.Tomiska, On the modern algebraic representation of general thermodynamic excess properties, CALPHAD, 10, (1986) 91-100.
- 2 J.Tomiska, A simple procedure for the algebraic conversion among the various representations of the thermodynamic excess functions of binary systems, CALPHAD 10, (1986) 235-248.
- 3 E.Halà, J.Pick, V.Fried und O.Vilím, Vapor-Liquid Equilibrium, Pergamon Press, London, 1958.
- 4 C.W.Bale und A.D.Pelton, Mathematical Representation of Thermodynamic Properties in Binary Systems and Solution of Gibbs-Duhem Equation, Met.Trans. 5, (1974) 2323-2337.
- 5 J.Tomiska, Discussion of approximation formulas for thermodynamic excess functions with special regard to best fit of mass spectrometric data of metal alloys, CALPHAD 4, (1980) 63-81.
- 6 A. Münster, Statistical Thermodynamics, Vol II, Springer, Berlin, 1974.
- 7 J.Tomiska, On the algebraic fitting of experimental thermodynamic data with special regard to employing of orthonormal polynomials, CALPHAD 9, (1985) 15-28.
- 8 J.Tomiska, L.Erdelyi, A.Neckel und H.Nowotny, Massenspektrometrische Bestimmung der thermodynamischen Aktivitäten des Systems Au(l) - Ni(l) und Berechnung des Schmelzdiagramms, Z. Metallkunde 68, (1977) 734-739.
- 9 A.DuscheK, Vorlesungen über höhere Mathematik, 2.Band, Springer, Wien 1950.
- 10 H.Teichmann, Physikalische Anwendungen der Vektor- und Tensorrechnung, Bibliographisches Institut Mannheim, 1964
- 11 J.Tomiska, Zur Konversion der Anpassungen thermodynamischer Funktionen mittels einer Reihe Legendre'scher Polynome und der Potenzreihe, CALPHAD 5 (1981) 93-102;
- 12 J.Tomiska, Mathematical conversions of the thermodynamic excess functions represented by the Redlich-Kister expansion, and by the Chebychev polynomial series to power series representations and vice-versa, CALPHAD 8, (1984) 283-294.
- 13 R.Courant und D.Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, Springer, Berlin, 1931.
- 14 H.Meschkowsky, Mathematisches Begriffswörterbuch, Bibliographisches Institut Mannheim, 1966
- 15 J.Tomiska, Calculation of the thermodynamics of ternary systems based upon experimental data of e.m.f. measurements, CALPHAD 5, (1981) 81-92.
- 16 J.Tomiska, Analytical evaluation of ternary thermodynamics from investigations by Knudsen-cell mass spectrometry, High Temp.-High Pressures 14, (1982) 417-422.