２０２１年度 コンピュータ演習
第１０回 １２月１０日

1. 授業計画
2. 復習：T_0線の計算（小演習６）
3. 演習１：平衡組成の計算
   (1) T_0温度の計算（復習）
   (2) 平衡組成の計算
   (3) 全率固溶型状態図の計算と作図
4. 課題の提出（12/24 0:00 締切り）
5. 次回の予定（擬似乱数と配列のソート）

２．復習：T_0線の計算と作図（小演習６）

・ϕ相の自由エネルギー（式①）

$$G_m^{\phi} = x_A\,{}^{\circ}G_A^{\phi} + x_B\,{}^{\circ}G_B^{\phi} + x_A x_B \boxed{\Omega_{A,B}^{\phi}}$$ （エンタルピー項）

$$+ RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$ （エントロピー項）

ϕ	${}^{\circ}G_A^{\phi}$		${}^{\circ}G_B^{\phi}$		Ω_{AB}^{ϕ}	
	変数名	値	変数名	値	変数名	値
L	*gla*	+1250*R* -*RT*	*glb*	+750*R* -*RT*	*WL*	※1
S	*gsa*	0	*gsb*	0	*WS*	※2

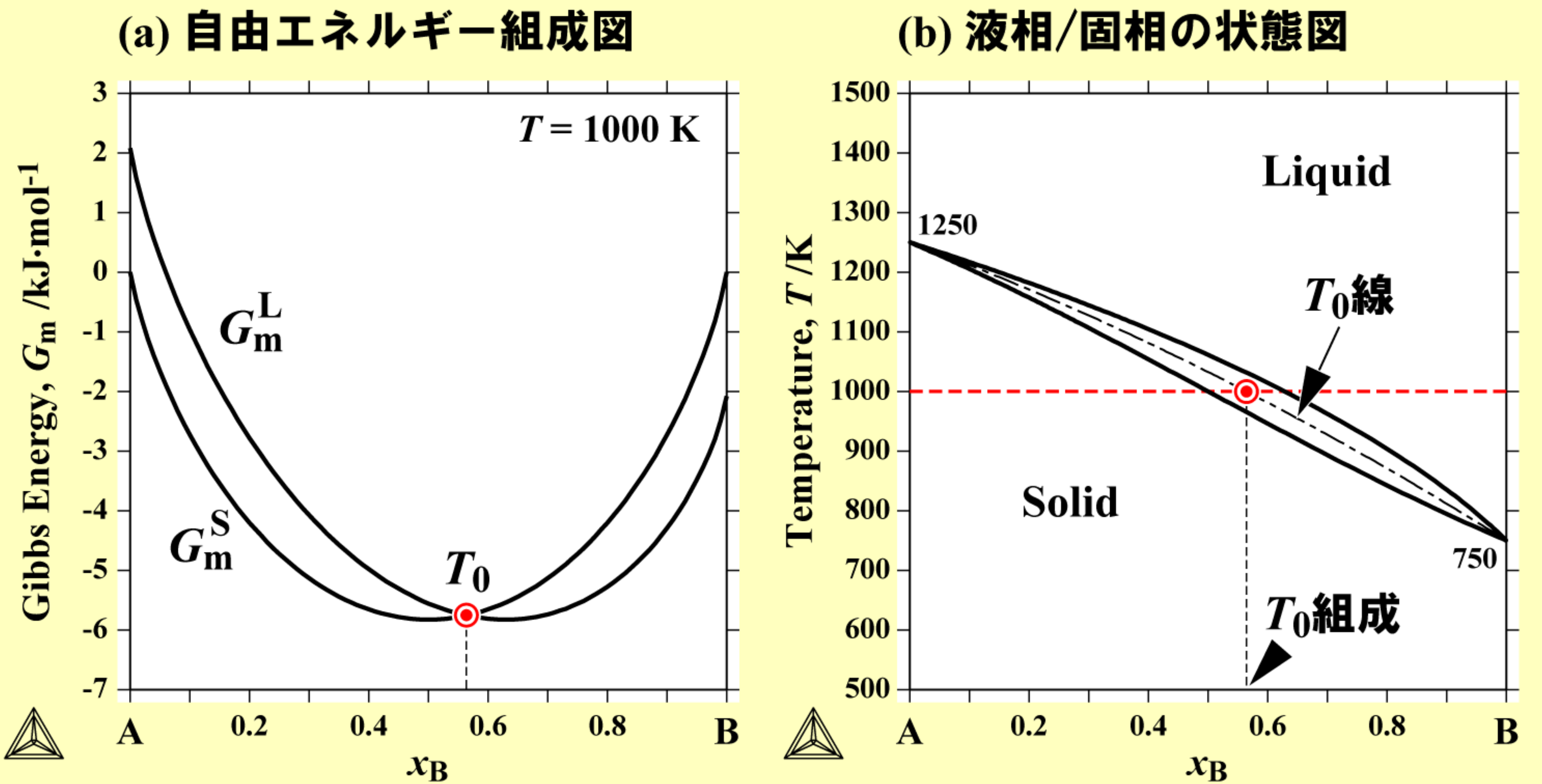
◆ *R* は気体定数（8.31447 [J/mol]），*T* は絶対温度[K]

※1　*WL* = 4.**R**{ (学籍番号の末尾３桁) ー 90. }

※2　*WS* = 2.**R** { 45. ー (学籍番号の末尾３桁)}

２．復習：T_0線の計算と作図（小演習６）

温度 T が750～1250[K]の範囲（10[K]ステップ）で，各温度のT_0組成を求めるプログラムを追加し，T_0組成（x軸）vs 温度（y軸）の状態図（T_0線）を作図して提出せよ.



2． T_0点の計算：Newton法（復習）

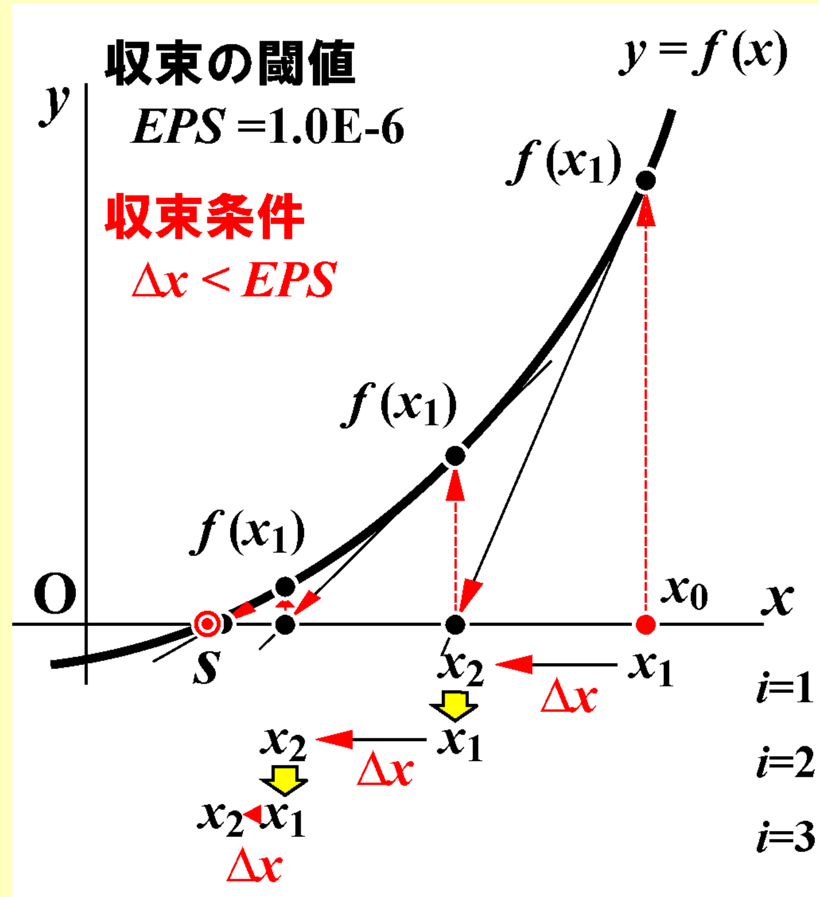
・ニュートン法：$f(x) = 0$

$$\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=x_1} \cdot \boxed{\Delta x} = -f(x_1)$$

$$x_2 = x_1 + \Delta x$$

◆ プログラム中では，

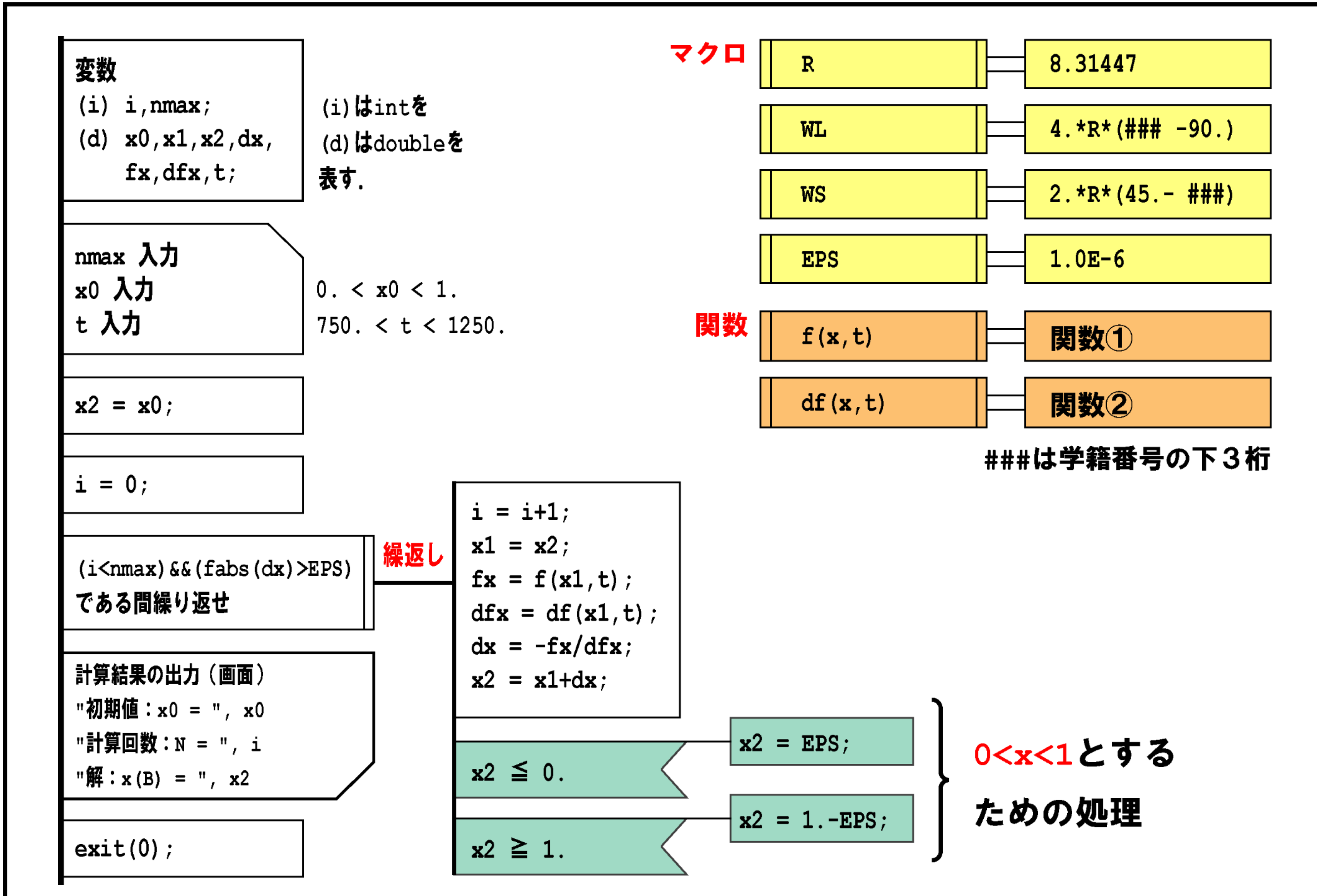
```
fx   = f(x1,t);
dfx  = df(x1);
dx   = -fx/dfx;
x2   = x1+dx;
```



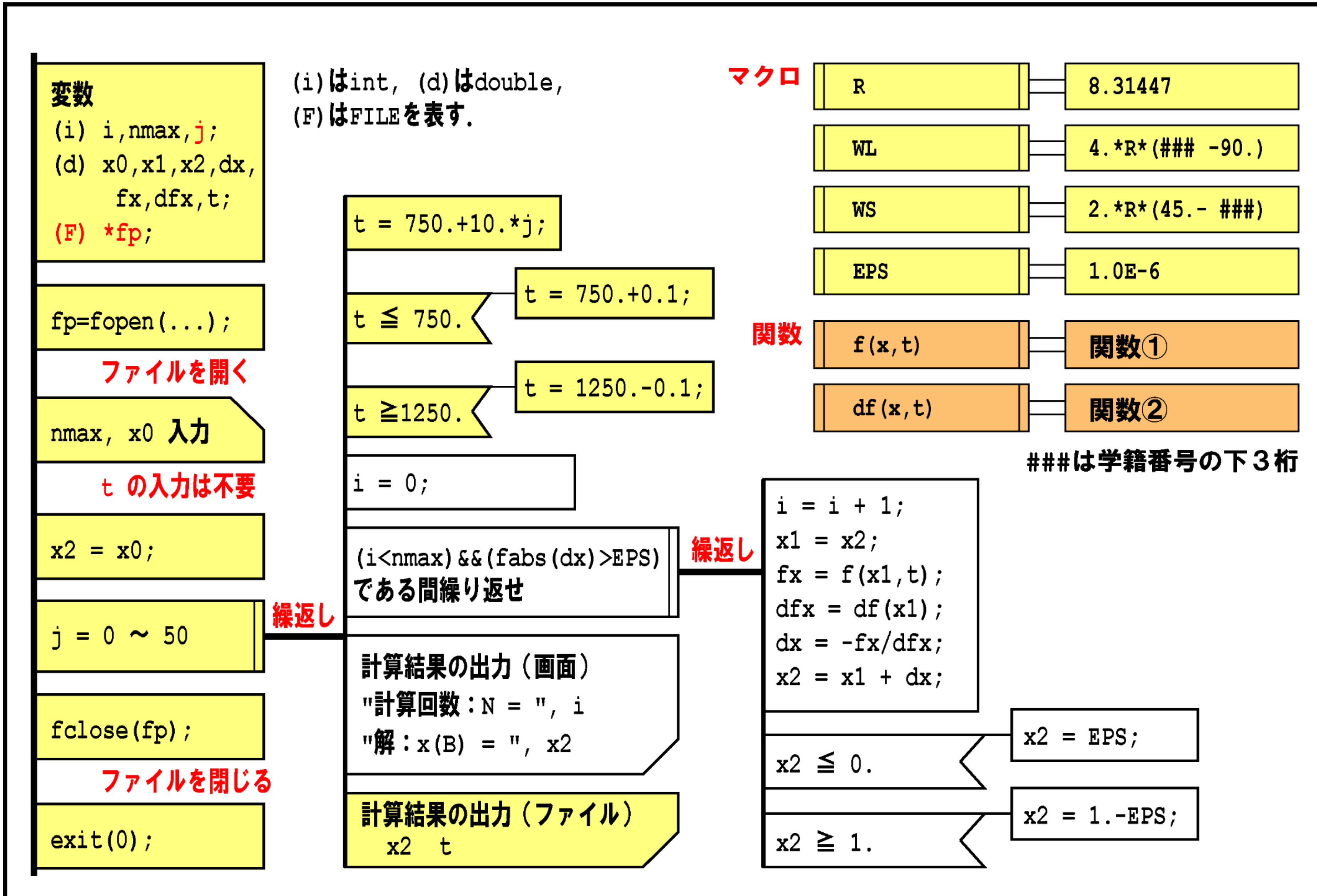
図：ニュートン法の概要

※ 方程式を解き，Δx を求め，次（x_2）へ進む．

2．復習（小演習５）：T_0点の計算（第7回）



2．復習（小演習６）：T_0線の計算（第8回）



２．復習（小演習６）：T_0線の計算（第8回）

小演習６－１：温度を10Kステップで変化させ，各温度のT_0組成 x_Bを求める．

$$f(x,T) = G_m^L - G_m^S$$
$$= (1250R - RT)\times(1-x) + (750R - RT)\times x$$
$$+ (WL - WS)\times(1-x)x$$

xの二次関数

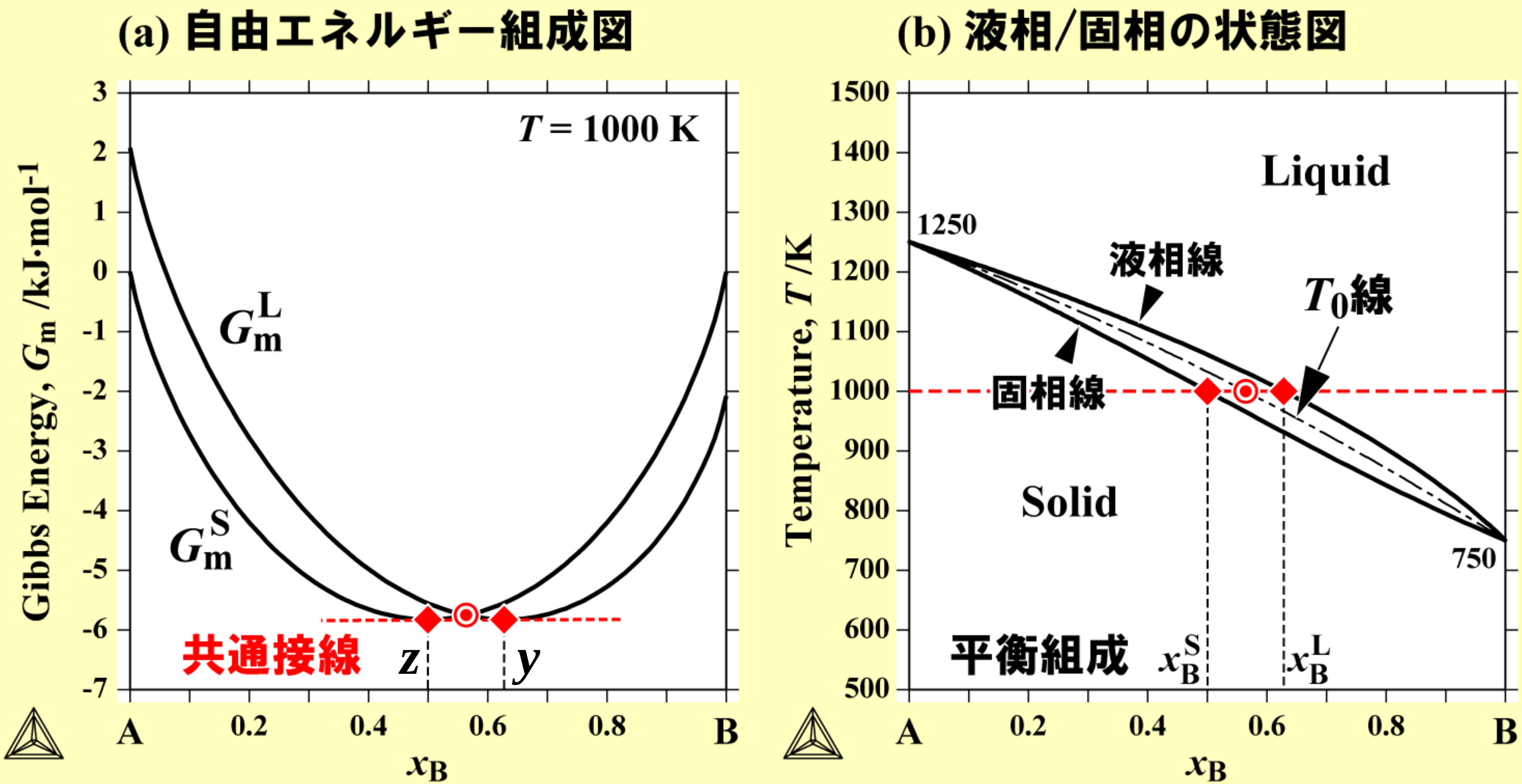
Tの一次関数 ⇒ Tを簡単に求めることができる

⇩

小演習６－２：組成 x_Bを0.01ステップで変化させ，各組成のT_0温度を求める．

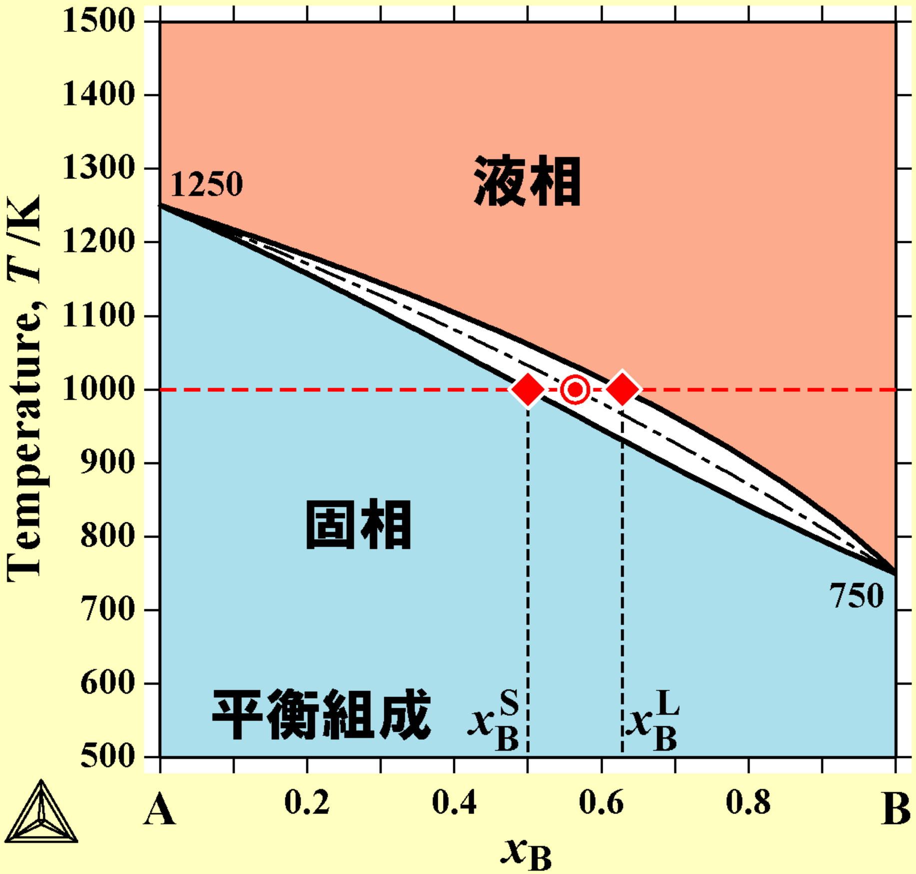
$$T = \{(WL - WS)*(1-x)*x + 1250*R*(1-x) + 750*R*x\}/R$$

３．演習１：平衡組成の計算
２変数のNewton(Newton-Raphson)法



３．演習１：液相 / 固相の平衡条件
ー 化学ポテンシャル ー

(b) 液相/固相の状態図



(c) 液相/固相の平衡条件

液相中と固相中における，
成分原子Aの化学ポテンシャル μ_A
および，
成分原子Bの化学ポテンシャル μ_B
が，それぞれ等しい．

固相：x_B^S	液相：x_B^L

$$\mu_A^S = \mu_A^L$$

$$\mu_B^S = \mu_B^L$$

３．演習１：液相 / 固相の平衡条件
ー 化学ポテンシャル ー

(c) 液相/固相の平衡条件

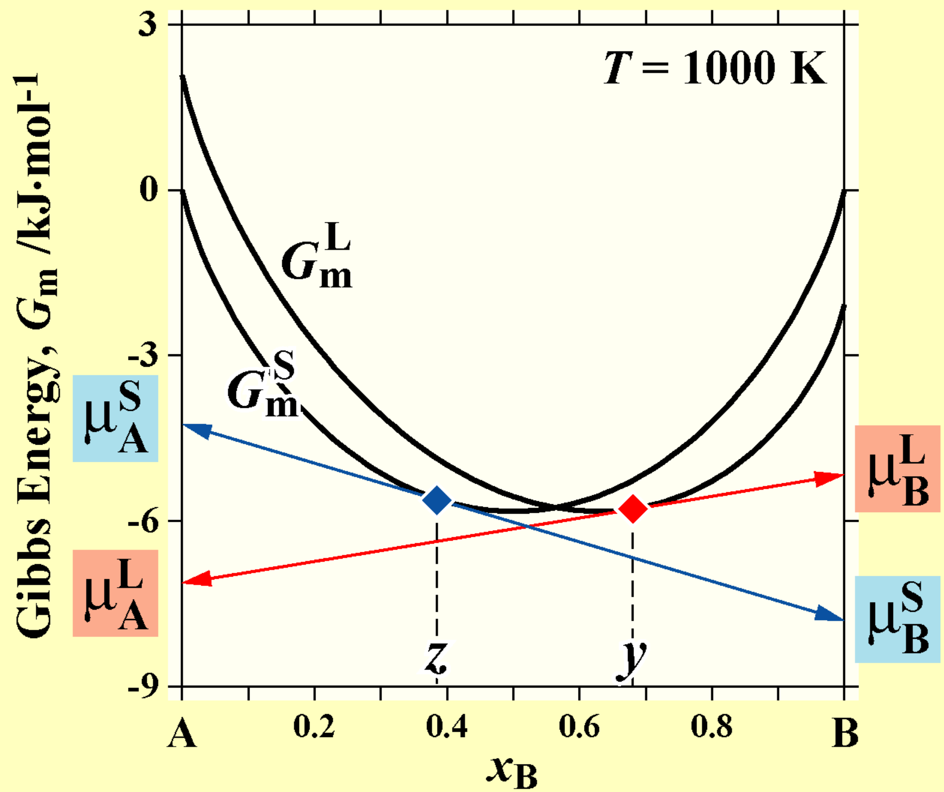
液相中と固相中における，
成分原子Aの化学ポテンシャル μ_A
および，
成分原子Bの化学ポテンシャル μ_B
が，それぞれ等しい．

固相：x_B^S　液相：x_B^L

$$\mu_A^S = \mu_A^L$$

$$\mu_B^S = \mu_B^L$$

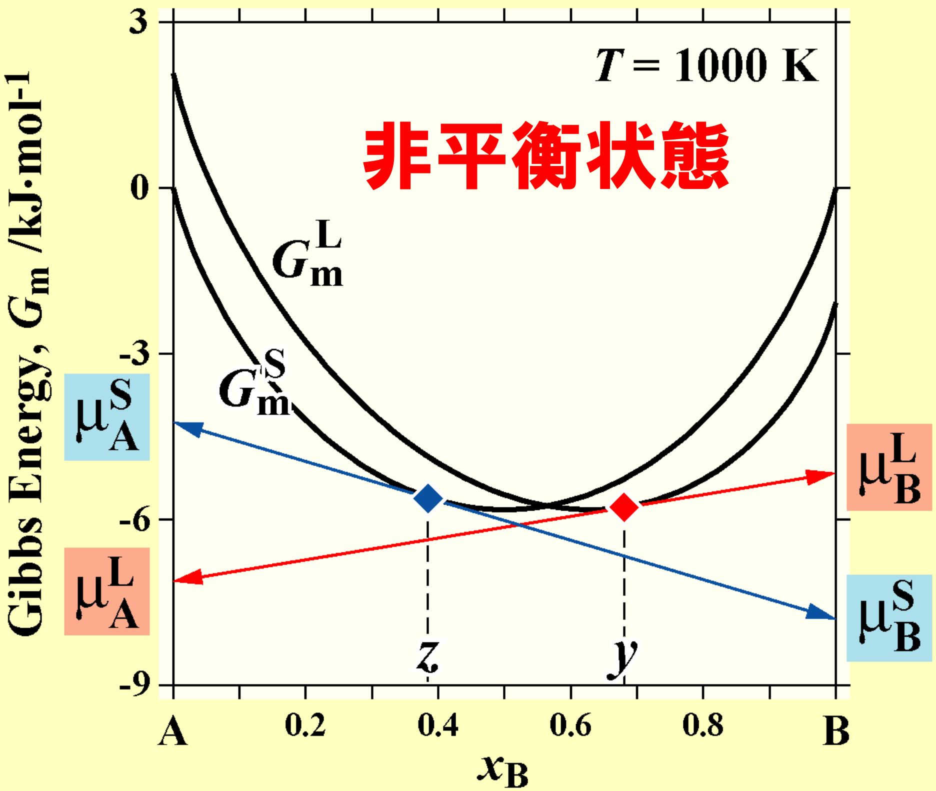
(d) 化学ポテンシャル



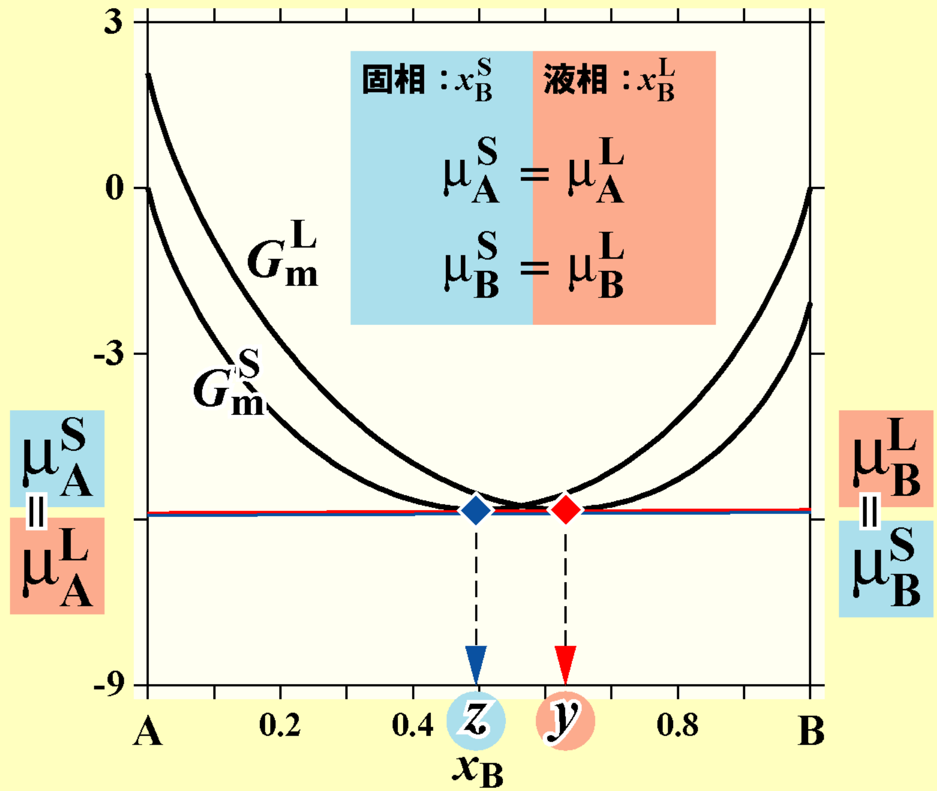
自由エネルギー曲線の接線と
A・B 両縦軸との交点が
化学ポテンシャル．

３．演習１：液相 / 固相の平衡条件
ー 共通接線の法則 ー

(d) 化学ポテンシャル



(e) 平衡条件 = 共通接線



自由エネルギー曲線の接線と
A・B 両縦軸との交点が
化学ポテンシャル.

液相と固相の自由エネルギー
曲線に共通の接線を引いた時の
２つの接点が**平衡組成.**

３． T_0点の計算：Newton法（復習）

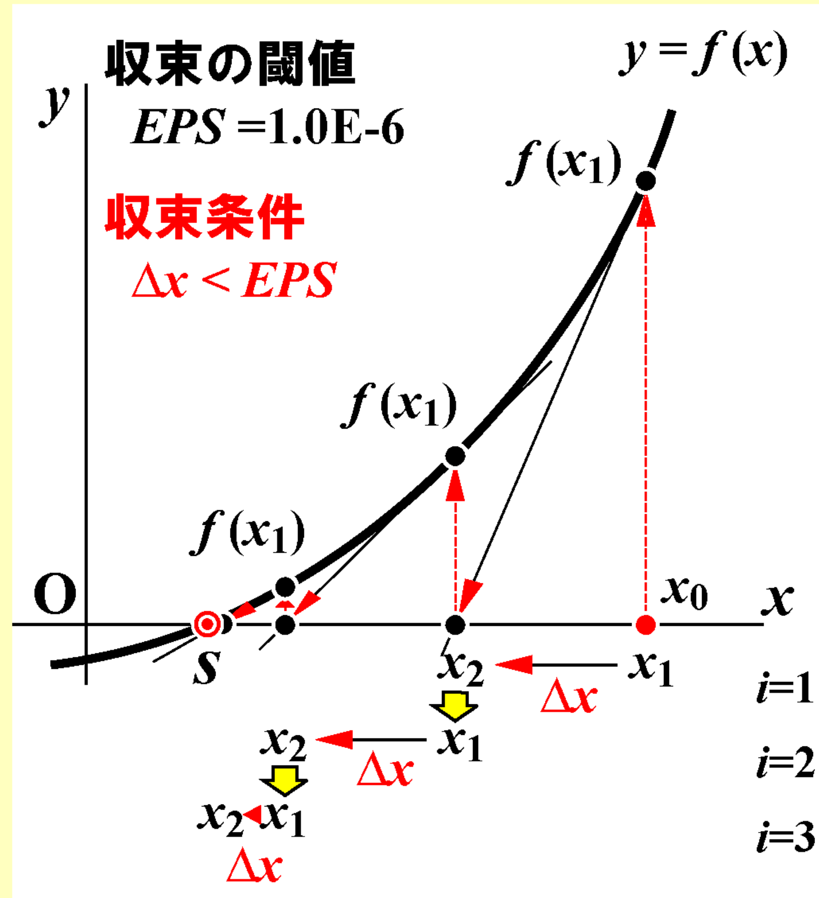
・ニュートン法：$f(x) = 0$

$$\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=x_1} \cdot \boxed{\Delta x} = -f(x_1)$$

$$x_2 = x_1 + \Delta x$$

◆ プログラム中では，

```
fx   = f(x1,t);
dfx  = df(x1,t);
dx   = -fx/dfx;
x2   = x1+dx;
```



図：ニュートン法の概要

※ 方程式を解き，Δx を求め，次（x_2）へ進む．

３．相平衡の計算：Newton法（２変数）

・ニュートン法（平衡条件２式を解く）

$$
\begin{aligned}
g(y,z,T) &= \underline{\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}} - \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{S}}} \\
&= \{G_{\mathrm{A}}^{\mathrm{L}} + \Omega_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{L}} \cdot y^2 + RT\ln(1-y)\} \\
&\quad - \{G_{\mathrm{A}}^{\mathrm{S}} + \Omega_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{S}} \cdot z^2 + RT\ln(1-z)\} \quad \underline{= 0}
\end{aligned}
$$

関数①

$$
\begin{aligned}
h(y,z,T) &= \underline{\mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{L}} - \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{S}}} \\
&= \{G_{\mathrm{B}}^{\mathrm{L}} + \Omega_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{L}} \cdot (1-y)^2 + RT\ln(y)\} \\
&\quad - \{G_{\mathrm{B}}^{\mathrm{S}} + \Omega_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{S}} \cdot (1-z)^2 + RT\ln(z)\} \underline{= 0}
\end{aligned}
$$

関数②

y：液相中のB濃度，z：固相中のB濃度，T：温度

３．相平衡の計算：Newton法（２変数）

※連立方程式を解き，Δy と Δz を求め，次へ進む.

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{\substack{y=y_1\\ z=z_1}} \cdot \boxed{\Delta y} + \left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{\substack{y=y_1\\ z=z_1}} \cdot \boxed{\Delta z} = -g(y_1, z_1, T)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)_{\substack{y=y_1\\ z=z_1}} \cdot \boxed{\Delta y} + \left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_{\substack{y=y_1\\ z=z_1}} \cdot \boxed{\Delta z} = -h(y_1, z_1, T)$$

$$y_2 = y_1 + \boxed{\Delta y}, \qquad z_2 = z_1 + \boxed{\Delta z}$$

３．相平衡の計算：Newton法（２変数）

※連立方程式を解き，Δy と Δz を求め，次へ進む．

$$\begin{pmatrix} \left.\dfrac{\partial g}{\partial y}\right|_{\substack{y=y_1\\z=z_1}} & \left.\dfrac{\partial g}{\partial z}\right|_{\substack{y=y_1\\z=z_1}} \\ \left.\dfrac{\partial h}{\partial y}\right|_{\substack{y=y_1\\z=z_1}} & \left.\dfrac{\partial h}{\partial z}\right|_{\substack{y=y_1\\z=z_1}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -g(y_1, z_1, T) \\ -h(y_1, z_1, T) \end{pmatrix}$$

$$y_2 = y_1 + \Delta y,\quad z_2 = z_1 + \Delta z$$

３．相平衡の計算：Newton法（２変数）

・偏微分関数

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right) = 2\Omega_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{L}} \cdot y - \frac{RT}{1-y}$$ 関数③

$$\left(\frac{\partial g}{\partial z}\right) = -2\Omega_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{S}} \cdot z + \frac{RT}{1-z}$$ 関数④

$$\left(\frac{\partial h}{\partial y}\right) = -2\Omega_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{L}} \cdot (1-y) + \frac{RT}{y}$$ 関数⑤

$$\left(\frac{\partial h}{\partial z}\right) = +2\Omega_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{S}} \cdot (1-z) - \frac{RT}{z}$$ 関数⑥

３．相平衡の計算：Newton法（２変数）

◆ Δy とΔz についての連立方程式を解いて，次のステップ（$y_2 = y_1 + \Delta y$，$z_2 = z_1 + \Delta z$）に進む．

式②

式③

$$\begin{pmatrix} \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix} = \frac{1}{\det A} \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} & -\left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} \\ -\left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} & \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -g(y_1, z_1) \\ -h(y_1, z_1) \end{pmatrix}$$

式①

$$\det A = \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} - \left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}}$$

３．演習１：平衡組成の計算と状態図

◆ スライドＰ.２の自由エネルギー関数を用いて，

組成 x が $0 < x < 1$ の範囲（組成の刻み幅がdx）で各組成のT_0温度を求め，その温度における平衡組成を計算するプログラムを追加して，全率固溶型状態図（固相線，液相線，T_0線）を作図せよ．プログラム，データファイル及び，状態図のpngファイルを提出せよ．

提出ファイル：

(1) プログラム（ファイル名：学籍番号-e1.c）

(2) データファイル（ファイル名：学籍番号-e1.txt）

(3) グラフ（ファイル名：学籍番号-e1.png ）

３．演習１：相平衡の計算

・計算手順：

(1) 小演習６－２を利用する.

(2) 関数の作成（ISTUよりダウンロード可）：
$g(y, z, T)$, $h(y, z, T)$と偏微分関数（関数①～⑥）

(3) 定数（#define）と変数（int, double）の宣言.

(4) 計算回数 n（100）と組成の刻み幅dx（0.01）を入力する.

(5) 液相と固相中の成分Bの初期組成：$y0$ と$z0$ を設定する.

(6) 組成 x が $0 < x < 1$ の範囲（組成の刻み幅がdx）で各組成のT_0温度を求め，その温度における平衡組成をNewton法を用いて計算し，固液２相領域の状態図を作図する.

３． 演習１ ：平衡組成の計算と状態図

PAD図は別紙参照．PAD図では，

※ 組成 x におけるT_0温度を求めている点に注意して下さい．

※ 求めたT_0温度における平衡組成を計算する．

演習１を解く近道

◆ ISTUから

今週（第１０回）の

・自由エネルギー関数，

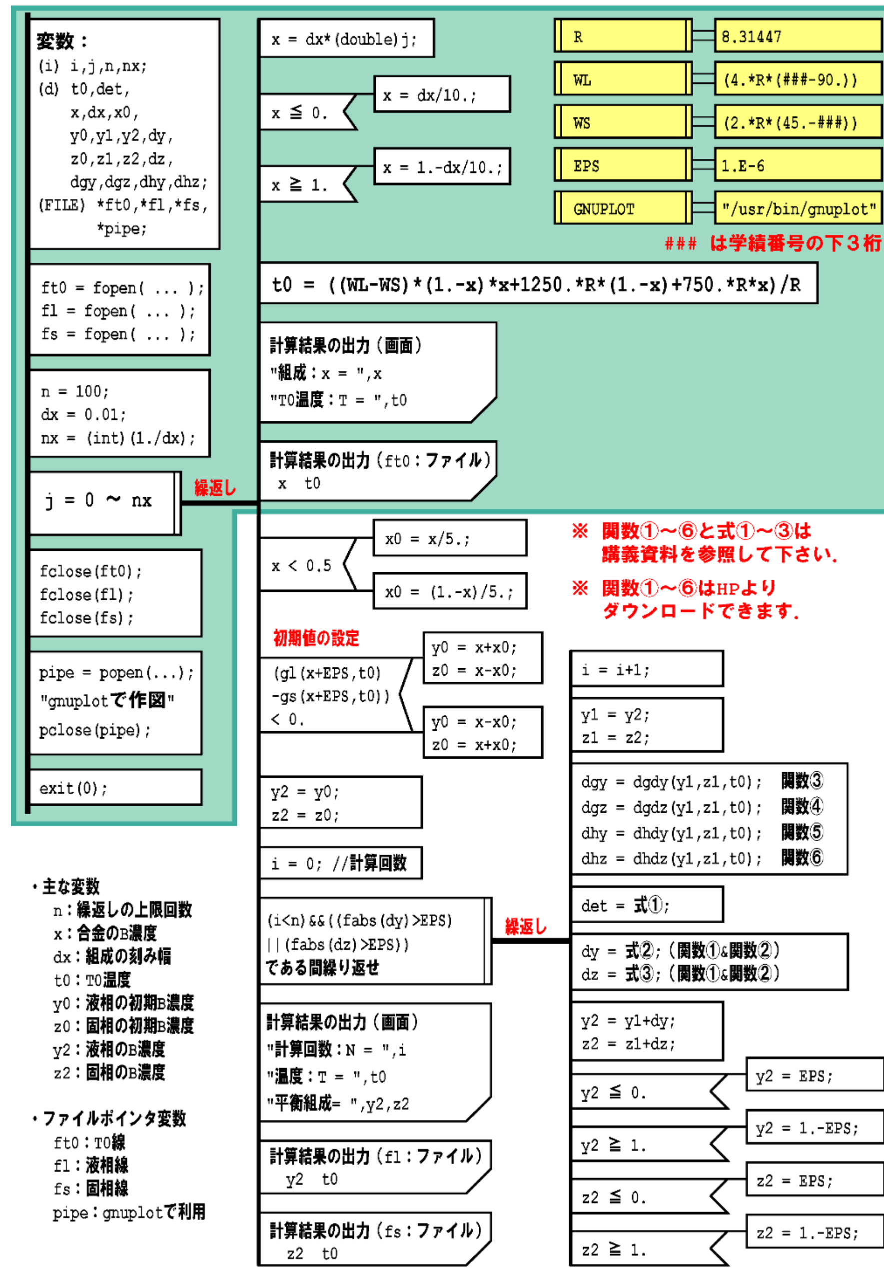
（10_Gibbs.txt）

をダウンロードして下さい．

◆小演習6-2は，PAD図の

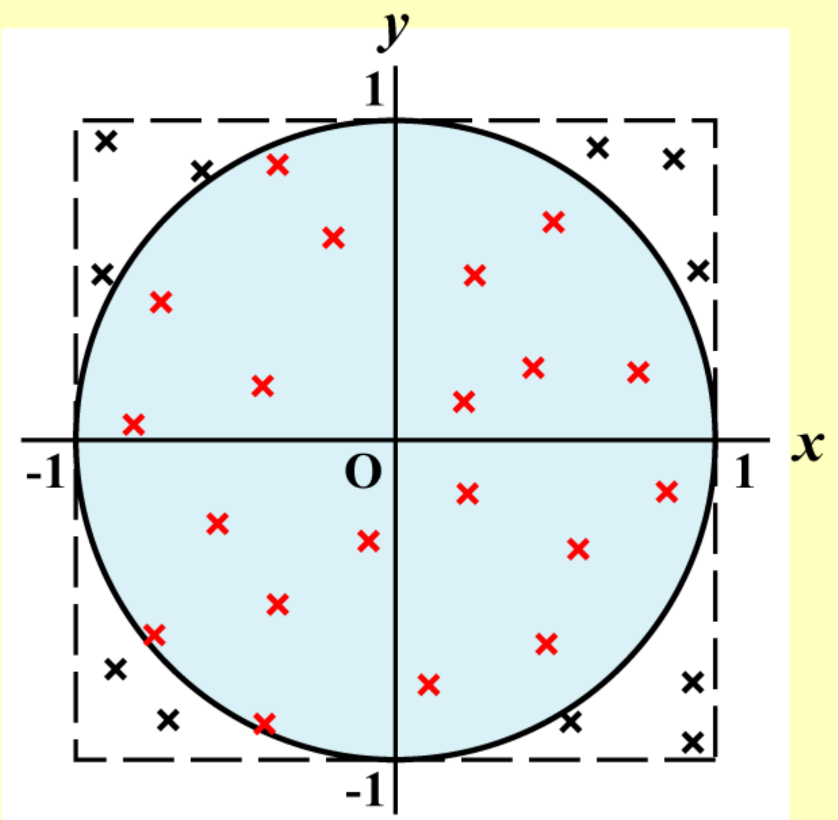
緑枠にほぼ対応しています．

これに10_Gibbs.txtと残りのプログラムを付け加えて，課題を完成して下さい．



次々回以降：モンテカルロ（MC）法

・いわゆる『あたりはずれ』（hit-or-miss）法.
右図のような，正方形領域（$-1 \leqq x \leqq 1$, $-1 \leqq y \leqq 1$）内に，擬似乱数で点 (x, y) を打つ.
この点が，原点を中心とする半径 1 の円内に入る（すなわち，$x^2 + y^2 < 1.$）確率を４（正方形の面積）倍すれば，円の面積（＝円周率）を求めることができる.



図：モンテカルロ法による円の面積