

UOT 541.123/2-143:536.4:532.74

BİNAR ƏRİNTİLƏRİN TERMODİNAMİKİ XASSƏLƏRİNİN TEMPERATUR-QATILIQ ASILILIĞININ TƏSVİRİ ÜÇÜN İDEAL ASSOSİASİYA OLUNMUŞ MƏHLUL NƏZƏRİYYƏSİ

R.C.Hacıyev, İ.İ.Əliyev, S.B.Əliyeva, *M.B.Babanlı

AMEA –nın ak. M.F. Nağıyev ad. Kimya Problemləri İnstitutu

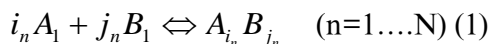
*Azərbaycan Texniki Universiteti

babanli@aztu.edu.az

Metallik ərintilərin ideallıqdan mənfə kənaraçıxan termodinamik xassələrinin izahı temperatur-qatılıq asılılığının təsviri üçün ideal assosiasiya olunmuş məhlul nəzəriyyəsinin (AMN) müxtəlif aspektləri geniş tədqiq edilmişdir. Xüsusi diqqət isə modelin parametrlərinin tapılması metodikasına və AMN məsələsinin həllində yaranan riyazi problemlərə yönəldilmişdir.

Açar sözlər: metallik ərinti, assosiasiya olunmuş məhlul nəzəriyyəsi (AMN), hal modeli, müşahidə modeli, entalpiya, entropiya

Komponentləri güclü qarşılıqlı təsirdə olan, ideallıqdan mənfə kənaraçıxan metallik ərintilərin termodinamik xassələrinin dəyişmə xarakterinin izahında assosiasiya olunmuş məhlul nəzəriyyəsinin (AMN) müxtəlif variantları uğurla istifadə olunur [1-5]. A-B məhluluna A_1 , B_1 monomerlərinin qarışığı kimi baxılırsa və onlardan $A_i B_j$ assosiatı əmələ gələrsə tarazlıq tərkibi N reaksiyası ilə xarakterizə olunur



və uyğun N tənliyi əsasında kütlələrin təsiri qanununu hesablamaq olar:

$$K_n = x_n / x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}, \quad (2)$$

burada, K_n – n-ci assosiatın əmələgəlmə reaksiyasının tarazlıq sabiti; x_n - n-ci assosiatın mol payı; x_{A_1} , x_{B_1} - ərintidəki monomerlərin mol payı.

Beləliklə K_n və x_i hesablanmış qiymətləri birinci prinsiplə qiymətləndirilə bilməz, onların tapılması riyazi modelə aparılır və dayaq nöqtəsi modeli kimi termodinamik xassələrin alınan təcrübi qiymətləri istifadə olunur. Beləliklə AMN-nin riyazi modelini iki hissəyə ayırmaq olar [5, 6]: hal modeli və müşahidə modeli. Hal modeli kütlələrin təsiri qanununun tənliyini və məhlulda maddələrin material balans tənliyini birləşdirir. Hal modelinin naməlum parametrləri uyğun reaksiyanın tarazlıq sabitini göstərir. Müşahidə modeli assosiasiya olunmuş məhlulun tarazlıq tərkibi ilə sistemin tapılan xassələri arasında əlaqə yaradır. Müşahidə modelinin parametrləri təkcə məlumatların tipini deyil, həm də assosiasiya olunmuş məhlul modelinin tipini təyin edir. Müşahidə modelinin parametri kimi yalnız assosiatın əmələgəlmə entalpiyası ΔH_n

assosiasiya olunmuş ideal məhlul nəzəriyyəsinə daxildir. Modelin parametrlərinə komponentlərin buxar qarşılıqlı təsiri enerjisinin əlavə edilməsi, mütəmadi assosiasiya olunmuş məhlul nəzəriyyəsinə və sonra da kvazirequlyar məhlul nəzəriyyəsinə qədər gətirib çıxarır. Ümumi halda modelin parametrlərinin hesablanmış qiymətlərlə dayaq nöqtələri kimi AQN qəbul olunmuş qiymətləri arasında uyğunsuzluğun minimumlaşdırılması yolu təyin olunur.

Yuxarıda göstərilən yanaşma assosiasiya olunmuş məhlulun tərkib və termodinamik xassələrinin hesablanması üçün vacib olan formul yazmağa imkan verir. Bununla yanaşı bugün əksər müəlliflər sonsuz durulaşmada bəzi termodinamik xassələrin qatılıq asılılığının qanunauyğunluqları və durulaşmış məhlul sahəsi tərkibli assosiatın qatılığının dəyişmə xarakteri haqda fərziyyəyə əsaslandırılmış sadə məsələnin həllini məhdudlaşdırırlar [2, 5-8]. AMN məsələsinin oxşar həll metodu kifayət qədər sadə tənliklər sistemə gətirib çıxarır, məhlulda N assosiatın əmələ gəldiyi halı formallaşdırmağa imkan vermir (hər bir assosiat və ya onların qarışığı üçün uyğun tənliklər çıxarmaq tələb olunur) və korrekt deyil, sonsuz duru məhluldan qatı məhlulə keçdikdə bəzi parametrlərin qiymətlərinin saxlandığı komponentlərin güclü qarşılıqlı təsirdə olduğu fərz olunur.

Bu işdə ikikomponentli metallik sistemlərdə dayaq nöqtələri kimi komponentlərin qarışma entalpiyaları və aktivliklərinin məlumatlarının istifadə edilməsi ilə ərintidə assosiatların ixtiyari sayının əmələ gəldiyi halda qarışmanın termodinamik xassələrinin temperatur-qatılıq (T, x-asılılığı) asılılığının təsviri üçün AİMN-nin adaptasiya məsələsi qoyulmuşdur.

Mövcud assosiasiya reaksiyalarının tərzliq sabitinin temperatur asılılığının yaxşı təqdim forması kimi onun əmələ gələn assosiatların termodinamiki xassələri ilə əlaqəsi seçilmişdir

$$K_n = \exp\left(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}\right) \quad (3)$$

$$x_n = \exp\left(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}\right) a_A^{i_n} a_B^{j_n} \quad (4)$$

$$a_A = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n \right] - \sum_{n=1}^N i_n x_n, \quad (5)$$

$$a_B = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n \right] - \sum_{n=1}^N j_n x_n, \quad (6)$$

$$a_A + a_B + \sum_{n=1}^N x_n = 1 \quad (7)$$

$$\Delta H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta H_n x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n} \quad (8)$$

burada, $a_A \equiv x_{A_1}$, $a_B \equiv x_{B_1}$ - monomerlərin mol paylarına ekvivalent ərintidəki komponentlərin aktivliyi; x_A , x_B - komponentlərin mol payı; ΔH - inteqral qarışma entalpiyası. Növbəti hesablamalar model parametrlərinin temperaturdan asılı olmadığı hal üçün aparılmışdır.

Komponentlərdən birinin aktivlik göstəricisi modelin dayaq nöqtəsi kimi istifadə olunarsa hər bir dayaq nöqtəsi və tənlik üçün (8) sistem $N+3$ tənlikdən (4)-(7) ibarət olur. Tənliklərin sayının və məchulların sayının bu sistemdə hesablanması göstərir ki, ərintidə bir və ya iki assosiatın əmələ gəldiyi halda T , x -asılılığının təsviri müxtəlif temperaturalarda alınan minimum iki aktivlik qiyməti kimi məlumatlar tələb olunur. Üç assosiatın əmələ gəldiyi təsəvvür olunarsa dayaq nöqtələrinin sayı da uyğun olaraq üç olur. Ədəbiyyatda ikikomponentli sistemlərdə termodinamik xassələrin T , x -asılılığında modelləşmə aparmaq üçün komponentlərin aktivliyi haqqında məlumatlar xüsusilə qatılıq asılılığı izotermi şəklində verilir.

İnteqral qarışma entalpiyalarını AİMN modelinin dayaq nöqtəsi kimi istifadə etdikdə onların hər birindən $N+4$ tənliklər sistemi (4)-(8) alırıq. Bu sistemdə məchulların sayının analizi göstərir ki, minimum tələb olunan qarışma entalpiyasının təcrübi qiymətlərinin sayı alınmış assosiatların sayına bərabərdir. (4)-(8)-də qoyulan məsələnin həlli üçün inteqral qarışma entalpiyasının izotermi haqqında kifayət qədər informasiya var. Bununla bərabər T , x -asılılığının qurulması üçün müxtəlif temperatur-

burada ΔS_n , ΔH_n - n -ci assosiatın əmələgəlmə entropiyası və entalpiyası; R - universal qaz sabiti; T - temperatur. Bu halda riyazi model özünü parametrləri assosiatların seçilmiş say və tərkibi olan düzxətli olmayan tənliklər sistemi kimi aparır:

larda alınan qarışma entalpiyaları haqqında məlumat tələb olunur. (4)-(8) sistemlərinin həllinin a_i və ΔH temperatur asılılıqlarının nəticələrinə əsasən tapılması daha səmərəli haldır, bu zaman nə qədər geniş temperatur və qatılıq intervalı modelin dayaq nöqtələrini əhatə edərsə onun uyğun ekstrapolyasiya imkanları o qədər geniş olur. Ümumi halda L sisteminin modelin dayaq nöqtələrinin sayından asılı olaraq tənliklərinin sayı aşağıdakı kimidir:

$$L = (N + 4) \sum_{m=1}^{L_H} D_{H_m} + (N + 3) \sum_{m=1}^{L_a} D_{a_m} \quad (9)$$

burada, D_{H_m} , D_{a_m} - qarışma entalpiyaları və ya aktivliyin izotermiminin m -ci qatılıq asılılığından alınan dayaq nöqtələrinin sayı; L_H , L_a - qarışma entalpiyaları və ya aktivlik izotermiminin sayı.

Bizim tərəfimizdən adətən dayaq nöqtələrinin sayının hesablanmasını aparmaq üçün lazım olan minimumu üstələmişdir və aşağıdakı şərti ödəmişdir.

$$1 \leq \frac{\left(\sum_{m=1}^{L_H} D_{H_m} + \sum_{m=1}^{L_a} D_{a_m} \right)}{N} \leq 3. \quad (10)$$

Bu, dayaq xassələrinin (qarışma entalpiyalarının inteqral minimumları, xassə izoterm-lərində əyilmə nöqtələri, tərkib xassələrinin qiymətləri, daha çətin əriyən intermetallidlərin və s.) izoterm-lərinin xüsusi nöqtələrinin qəbul olunmasının məqsədyönlülüüyü ilə əlaqədardır. Ancaq işin təcrübəsi göstərdi ki, L -in daha da

artması tənliklər sisteminin və onun həllinin mürəkkəbləşməsinə gətirib çıxarır.

AMN modelinin qurulmasında əsas subyektiv məqam əmələgələn assosiatların tərkibinin və sayının seçilməsidir. Adətən bununla termodinamik xassələrin qatılıq asılılığının xarakteri və uyğun sistemin hal diaqramının mənzərəsi əsas tutulur.

Deməli inteqral entalpiyanın minimumunun və sistemin sərbəst qarışma enerjisinin komponentlərin biri tərəfindən dəyişməsi ərintidə bu komponent atomları ilə zəngin olan bir və ya bir neçə assosiatın əmələ gəlməsi ilə əlaqəli ola bilər. Bu halda bizim tərəfimizdən sistemdə konqruent əriyən daha davamlı birləşmənin tərkibinə və ya buna yaxın tərkibə uyğun assosiatların mövcudluğu hipotezi yoxlanılmışdır. Modelin optimallıq kriteriyaları bütün qatılıq intervalında modelləşmiş və nümunəvi xassə arasında uyğunsuzluğun bölünməsi eyniliyində termodinamik xassələrin təcrübəyə yaxın xəta ilə göstərilməsinin mümkünlüyüdür. Modelləşmə nəticələrinin assosiatların müxtəlif naborları ilə yaxın olduğu halda qurulmasında az sayda parametrlərin istifadəsi üçün üstünlük modelə verilir.

AİMN-nin interpretasiya mümkünlüyünün analizi göstərdi ki, parametrlərin sayının altıdan yüksəyə qalxması ilə praktiki istənilən termodinamiki asılılığın istinilən assosiat yığını ilə təsvirinin mümkünlüyü baş verir. Buna görə də, hesablamada qəbul etdiyimiz assosiatların miqdarı üç ilə məhdudlaşır. Sözsüz ki, bizim

$$F(X, \tau) = \frac{1}{\tau} \sum_{q=1}^Q f_q^2(X) + \tau \sum_{q=1}^P \frac{1}{x_q^B - x_q} + \tau \sum_{q=1}^P \frac{1}{x_q - x_q^H}, \quad (17)$$

τ -parametrik optimallaşma metodlarından biri ilə minimallaşması həyata keçirilən cərimə əmsalı [9].

Minimallaşan funksiyanın spesifik xarakterini (17) nəzərə alaraq biz AMİN məsələlərinin həlli üçün müxtəlif riyazi optimallaşma metodlarının istifadəsinin mümkünlüyünü sınaqdan keçirməyə başlamışıq. Termodinamik xassələrin qatılıq asılılığının sadə olduğu sistemin eksperimental olaraq öyrənilməsi üçün daha effektiv metodun seçilməsi model parametrlərinin hesablamaya nəticələrinin müqayisəsinə əsasən aparılır. Bunun üçün termodinamiki xassələri ideallıqdan mənfə kənara çıxan Cu-Zn sistemi seçilmiş və bu haqda ətraflı verilmişdir [10]. Sistemin inteqral qarışma funksiyası simmetrik qatılıq ərintidə CuZn tərkibli miss-zink assosiatının əmələ gəlməsini fərz etməyə imkan verir. İstinad nöqtəsi kimi inteqral qarışma entalpiyasının 1373 K temperaturdakı qiyməti istifadə olunmuşdur. Bir istinad nöqtəsi olan modelin təsvirində tənliklərinin və məchullarının sayı mini-

fikrimizcə assosiat kvazimolekuluna daxil olan atomların miqdarı da məhdudlaşmaya məruz qalır. Metallik ərintilərdə hissəciklərin istilik hərəkətinin intensiv xarakterini və onlarda yüksək koordinasiyalı quruluşun əmələ gəlməsinin mümkünlüyünü nəzərə alaraq biz hesab edirik ki, əmələ gələn assosiat atomlarının sayı doqquzu keçmir. Sonuncu ehtimal yüksək temperaturda ərintilərin quruluş xüsusiyyətlərinin tədqiqinin nəticələri göstərir.

Ərintidə qarşılıqlı təsirin fiziki mənzərəsi əlavə şərtlərlə AİMN tənliklər sisteminin həllində iz buraxır:

$$0 < a_B < 1, \quad (11)$$

$$0 < a_A < 1, \quad (12)$$

$$0 < x_n < 1, \quad (13)$$

$$\Delta H < 0, \quad (14)$$

$$\Delta S < 0. \quad (15)$$

Əlavə şərtlərlə təmin edilən ($x_q^H \leq x_q \leq x_q^B$, hardakı x_q^H, x_q^B -aşağı və yuxarı məhdudiyət) $f_q(X)=0, q=1, \dots, Q$ (Q-tənliklərin sayı, X-p($p \leq Q$) naməlum kəmiyyətin kütləsi) tənliklər sisteminin həllinin Fiakko və Mak-Kormik metodu ilə tapılması məqsədli funksiyanın minimallaşmasına gətirib çıxarır [9]

$$f(X) = \sum_{q=1}^Q f_q^2(X) \quad (16)$$

Həll etmədə məhdudlaşma ümumi funksiya ilə hesablanır

mum beş olan sistem, üç dayaq nöqtəsinin istifadəsində isə on biri məchul olan on beş tənliklər sistemi generasiya olunur.

İstinad nöqtəsinin lazımi minimumunun artmasında sistemin tənliklərinin sayı ilə ona daxil dəyişənlərin sayı arasında fərqi artması faktı funksiyanın quruluşunu ehtimal etməyə imkan verir. Oxşar halda birinci və ikinci metodların toplanması ilkin optimallaşma nöqtələrinin seçilməsindən kəskin asılıdır. Nəticələrin müqayisəsinə təmin etmək üçün müxtəlif metodlarla alınan ilkin optimallaşma nöqtəsinin (yol verilən şərtlər daxilində (11)-(15)) və ekstremumun tapılmasının qurtarma şərtləri unifikasiya edilmişdir.

Yuxarıda verilmiş hesablamalar ideallıqdan mənfə kənaraçıxmalar olan ikikomponentli metal məhlullarının termodinamiki xassələrinin modelləşməsində AİMN istifadə olunmaqla bəzi nəticələr çıxarmağa imkan verir: ərintilərdə əmələ gələn assosiatların tərkibi və miqdarı kimi model parametrlərinin seçilmə proseduru təklif oluna bilər. Bir tərəfdən o, as-

sosiatın tərkibinin hal diaqramının görünüşü (məhz intermetallik fazaların tərkibi) və onun mühüm termodinamiki xassələrinin qatılıq gedişi arasında uyğunluq prinsipinə əsaslanmışdır. Digər tərəfdən o, bütün temperatur-qatılıq in-

tervalında modelləşdirilən xassələrin modelin parametrlərinin minimumlaşdırılmasına əsaslanır ki, ondan dayaq nöqtələri kimi istifadə olunur.

Bu işdəki tədqiqatlar Ukrayna Elmi Texnologiyaların Mərkəzinin (UETM) dəstəyi ilə STCU3520 layihəsi çərçivəsində həyata keçirilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Gonston S.F. // *Phylosoph. Magazine*. В. 1981. 43. N5. p.937-940.
2. Lele S., Ramachandrarao P. // *Met. Trans.*, В. 1981. 12. p.659-666.
3. Sommer F. // *Z. Metallik*. 1982. 73. N2. p.72-76.
4. Sommer F. // *Z. Metallik*. 1982. 73. N2. p.77-86.
5. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия. 1988. 560с.
6. Быстров Л.В., Горский В.Г. Техника выявления нелинейных моделей неполного ранга при решении обратных задач химического равновесия. –В кн.: Математиче-
- ские задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. 1985. С.9-42.
7. Морачевский А.Г., Мокриевич А.Г., Майорова Е.А. // *Журнал прикладной химии*. 1990. 63. N5. С.981-985.
8. Морачевский А.Г., Мокриевич А.Г., Майорова Е.А. // *Журнал прикладной химии*. 1993. 66. N9. С.2006-2011.
9. Системы автоматизированного проектирования. В 9-ти книгах. Кн.5. автоматизация функционального проектирования: Уч.пособие для втузов/ Под ред. Норенкова И.П. –М.: Высшая школа. 1986. 144с.
10. Турчанин М.А., Порохня С.В. // *Расплавы*. 1996. N5. С.3-8.

ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНО АССОЦИИРОВАННОГО РАСТВОРА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ

Р.Дж.Гаджиев, И.И.Алиев, С.Б.Алиева, М.Б.Бабанлы

Рассмотрены различные аспекты применения теории ассоциированных растворов для описания термодинамических свойств металлических расплавов с отрицательными отклонениями от идеальности. Более подробно описано математическое решение задачи теории ассоциированных растворов и методика нахождения параметров модели.

THEORY OF IDEAL ASSOCIATED SOLUTIONS FOR DESCRIPTION OF TEMPERATURE-CONCENTRATION DEPENDENCE OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY MELTS

R.C.Hacıyev, İ.İ.Aliyev, S.B.Aliyeva, M.B.Babanlı

Various aspects of the theory of associated solutions for the description of thermodynamic properties of metallic melts with negative deviations from ideality have been examined. An emphasis is laid on the mathematical solution of the problem of the theory of associated solutions and methods of identification of model parameters.