

Е.Ю. Мощенская, И.К. Гаркушин

**Математическое моделирование характеристик эвтектик
пятикомпонентных систем**

Предложены методы расчета характеристик эвтектик (состава и температуры) пятикомпонентных систем. Моделирование точек невариантного равновесия пятикомпонентных систем основано на предположении о том, что свойства эвтектических систем меньшей мерности при добавлении компонентов, входящих в данную исследуемую систему, изменяются по определенному закону. Если между характеристиками эвтектик систем разной мерности существует определенная связь, то уравнение регрессии может быть использовано как способ предсказания будущего значения y по некоторому x .

Метод 1 основан на построении прямых регрессии по четырем точкам для каждого компонента в логарифмических координатах, по аналогии с расчетом характеристик четверных эвтектик [1]. Координаты точек – $(\ln(x_i), \ln(T_i))$, $i=1..4$, где i – мерность системы, x_i – содержание рассматриваемого компонента в системе ($x_1=100$, для индивидуального вещества), T_i – температура плавления эвтектики (T_1 – температура плавления индивидуального вещества). Составляется система шести уравнений. Пять уравнений – это уравнения прямых, построенных в координатах «логарифм состава – логарифм температуры» для пяти компонентов, составляющих пятикомпонентную систему, а шестое уравнение – дополнительное условие (сумма компонентов в пятикомпонентной системе не превышает 100%). Решая данную систему, можно найти содержание каждого компонента в пятерной системе и температуру пятерной эвтектики.

Уравнения прямых предлагается находить как уравнения линейной регрессии: $y = a_0 + a_1 \cdot x$,

где $a_0 = \frac{\overline{x^2} \cdot \overline{y} - \overline{xy} \cdot \overline{x}}{\overline{x^2} - (\overline{x})^2}$, $a_1 = \frac{\overline{xy} - \overline{x} \cdot \overline{y}}{\overline{x^2} - (\overline{x})^2}$ – коэффициенты,

$\overline{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$, $\overline{y} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n y_i$, $\overline{xy} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i$, $\overline{x^2} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2$ – выборочные средние.

Решение находится в виде: $x_i = \exp^{\frac{\ln(T) - a_{0i}}{a_{1i}}}$.

Для нахождения решения данной системы использовались численные методы, реализованные в среде визуального программирования Delphi (рис. 1).

Компонент 1		Компонент 2		Компонент 3	
Состав	Температура	Состав	Температура	Состав	Температура
100	849	100	605	100	858
29,5	496	60,5	485	39,5	485
19,4	436	49,5	440	27	445
16,5	387	47	387	16,2	402

Компонент 4		Компонент 5	
Состав	Температура	Состав	Температура
100	620	100	702
45	491	26,6	501
33,7	440	19,3	436
28,8	387	7,6	387

Компонент 1	14,40
Компонент 2	38,98
Компонент 3	16,35
Компонент 4	22,65
Компонент 5	7,61
Температура	371,99

Рис. 1 Рассчитанные состав и температура пятерной системы Li/F, Cl, SO₄, VO₃, MoO₄

Метод 2 основан на построении кривых регрессии второго порядка по 4 точкам.

Исходные данные по системам, необходимые для расчета, были взяты из [4-9], по неисследованным ранее системам был сделан прогноз с помощью расчетных программ [1-3].

Таблица 1

Рассчитанные значения состава (% мол.) и температуры (°C) пятерной системы Li//F, Cl, SO₄, VO₃, MoO₄ методами 1 и 2.

Компонент	Расчет по методу 1	Расчет по методу 2	Эксперимент [8]	Абс. погрешность по составу, относит. по температуре (%), методы 1, 2	
LiF	14,4	14,47	17,4	3	2,93
LiCl	38,98	44,15	42	3,02	2,15
Li ₂ SO ₄	16,35	7,07	17,4	1,05	10,33
LiVO ₃	22,66	26,88	11,6	11,06	15,28
Li ₂ MoO ₄	7,61	7,44	11,6	3,99	4,16
T	372	380,84	363	2,48	4,91

При нахождении прямой регрессии для компонента LiVO₃ в логарифмических координатах значение выборочного коэффициента корреляции оказалось несколько меньше, чем в остальных случаях.

Таблица 2

Рассчитанные значения состава и температуры пятерной системы Li, Na, K, Cs, Ba//F методами 1 и 2.

Компонент	Расчет по методу 1	Расчет по методу 2	Эксперимент [9]	Абс. погрешность по составу, относит. по температуре (%), методы 1, 2	
LiF	28,8	33,2	34,3	5,5	1,1
NaF	4,8	5,2	5,6	0,8	0,4
KF	24,7	20,1	22,8	1,9	2,7
CsF	35,8	37,7	34,5	1,3	3,2
BaF ₂	6,2	3,8	2,8	3,4	1,0
T	365	384,5	388	5,9	0,9

Полученное уравнение регрессии (с указанием доверительного интервала): $y = (4,8124 \pm 0,2559) + (0,3546 \pm 0,0664) \cdot x$. Выборочный

коэффициент корреляции $r=0,9822$, очевидно, что значение r достаточно близко к единице, и выбор линейной модели оправдан.

По-видимому, большое отклонение по составу для LiVO_3 вызвано тем, что содержание данного компонента в двойной, тройной и четверной эвтектических системах [4-6] убывает медленнее, чем получилось в результате эксперимента [8].

Полученное уравнение регрессии для компонента LiF (с указанием доверительного интервала):

$$y = (3,59067 \pm 0,3571) + (0,68723 \pm 0,0922) \cdot x.$$

Выборочный коэффициент корреляции $r=0,9908$, очевидно, что значение r достаточно близко к единице, и выбор линейной модели оправдан. Во всех остальных случаях абсолютная погрешность по составу не превышает 5 %.

Выводы.

Предложены методы для расчета состава и температуры в пятикомпонентных системах.

ЛИТЕРАТУРА.

1. *Мощенская Е.Ю., Гаркушин И.К.* Математическое моделирование точек неинвариантного равновесия четырехкомпонентных систем. В сб. «Математическое моделирование и краевые задачи». Труды шестой Всероссийской научной конференции с международным участием. Самара. 2009. С. 116-120.
2. *Мощенская Е.Ю.* Моделирования фазовых диаграмм «состав-температура» и «состав-ток» солевых и металлических систем. Дис. ... канд. хим. наук, Самара, СамГТУ, 2006.
3. *Мощенская Е.Ю.* Программный комплекс для моделирования фазовых диаграмм «состав-температура» и «состав-ток» в физико-химическом анализе солевых и металлических систем. Св-во об официальной регистрации программы № 2006613134 от 05.09.2006.

4. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник ч.1 Двойные системы с общим анионом. Под ред. *Посыпайко В.И. и Алексеевой Е.А.* М. Металлургия. 1977. 415 с.
5. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник ч.II Двойные системы с общим анионом. Под ред. *Посыпайко В.И.* М. Металлургия. 1977. 303 с.
6. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (многокомпонентные системы). Под ред. *Посыпайко В.И. и Алексеевой Е.А.* М. «Химия». 1977. 216 с.
7. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные системы). Под ред. *Посыпайко В.И. и Алексеевой Е.А.* М. «Химия». 1977. 328 с.
8. *Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С., Анипченко Б.В.* Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: «Машиностроение-1». 2005. 118 с.
9. *Кондратюк И.М.* Дис. ... докт. хим. наук,