

С.А.Храпко (ДонНТУ, г. Донецк)

Выбор вида формул теории субрегулярных растворов

Рассмотрены различные варианты формул теории субрегулярных растворов для многокомпонентных систем. Показано, что корректный выбор вида формул позволяет более обосновано использовать их в трех- и многокомпонентных системах, особенно по которым нет (или имеется ограниченное количество) экспериментальных данных.

Постановка задачи

Неотъемлемой частью автоматических систем управления и проектирования сталеплавильных процессов является термодинамическая модель прогноза распределения элементов в многокомпонентной многофазной системе металл-шлак-газ. Точность систем управления определяется исключительно точностью используемой модели. Создание и развитие таких моделей является актуальной задачей химической термодинамики.

Анализ публикаций по теме исследования

Теоретический фундамент таких моделей создан Гиббсом [1], математический аппарат также достаточно хорошо разработан [2], и благодаря резкому повышению производительности и доступности компьютерной техники с вычислительной точки зрения решение задачи расчета равновесия проблемы уже не составляет.

Единственным вопросом, остающимся вне сферы формальных термодинамических, математических и вычислительных методов, являются уравнения состояния рассматриваемых в равновесии фаз (в данном случае зависимость коэффициентов активности от состава и температуры). Из 3-х наиболее важных для сталеплавильных процессов фаз – металл, шлак и газ – наибольшую сложность представляет уравнение состояния шлаковой фазы. Газовая фаза не составляет трудностей, поскольку в области давлений, при которых осуществляются сталеплавильные процессы, газовая фаза является практически идеальной, а её атомный и молекулярный состав, а также константы равновесия между различными составляющими достаточно хорошо изучены [3,4]. Металлическая фаза при производстве массового сортамента сталей обычно также не вызывает проблем – суммарное содержание примесей не превышает 1-3 процентов (т.е. мы имеем дело практически с чистым железом), поэтому растворы можно считать разбавленными и обычного метода Вагнера 1-го порядка вполне достаточно для адекватного расчета коэффициентов активности компонентов [5].

Наибольшую сложность представляет собой описание шлаковых расплавов, поскольку во-первых, их состав изменяется в очень широких пределах, а во-вторых, по причине весьма существенной зависимости коэффициентов активности многих компонентов от химического состава шлака, особенно, от т.н. основности [6].

На нынешний момент предложено достаточно значительное количество различных моделей, отличающихся друг от друга сложностью, точностью и обеспеченностью численными значениями параметров [7].

К сожалению, значительная часть принципиально работоспособных моделей распадается на 2 большие группы. Модели первой группы описывают с высокой точностью тонкие эффекты взаимодействия в бинарных системах в широком интервале температур и составов, однако содержат множество подгоночных коэффициентов даже для бинарной системы [8]. Легко себе представить необходимое количество параметров при переходе хотя бы к системе из 6-8 компонентов, да и сам алгоритм учета многочисленных взаимодействий в этих моделях не всегда прозрачен.

Модели второй группы изначально разработаны для многокомпонентных систем, но они либо не обеспечены численными значениями параметров (например, квазихимическая теория [7]), либо имеют декларативный характер и имеют низкую точность [9].

Удачным компромиссом, сочетающим в себе достаточную точность, общность и простоту, является теория субрегулярных ионных растворов (ТСРИР), развиваемая Г.Г. Михайловым с сотрудниками [10]. Несмотря на то, что многие исследователи считают теории регулярных (ТРР) и субрегулярных (ТСР) растворов внутренне противоречивыми (если есть взаимодействие компонентов, то энтропия смешения не может быть идеальной), в случае сталеплавильных процессов для описания активностей компонентов это не играет никакой роли. Дело в том, что при расчете зависимости активностей компонентов от состава при практически постоянной температуре нас совершенно не интересует, за счёт какого слагаемого в ΔG появляются отклонения от идеальности (энтальпийного или энтропийного), главное – это точность описания, которая может быть достигнута за счёт повышения степени ТСР. Наличие (или отсутствие) неидеальности энтропии смешения сказывается только при описании зависимости коэффициентов активности от температуры. Однако если учесть, что область температур в практическом сталеварении ограничена достаточно узким интервалом в 100°C ($1580\pm 50^\circ\text{C}$), то требуемая точность описания обеспечивается даже за счёт температурной зависимости коэффициентов активности, предсказываемой ТРР или ТКР (обратная зависимость $\ln g_i$ от T).

ТСРИР [10] обеспечена численными значениями параметров для бинарных и тройных систем, включающих в себя следующие компоненты: FeO - MgO - CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - MnO - Cr₂O₃. Все параметры взаимно согласованы и рассчитаны исходя из наилучшего описания всех имеющихся

фазовых диаграмм, их значения опубликованы в [11]. Обобщение модели на многокомпонентные системы формально не представляет сложности, однако необходимо отметить, что математическая статистика гарантирует работоспособность полученных формул и их коэффициентов только в области исследованного интервала изменения исходных данных. Другими словами, ТСРИР в виде формул [10] гарантировано работает в исследованных двойных и тройных системах, а при переходе к многокомпонентным системам (даже состоящих только из исследованных компонентов) мы уходим от интерполяции к экстраполяции, поэтому обоснованность такого шага нуждается в дополнительных доказательствах.

Формулировка целей статьи

В простейшей модели ТРР, учитываются только двухчастичные взаимодействия. В бинарной системе все очень просто:

$$H_{ij}^m = \Omega_{ij} x_i x_j, \quad \Omega_{ij} = \text{const}. \quad (1)$$

Переход к многокомпонентной системе также не вызывает затруднений, поскольку рассматриваются только двухчастичные взаимодействия:

$$H^m = \sum_i \sum_{j>i} \Omega_{ij} x_i x_j. \quad (2)$$

Как правило, в практических расчетах ТРР не обеспечивает требуемую точность аппроксимации экспериментальных данных. Естественным путем развития ТРР стало введение дополнительных параметров в модель, выразившееся в учете концентрационной зависимости величины Ω_{ij} от состава и добавлении многочастичных взаимодействий.

Для вычисления энергии смешения в многокомпонентном растворе формулы ТСР, в том числе и ТСРИР (отличие состоит только в способе вычисления концентраций компонентов) обычно записывают в виде, аналогичном ТРР:

$$\begin{aligned} G^e &= \sum_i \sum_{j>i} G_{ij}^e + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} G_{ijk}^e = \\ &= \sum_i \sum_{j>i} \Omega_{ij} (x_i, x_j) x_i x_j + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \Omega_{ijk} (x_i, x_j, x_k) x_i x_j x_k, \end{aligned} \quad (3)$$

где $G_{ij}^e = x_i x_j \Omega_{ij} (x_i, x_j)$ – вклад двойной системы $i-j$ в суммарную энергию смешения; $G_{ijk}^e = x_i x_j x_k \Omega_{ijk} (x_i, x_j, x_k)$ – вклад тройной системы $i-j-k$ в энергию смешения.

Первое слагаемое – сумма двойных взаимодействий по всем бинарным системам, которые имеются в рассматриваемой многокомпонентной системе, второе слагаемое – то же самое, но для тройных систем. При необходимости, аналогичным образом можно учесть взаимодействия и в системах более высокого порядка (четверные системы и выше). Функции Ω_{ij} и

Ω_{ijk} – по сути, это теплоты смешения, как в ТРР, но с концентрационной зависимостью теплоты смешения от состава (в ТРР теплоты смешения являются постоянными и не зависящими от состава).

ТРР даёт симметричную зависимость Ω_{ij} от состава фазы и не описывает многие бинарные системы, что и послужило причиной для появления ТСР. По сути, ТСР является некоторой «надстройкой» над ТРР, т.е. её более сложным вариантом с несимметричной зависимостью Ω_{ij} от состава. Поскольку это более общая модель, чем ТРР, то она должна включать в себя «предшественника», т.е. ТРР. Другими словами, ТСР при определенных значениях своих параметров должна превращаться в ТРР и абсолютно полностью её воспроизводить.

Рассмотрим предлагаемые в литературе 3-х параметрические формулы для вкладов бинарных систем:

Г.Г. Михайлов (ТСРИР) [10]:

$$\Omega_{ij} = Ax_i^2 + Bx_ix_j + Cx_j^2, \quad (4)$$

К. Люпис ([7], с. 252-255):

$$\Omega_{ij} = ax_i + bx_ix_j + cx_j, \quad (5)$$

трехпараметрический аналог формулы Келлога [7]:

$$\Omega_{ij} = D + E(x_j - x_i) + F(x_j - x_i)^2, \quad (6)$$

Предлагаемый в данной работе вариант формулы ТСР [11]:

$$\Omega_{ij} = Mx_i^2 + N + Px_j^2. \quad (7)$$

Рассмотрим чистую двойную систему $i-j$, в которой $x_i + x_j = 1$. В этом случае нетрудно показать (подставив $x_j = 1 - x_i$), что формулы (4) и (7) полностью идентичны друг другу по виду зависимости от состава системы и представляют собой квадратичную параболу (с тремя коэффициентами). Если известны коэффициенты для одной их формул, то параметры остальных легко вычисляются (см., например, [11]).

Принципиальное отличие формул проявляется лишь в том случае, если рассматривается не двухкомпонентная, а многокомпонентная система. Например, если какая-то бинарная система подчиняется регулярному поведению, то это соответствует таким значениям параметров и виду формул:

∅ Формула (4): $A = C = B/2$, $\Omega_{ij} = A(x_i + x_j)^2$, $G_{ij}^e = A(x_i + x_j)^2 x_i x_j$.

∅ Формула (5): $a = c$, $b = 0$, $\Omega_{ij} = a(x_i + x_j)$, $G_{ij}^e = a(x_i + x_j)x_i x_j$.

∅ Формула (6): $E = 0$, $F = 0$, $\Omega_{ij} = D$, $G_{ij}^e = Dx_i x_j$.

∅ Формула (7): $M = P = 0$, $\Omega_{ij} = N$, $G_{ij}^e = Nx_i x_j$.

Все приведенные формулы абсолютно идентичны, если $x_i + x_j = 1$, однако дают принципиально отличающиеся зависимости в многокомпонент-

ной системе (когда $x_i + x_j \neq 1$). Отличие формул очевидно: при разбавлении системы $i - j$ в многокомпонентной системе ее вклад в суммарную теплоту смешения зависит от вида используемых формул: в формулах (6) и (7) вклад падает пропорционально $x_i x_j$, в формулах (5) пропорционально $(x_i + x_j) x_i x_j$, в формулах (4) – пропорционально $(x_i + x_j)^2 x_i x_j$. Таким образом, при разбавлении в формулах (6) и (7) вклад сохраняется (и равен регулярному), а в формулах (5) и, особенно, (4) резко снижается. Другими словами, последние формулы не позволяют описать (даже в качестве частного случая) регулярное поведение в трех- и многокомпонентных растворах.

Это легко проиллюстрировать на примере гипотетической трехкомпонентной системы, в которой каждая бинарная система подчиняется регулярному поведению, а тройные взаимодействия отсутствуют:

$$Q^{TPP} = Q_{12} x_1 x_2 + Q_{13} x_1 x_3 + Q_{23} x_2 x_3, \quad (8)$$

$$Q^{ТСРИР} = Q_{12} (x_1 + x_2)^2 x_1 x_2 + Q_{13} (x_1 + x_3)^2 x_1 x_3 + Q_{23} (x_2 + x_3)^2 x_2 x_3, \quad (9)$$

тогда в точке $x_1 = x_2 = x_3 = \frac{1}{3}$ получим:

$$Q^{ТСРИР} = \frac{4}{81} (Q_{12} + Q_{13} + Q_{23}) = \frac{4}{9} Q^{TPP}, \quad (10)$$

т.е. 45% от требуемого. Получается, что в ТСРИР для описания регулярной тройной системы необходимо ввести несуществующее тройное взаимодействие, которое по величине больше двойного вклада в 1.25 раза, при этом параметр тройного взаимодействия Q_{123} должен в 5 раз превышать параметры двойного взаимодействия Q_{ij} . Аналогичная ситуация наблюдается и с формулами Люписа, хотя и в меньшей степени (см. рис.1).

При увеличении разбавления (в многокомпонентных системах) ситуация становится вовсе катастрофической. Так, в четверной строго регулярной системе бинарные вклады в ТСРИР дают лишь 25% от требуемой величины, фиктивные тройные вклады добавляют ещё 31%, и необходимо вводить уже четверной вклад с параметром четырёхкомпонентного взаимодействия Q_{1234} в 7 раз превышающим двойные параметры Q_{ij} .

Нетрудно показать, что и в общем случае (нерегулярное поведение граничных двойных систем) у формул (4) и (5) остаются те же проблемы – резкое падение вклада двойных систем в суммарную теплоту смешения. Это приводит к необходимости учитывать тройные вклады, вводить существенно большие теплоты смешения в тройных системах, а, возможно, и к необходимости учета четверных взаимодействий и взаимодействий более высокого порядка. На рис.2 приведены результаты расчета избыточной энергии Гиббса для реальной тройной системы MgO-CaO-SiO₂. Видно, что учёт только двойных взаимодействий в (4) и (5) даёт совершенно неадекватное описание в центральной области, в то время как формула (7) даёт результат, близкий к реальности даже без учёта тройного взаимодействия.

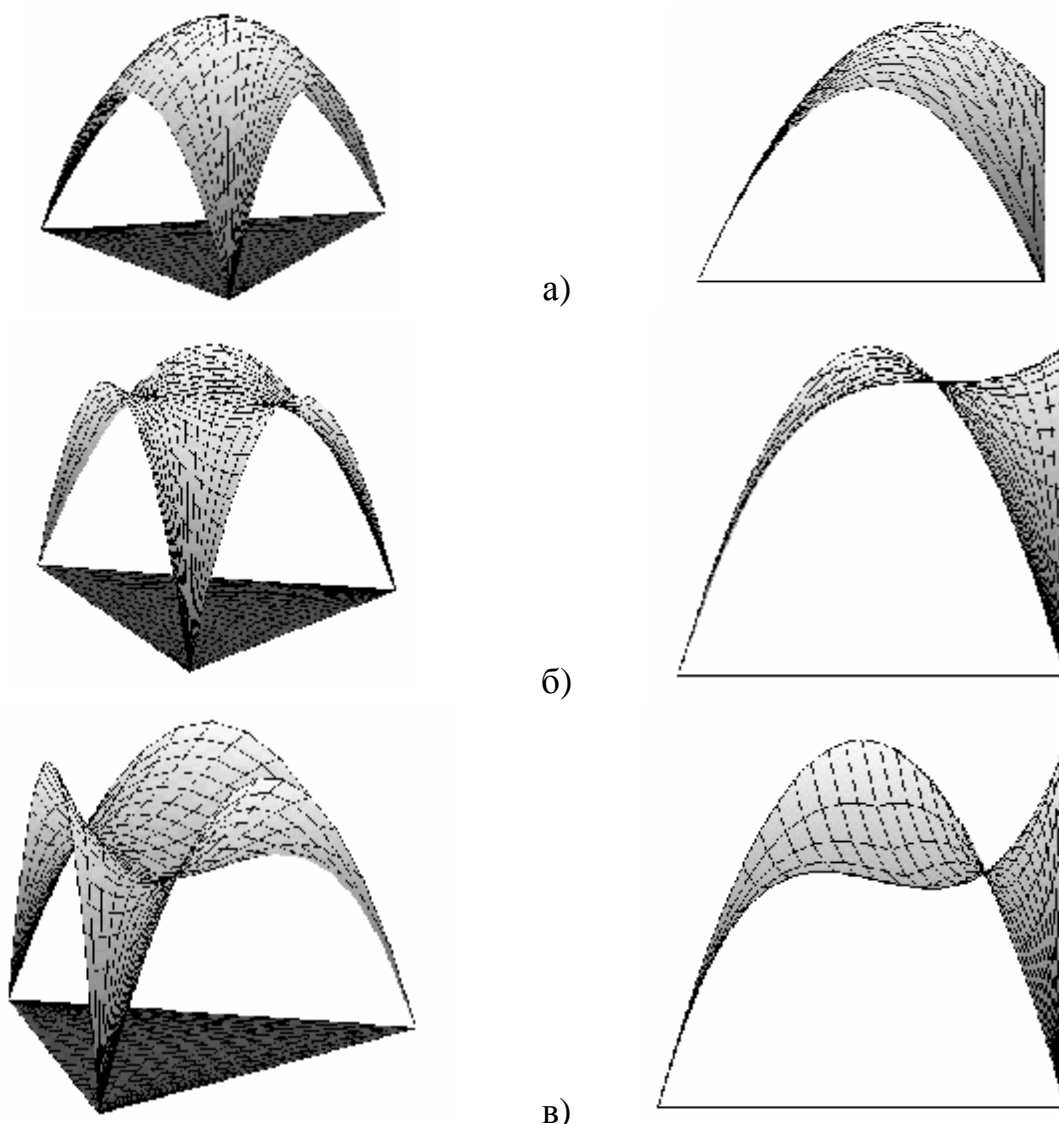


Рисунок 1 – Расчет избыточной энергии Гиббса в тройной системе с регулярным поведением каждой двойной системы: а) – предлагаемая модель (совпадает с TRP); б) – формулы Люписа; в) – ТСРИР. Справа изображено квазибинарное сечение при $x_2=x_3$.

Физический смысл коэффициентов и выбор вида формул

В ТСРИР использованы только четверные взаимодействия (достаточно высокий порядок), но нет двойных и тройных. И то, и другое весьма маловероятно – присутствие четверных (одновременная «встреча» 4-х атомов) и отсутствие двойных и тройных. Ведь именно последние более вероятны при разбавлении, т.е. при рассмотрении многокомпонентных систем. Проблема состоит в том, что когда мы рассматриваем экспериментальные данные по чистой бинарной системе, то мы лишены возможности выяснить, как ведут себя компоненты при разбавлении в других компонентах. Т.е. тождество $x_i + x_j = 1$ позволяет как угодно представить вид зависимости $\Omega_{ij} = H^m / x_i x_j$ от состава.

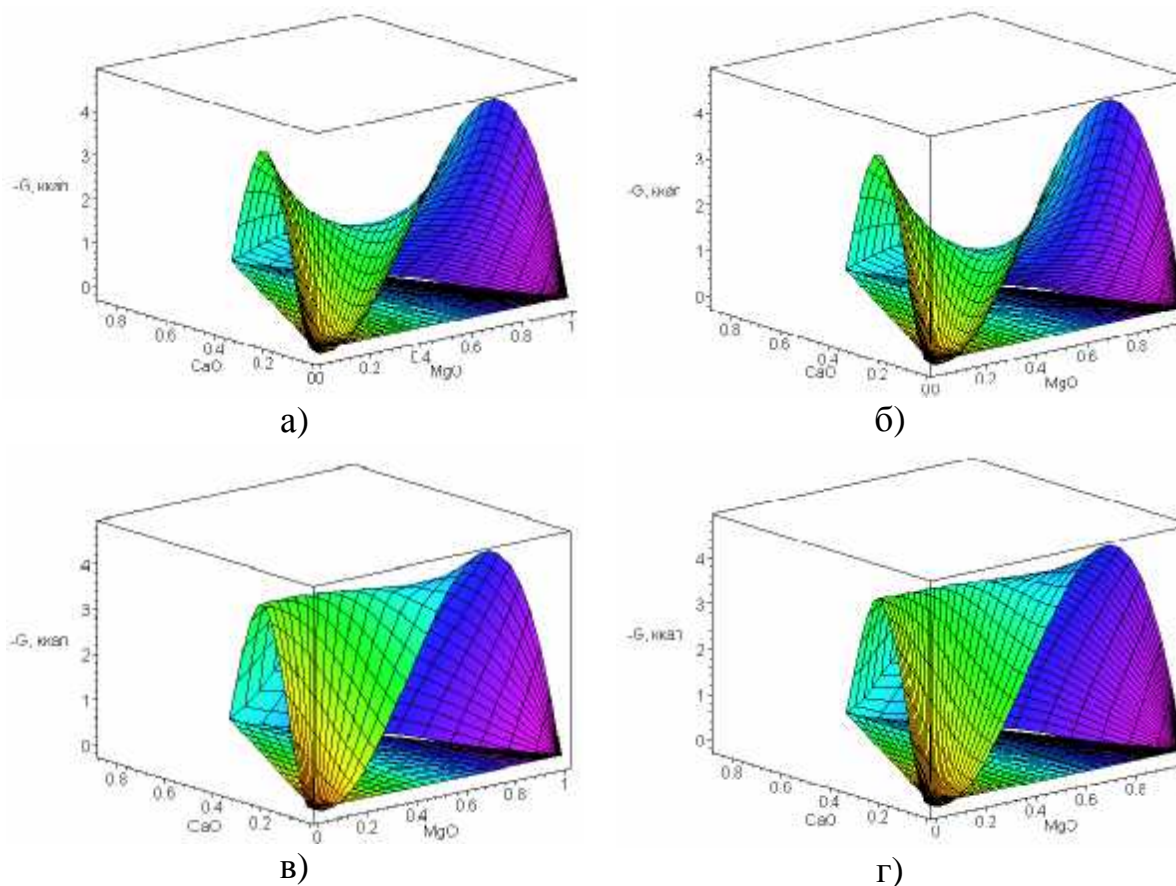


Рисунок 2 – Расчет избыточной энергии Гиббса в тройной системе MgO-CaO-SiO₂: (а-в) – с учетом только двухкомпонентных взаимодействий (а – формулы Люписа; б – ТСРИР; в – предлагаемая модель), г – с учетом трехкомпонентных взаимодействий (все формулы).

Например, если по экспериментальным данным это прямая линия с конечными значениями H_1 и H_2 (в точках чистых компонентов), то мы можем её записать в виде $\Omega_{12} = H_1x_1 + H_2x_2$, или $\Omega_{12} = H_1 + (H_2 - H_1)x_2$, или $\Omega_{12} = H_2 + (H_1 - H_2)x_1$, или $\Omega_{12} = \frac{1}{2}(H_1 + H_2) + \frac{1}{2}(H_1 - H_2)(x_1 - x_2)$, или $\Omega_{12} = H_1x_1^2 + (H_1 + H_2)x_1x_2 + H_2x_2^2$ и т.д. Другими словами, невозможно определенно сказать, что же именно образуется в бинарной системе: «квасисоединения» A_2B и AB_2 ; AB и AB_2 ; A_2B и AB ; A_3B , A_2B_2 и AB_3 , и т.д. Нет объективных предпосылок, чтобы выбрать правильный вид зависимости, исходя из свойств только бинарной системы.

Дело в том, что даже в ГТР, являющейся нулевым приближением квазихимической теории (КХТ), в которой рассматриваются только двухчастичные взаимодействия, смысл параметра Ω_{ij} не является однозначно теплотой образования соответствующего «квасисоединения» AB , поскольку в действительности представляет собой величину $\Omega_{ij} = w_{ij} - w_{ii} - w_{jj}$ (если рассматриваются только двухчастичные взаимодействия), где w_{ij} - энергия химических связей $i-j$. Если рассматривать взаимодействия вплоть до 4-го

порядка (ТСРИР), то энтальпию двухкомпонентного раствора необходимо записать в виде:

$$\begin{aligned}
 H = & \left(w_i x_i + w_j x_j \right) + \left(w_{ii} x_i^2 + w_{ij} x_i x_j + w_{jj} x_j^2 \right) + \\
 & + \left(w_{iii} x_i^3 + w_{iij} x_i^2 x_j + w_{ijj} x_i x_j^2 + w_{jjj} x_j^3 \right) + \\
 & + \left(w_{iiii} x_i^4 + w_{iiij} x_i^3 x_j + w_{iijj} x_i^2 x_j^2 + w_{ijjj} x_i x_j^3 + w_{jjjj} x_j^4 \right), \quad (11)
 \end{aligned}$$

после чего вычислить энтальпию смешения стандартным образом:

$$\begin{aligned}
 H^m = H - \sum_i x_i H \Big|_{x_i=1} = \\
 = \left(Q_{ij} x_i x_j \right) + \left(Q_{iij} x_i^2 x_j + Q_{ijj} x_i x_j^2 \right) + \left(Q_{iiij} x_i^3 x_j + Q_{iijj} x_i^2 x_j^2 + Q_{ijjj} x_i x_j^3 \right), \quad (12)
 \end{aligned}$$

где $Q_{ij} = w_{ij} - w_{ii} - w_{jj} - w_{iii} - w_{jjj} - w_{iiii} - w_{jjjj}$ – параметр «двухчастичного» взаимодействия, $Q_{iij} = w_{iij} - w_{iii} - w_{iiii}$, $Q_{ijj} = w_{ijj} - w_{jjj} - w_{jjjj}$ – параметры «трёхчастичного» взаимодействия, $Q_{iiij} = w_{iiij} - w_{iiii}$, $Q_{iijj} = w_{iijj}$, $Q_{ijjj} = w_{ijjj} - w_{jjjj}$ – параметры «четырёхчастичного» взаимодействия.

Уже из этих формул видно, что говорить о физическом смысле какого-либо параметра Q не имеет смысла – каждый из них несет информацию одновременно о нескольких взаимодействиях. Поэтому экспериментально определённые параметры ТСР могут иметь произвольный знак и никак не взаимосвязанные между собой величины. Получается, что в данном случае участвует 12 параметров (теплот) w , а экспериментально «видны» в формулах только 6 параметров Q , т.е. вычислить в принципе все 12 невозможно. Больше того, формула (12) может быть записана в виде:

$$H^m = x_i x_j \left[\left(Q_{ij} \right) + \left(Q_{iij} x_i + Q_{ijj} x_j \right) + \left(Q_{iiij} x_i^2 + Q_{iijj} x_i x_j + Q_{ijjj} x_j^2 \right) \right]. \quad (13)$$

Из (13) видно, что в бинарной системе (с учетом $x_i + x_j = 1$) выражение в квадратных скобках имеет второй порядок относительно концентраций, т.е. дает для теплоты смешения квадратичную параболу, у которой всего 3 коэффициента, т.е. из экспериментальных данных по бинарным системам можно определить всего лишь 3 из 6 возможных параметров Q . Это приводит к появлению возможности неоднозначной трактовки формул ТСР – каждый исследователь может по-своему выбрать вид формул и записать используемый набор параметров. Больше того, возможность определить и описать свойства бинарной системы тремя параметрами из шести значимых параметров, приводит к ещё большему размыванию физического смысла коэффициентов, поскольку каждый из них несет в себе информацию (вклад) исключенных (отсутствующих) параметров. Например, в формулах ТСРИР (4) физический смысл коэффициентов следующий:

$$A_{ij} = Q_{iiij} + Q_{iij} + Q_{ij}, \quad B_{ij} = Q_{iijj} + Q_{iij} + Q_{ijj} + 2Q_{ij}, \quad C_{ij} = Q_{ijjj} + Q_{ijj} + Q_{ij}. \quad (14)$$

Получается, что фактически из экспериментальных данных по бинарным системам мы можем вычислить только определённые суммы нескольких параметров Q , однако не каждый в отдельности. Далее, исключив каким-либо образом «ненужные», можно получить любые приведенные выше варианты формул ТСР.

В формулах других авторов физический смысл коэффициентов иной, в зависимости от того, какие 3 из 6 параметров оставлены, а какие исключены. Если ограничиться взаимодействиями вплоть до 4-го порядка включительно, то можно выделить следующие группы параметров:

1. Q_{ij} – парное взаимодействие, симметричное.
2. Q_{iij} и Q_{ijj} – тройное взаимодействие, несимметричное.
3. Q_{iiij} – четверное взаимодействие, симметричное.
4. Q_{iiij} и Q_{ijjj} – четверное взаимодействие, несимметричное.

При выборе тех или иных параметров, включаемых в модель необходимо учесть, что во-первых, для выполнимости ТРР – однозначно должен быть параметр Q_{ij} (п. 1). Во-вторых, из соображений симметрии несимметричные параметры (п. 2 и 4) должны использоваться парами.

Для снижения числа параметров при сохранении симметрии можно использовать различного вида априорные взаимосвязи параметров. Например, в формулах Келлога принято, что $Q_{iij} = -Q_{ijj}$, $Q_{iiij} = Q_{ijjj} = -\frac{1}{2}Q_{iiij}$. Рассмотрение всех возможных комбинаций показывает, что для двухпараметрической ТСР альтернативы формулам Келлога нет. Остальные сочетания либо не дают выполнимости ТРР, либо не дают линейной зависимости теплоты смешения от состава в бинарной системе. Для трехпараметрической ТСР остается только формула (7), либо формула Келлога. Все остальные комбинации либо не дают для Ω_{ij} полином второй степени в бинарной системе, либо повторяют формулу Келлога, либо не дают выполнимости ТРР. Принципиального отличия между (6) и (7) нет, хотя формулы (7) позволяют наглядным образом трактовать полученные значения параметров, а формулы Келлога – нет.

Поведение формул в многокомпонентных системах

Для выполнимости ТРР в каждой двойной системе при разбавлении (т.е. при $x_i \rightarrow 0$ и $x_j \rightarrow 0$) теплота смешения должна стремиться к некоторому ненулевому значению, отвечающему именно за двухчастичное взаимодействие между компонентами i и j :

$$\Omega_{ij} \rightarrow D_{ij}, \quad \Omega_{ij} = D_{ij} + F(x_i, x_j), \quad D_{ij} = \text{const}, \quad \lim_{\substack{x_i \rightarrow 0 \\ x_j \rightarrow 0}} F(x_i, x_j) = 0. \quad (15)$$

Выше было отмечено, что из данных по бинарным системам строго идентифицировать вклад, отвечающий именно за двухчастичное взаимодействие невозможно, поэтому способ выбора значения D_{ij} остается на со-

вести исследователя. Логично предположить, что это можно сделать либо по имеющимся экспериментальным данным (по средней величине Ω_{ij} в исследованном интервале составов, или по значению Ω_{ij} в середине концентрационного интервала при $x_i = x_j = \frac{1}{2}$, или по величине Ω_{ij} в разбавленном растворе), либо каким-либо другим способом.

Например, для формул Люписа получим:

$$\begin{aligned}\Omega_{ij} &= D_{ij} + a_{ij}x_i + b_{ij}x_ix_j + c_{ij}x_j - D_{ij}(x_i + x_j) = \\ &= D_{ij} + (a_{ij} - D_{ij})x_i + b_{ij}x_ix_j + (c_{ij} - D_{ij})x_j.\end{aligned}\quad (16)$$

Для формул ТСРИР получим:

$$\begin{aligned}\Omega_{ij} &= D_{ij} + A_{ij}x_i^2 + B_{ij}x_ix_j + C_{ij}x_j^2 - D_{ij}(x_i + x_j)^2 = \\ &= D_{ij} + (A_{ij} - D_{ij})x_i^2 + (B_{ij} - 2D_{ij})x_ix_j + (C_{ij} - D_{ij})x_j^2.\end{aligned}\quad (17)$$

Если подставить $D_{ij} = \frac{1}{2}B_{ij}$, то получим формулы (7).

В случае трехкомпонентных вкладов все рассуждения аналогичны случаю двухкомпонентных вкладов.

Тройные взаимодействия в формулах ТСРИР имеют вид:

$$G^{e(III)} = \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \left[Q_{iij}x_i + Q_{ijjk}x_j + Q_{ijkk}x_k \right] x_ix_jx_k. \quad (18)$$

Ситуация аналогична двойным системам – при разбавлении вклад тройной системы уменьшается. Причина – в отсутствии в квадратных скобках свободного слагаемого (без концентрации, т.е. отвечающего за трёхчастичное взаимодействие $i-j-k$).

Для формулы (18) усреднение дает величину $Q_{ijk} = (Q_{i_2jk} + Q_{ij_2k} + Q_{ijk_2})/3$, тогда «правильная» формула принимает вид:

$$G^{e(III)} = \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \left[Q_{ijk} + Q_{i_2jk}^*x_i + Q_{ij_2k}^*x_j + Q_{ijk_2}^*x_k \right] x_ix_jx_k, \quad (19)$$

где $Q_{i_2jk}^* = Q_{i_2jk} - Q_{ijk}$, $Q_{ij_2k}^* = Q_{ij_2k} - Q_{ijk}$, $Q_{ijk_2}^* = Q_{ijk_2} - Q_{ijk}$.

Окончательно получим следующий результат:

$$G^e = \sum_i \sum_{j>i} \left[Q_{i_3j}x_i^2 + Q_{ij} + Q_{ij_3}x_j^2 \right] x_ix_j + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \left[Q_{ijk} + Q_{i_2jk}^*x_i + Q_{ij_2k}^*x_j + Q_{ijk_2}^*x_k \right] x_ix_jx_k \quad (20)$$

Продифференцировав (20), получим коэффициенты активности:

$$RT \ln g_l = \sum_i \left[Q_{i_3l}x_i^2 + 3Q_{i_3i}x_i^2 + Q_{il} \right] x_i + \sum_i \sum_{j>i} \left[Q_{i_2jl}^*x_i + Q_{j_2il}^*x_j + 2Q_{i_2ij}^*x_l + Q_{lij} \right] x_ix_j - Z, \quad (21)$$

где в Z вынесены все слагаемые, в которых отсутствует индекс l :

$$Z = \sum_i \sum_{j>i} Q_{ij}x_ix_j + 3 \sum_i \sum_j Q_{i_3j}x_i^3x_j + 3 \sum_{i=1} \sum_{j \neq i} \sum_{\substack{k \neq i \\ k > j}} Q_{i_2jk}^*x_i^2x_jx_k + 2 \sum_i \sum_{\substack{j \\ j > i}} \sum_{\substack{k \\ k > j}} Q_{ijk}x_ix_jx_k. \quad (22)$$

Значения параметров Q_{ij} приведены в [11].

Выводы

Таким образом, предлагаемый подход при выборе вида формул ТСП позволяет более обосновано использовать модель в тройных и многокомпонентных системах, по которым нет (или имеется ограниченное число) экспериментальных данных.

Список литературы

1. Гиббс, Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж.В.Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
2. Пономаренко, А.Г. Управление сталеплавильными процессами на основе современных физико-химических представлений / А.Г. Пономаренко, П.И.Окоукони, С.А.Храпко, Е.Н.Иноземцева // Труды 4-го конгресса сталеплавильщиков (Москва, 7-10 октября 1996 г.) / ОАО «Черметинформация». – М., 1997. – С. 35-40.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник: в 8 книгах. Т. I–IV / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978–1982 гг.
4. Моисеев, Г.К. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Г.К.Моисеев, Н.А.Ватолин, Б.Г.Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 353 с.
5. Храпко, С.А. Корректное использование параметров Вагнера при описании металлических растворов в широкой области составов. / С.А.Храпко, А.Г.Пономаренко // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1991. – № 12. – С. 49-52.
6. Храпко, С.А. О структурном вкладе в термодинамические функции растворов / С.А.Храпко //Теория и практика металлургии, 2004. – № 6. – С. 46-55.
7. Люпис, К. Химическая термодинамика материалов: пер. с англ. / К. Люпис. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.: ил.
8. Пригожин, И.Р. Молекулярная теория растворов / И.Р.Пригожин. – М.: Металлургия, 1990. – 360 с.
9. Пономаренко, А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему / А.Г.Пономаренко // ЖФХ. – 1974. – Т.48, № 7. – С.1668-1674; № 8. – С.1950-1958.
10. Михайлов, Г.Г. Термодинамический анализ процессов раскисления коррозионностойкой стали X18H10T кальцием и барием / Г.Г.Михайлов, Л.А.Чернова // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1991. – №12. – С. 37-40.
11. Храпко, С.А. Анализ и сравнение формул субрегулярных растворов для многокомпонентных систем / С.А.Храпко // Металл и литье Украины.– 2006.– №3-4, С. 35-39.