Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

О. С. Афанасьева, Г. Ф. Егорова, О. Е. Моргунова, Расчёт состава и температур эвтектик двухкомпонентных систем по известным температурам плавления исходных веществ, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2009, выпуск 1(), 228–238

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu632>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 34.229.45.116

26 апреля 2023 г., 10:15:04

Физическая химия

УДК 541.123/.123.8/9

РАСЧЁТ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУР ЭВТЕКТИК ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПО ИЗВЕСТНЫМ ТЕМПЕРАТУРАМ ПЛАВЛЕНИЯ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

О. С. Афанасьева¹, Г. Ф. Егорова¹, О. Е. Моргунова²

¹ Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

² Самарский государственный аэрокосмический университет им. ак. С.П. Королёва,
443086, г. Самара, Московское ш., 34.

E-mails: afa@pm.samgtu.ru, olvale@mail.ru

Предложена процедура расчёта состава и температуры эвтектик двухкомпонентных систем по известным температурам плавления исходных веществ. Показано, что статистическая надёжность математического аппарата составляет 78 %.

Ключевые слова: эвтектика, двойные системы, концентрация, температура плавления.

Постановка задачи. Физико-химические системы являются основой современного материаловедения. На их базе возможно создание разнообразных веществ с заданными свойствами. Несмотря на то, что происходит стремительное совершенствование аппаратуры и методик экспериментальных исследований, эксперимент по-прежнему остается самым трудоемким и дорогостоящим этапом исследований.

Известно два основных подхода к исследованию двухкомпонентных систем: формула В. М. Воздвиженского и формула Кордеса [1, 2]. Но ни одна из предложенных формул не удовлетворяет заданной погрешности исследований.

В данной работе предлагается математический аппарат, позволяющий по известным температурам плавления двух веществ определять состав и температуру эвтектики этих веществ.

Описание метода. В работе [3] предложена следующая формула, связывающая температуры плавления, температуру эвтектики и концентрации веществ:

$$x_1(t_2 - t_э) = x_2(t_1 - t_э), \quad (1)$$

где $x_1 + x_2 = 1$, t_1 , t_2 , $t_э$ — температуры плавления первого, второго компонента и эвтектики соответственно.

Афанасьева Ольга Сергеевна — аспирант кафедры прикладной математики и информатики.
Егорова Галина Фёдоровна — доцент кафедры прикладной математики и информатики;
к.т.н., доцент.

Моргунова Ольга Евгеньевна — старший преподаватель; к.х.н.

Соотношение (1) авторами данной работы предлагается в качестве основной формулы, связывающей температуру эвтектики и соответствующую ей концентрацию веществ. Правомерность использования этой формулы можно доказать также исходя из результатов статистического анализа экспериментальных данных.

Известно [3], что существует корреляция между концентрацией веществ в двухкомпонентной системе и отношением соответствующих температур $x = \frac{t_2}{t_2+t_1}$. Анализ двойных систем приводит к очевидной геометрической интерпретации соотношений, связывающих концентрации, температуры плавления и эвтектики (см. рисунок).

Исходя из геометрических соображений (подобие треугольников), полученных путем несложных преобразований исходной диаграммы (см. рисунок), авторами была выдвинута гипотеза, что отношение падения температуры вещества с большей температурой плавления к сумме падений температур обоих веществ пропорционально концентрации вещества с меньшей температурой плавления. Поэтому при известной температуре эвтектики значение концентрации вещества с большей температурой плавления будет вычисляться по формуле

$$x = \frac{t_1 - t_3}{t_1 + t_2 - 2t_3}. \quad (2)$$

Дальнейший анализ геометрических соотношений (представленных на рисунке) позволил авторам предложить для приближенного вычисления температуры эвтектики двухкомпонентной системы следующую формулу:

$$t_3 = \frac{t_1 \cdot \left(t_2 + t_1 \cdot \frac{t_2}{t_1+t_2} \right)}{t_1 + t_2}. \quad (3)$$

Тогда уточненная формула (2) будет иметь вид

$$x = \frac{2(t_1 - t_3)}{3(t_1 - t_3 + t_2 - t_3)} + \frac{t_1}{3(t_1 + t_2)}. \quad (4)$$

Для решения вопроса существования корреляционных зависимостей была использована выборка из 50 двухкомпонентных систем. Элементы этой выборки исследовались по двум переменным термодинамического состояния: концентрации первого вещества и температуре эвтектики двухкомпонентной системы (табл. 1).

Графическое представление расчёта эвтектики двойной системы: T_1 — температура плавления первого вещества; T_2 — температура плавления второго вещества; T_3 — температура эвтектики; x — концентрация второго вещества в эвтектической системе

Сначала проверялось наличие корреляции между концентрациями, полученными по формуле (4), и их экспериментальными значениями, затем устанавливалось соответствие между температурами эвтектик двухкомпонентных систем, вычисленных по формуле (3), и их значениями, полученными опытным путем. Для оценки степени ранговой корреляционной связи между двумя величинами был использован выборочный коэффициент корреляции Спирмена:

$$\rho_B = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{n^3 - n},$$

где $d_i = x_i - y_i$, x_i — вычисленные по формулам значения концентрации или температуры; y_i — соответствующие им экспериментальные значения; n — объем выборки.

Абсолютные величины коэффициента корреляции Спирмена соответственно равны: для концентрации — $\rho_B = 0,99$; для температуры эвтектики двухкомпонентной системы — $\rho_B = 0,86$.

Обоснованное суждение о наличии связи между качественными признаками требует проверки значимости выборочного коэффициента корреляции Спирмена. За нулевую гипотезу H_0 при уровне значимости $\alpha = 0,999$ была принята гипотеза о равенстве нулю генерального коэффициента корреляции ρ_Γ Спирмена при конкурирующей гипотезе $H_1(\rho_\Gamma \neq 0)$. Вычисления критических точек были произведены по формуле

$$T_{кр} = t_{кр}(\alpha, k) \sqrt{\frac{1 - \rho_B^2}{n - 2}}, \quad (5)$$

где n — объем выборки; ρ_B — выборочный коэффициент корреляции Спирмена; $t_{кр}(\alpha, k)$ — критическая точка двусторонней критической области.

По формуле (5) получили критические точки: для концентрации — $T_{кр} = 0,45$; для температуры эвтектики двухкомпонентной системы — $T_{кр} = 0,44$. Поскольку $|\rho_B| > T_{кр}$, то нулевая гипотеза отвергается. Между вычисленными значениями и экспериментальными данными существует значимая ранговая корреляционная зависимость. Таким образом, предложенные формулы с достаточной степенью точности аппроксимируют зависимость между температурой эвтектики и её составом и одновременно являются критерием наличия единственной эвтектической точки.

Одновременно расчёты производились с помощью формул Воздвиженского и Кордеса [2]:

$$t_\Theta = t_2 \left(1 - \frac{t_2 - t_1}{(1 - x)t_2} \right), \quad (6)$$

$$\frac{t_\Theta}{t_2} = \left(1 - \frac{x}{1 - x} \frac{t_1 - t_\Theta}{t_1} \right). \quad (7)$$

Результаты сопоставления экспериментальных значений и значений, вычисленных по формулам Воздвиженского (6) и Кордеса (7), приведены в табл. 2.

Как видно из результатов расчётов состава по формуле (4), их точность сопоставима с вычислениями, произведенными по формуле Кордеса (7), и

Таблица 1

Сопоставление опытных и расчётных данных о составе и температуре эвтектик двойных систем

	Система	Содержание первого вещества [4]	Температура эвтектик, °C [4]	Содержание первого вещества (расчёт)	Температура эвтектик, °C (расчёт)	Погрешность по составу, %	Погрешность по температуре, %
	1	2	3	4	5	6	7
1	CsCl – CsF	0,51	440	0,561	475,75	3,85	12,22
2	CsI – CsCl	0,52	493	0,522	508,35	0,34	2,26
3	CsI – CsF	0,535	430	0,574	466,83	2,37	14,62
4	K ₂ WO ₄ – K ₂ SO ₄	0,67	916	0,956	916,52	14,64	14,64
5	KCl – K ₂ SO ₄	0,74	688	0,821	703,92	0,11	0,14
6	KCl – KF	0,55	606	0,604	629,49	2,84	0,13
7	KI – KCl	0,525	584	0,658	595,72	9,10	9,37
8	KI – KF	0,66	547	0,698	571,72	0,82	5,77
9	Li ₂ CO ₃ – Li ₂ SO ₄	0,62	530	0,618	567,45	2,75	13,95
10	LiCl – Li ₂ CO ₃	0,59	518	0,699	531,64	5,80	4,19
11	LiCl – Li ₂ SO ₄	0,635	482	0,746	511,51	5,72	7,36
12	Na ₂ CrO ₄ – Na ₂ CO ₃	0,5	652	0,591	668,53	6,78	7,49
13	Na ₂ CO ₃ – Na ₂ SO ₄	0,6	828	0,651	828,94	0,33	16,79
14	NaCl – Na ₂ CO ₃	0,545	638	0,574	658,04	1,03	2,03
15	Na ₂ CO ₃ – NaF	0,7	690	0,645	715,54	9,05	7,08
16	Na ₂ CrO ₄ – Na ₂ SO ₄	0,89	789	0,95	789,27	8,11	4,60
17	NaBr – NaF	0,73	642	0,771	661,66	2,54	2,89
18	NaI – NaCl	0,614	572,9	0,721	585,73	4,95	4,76
19	NaCl – Na ₂ SO ₄	0,529	620	0,593	646,03	4,14	0,27
20	NaCl – Na ₄ P ₂ O ₇	0,79	728	0,787	738,32	8,03	0,26
21	NaCl – NaF	0,667	680	0,723	699,70	0,02	0,31
22	NaCNS – Na ₂ SO ₄	0,961	302	0,990	304,41	5,33	0,80
23	NaCNS – NaCl	0,95	302	0,989	304,23	4,97	0,41
24	NaF – Na ₄ P ₂ O ₇	0,65	721	0,501	755,90	14,86	13,99
25	NaI – NaF	0,815	597,1	0,861	611,27	4,00	2,53

Окончание таблицы 1

	1	2	3	4	5	6	7
26	TiNO ₃ – TiCl	0,805	177	0,895	187,44	1,72	9,29
27	LiNO ₃ – Ba(NO ₃) ₂	0,972	250,4	0,992	251,35	7,66	0,19
28	NaNO ₃ – Ba(NO ₃) ₂	0,942	295	0,962	298,49	8,01	1,85
29	BaF ₂ – CaF ₂	0,5	1022	0,533	1067,09	2,55	0,99
30	LiNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂	0,85	220	0,911	232,28	1,27	9,63
31	NaNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂	0,69	214	0,789	245,99	5,15	27,52
32	LiF – CaF ₂	0,805	769	0,890	789,90	0,29	2,33
33	LiF – KF	0,5	492	0,506	558,77	0,51	29,64
34	KF – NaF	0,6	716	0,663	735,93	2,14	2,35
35	LiF – NaF	0,61	652	0,635	685,42	0,61	6,83
36	LiNO ₃ – NaNO ₃	0,555	96	0,659	206,23	6,74	3,11
37	K ₂ SO ₄ – K ₃ PO ₄	0,8761	1033	0,944	1040,54	4,50	1,57
38	K ₄ P ₂ O ₇ – K ₃ PO ₄	0,6036	1056	0,924	1065,55	21,17	12,13
39	K ₂ SO ₄ – K ₄ P ₂ O ₇	0,5915	886	0,543	903,28	5,97	3,59
40	KCL – K ₂ WO ₄	0,6395	621	0,668	645,55	1,25	3,78
41	Na ₂ CrO ₄ – NaF	0,6529	642	0,699	669,49	0,10	4,63
42	Na ₂ SO ₄ – Na ₄ P ₂ O ₇	0,7261	748	0,647	764,90	11,76	2,98
43	NaBr – Na ₂ CO ₃	0,6254	613	0,646	631,95	1,62	0,61
44	Na ₂ CrO ₄ – NaCl	0,6461	672	0,513	681,36	13,61	2,66
45	TiCl – Ti ₂ SO ₄	0,5401	358	0,791	374,84	18,62	2,25
46	NaF – BaF ₂	0,6301	812	0,751	851,30	6,37	3,54
47	NaF – CaF ₂	0,6842	818	0,771	858,11	2,57	5,90
48	KF – SrF ₂	0,7805	744	0,865	776,32	0,73	6,02
49	LiF – SrF ₂	0,7988	761	0,890	785,59	0,66	3,36
50	NaF – SrF ₂	0,68	859	0,818	890,26	6,48	1,01
Средняя погрешность						5,09	5,93

Таблица 2

Сопоставление опытных и расчётных данных о составе и температуре эвтектик двойных систем по формулам Воздвиженского и Кордеса

	Система	Содержание перво- го ве- щества (по форму- ле Возд- вижен- ского)	Темпе- ратуры эвтек- тик (по форму- ле Возд- вижен- ского), °C	Содер- жание перво- го ве- щества (по фор- муле Кор- деса)	Темпе- ратуры эвтек- тик (по форму- ле Кор- деса), °C	Погреш- ность по сос- таву (по форму- ле Возд- вижен- ского), %	Погреш- ность по тем- пера- туре (по формуле Возд- вижен- ского), %	Погреш- ность по сос- таву (по форму- ле Кор- деса), %	Погреш- ность по тем- пера- туре (по формуле Корде- са), %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	CsCl – CsF	0,221	589,27	0,541	470,45	28,95	33,93	3,07	6,92
2	sI – CsCl	0,086	620,00	0,517	491,32	43,45	25,76	0,27	0,34
3	CsI – CsF	0,260	570,29	0,549	444,48	27,49	32,63	1,35	3,37
4	K ₂ WO ₄ – K ₂ SO ₄	0,954	851,09	0,950	1052,54	28,42	7,09	27,97	14,91
5	KCl – K ₂ SO ₄	0,782	666,30	0,768	741,46	4,22%	3,15%	2,80%	7,77%
6	KCl – KF	0,345	699,82	0,578	633,58	20,48	15,48	2,85	4,55
7	KI – KCl	0,481	599,57	0,630	649,62	4,37	2,67	10,50	11,24
8	KI – KF	0,569	589,82	0,648	530,27	9,09	7,83	1,19	3,06
9	Li ₂ CO ₃ – Li ₂ SO ₄	0,384	654,77	0,581	471,69	23,59	23,54	3,92	11,00
10	LiCl – Li ₂ CO ₃	0,570	525,22	0,660	573,13	1,99	1,39	6,97	10,64
11	LiCl – Li ₂ SO ₄	0,660	467,45	0,676	544,78	2,46	3,02	4,12	13,03
12	Na ₂ CrO ₄ – Na ₂ CO ₃	0,311	730,00	0,573	704,55	18,93	11,96	7,31	8,06
13	Na ₂ CO ₃ – Na ₂ SO ₄	0,464	840,67	0,644	837,64	13,57	1,53	4,44	1,16
14	NaCl – Na ₂ CO ₃	0,259	753,41	0,558	648,86	28,59	18,09	1,25	1,70
15	Na ₂ CO ₃ – NaF	0,451	798,86	0,611	540,95	24,90	15,78	8,92	21,60
16	Na ₂ CrO ₄ – Na ₂ SO ₄	0,947	782,88	0,945	838,96	5,74	0,78	5,46	6,33
17	NaBr – NaF	0,703	654,90	0,717	617,48	2,66	2,01	1,34	3,82
18	NaI – NaCl	0,614	572,99	0,681	631,18	0,02	0,02	6,72	10,17
19	NaCl – Na ₂ SO ₄	0,314	727,10	0,569	659,65	21,46	17,27	4,03	6,39
20	NaCl – Na ₄ P ₂ O ₇	0,730	748,63	0,748	655,84	6,04	2,83	4,20	9,91
21	NaCl – NaF	0,617	703,65	0,677	694,63	4,99	3,48	1,04	2,15
22	NaCNS – Na ₂ SO ₄	0,991	284,10	0,974	494,39	2,95	5,93	1,26	63,71

Окончание таблицы 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
23	NaCNS – NaCl	0,989	281,53	0,972	528,79	3,90	6,78	2,21	75,10
24	NaF – Na ₄ P ₂ O ₇	0,007	994,92	0,501	486,26	64,28	37,99	14,87	32,56
25	NaI – NaF	0,840	584,96	0,806	571,83	2,48	2,03	0,94	4,23
26	TiNO ₃ – TiCl	0,883	152,36	0,805	176,41	7,84	13,92	0,04	0,33
27	LiNO ₃ – Ba(NO ₃) ₂	0,992	243,18	0,983	382,09	2,04	2,88	1,05	52,59
28	NaNO ₃ – Ba(NO ₃) ₂	0,962	288,80	0,931	232,03	1,95	2,10	1,14	21,35
29	BaF ₂ – CaF ₂	0,126	1318,00	0,525	1059,35	37,37	28,96	2,47	3,65
30	LiNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂	0,903	198,82	0,823	146,09	5,29	9,63	2,68	33,60
31	NaNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂	0,733	192,61	0,672	183,83	4,27	10,00	1,82	14,10
32	LiF – CaF ₂	0,877	711,04	0,829	867,03	7,19	7,54	2,44	12,75
33	LiF – KF	0,025	839,80	0,504	497,27	47,51	70,69	0,36	1,07
34	KF – NaF	0,493	766,00	0,629	748,74	10,71	6,98	2,94	4,57
35	LiF – NaF	0,428	754,85	0,598	634,66	18,24	15,77	1,18	2,66
36	LiNO ₃ – NaNO ₃	0,484	210,10	0,615	220,38	7,08	7,20	6,04	12,44
37	K ₂ SO ₄ – K ₃ PO ₄	0,941	988,25	0,917	1249,47	6,46	4,33	4,05	20,96
38	K ₄ P ₂ O ₇ – K ₃ PO ₄	0,918	751,99	0,891	1531,42	31,42	28,79	28,76	45,02
39	K ₂ SO ₄ – K ₄ P ₂ O ₇	0,161	1044,83	0,536	830,34	43,09	17,93	5,59	6,28
40	KCl – K ₂ WO ₄	0,503	685,31	0,627	604,45	13,62	10,36	1,24	2,66
41	Na ₂ CrO ₄ – NaF	0,571	686,61	0,650	637,35	8,23	6,95	0,30	0,72
42	Na ₂ SO ₄ – Na ₄ P ₂ O ₇	0,456	841,00	0,620	590,97	27,01	12,43	10,66	20,99
43	NaBr – Na ₂ CO ₃	0,453	680,51	0,614	601,04	17,23	11,01	1,12	1,95
44	Na ₂ CrO ₄ – NaCl	0,054	790,17	0,512	576,31	59,18	17,58	13,43	14,24
45	TiCl – Ti ₂ SO ₄	0,737	258,00	0,721	507,72	19,71	27,93	18,13	41,82
46	NaF – BaF ₂	0,669	777,62	0,688	937,50	3,90	4,23	5,74	15,46
47	NaF – CaF ₂	0,703	801,22	0,703	868,96	1,91	2,05	1,89	6,23
48	KF – SrF ₂	0,844	683,92	0,789	779,19	6,40	8,08	0,83	4,73
49	LiF – SrF ₂	0,877	690,70	0,824	869,81	7,84	9,24	2,52	14,30
50	NaF – SrF ₂	0,778	769,65	0,753	1045,28	9,83	10,40	7,26	21,69
Средняя погрешность						16,01	12,6	5,05	14,2

Таблица 3
Сопоставление опытных и расчётных данных о составе и температуре эвтектик двойных систем по формулам Воздвиженского и Кордеса

	Система	Содержа- ние пер- вого ве- щества	T_3 , °C	T_1 , °C	T_2 , °C	$\tilde{T}_3$, °C	Погреш- ность по темпера- туре, %	x	Погреш- ность по составу, %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	CsCl – CsF	0,51	440	645	703	497,33	13,03	0,56	5,19
2	CsI – CsCl	0,52	493	632	645	477,20	3,20	0,52	0,49
3	CsI – CsF	0,54	430	632	703	490,36	14,04	0,58	4,07
4	K ₂ WO ₄ – K ₂ SO ₄	0,67	916	923	1069	724,84	20,87	0,60	6,80
5	KCl – K ₂ SO ₄	0,74	688	771	1069	635,63	7,61	0,70	3,84
6	KCl – KF	0,55	606	771	858	598,29	1,27	0,58	2,60
7	KI – KCl	0,53	584	681	771	531,20	9,04	0,59	6,23
8	KI – KF	0,66	547	681	858	547,66	0,12	0,65	0,79
9	Li ₂ CO ₃ – Li ₂ SO ₄	0,62	530	732	858	576,85	8,84	0,61	1,05
10	LiCl – Li ₂ CO ₃	0,59	518	610	732	483,97	6,57	0,62	3,39
11	LiCl – Li ₂ SO ₄	0,64	482	610	858	504,67	4,70	0,71	7,34
12	Na ₂ CrO ₄ – Na ₂ CO ₃	0,50	652	794	858	610,58	6,35	0,56	5,60
13	Na ₂ CO ₃ – Na ₂ SO ₄	0,60	828	858	884	649,86	21,52	0,52	7,79
14	NaCl – Na ₂ CO ₃	0,55	638	801	858	614,27	3,72	0,55	0,49
15	Na ₂ CO ₃ – NaF	0,70	690	858	996	674,24	2,28	0,60	9,66
16	Na ₂ CrO ₄ – Na ₂ SO ₄	0,89	789	794	884	616,22	21,90	0,58	31,37
17	NaBr – NaF	0,73	642	747	996	609,80	5,02	0,68	4,76
18	NaI – NaCl	0,61	572,9	661	801	525,88	8,21	0,63	1,57
19	NaCl – Na ₂ SO ₄	0,53	620	801	884	619,99	0,00	0,57	4,14
20	NaCl – Na ₄ P ₂ O ₇	0,79	728	801	998	642,21	11,78	0,65	14,41
21	NaCl – NaF	0,67	680	801	996	641,85	5,61	0,64	2,23
22	NaCNS – Na ₂ SO ₄	0,96	302	307,5	884	287,02	4,96	0,89	6,91
23	NaCNS – NaCl	0,95	302	307,5	801	283,84	6,01	0,88	7,16
24	NaF – Na ₄ P ₂ O ₇	0,65	721	996	998	747,50	3,68	0,50	14,85
25	NaI – NaF	0,82	597,1	661	996	555,81	6,91	0,74	7,66

Окончание таблицы 3

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
26	$\text{TiNO}_3 - \text{TiCl}$	0,81	177	206,5	430	184,76	4,39	0,84	3,26
27	$\text{LiNO}_3 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,97	250,4	253	594	230,43	7,98	0,86	11,05
28	$\text{NaNO}_3 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,94	295	306,5	594	270,99	8,14	0,82	12,15
29	$\text{BaF}_2 - \text{CaF}_2$	0,50	1022	1368	1418	1038,17	1,58	0,53	2,65
30	$\text{LiNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,85	220	253	560	228,50	3,86	0,85	0,04
31	$\text{NaNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,69	214	306,5	560	268,15	25,30	0,80	11,47
32	$\text{LiF} - \text{CaF}_2$	0,81	769	848,9	1418	729,86	5,09	0,78	2,81
33	$\text{LiF} - \text{KF}$	0,50	492	848,9	858	638,93	29,86	0,51	0,80
34	$\text{KF} - \text{NaF}$	0,60	716	858	996	674,24	5,83	0,60	0,34
35	$\text{LiF} - \text{NaF}$	0,61	652	848,9	996	669,17	2,63	0,61	0,01
36	$\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3$	0,56	196	253	306,5	201,27	2,69	0,63	7,46
37	$\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$	0,88	1033	1069	1640	902,54	12,63	0,75	13,04
38	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{K}_3\text{PO}_4$	0,60	1056	1104	1640	925,29	12,38	0,73	12,89
39	$\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,59	886	1069	1104	810,29	8,55	0,52	6,77
40	$\text{KCl} - \text{K}_2\text{WO}_4$	0,64	621	771	923	611,29	1,56	0,62	1,71
41	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{NaF}$	0,65	642	794	996	637,77	0,66	0,65	0,32
42	$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,73	748	884	998	688,96	7,89	0,59	14,06
43	$\text{NaBr} - \text{Na}_2\text{CO}_3$	0,63	613	747	858	585,19	4,54	0,60	2,87
44	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{NaCl}$	0,65	672	794	801	597,24	11,13	0,51	13,95
45	$\text{TiCl} - \text{Ti}_2\text{SO}_4$	0,54	358	430	632	359,51	0,42	0,73	18,79
46	$\text{NaF} - \text{BaF}_2$	0,63	812	996	1368	819,20	0,89	0,70	6,70
47	$\text{NaF} - \text{CaF}_2$	0,68	818	996	1418	826,45	1,03	0,71	2,98
48	$\text{KF} - \text{SrF}_2$	0,78	744	858	1477	742,15	0,25	0,79	0,62
49	$\text{LiF} - \text{SrF}_2$	0,80	761	848,9	1477	735,82	3,31	0,79	0,87
50	$\text{NaF} - \text{SrF}_2$	0,68	859	996	1477	834,44	2,86	0,73	5,18
Средняя погрешность							7,25		6,26

превосходит точность вычислений по формуле Воздвиженского (6) в 3 раза. По температуре (формула (3)) погрешность вычислений меньше в три и более раз, чем по указанным формулам (6) и (7).

Результаты проведенного исследования позволили авторам предложить алгоритм расчёта состава и температуры эвтектики двухкомпонентных систем по известным температурам плавления обоих веществ, входящих в систему:

— на первом этапе вычисляется приближенное значение температуры эвтектики по формуле

$$\tilde{t}_э = t_2 \frac{\left(t_1 + t_2 \frac{t_1}{t_1 + t_2}\right)}{(t_1 + t_2)};$$

— на втором этапе определяется концентрация вещества с температурой T_1 по следующим формулам:

$$x' = \frac{t_1}{t_1 + t_2}, \quad \tilde{x} = \frac{t_1 - \tilde{t}_э}{t_1 + t_2 - 2\tilde{t}_э}, \quad x = \frac{1}{3}x' + \frac{2}{3}\tilde{x}.$$

Результаты вычислений по предложенному алгоритму расчёта состава и температуры эвтектики двухкомпонентных систем приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что средняя погрешность вычисления по предложенному алгоритму составляет: по температуре 7,25% и по составу 6,26%. Статистическая надёжность, то есть количество систем с погрешностью вычислений, не превосходящей 10%, составляет 78%.

Выводы.

1. Корреляционная зависимость между температурой и составом эвтектики аппроксимируется с помощью предложенных авторами эмпирических формул со средней погрешностью по составу 5,09% и по температуре 5,93%.

2. Полученные авторами соотношения позволяют вычислять по известным температурам плавления веществ и составу температуру эвтектики двойной системы, а также по известным температурам плавления веществ и температуре эвтектики — состав двойной системы. Точность вычислений по предложенному авторами алгоритму превышает точность формул Воздвиженского и Кордеса.

3. Разработанный авторами математический аппарат позволяет вычислять по известным температурам плавления веществ состав и температуру эвтектики двойной системы со средней погрешностью по составу 6,26% и по температуре 7,25 %.

4. Статистическая надёжность разработанного математического аппарата составляет 78%, то есть только для 22% систем погрешность по составу или по температуре превышает 10%.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трунин А. С., Андреев Е. А., Юлина И. В., Моргунова О. Е. Система карбамид-вода / В сб.: *Актуальные проблемы современной науки*: Тр. 5-й Междунар. конф. молодых ученых и студентов. Ч. 12: Физико-химический анализ. — Самара: СамГТУ, 2004. — С. 139–141.
2. Диаграммы плавокости солевых систем: Справочник: В 6-ти т. Т. III: Двойные системы с общим катионом / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой, Н. А. Васина. — М.: Металлургия, 1979. — 208 с.

3. Воздвиженский В. М. Прогноз двойных диаграмм состояния. — М.: Металлургия, 1975. — 224 с.
4. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей: В 2-х т. Т. 1: Двойные системы / под редакцией Н.К. Воскресенской. — М.-Л.: АН СССР, 1961. — 845 с.

Поступила в редакцию 07/X/2008;
в окончательном варианте — 12/XII/2008.

MSC: 74A15

CALCULATION OF TWO-COMPONENT EUTECTIC SYSTEM TEMPERATURE AND COMPOSITION ON THE SUBSTANCE'S BASIS MELTING-POINTS

O. S. Afanasieva¹, G. F. Egorova¹, O. E. Morgunova²

¹ Samara State Technical University,
244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100.

² S. P. Korolyov Samara State Aerospace University,
34, Moskovskoye sh., Samara, 443086.

E-mails: afa@pm.samgtu.ru, olvale@mail.ru

Procedure of calculation of two-component eutectic system temperature and composition on the basis of the initial substances known melting-points is introduced. Statistical reliability of systems with calculation error not surpassing 10 % makes 78 %.

Key words: *eutectic, two-component system, concentration, melting-points.*

Original article submitted 07/X/2008;
revision submitted 12/XII/2008.

Afanasieva Olga Sergeevna, Postgraduate Student, Dept. of Applied Mathematics and Computer Science.

Egorova Galina Fyodorovna, Ph. D. (Techn.), Ass. Prof., Dept. of Applied Mathematics and Computer Science.

Morgunova Olga Evgenievna, Ph. D. (Chem.), Senior Lecturer.