

# Обработка экспериментальных данных, полученных методом ЭДС

Экспериментально получают набор величин  $(E_i, T_i)$ .  
 $n$  – число пар значений

Линейная зависимость  $E = f(T)$   
(т.к.  $\Delta C_p = 0$  и узкий температурный интервал)

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i$$

$$\Delta\mu_i = -zFE$$

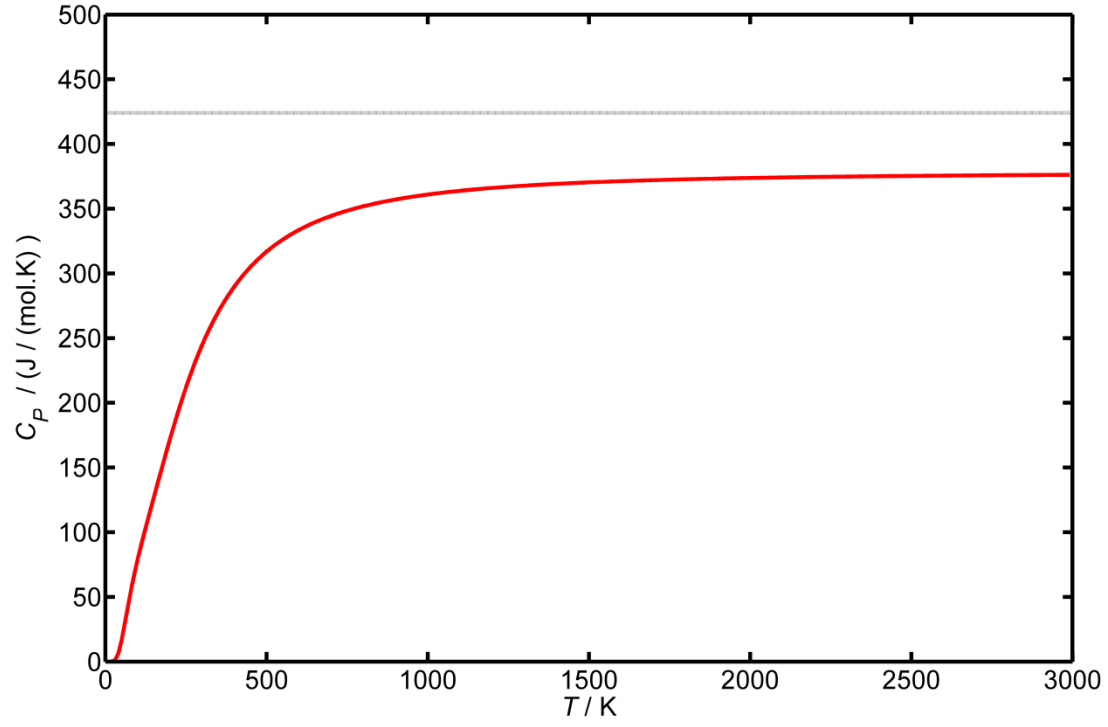
$$E = -\frac{\Delta\bar{H}_i}{zF} + \frac{\Delta\bar{S}_i}{zF} T$$

$$E = a + bT$$

$$a = -\frac{\Delta\bar{H}_i}{zF}$$

$$b = \frac{\Delta\bar{S}_i}{zF}$$

# Схема температурной зависимости теплоемкости



## Обработка экспериментальных данных.

**1 этап** – нахождение коэффициентов  $a$  и  $b$   
(метод наименьших квадратов)

$$b = \frac{n \sum_j (E_j T_j) - \sum_j E_j \sum_j T_j}{n \sum_j T_j^2 - (\sum_j T_j)^2} \quad (1)$$

$$a = \frac{\sum_j E_j \sum_j T_j^2 - \sum_j (E_j T_j) \sum_j T_j}{n \sum_j T_j^2 - (\sum_j T_j)^2} \quad (2)$$

В ортогональной форме зависимости  $E$  от  $T$ :

$$E - \bar{E} = b(T - \bar{T})$$

где  $\bar{E} = \frac{\sum_j E_j}{n}$      $\bar{T} = \frac{\sum_j T_j}{n}$     (средние значения  $E$  и  $T$ )

$$b = \frac{\sum_j (E_j - \bar{E})(T_j - \bar{T})}{\sum_j (T_j - \bar{T})^2} \quad (1')$$

$$a = \bar{E} - b\bar{T} \quad (2')$$

Формулы (1) и (1') и (2) и (2') эквивалентны

**2 этап** – определение погрешностей коэффициентов уравнений (1') и (2') и значений  $E_j$

Случайные и систематические ошибки.

Случайную погрешность обычно выражают доверительным интервалом 95% вероятности (уровень значимости 0.05).

Доверительный интервал  $\delta = \pm t S$ , где

$S$  – положительное значение корня квадратного из выборочной дисперсии  $S^2$ ;  $t$  – критерий Стьюдента (см. таблицы)

Внутри этого доверительного интервала лежат 95% отдельных значений измеряемой величины.

Значения  $t$  зависят от уровня значимости и числа степеней свободы  $f$ .

При измерении постоянной величины	$f = n - 1$
Для коэффициентов линейной зависимости	$f = n - 2$
Для квадратичной зависимости	$f = n - 3$

При уровне значимости 0.05:

$f$	1	2	3	4	5	10
$t$	12.7	4.3	3.2	2.8	2.6	2.2

(при  $f \geq 14 \Rightarrow t_{0.05} \approx 2$ )

Выборочная дисперсия измерения  $S_0^2$  рассчитывается по формуле:

$$S_0^2 = \frac{\sum_j (E_j - \tilde{E}_j)^2}{n - 2}$$

$E_j$  - измеренная величина

$\tilde{E}_j$  - рассчитанная величина по уравнению  $E = a + bT$  при той же температуре.

Выборочные дисперсии коэффициентов:

$$S_b^2 = \frac{S_0^2}{\sum_j (T_j - \bar{T})^2}$$
$$S_a^2 = \frac{S_0^2}{n} + \frac{S_0^2 \bar{T}^2}{\sum_j (T_j - \bar{T})^2}$$

Выборочная дисперсия рассчитанной величины  $\tilde{E}_j$

$$S_{\tilde{E}}^2(T) = \frac{S_0^2}{n} + S_b^2 (T - \bar{T})^2$$

КФПЭД:  $\bar{E}, \bar{T}, n, b, S_0^2, \sum_j (T_j - \bar{T})^2$

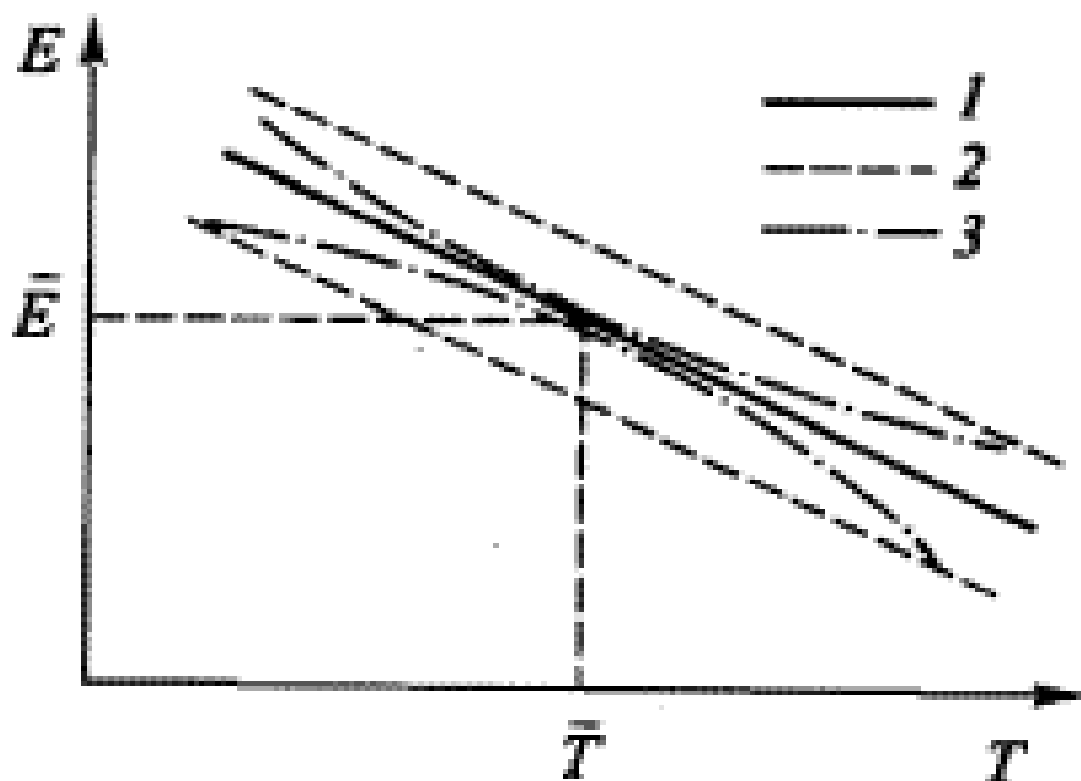


Рис. 6.1. Линейная зависимость  $E = f(T)$  (1) с доверительными интервалами отдельного измерения (2) и сглаженной величины  $\bar{E}$ , (3)



### 3 этап - расчет погрешностей парциальных термодинамических функций:

Если есть зависимость  $y = y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$ , то по *закону накопления ошибок*:

$$S_y^2 = \sum_k \left( \frac{\partial y}{\partial x_k} \right)^2 S_{x_k}^2$$

Если есть зависимость  $\Delta\mu_i = -zFE$ , ( $y = \Delta\mu_i$ ,  $x = E$ ), то

$$S^2(\Delta\mu_i) = (zF)^2 S_E^2$$

$$\delta(\Delta\mu_i) = zF \delta_E = \pm t_{0.05} zF S_E$$

Аналогично для других тд функций.

# Расчет интегральных термодинамических функций из парциальных.

Интегральное уравнение Гиббса-Дюгема:

$$\Delta\Phi = (1 - x_i) \int_0^{r_i} \Delta\bar{\Phi}_i dr_i \quad \text{где} \quad r_i = x_i / (1 - x_i)$$

$\Phi$  – любая термодинамическая функция

При расчете  $\Delta G$  и  $\Delta S$  при  $x_i \rightarrow 0$   $\Delta\mu_i \rightarrow -\infty$ , а  $\Delta\bar{S}_i \rightarrow \infty$   
(напомню:  $\Delta H^{уд} = 0$ , т.е.  $\Delta H = \Delta H^{изб}$ )

Поэтому ведут интегрирование не полных парциальных величин, а избыточных функций

$$\Delta\mu_i = \Delta\mu_i^{\text{ид}} + \Delta\mu_i^{\text{изб}}$$

$$\Delta\mu_i^{\text{изб}} = RT\ln a_i - RT\ln x_i = RT\ln \gamma_i$$

По закону Генри при  $x_i \rightarrow 0$   $\gamma_i \rightarrow \text{Const}$

Поэтому подынтегральная функция – конечная величина при использовании избыточных величин.

Для расчета полных интегральных величин к полученным  $\Delta\Phi^{\text{изб}}$  нужно добавить  $\Delta\Phi^{\text{ид}}$ .

$$\text{Для } G \Rightarrow \Delta G^{\text{ид}} = RT [x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

## Интегрирование методом трапеций (заменяем интеграл суммой).

Для состава  $x = x_m$  имеем:

$$\Delta\Phi \approx (1 - x_m) \sum_{\alpha=1}^m (r_{\alpha} - r_{\alpha-1}) \frac{\Delta\bar{\Phi}_{\alpha} + \Delta\bar{\Phi}_{\alpha-1}}{2}$$

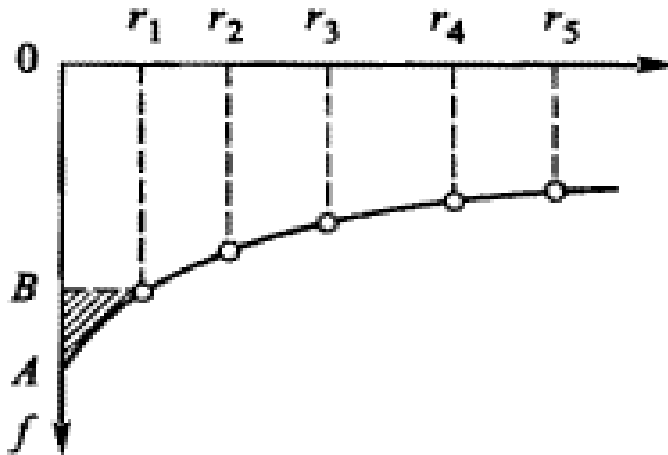


Рис. 6.3. Зависимость парциальной величины  $f$  от мольного отношения компонентов  $r$

(где  $\alpha$  – номер экспериментальной точки в порядке возрастания  $r$ ).

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2} (1 - x_m) \left\{ \Delta\bar{\Phi}_0 r_1 + \Delta\bar{\Phi}_m (r_m - r_{m-1}) + \sum_{\alpha=1}^{m-1} \Delta\bar{\Phi}_\alpha (r_{\alpha+1} - r_{\alpha-1}) \right\}$$

$\Delta\bar{\Phi}_0$  - экстраполированное значение  $\Delta\bar{\Phi}$  при  $r = r_0 = 0$

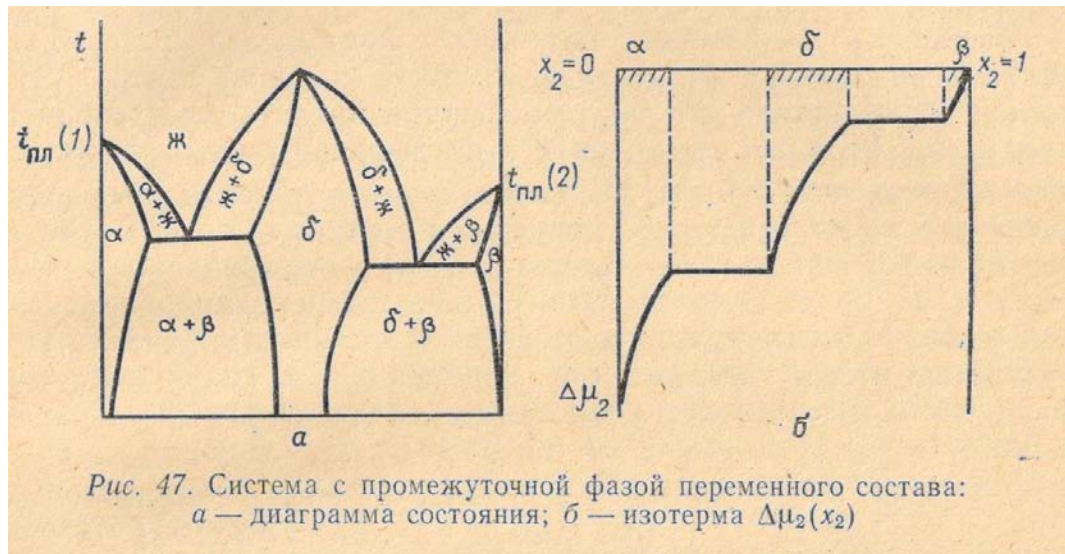
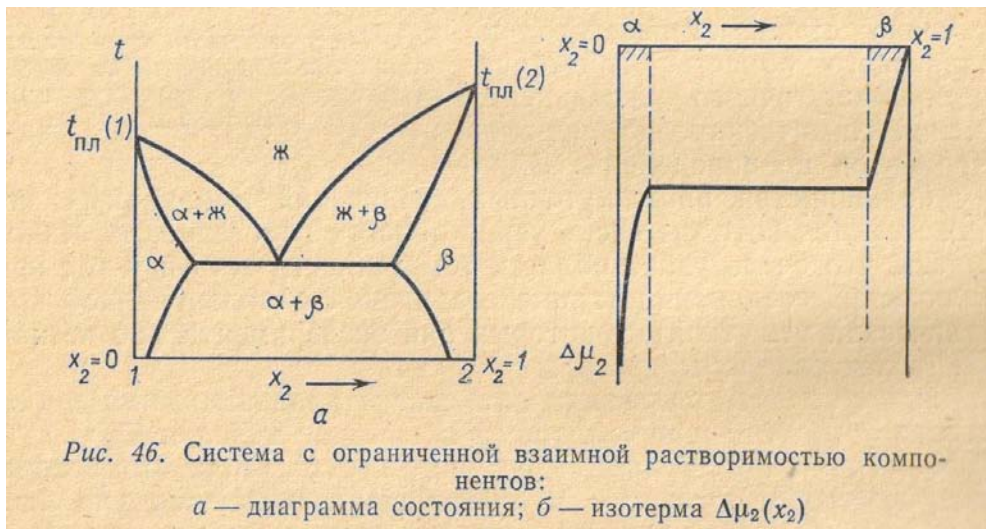
Для расчета погрешности интегральной величины  
используем *закон накопления ошибок*

$$\begin{aligned} S^2(\Delta\Phi) &= \sum \left( \frac{\partial \Delta\Phi}{\partial \Delta\bar{\Phi}_\alpha} \right)^2 S^2(\Delta\bar{\Phi}_\alpha) \\ &= \frac{1}{4} (1 - x_m)^2 \left\{ r_1^2 S^2(\Delta\bar{\Phi}_0) \right. \\ &\quad + (r_m - r_{m-1})^2 S^2(\Delta\bar{\Phi}_m) \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha=1}^{m-1} (r_{\alpha+1} - r_{\alpha-1})^2 S^2(\Delta\bar{\Phi}_\alpha) \right\} \end{aligned}$$

Считая, что  $S^2(\Delta\bar{\Phi}_0) \approx S^2(\Delta\bar{\Phi}_1)$  имеем:

$$\begin{aligned} S^2(\Delta\Phi) &= \\ &= \frac{1}{4}(1 - x_m)^2 \left\{ r_1^2 S^2(\Delta\bar{\Phi}_1) \right. \\ &+ (r_m - r_{m-1})^2 S^2(\Delta\bar{\Phi}_m) \\ &+ \left. \sum_{\alpha=1}^{m-1} (r_{\alpha+1} - r_{\alpha-1})^2 S^2(\Delta\bar{\Phi}_\alpha) \right\} \end{aligned}$$

# Расчет интегральных свойств в системах с двухфазными областями





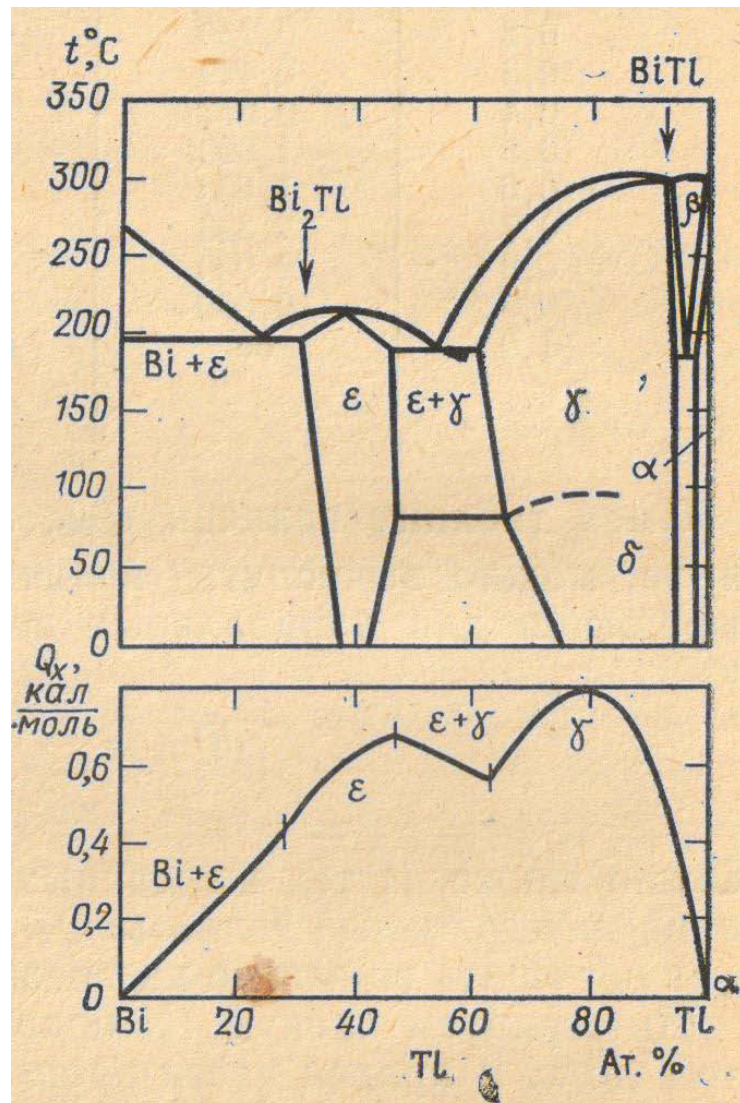


Рис. 13. Фазовая диаграмма системы Bi—Tl и интегральные теплоты образования растворов Bi—Tl

# Пояснения к задаче № 1

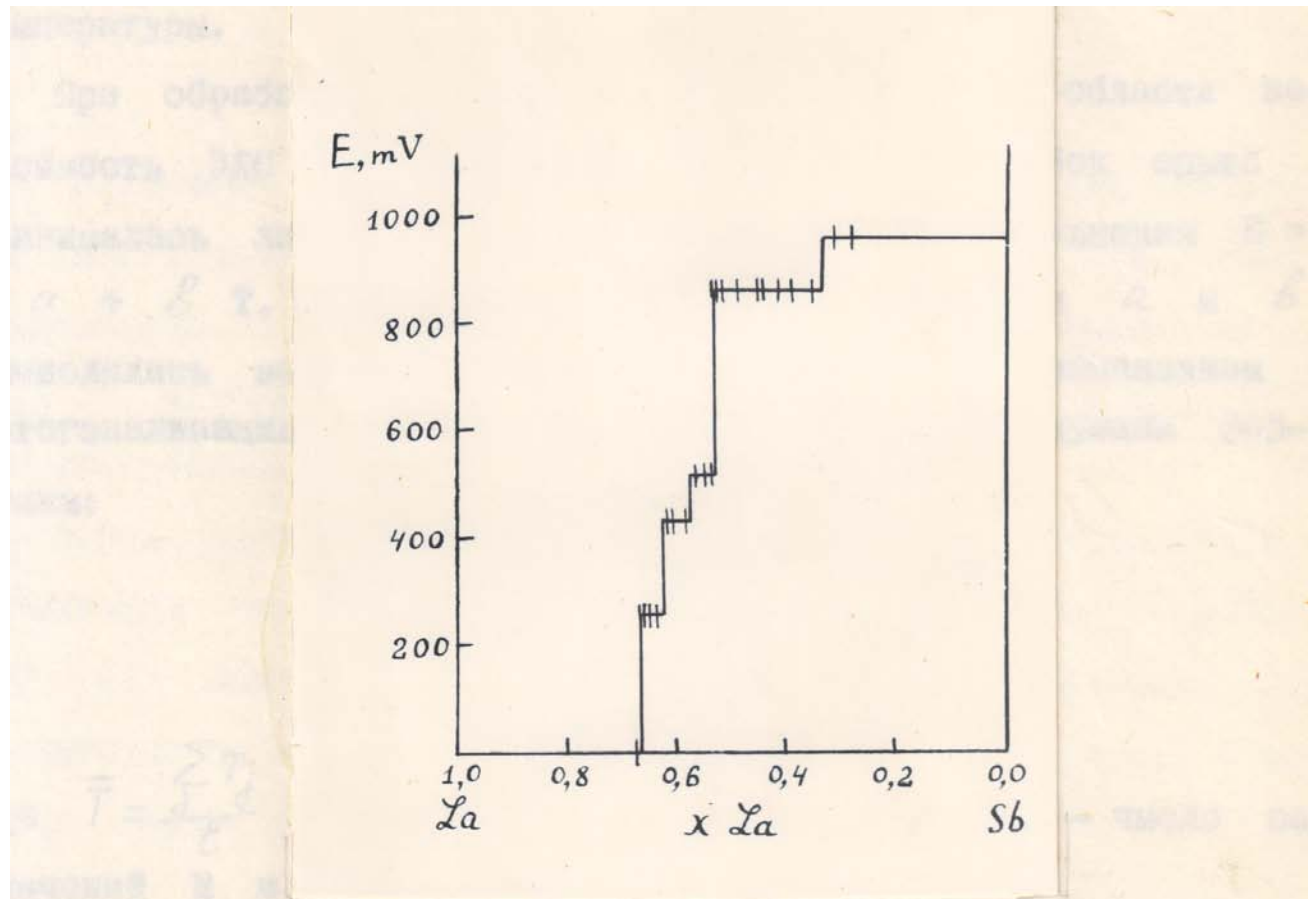


Рис. 6. ЭДС сплавов лантана с сурьмой при  $450^{\circ}C$ .  
Штрихами на линии ЭДС обозначены составы изученных сплавов.

*А.Г.Морачевский, Г.Ф.Воронин, В.А.Гейдерих,  
И.Б.Куценок*

«Электрохимические методы исследования в  
термодинамике металлических систем».

М.: Академкнига, 2003. -334 с.