

## محاسبه ضریب فعالیت اجزاء محلولهای غیر رقیق پایه آهن

سید علی سید ابراهیمی

دانشیار گروه مهندسی متالورژی و مواد - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

حمیدرضا تقوائی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه مهندسی متالورژی و مواد - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۲/۲/۱۷، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۲/۱۰/۲۰، تاریخ تصویب ۸۲/۱۲/۴)

### چکیده

ضریب فعالیت اجزاء محلول های چند تایی پایه آهن را می توان بوسیله روابط ریاضی از ضرایب تاثیر اندازه گیری شده برای اجزاء محلول های سه تایی آن محاسبه کرد اما ماهیت روش استخراج رابطه ریاضی مورد استفاده برای این منظور به گونه ای است که صرفاً ضریب فعالیت محلول های چند تایی رقیق (محلول هایی که غلظت اجزاء حل شونده در آنها کوچکتر مساوی یک درصد باشد) را می توان از اطلاعات موجود درباره محلول های سه تایی بدست آورد. در این نوشتار استخراج رابطه محاسبه ضریب فعالیت بر حسب ضرایب تاثیر با روشی دیگر انجام می گیرد. روش جدید استخراج رابطه نشان می دهد که محاسبه ضریب فعالیت محلولهای چند تایی پایه آهن بر اساس ضریب تاثیر اندازه گیری شده برای محلولهای سه تایی آن محدود به محلولهای رقیق نیست. بلکه برای کلیه محلولهای چند تایی اعم از رقیق و غلیظ در محدوده غلظتی که در محلول های سه تایی پایه آهن رابطه بین  $\ln K_i$  و  $X_i$  (  $i$  و  $z$  اجزاء حل شونده هستند) خطی است؛ از رابطه مذکور برای محاسبه ضریب فعالیت اجزاء محلول های چند تایی هم پایه می توان استفاده کرد.

**واژه های کلیدی:** ضریب فعالیت، ضریب تاثیر، اجزاء محلولهای چندتایی، محلول غیر رقیق پایه آهن

### مقدمه

روز به روز بر اهمیت تعیین خواص ترمودینامیکی مواد افزوده شود. از آنجایی که در وادی متالورژی متخصصین خیلی بیشتر از آنکه با مواد خالص سروکار داشته باشند با محلولها سروکار دارند؛ بنابراین تعیین خواص ترمودینامیکی محلولها از اهمیت ویژه ای برخوردار است. یکی از خواص مهم در ترمودینامیک محلولها ضریب فعالیت اجزاء آنها است. ضریب فعالیت اجزاء محلولها را به دو صورت می توان تعیین کرد یکی اینکه برای هر محلول ضرایب فعالیت اجزاء آن مستقلاً اندازه گیری شوند و دیگر اینکه ضریب فعالیت اجزاء تعدادی از محلول های ساده اندازه گیری شوند و سپس به کمک آنها و از طریق روابط ریاضی ضریب فعالیت اجزاء محلول های پیچیده تعیین گردند. مزیت روش اول در امکان پذیر بودن آن در تمامی موارد و دقیق بودن نتیجه آن است ولی به دلیل کثرت تعداد محلول هایی که در عمل مورد استفاده قرار می گیرند و اطلاعات ترمودینامیکی آنها مورد نیاز است؛ بکار گیری این روش مستلزم صرف نیرو، زمان و هزینه بسیار زیادی است و همین عامل سبب می شود که روش

بررسی موضوع مقالاتی که به تحقیقات پایه ای در متالورژی پرداخته اند؛ نشان می دهد یکی از موضوعاتی که همواره در دهه های گذشته موضوع این مقالات را به خود اختصاص داده، اندازه گیری خواص ترمودینامیکی مواد بوده است. در برخی از این تحقیقات خواص ترمودینامیکی مواد جدید اندازه گیری شده اند و برخی دیگر برای افزایش دقت به اندازه گیری مجدد خواص اندازه گیری شده قبلی پرداخته اند [۱]. همچنین پیشرفت های زیادی در زمینه مدل سازی ریاضی فرایندهای متالورژی بوجود آمده است. ضمن اینکه فرایندهای متالورژی معمولاً از «فرایند تکبازی» به سمت «فرایند مداوم» و از «تولید محدود» به سوی «تولید انبوه» سوق پیدا کرده اند. تولید انبوه از طریق فرایندهای مداوم مدل سازی ریاضی فرایندها را به یک ضرورت تبدیل کرده است. این در حالی است که مدل سازی ریاضی اغلب فرایند های متالورژی مشروط به اطلاع از خواص ترمودینامیکی مواد می باشد و همین امر سبب می شود که با پیشرفت بحث مدل سازی ریاضی فرایندها

رابطه دارد. حال آنکه با رعایت اصول ریاضی و با استناد به نتایج عملی می‌توان رابطه را به شکل دیگری که فارغ از این فرض‌های محدود کننده باشد استخراج کرد؛ بطوریکه بتوان در سطحی فراگیرتر از آن استفاده نمود و ثابت کرد که محدوده غلظتی که در آن می‌شود از رابطه مذکور استفاده نمود بستگی به رابطه ضریب فعالیت و غلظت دو جزئی دارد که ضریب تاثیر شان بر هم در محلول سه تایی تعیین شده است.

### روش استخراج رابطه

برای انجام محاسبات در علوم تجربی و ریاضی غالباً می‌توان بجای استفاده از توابع چند متغیره پیچیده از توابع ساده تری استفاده و جواب محاسبات را با تقریب قابل قبولی بدست آورد. بعنوان مثال اگر مقدار یک تابع چند متغیره پیچیده همانند:

$$A = F(x, y, z, \dots)$$

(۱)

در نقطه ای از دامنه آن مانند  $(a, b, c, \dots)$  معلوم و مقدار این تابع در نقطه  $(a+h, b+h', c+h'')$  مدنظر باشد؛ می‌توان با استفاده از بسط تیلور این تابع را به تابع ساده تری تقریب زد؛ مشروط به اینکه تابع مذکور در نقطه  $(a+h, b+h', c+h'')$  پیوسته باشد. معمولاً برای اینکه دقت تقریب قابل قبول باشد؛ این تقریب برای  $0 \leq h \leq 1$  و  $0 \leq h' \leq 1$  و  $0 \leq h'' \leq 1$  انجام می‌گیرد [۶].

با فرض اینکه در چند محلول سه تایی پایه  $A$  همانند  $A-B-C$ ،  $A-B-D$ ،  $A-B-E$ ، و... ضرایب تاثیر  $E, D, C$  و... بر  $B$  اندازه گیری شده باشند؛ می‌خواهیم ضریب فعالیت  $B$  را در محلول چند تایی  $A-B-C-D$ ... که در آن  $A$  حلال و  $E, D, C, B$  و... اجزاء حل شونده هستند محاسبه کنیم (روش دوم). اگر ضریب تاثیر هر عنصر بر عنصر دیگر مستقل از غلظت سایر عناصر موجود در محلول نباشد؛ آنگاه برای تعیین ضریب فعالیت از طریق محاسبات ریاضی لازم است رابطه تغییرات ضریب تاثیر هر عنصر بر عنصر دیگر با غلظت سایر عناصر موجود در محلول را هم در دست داشته باشیم. تعیین روابط مذکور هزینه، نیرو و زمانی به مراتب بیشتر از آن می‌طلبد که ضریب فعالیت هر جزء بطور مجزا در این محلول اندازه گیری شود. به همین دلیل گفته می‌شود: اگر ضرایب تاثیر هر عنصر بر عنصر دیگر از غلظت سایر

چندان جذابی نباشد. مزیت روش دوم در این است که استفاده از آن نسبت به روش اول در حد قابل ملاحظه ای سبب صرفه جویی در هزینه، نیرو و زمان لازم برای تعیین ضریب فعالیت اجزاء محلولها می‌شود ولی در عین حال از این نقص رنج می‌برد که نتیجه آن با تقریب بدست می‌آید و در همه موارد نمی‌توان آن را بکار گرفت. با اینحال این روش بدلیل سهولت، سرعت بالا، هزینه پائین و نتیجه قابل قبول، مطلوبیت زیادی دارد و تاکنون تلاش‌های زیادی برای فراهم کردن اطلاعات لازم برای استفاده از آن انجام گرفته است. با این تفاسیر رفع محدودیت‌های آن نه تنها یک ضرورت است بلکه هرگونه موفقیتی در این زمینه را می‌توان پیشرفت بزرگی در زمینه تعیین خواص ترمودینامیکی مواد بحساب آورد. این روش عملاً بدین صورت است که برای تعدادی از محلول‌های سه تایی میزان تغییر حلالیت یک جزء در اثر حل شدن جزء دیگر اندازه‌گیری می‌شود. آنگاه بر اساس این اندازه‌گیری‌ها ضریب فعالیت اجزاء محلول و نیز ضرایب تاثیر اجزاء محلول بر یکدیگر را تعیین می‌کنند [۳، ۴، ۵]. سپس از ضرایب تاثیر اجزاء این محلول‌های سه تایی برای محاسبه ضریب فعالیت همین اجزاء در محلول‌های چند تایی همپایه با همان محلول‌های سه تایی استفاده می‌شود. مشکل در اینجا است که ماهیت روش استخراج رابطه ریاضی که برای این محاسبات استفاده می‌شود بگونه ای است که استفاده از آن برای محاسبه ضرایب فعالیت اجزاء محلولهای غلیظ (محلول‌هایی که غلظت جزء حل شونده در آنها بیشتر از یک درصد باشد) غیر منطقی است و مجاز نمی‌باشد. از اینرو این روش درباره طیف وسیعی از محلول‌ها کاربرد ندارد. در این نوشتار با استناد به نتایج تجربی و بکارگیری اصول ریاضی استخراج رابطه ریاضی محاسبه ضرایب فعالیت عناصر در محلول‌های چندتایی از ضرایب تاثیر اندازه‌گیری شده در محلول‌های سه تایی همپای آنها به شیوه ای جدید صورت می‌گیرد. هر چند نهایتاً رابطه ای که بدست می‌آید از لحاظ شکل ظاهری همانند رابطه ای است که تاکنون برای این منظور استفاده می‌شده؛ ولی منطق استخراج رابطه نشان می‌دهد؛ این حکم که ضریب فعالیت اجزاء محلول‌های غلیظ را نمی‌توان از ضریب تاثیر این اجزاء در محلول‌های سه تایی همپایه آنها محاسبه کرد حکمی است که ریشه در فرض‌های مورد استفاده برای استخراج

بررسی نتایج کار پژوهشگرانی که در زمینه اندازه گیری ضرایب تاثیر درجه اول عناصر در آلیاژهای سه تایی کار کرده اند حاکی از آن است که در بسیاری موارد رابطه بین  $\text{Ln}K_i$  و  $X_j$  (i و j اجزاء حل شونده هستند). در محلولهای سه تایی خطی است [۳،۴،۸]. چند نمونه از این نمودارها در خصوص محلولهای پایه آهن در (شکلهای ۱ تا ۶) آورده شده است. خطی بودن رابطه بیانگر آن است که مشتق های مرتبه دوم و بالاتر  $\text{Ln}K_i$  نسبت به  $X_j$  صفر می باشند. هر چند این مطلب استنتاج ریاضی است از نمودارهای حاصل کار پژوهشگرانی که در زمینه اندازه گیری ضرایب تاثیر درجه اول کار کرده اند ولی مراجعه به نتایج کار پژوهشگرانی که در زمینه اندازه گیری ضرایب تاثیر درجه دوم کار کرده اند عملاً این استنتاج ریاضی را تأیید می کند زیرا در آنجا دیده می شود که مقدار ضرایب تاثیر درجه دوم اندازه گیری شده بوسیله این محققان علی العموم صفر است. در مواردی هم که این ضرایب صفر نیستند؛ مقدار آنها بسیار کوچک و نزدیک به صفر می باشد که قابل اغماض می باشند [۷]. از اینرو با استناد به نتایج عملی می توان از مقدار جملاتی از بسط تیلور که مشتق های مرتبه دوم و بالاتر در آنها ظاهر می شوند با تقریب بسیار خوبی چشم پوشی کرد. در نتیجه رابطه (۵) به شکل زیر در خواهد آمد:

$$\text{Ln}K_B = \frac{\partial \text{Ln}k_B}{\partial X_B} X_B + \frac{\partial \text{Ln}k_B}{\partial X_C} X_C + \frac{\partial \text{Ln}k_B}{\partial X_D} X_D + \dots \quad (۶)$$

طبق تعریف [۳،۴،۵]:

$$\frac{\partial \text{Ln}k_i}{\partial X_j} = \varepsilon_i^j \quad (۷)$$

$\varepsilon_j^i$ : پارامتر تأثیر جزء j بر جزء i نامیده می شود.

پس:

$$\text{Ln}K_B = \varepsilon_B^B X_B + \varepsilon_B^C X_C + \varepsilon_B^D X_D + \dots \quad (۸)$$

از آنجایی که در کارهای عملی اغلب استاندارد یک درصد وزنی مبنای محاسبه فعالیت قرار می گیرد. بنابراین با تبدیل مول جزئی به درصد وزنی و Ln به Log در رابطه (۶) می توان ضریب فعالیت را با استفاده از رابطه زیر در استاندارد یک درصد وزنی محاسبه کرد:

عناصر موجود در محلول مستقل نباشد؛ تنها روش تعیین ضرایب فعالیت عناصر در محلولهای چند تایی اندازه گیری مستقیم است [۳]. اما با فرض وجود چنان استقلالی می توان با استفاده از بسط تیلور مقدار ضریب فعالیت عناصر در محلولهای چند تایی را از ضریب تاثیر آنها در محلولهای سه تایی بدست آورد. در دما و فشار ثابت ضریب فعالیت اجزاء محلول ها فقط تابع غلظت محلول است [۲]. بنا بر این اگر ضریب فعالیت را به K نشان دهیم؛ برای جزء B خواهیم داشت:

$$K_B = K_B(X_B, X_C, X_D, \dots) \quad (۲)$$

برای اینکه به کمک بسط تیلور مقدار تابع  $K_B$  را در یک غلظت خاص از محلول چندتایی A-B-C-D-E... تقریب بزنیم؛ لازم است که مقدار  $K_B$  را در غلظت دیگری از محلول داشته باشیم. در حالتی که غلظت B در محلول A-B-C-D-E... به سمت صفر میل می کند؛ ضریب فعالیت آن در استاندارد هنری یک می باشد.

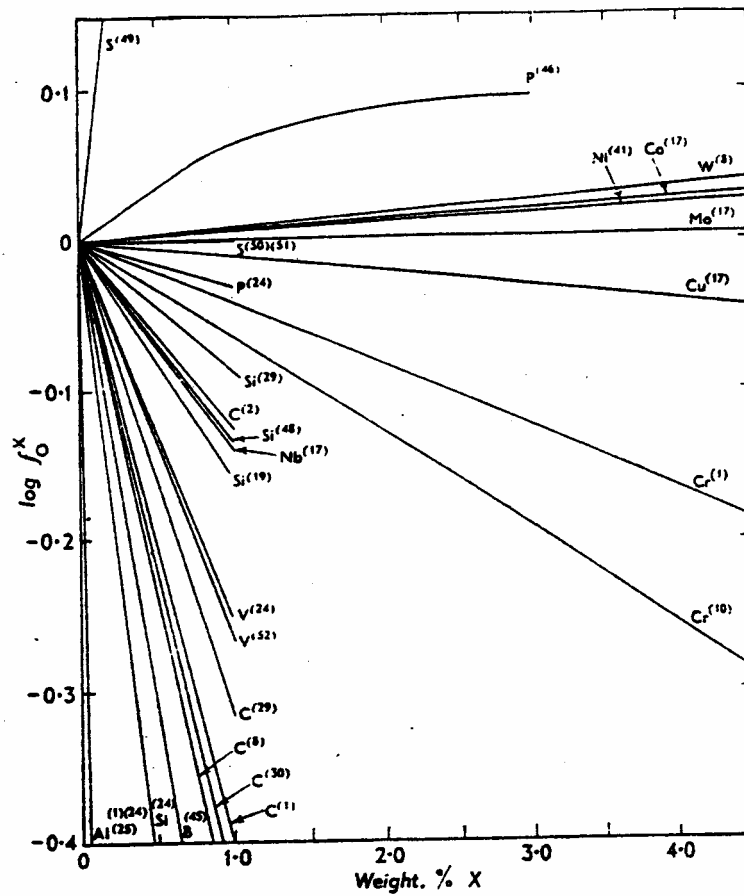
$$K_B(0, X_C, X_D, \dots) = 1 \quad (۳)$$

حال با داشتن مقدار تابع در این نقطه می خواهیم به کمک بسط تیلور مقدار تابع، ضریب فعالیت جزء B، را در نقطه ای که غلظت های E, D, C, B و ... به ترتیب  $X_E, X_D, X_C, X_B$  و ... هستند؛ محاسبه کنیم. اگر ضریب فعالیت جزء B را در حالتی که غلظت آن صفر است به  $K_B^0$  و در حالت دوم به  $K_B$  نشان دهیم خواهیم داشت:

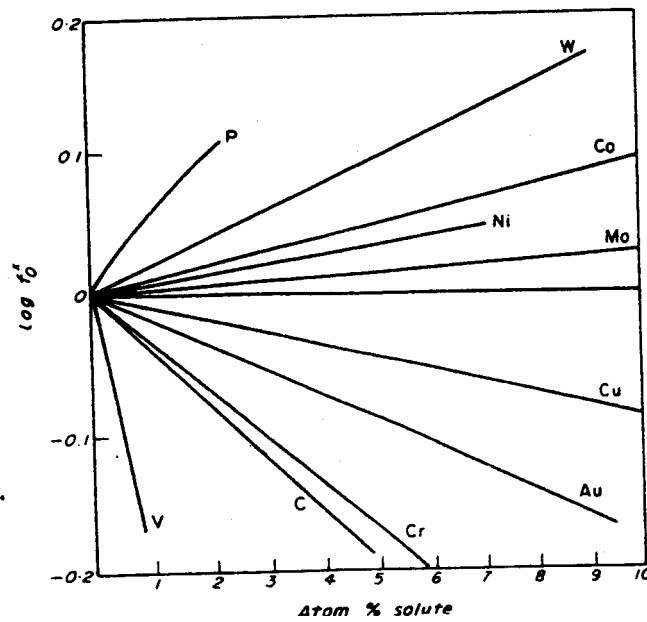
$$\text{Ln}k_B = \text{Ln}k_B^0 + \left[ \frac{\partial \text{Ln}k_B}{\partial X_B} X_B + \frac{\partial \text{Ln}k_B}{\partial X_C} X_C + \frac{\partial \text{Ln}k_B}{\partial X_D} X_D + \dots \right] + \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \text{Ln}k_B}{\partial X_B^2} X_B^2 + \frac{\partial^2 \text{Ln}k_B}{\partial X_B \partial X_C} X_B X_C + \dots \right] \quad (۴)$$

طبق فرض  $K_B^0 = 1$  بنابراین  $\text{Ln}K_B^0 = 0$  لذا خواهیم داشت:

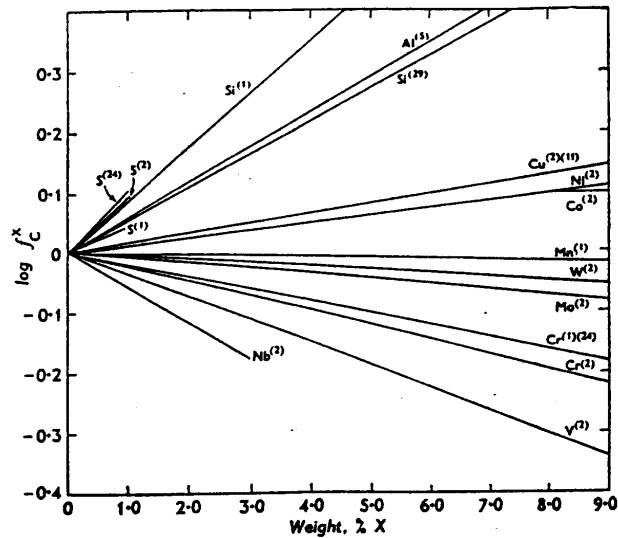
$$\text{Ln}k_B = \left[ \frac{\partial \text{Ln}k_B}{\partial X_B} X_B + \frac{\partial \text{Ln}k_B}{\partial X_C} X_C + \frac{\partial \text{Ln}k_B}{\partial X_D} X_D + \dots \right] + \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \text{Ln}k_B}{\partial X_B^2} X_B^2 + \frac{\partial^2 \text{Ln}k_B}{\partial X_B \partial X_C} X_B X_C + \dots \right] \quad (۵)$$



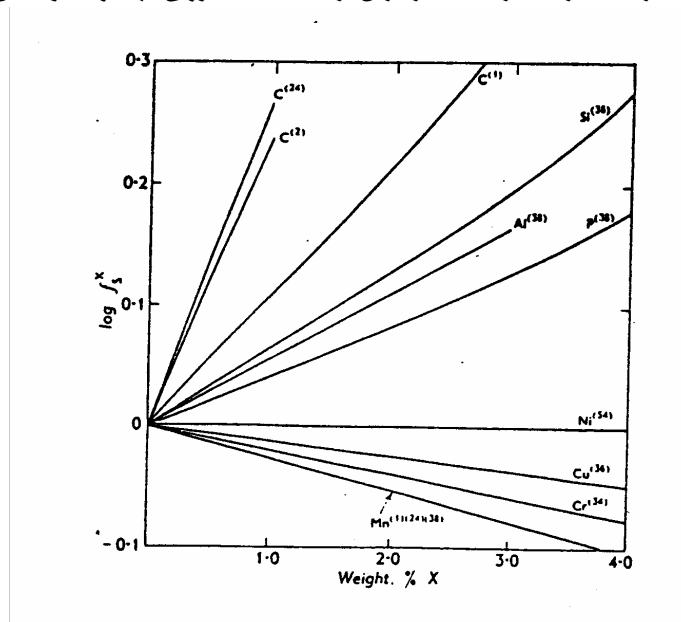
شکل ۱: ضریب تاثیر عناصر مختلف بر اکسیژن بر حسب غلظت وزنی آنها در محلول آهن [۴].



شکل ۲: ضریب تاثیر عناصر مختلف بر اکسیژن بر حسب غلظت وزنی آنها در محلول آهن [۸].



شکل ۳: ضریب تاثیر عناصر مختلف بر کربن بر حسب غلظت وزنی آنها در محلول آهن [۴].



شکل ۴: ضریب تاثیر عناصر مختلف بر گوگرد بر حسب غلظت وزنی آنها در محلول آهن [۴].

دانستن غلظت عناصر در یک محلول چند تایی می توان ضریب فعالیت اجزا آن را با استفاده از رابطه (۹) محاسبه کرد.

برای اینکه دقت تقریب حاصل از بسط تیلور قابل قبول باشد؛ انتخاب مقدار شعاع همسایگی که تقریب در آن انجام می گیرد بسیار مهم است. لذا سئوالی که در اینجا مطرح می شود این است که غلظت B تا چقدر که باشد دقت تقریب قابل قبول است؟ به لحاظ ریاضی معمولاً برای اینکه دقت تقریب حاصل از بسط تیلور قابل قبول باشد؛ اندازه شعاع همسایگی باید بین صفر و یک

$$\begin{aligned} \text{Log} k_B &= \frac{\partial \text{Log} k_B}{\partial \text{wt}\%B} \cdot \text{wt}\%B + \frac{\partial \text{Log} k_B}{\partial \text{wt}\%C} \cdot \text{wt}\%C + \frac{\partial \text{Log} k_B}{\partial \text{wt}\%D} \cdot \text{wt}\%D + \dots \\ &= e_B^B \cdot \text{wt}\%B + e_B^C \cdot \text{wt}\%C + e_B^D \cdot \text{wt}\%D + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

در رابطه فوق

$$\frac{\partial \text{Log} k_i}{\partial \text{wt}\%j} = e_i^j \quad (10)$$

$e_i^j$ : ضریب تاثیر جزء j بر جزء i نامیده می شود.

ضریب تاثیر اغلب عناصر بر هم در محلولهای سه تایی اندازه گیری و گزارش شده اند [۵]. بنابراین با

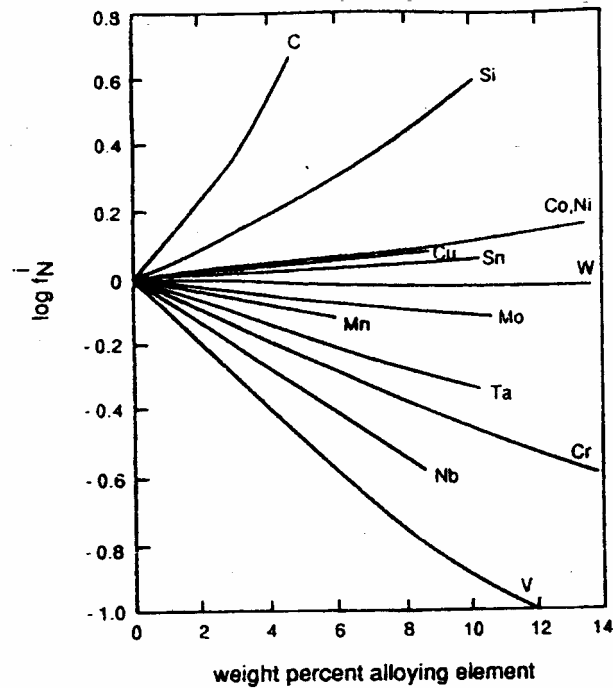
## مقایسه روش پیشنهادی با روش قبلی

هم در روش پیشنهادی و هم در روش قبلی از بسط تیلور برای محاسبه ضریب فعالیت اجزاء محلول های چندتایی از ضریب تاثیر اندازه گیری شده در محلول های سه تایی استفاده می شود. در روش پیشنهادی مشتق های مرتبه دوم و بالاتر  $\ln K_i$  نسبت به  $X_j$  در بسط تیلور با استناد به اینکه در عمل رابطه  $\ln K_i$  با  $X_j$  خطی است و این سبب می شود که مشتق های مرتبه دوم و بالاتر  $\ln K_i$  نسبت به  $X_j$  صفر باشند؛ حذف می شوند. در حالیکه در روش قبلی برای حذف مشتق های مرتبه دوم و بالاتر  $\ln K_i$  نسبت به  $X_j$  در بسط تیلور، محلول را رقیق فرض کرده و چنین استدلال می کنند که چون مول جزئی هر یک از اجزاء حل شونده در این حالت (رقیق بودن) مقداری کوچکتر از یک است؛ بنابراین توان های مرتبه دوم و بالاتر مول های جزئی مقادیر خیلی کوچکی هستند و ضرب شدن آنها در مشتق های مرتبه دوم و بالاتر سبب می شود که در نهایت مقدار جمله هایی از بسط تیلور که مشتمل بر مشتق های مرتبه دوم و بالاتر هستند؛ قابل اغماض شوند [۳]. بنا براین در روش قبلی برای اولین بار اینجا فرض رقیق بودن در استخراج رابطه وارد می شود.

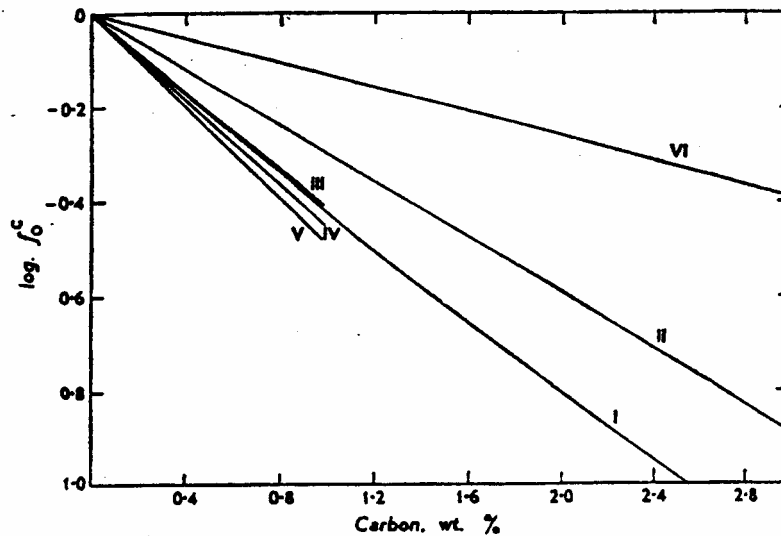
در روش قبلی برای اینکه دقت تقریب در حد قابل قبول باشد؛ شعاع همسایگی، غلظت های نزدیک به صفر در نظر گرفته می شود [۳]. بنابراین برای دومین بار اینجا فرض رقیق بودن در استخراج رابطه وارد می شود. حال آنکه در روش جدید با استناد به نتایج تجربی و با استدلال های ریاضی ثابت شد؛ چون رابطه  $\ln K_i$  و  $X_j$  در بسیاری از محلول های سه تایی خطی است؛ بنابراین پی آمد غیر قابل انفصال فرض مستقل بودن ضریب تاثیر هر عنصر بر عنصر دیگر از غلظت سایر اجزاء موجود در محلول که اساس این روش است؛ خطی باقی ماندن رابطه  $\ln K_i$  و  $X_j$  در محلول های چندتایی است و این بدان معنی است که رابطه ضریب فعالیت با ضرایب تاثیر در محلول های چند تایی درجه اول می باشد و به همین دلیل شعاع همسایگی را می توان تمامی محدوده غلظتی در نظر گرفت که رابطه  $\ln K_i$  و  $X_j$  در محلول های سه تایی خطی است.

باشد ولی در مورد مسائل عملی اگر شرایط فیزیک مسائل بر آنها اعمال شود ممکن است مقدار شعاع همسایگی چیز دیگری بدست آید.

همانطور که گفته شد اساسا در این روش بمنظور صرفه جویی در هزینه، نیرو و زمان لازم برای تعیین ضریب فعالیت اجزاء محلول ها، ضرایب تاثیر عناصر بر هم در محلول های سه تایی اندازه گیری می شوند و نتیجه این اندازه گیری ها در محلول های چند تایی مورد استفاده قرار می گیرند. نتایج عملی نشان می دهند که در بسیاری از محلول های سه تایی رابطه  $\ln K_i$  بر حسب  $X_j$  یک رابطه خطی است. هنگامی که اجزاء این محلول های سه تایی در یک محلول چندتایی در کنار هم قرار می گیرند؛ اگر بپذیریم که ضریب تاثیر هر عنصر بر عنصر دیگر مستقل از غلظت سایر عناصر موجود در محلول است (در غیر این صورت همانطور که گفته شد اصلا نمی توانیم از این روش استفاده کنیم)؛ آنگاه در محلول چندتایی نیز خطی بودن رابطه  $\ln K_i$  و  $X_j$  همچنان حفظ خواهد شد و از آنجایی که نتیجه ترکیب چند رابطه مستقل خطی یک رابطه خطی است؛ بنابراین معادله اصلی تغییرات ضریب فعالیت هر جزء با غلظت سایر اجزاء موجود در محلول چندتایی که از ترکیب روابط خطی مزبور بدست می آید نیز یک رابطه خطی است. از طرفی تعبیر هندسی تقریب زدن یک تابع چند متغیره بوسیله بسط تیلور استفاده از معادله صفحه مماس بر یک رویه در یک فضای چند بعدی بجای معادله رویه است؛ مشروط به اینکه مختصات نقطه ای از رویه که در آن نقطه، صفحه بر آن مماس شده است؛ در دست باشد. از اینرو در اینجا که رابطه اصلی یک رابطه درجه اول در فضای چند بعدی است؛ شکل تابع در واقع یک صفحه است. از طرفی دو صفحه ای که در یک نقطه بر هم مماس باشند بر هم منطبقند. یعنی صفحه ای که معادله آن از بسط تیلور بدست می آید بر صفحه ای که نمایش دهنده معادله خود تابع است منطبق می باشد و در واقع این دو صفحه یکی هستند. لذا شعاع همسایگی به هر میزان که انتخاب شود خطایی وارد محاسبات نمی شود. بنابراین در تمام غلظت هایی که رابطه  $\ln K_i$  بر حسب  $X_j$  در محلول های سه تایی خطی است از معادله حاصل از بسط تیلور می توان برای محاسبه ضریب فعالیت اجزاء محلول های چند تایی استفاده کرد.



شکل ۵: ضریب تاثیر عناصر مختلف بر نیتروژن بر حسب غلظت وزنی آنها در محلول آهن [۳].



شکل ۶: ضریب تاثیر کربن بر اکسیژن در محلول آهن گزارش شده بوسیله محققین مختلف [۴].

ای رابطه استخراج می شود؛ هر چند از لحاظ ظاهری رابطه حاصل از این روش مشابه رابطه حاصل از روش قبلی است ولی از آن می توان برای محاسبه ضریب فعالیت کلیه محلول ها اعم از رقیق و غلیظ در تمامی محدوده غلظتی که رابطه  $\ln K_i$  و  $X_i$  خطی است؛ استفاده کرد .

لذا همانطور که دیده می شود؛ در روش قبلی دو بار در استخراج رابطه فرض رقیق بودن بکار می رود. از آنجایی که در استفاده از یک رابطه ریاضی نمی توان فرض استخراج آنرا نقض کرد؛ استفاده از رابطه حاصل از روش قبلی برای محاسبه ضریب فعالیت اجزاء محلول های غلیظ غیر منطقی است ولی از آنجایی که در روش جدید با رعایت اصول ریاضی بدون چنین فرض محدود کننده

## نتیجه گیری

اجزاء محلول های غلیظ را هم می توان از ضرایب تاثیر اندازه گیری شده برای این اجزاء در محلول های سه تایی پایه آهن محاسبه کرد.

۴ - در تمامی محدوده غلظتی (غلظت های  $i$  و  $j$ ) که در محلول های سه تایی رابطه  $\ln K_i$  و  $X_j$  خطی است؛ می توان از رابطه مذکور برای محاسبه ضرایب فعالیت اجزاء محلول های چندتایی هم پایه استفاده کرد.

۱ - رابطه محاسبه ضریب فعالیت اجزاء محلول های چندتایی پایه آهن از ضریب تاثیر اندازه گیری شده برای همان اجزاء در محلول های سه تایی آن را می توان از روش دیگری نیز استخراج کرد.

۲ - رابطه حاصل از روش جدید به لحاظ شکلی مانند رابطه ای است که تاکنون برای این منظور استفاده می شده است .

۳ - منطق استخراج رابطه در روش جدید نشان می دهد که محدوده کاربرد این رابطه بمراتب وسیعتر از آنی است که تا کنون تصور می شده است و ضریب فعالیت

## مراجع

- 1 - Sohn, H. Y. (1997). "R&D in the metallurgical industry towards the 21st century." *JOM*, April, PP. 33-37.
- 2 - Upadhyaya, G. S. and Dube, R. K. (1982). *Problems in metallurgical thermodynamics and kinetics*. Pergamon Press. P 128.
- 3 - Gaskell, D R. (1995). *Introduction to thermodynamics of materials*. 3th Edition, Taylor & Francis Publisher.
- 4 - Bodsworth, C. (1963). *Physical chemistry of iron and steel manufacture*. Longmans, England.
- 5 - Engh, T. A. (1992). *Principals of metal refining*. Oxford.
- 6 - Adams, R. A. (1991). *Calculus of several variables*. Second Edition, Addison - Wesley Publishers.
- 7 - Sigworth, G. K. and Elliott, J. F. (1974). "The thermodynamics of liquid dilute iron alloys." *Met. Sci.*, Vol. 30, PP. 158-184.
- 8 - Ohtani, M. and Gokeen, N. A. (1960). "Thermodynamic interaction parameters of elements in liquid iron." *Tran. of AIME*, Vol. 218, June, PP. 533-540.