

Информационные технологии и коммуникации

УДК 541.123/.123.8/9

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ*

О.С. Афанасьева, Г.Ф. Егорова, Е.А. Афанасьева

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: afanaseva.os@samgtu.ru, galahouse2009@mail.ru, afanaseva.ea@samgtu.ru

Аннотация. В статье предлагается методика прогноза и приближенного расчета характеристик диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Представлены результаты статистического анализа диаграмм плавкости 200 солевых систем с общим катионом и 100 систем с общим анионом. Рассматриваются два признака наличия эвтектических точек у бинарных систем и методика приближенного расчета значений температуры и концентрации эвтектической точки. Первый критерий наличия или отсутствия эвтектических точек в системе определяется с помощью удельных изобарных теплоемкостей компонентов. Второй критерий основан на известном факте – большей разнице значений энтропий для компонентов эвтектических систем, чем разница величин энтропий для компонентов систем с непрерывными рядами твердых растворов. Приведена методика приближенных расчетов значений температур и состава эвтектических точек двухкомпонентных солевых систем, в которых отсутствует промежуточное химическое взаимодействие между компонентами. Проведен сравнительный анализ результатов вычислений по предложенной авторами методике и значений термодинамических характеристик эвтектик, полученных с помощью уравнения Шредера – Ле Шателье. Адекватность предлагаемой модели анализа и определения термодинамических характеристик двухкомпонентных солевых систем подтверждается результатами расчетов состава и температур эвтектик 120 двухкомпонентных систем, средние погрешности, которых составили 6% по концентрациям и 7% по температурам. На основе предложенной процедуры аппроксимации создана программа расчета на языке Pascal в визуальной среде Delphi с пользовательским интерфейсом. Одним из преимуществ этой среды является то, что исполняемые модули программ, созданные в ней, не требуют оснащения компьютера дополнительным программным обеспечением, кроме наличия операционной системы.

Ключевые слова: эвтектика, двухкомпонентные солевые системы, концентрация, температура плавления, энтальпия, энтропия, теплоемкость, дистектика, перитектика, абсолютная погрешность, относительная погрешность

*Ольга Сергеевна Афанасьева, кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладная математика и информатика».

Галина Федоровна Егорова, кандидат технических наук, доцент.

Елена Андреевна Афанасьева, аспирант кафедры «Прикладная математика и информатика».

Введение

Задачей исследования, результаты которого представлены в данной статье, являлась разработка методики приближенных расчетов характеристик эвтектических двухкомпонентных систем с целью снижения материальных затрат на проведение экспериментов. Не секрет, что большинство проблем с решением вопросов, связанных с фазовыми переходами, возникает в связи с отсутствием данных или расхождениями в их значениях для таких существенных термодинамических характеристик химических систем, как теплота и энтропия этих процессов в различной литературе и в Internet [1–11].

Авторами был проведен статистический анализ 200 солевых систем с общим катионом и 100 солевых систем с общим анионом [12, 13]. Эти солевые системы имеют ряд существенных отличий, данные о которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Особенности солевых систем

Двухкомпонентные системы	Непрерывный ряд твердых растворов	Наличие конгруэнтно плавящихся соединений	Наличие инконгруэнтно плавящихся соединений	Эвтектические (одна эвтектическая точка)
С общим катионом	25 %	15 %	3 %	57 %
С общим анионом	20 %	35 %	25 %	30 %

Как видно из табл. 1, большая часть солевых систем с общим анионом отличаются, кроме имеющихся эвтектических точек, наличием конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся соединений, что существенно затрудняет исследование и прогнозирование фазовых равновесий и координат эвтектических расплавов. Это главная причина, по которой попытки авторов выведения признаков наличия эвтектических точек на основе статистического анализа для солевых систем с общим анионом оказались безуспешными. Однако авторам удалось вывести эмпирическую формулу, позволяющую прогнозировать наличие эвтектической точки для солевых систем с общим катионом. В ходе вычислительных экспериментов выяснилось, что главное отличие между эвтектическими системами и системами из непрерывных рядов твердых растворов состоит в том, что средневзвешенные значения удельных изобарных теплоемкостей простых веществ компонентов неэвтектических систем мало отличаются между собой. Рассмотрим две бинарные системы с общим катионом: AgBr-AgI и $\text{BaBr}_2\text{-BaCl}_2$. Первая имеет единственную эвтектическую точку, а вторая представляет собой непрерывный ряд твердых растворов [12]. Значения удельных изобарных теплоемкостей (Дж/гК) взяты из [14]: $\text{Ag} - 0,237$; $\text{Br} - 0,474$; $\text{I} - 0,214$; $\text{Ba} - 0,2$; $\text{Cl} - 0,497$. Обозначим через \tilde{C}_1 , \tilde{C}_2 средневзвешенные удельные изобарные теплоемкости. Для AgBr-AgI значения \tilde{C}_1 , \tilde{C}_2 и разность между ними будут следующими:

$$\tilde{C}_1 = \frac{0,247 + 0,474}{2} = 0,361; \quad \tilde{C}_2 = \frac{0,247 + 0,214}{2} = 0,231; \quad |\tilde{C}_1 - \tilde{C}_2| = 0,13.$$

Для $\text{BaBr}_2\text{-BaCl}_2$

$$\tilde{C}_1 = \frac{0,2 + 0,474 \cdot 2}{3} = 0,38; \quad \tilde{C}_2 = \frac{0,2 + 0,497 \cdot 2}{3} = 0,4; \quad |\tilde{C}_1 - \tilde{C}_2| = 0,02.$$

Статистический анализ 200 эвтектических систем с общим катионом показал, что для 130 систем выполняется неравенство

$$0,1 < |\tilde{C}_1 - \tilde{C}_2|. \quad (1)$$

Среди таких систем присутствуют системы следующего вида:

115 (85 %) – это эвтектические системы с одной эвтектической точкой;

10 (11 %) – эвтектические системы с наличием инконгруэнтно и конгруэнтно плавящихся соединений;

3 (2 %) – с наличием непрерывных рядов твердых растворов;

2 (2 %) – с полной взаимной нерастворимостью.

Среди оставшихся 70 систем, для которых оказывается справедливым неравенство (1), имеются системы следующего вида:

1. 47 (70 %) – системы, образующие при соединении непрерывные ряды твердых растворов;

2. 13 (20 %) – системы с одним или несколькими конгруэнтно плавящимися соединениями;

3. 6 (7 %) – эвтектические системы;

4. 4 (3 %) – системы с наличием инконгруэнтно плавящихся соединений.

Эти результаты приводят к выводу, что для систем с общим катионом существует корреляция между значениями средневзвешенных удельных изобарных теплоемкостей простых веществ, входящих в состав компонентов, и наличием или отсутствием эвтектических точек в этих бинарных системах. Выявленная закономерность для систем с общим катионом позволяет до проведения эксперимента при выполнении (1) прогнозировать в 85 % случаев наличие эвтектической точкой и при нарушении (1) для 70 % систем – наличие непрерывных рядов растворов.

Для солевых систем с общим анионом ввиду их перегруженности разными типами фазовых равновесий такой закономерности не наблюдается, поэтому выведенный авторами критерий (1) для таких систем не работает. Вместе с тем существуют различные признаки наличия эвтектических точек в системах, например в [15], где указан критерий наличия эвтектики, представляющий неравенство

$$1,10 < \frac{S_2}{S_1} \quad \text{или} \quad \frac{S_2}{S_1} < 0,909. \quad (2)$$

Здесь S_1 , S_2 – энтропии компонентов. Для изотермического процесса [16] справедлива формула $S = \frac{\Delta H}{T}$, здесь ΔH – энтальпия плавления, T – температура плавления вещества. С использованием этого выражения неравенства (2) могут быть представлены в виде

$$1,1 < \frac{T_1 \Delta H_2}{T_2 \Delta H_1} \quad \text{или} \quad \frac{T_1 \Delta H_2}{T_2 \Delta H_1} < 0,909. \quad (3)$$

То есть для систем, не имеющих эвтектических точек, должно выполняться следующее неравенство:

$$0,909 < \frac{T_1 \Delta H_2}{T_2 \Delta H_1} < 1,1. \quad (4)$$

Рассмотрим в качестве примеров системы $K_2WO_4 - K_2CrO_4$ с общим катионом и $LiF - NaF$ с общим анионом.

1. Проверим выполнение формулы (1) для системы $K_2WO_4 - K_2CrO_4$.

Значения удельных теплоемкостей (Дж/гК) взяты из [14]: К – 0,765; Cr – 0,474; W – 0,136; O – 0,918; $\tilde{C}_1 = \frac{0,765 \cdot 2 + 0,136 + 0,918 \cdot 4}{7} = 0,76$;

$\tilde{C}_2 = \frac{0,765 \cdot 2 + 0,474 + 0,918 \cdot 4}{7} = 0,81$; $|\tilde{C}_1 - \tilde{C}_2| = 0,05 < 0,1$ – формула (1) не выполняется.

Проверим выполнение формулы (3) для системы $K_2WO_4 - K_2CrO_4$:

$T_1 = 1196$ (К); $\Delta H_1 = 25,9$ (кДж/моль), $T_2 = 1246$ (К); $\Delta H_2 = 21,1$ (кДж/моль);

$$\frac{T_2 \Delta H_1}{T_1 \Delta H_2} = \frac{25,9 \cdot 1246}{21,1 \cdot 1196} = 1,28 > 1,1.$$

Неравенство (3) выполняется. По критерию (1) в системе будет наблюдаться непрерывный ряд твердых растворов, по признаку (3) система будет эвтектической. По справочным данным [12], система представляет собой непрерывный ряд твердых растворов.

2. Проверим выполнение формулы (1) для системы $LiF - NaF$.

Значения удельных теплоемкостей (Дж/гК) взяты из [14]: Li – 3,25; F – 0,89; Na – 1,22; $\tilde{C}_1 = \frac{3,52 + 0,89}{2} = 2,205$; $\tilde{C}_2 = \frac{1,22 + 0,89}{2} = 2,37$; $|\tilde{C}_1 - \tilde{C}_2| = 0,165 > 0,1$ – формула (1) выполняется.

Проверим выполнение формулы (3) для системы $LiF - NaF$:

$T_1 = 1012$ (К); $\Delta H_1 = 10$ (кДж/моль), $T_2 = 1269$ (К); $\Delta H_2 = 32,6$ (кДж/моль);

$$\frac{T_1 \Delta H_2}{T_2 \Delta H_1} = \frac{32,6 \cdot 1012}{10 \cdot 1269} = 2,6 > 1,1.$$

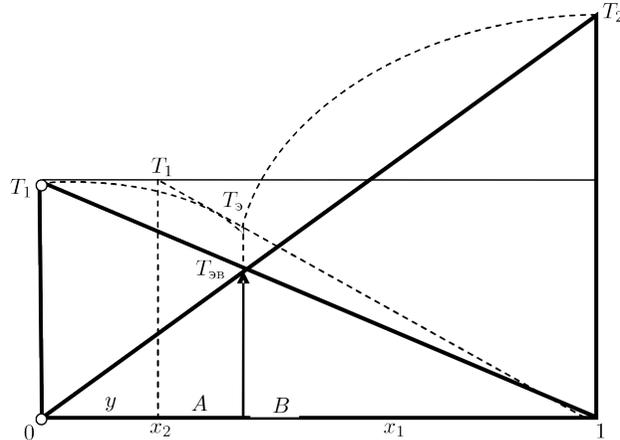
Неравенство (3) выполняется и можно предположить, что система будет эвтектической. Этот вывод подтверждается справочными данными [12]. При проверке 20 систем критерий (3) оказался верным для 14 систем.

Предлагаемая далее процедура приближенной оценки характеристик эвтектических систем эффективна для двухкомпонентных систем с одной эвтектической точкой.

Геометрический подход к вычислению значений температуры эвтектики, несомненно, имеет недостатки, но для приближенной оценки этих значений оказывается практически ценным. На рисунке схематично представлена фазовая диаграмма эвтектической системы с известной концентрацией второго компонента, представленного на чертеже точкой x_2 . В расчетах используется известная приближенная оценка доли тугоплавкого компонента системы [17–19]:

$$x_2 = \frac{T_1}{T_1 + T_2}.$$

Необходимо определить значение температуры эвтектики, представленной на диаграмме точкой T_3 .



Фазовая диаграмма эвтектической системы

Из подобия треугольников ΔOT_1 и ΔBT_3 получаем приближенную формулу для вычисления температуры эвтектики в следующем виде:

$$T_{эв} = T_1 \frac{1 - x_2}{1}.$$

Так как линии ликвидуса представляют собой кривые второго порядка, точка их пересечения будет располагаться выше точки пересечения прямых T_1 и OT_2 . Поэтому вместо формулы (4) необходимо использовать уточненную формулу, получающуюся из подобия треугольников ΔAT_1 и ΔBT_3 , здесь y – отрезок от 0 до A .

$$T_3 = T_1 \frac{1 - x_2}{1 - y}.$$

Для эвтектических систем $x_2 < 0,5$ и $|x_2 - y| \ll 1$, поэтому, используя формулу суммы бесконечно убывающей геометрической прогрессии, имеем следующее выражение для вычисления температуры эвтектики системы:

$$T_3 = T_1 (1 - x_2) (1 + y + y^2 + \dots). \quad (5)$$

Из (5) после раскрытия скобок получаем соотношение

$$T_3 = T_1 [(1 - x_2)(1 + y) + O(x_2, y)] \approx T_1 (1 - x_2^2). \quad (6)$$

Для большинства систем с единственной эвтектической точкой $y \leq \frac{x_2}{2}$ и статистически установлено, что формула (6) имеет погрешность не больше 7%. Найденное по формуле (6) значение температуры эвтектики позволяет вычислить

уточненное значение доли легкоплавкого компонента по следующей известной формуле [15]:

$$x_1 = \frac{T_2 - T_3}{T_1 + T_2 - 2T_3}. \quad (7)$$

Таким образом, процедура прогнозирования термодинамических характеристик систем с одной эвтектической точки производится в два этапа.

1. Вычисляется приближенное значение температуры эвтектики по формуле

$$T_3 \approx T_1 \left(1 - \frac{T_1^2}{(T_1 + T_2)^2} \right). \quad (8)$$

2. По формуле (7) уточняется значение доли легкоплавкого компонента бинарной системы.

С помощью этой методики авторами были произведены расчеты для 100 систем с общим катионом и 20 систем с общим анионом [18, 19]. Средняя погрешность по температурам составила 7 %, по концентрациям 6 %. Из исследованных 120 систем только для 4 погрешности по температуре превысили 15 %. Максимальная погрешность по температуре 16 %, по концентрациям 15 %. Погрешности не превышают 10 % по температуре для 73 % и по концентрациям – для 80 % систем.

Для сравнения авторами также были проведены расчеты термодинамических характеристик 15 эвтектических систем с помощью уравнений Шредера – Ле Шателье:

$$\begin{cases} \ln x_1 = -\frac{\Delta H_1}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right), \\ \ln x_2 = -\frac{\Delta H_2}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2} \right), \\ x_1 + x_2 = 1, \end{cases}$$

здесь ΔH_1 , ΔH_2 , R – энтальпии первого и второго компонентов и универсальная газовая постоянная соответственно, T_1 , T_2 , T_3 – температуры их плавления и эвтектики, x_1 , x_2 – мольные концентрации первого и второго компонентов.

Результаты расчетов представлены в табл. 2. При расчетах были использованы значения температур из [12, 13], энтальпий плавления для солевых систем из Internet ресурса Chtmister.ru > Database > properties, для органических кислот – из работ [20–22]. Для расчетов погрешностей использованы экспериментальные значения температур эвтектик и концентраций компонентов из [12, 13]. Для температур вычислялись относительные, для концентраций – абсолютные погрешности, выраженные в процентах, по следующим формулам:

$$\delta T_{эв} = dT_{эв} = \frac{|T_{эв} - T_{эв.расч}|}{T_{эв}} 100\%, \quad \delta x_1 = dx_1 = |x_{1экс} - x_{1расч}| 100\%.$$

Как видно из табл. 2, результаты вычислений с помощью уравнений Шредера – Ле Шателье оказываются более точными для органических кислот и менее точными для солевых систем, поскольку растворы органических кислот ближе по характеристикам к идеальным растворам, чем твердые растворы солей.

Таблица 2

Результаты вычислений

№	Система	ΔH_1 , кДж/ моль	ΔH_1 , кДж/ моль	T_1 , К	T_2 , К	$T_{эв}$, К	x_1	δT	Δx	dT	dx
								Формулы (7), (8)		Уравнения Шредера	
1	AgBr-AgI	12,6	9,4	673	829	340,0	0,7	5 %	2 %	6 %	2 %
2	CsCl-CsF	15,1	21,7	909	976	440,0	0,6	1 %	6 %	5%	4 %
3	LiF-NaF	10,0	32,6	1121,9	1269	652,0	0,6	0 %	5 %	13%	7 %
4	LiF-CaF ₂	10,0	29,7	1121,9	1691	761,0	0,8	3 %	3 %	2%	7 %
5	NaI-NaCl	22,0	28,5	934	1074	572,9	0,6	6 %	2 %	3%	12 %
6	NaI-NaF	22,0	32,6	934	1269	597,0	0,8	5 %	8 %	7%	7 %
7	LiF-LiCrO ₄	10,0	38,0	1122	1131	464,0	0,86	10 %	8 %	3%	4 %
8	KCl-K ₂ CO ₃	25,5	32,6	1044	1164	704,0	0,6	4 %	6 %	9%	14 %
9	KBr-K ₂ CO ₃	25,5	32,6	1001	1164	680,0	0,5	9 %	12 %	6%	13 %
10	NaCl-NaF	28,5	32,6	1074	1269	746,0	0,7	3 %	2 %	1%	4 %
11	(CH ₂) ₃ (COOH) ₂ -(CH ₂) ₈ (COOH) ₂	20,9	40,8	370,5	407,5	88,2	0,8	4 %	6 %	3%	2 %
12	(CH ₂) ₃ (COOH) ₂ -(CH ₂) ₇ (COOH) ₃	20,9	32,7	370,5	379,5	75,3	0,7	7 %	11 %	2%	7 %
13	(CH ₂) ₈ (COOH) ₂ -(CH ₂) ₄ (COOH) ₄	34,9	40,8	407,5	426	119,2	0,6	3%	2 %	1%	0 %
14	(CH ₂) ₃ (COOH) ₂ -(CH ₂) ₄ (COOH) ₅	20,9	34,9	370,5	426	87,2	0,8	8%	4 %	1%	5 %
15	(CH ₂) ₇ (COOH) ₂ -(CH ₂) ₈ (COOH) ₆	32,7	40,8	379,5	407,5	96,0	0,8	1 %	6 %	1%	5 %
	Средние погрешности							4,6 %	5 %	4%	6 %

Выводы

1. Для 70 % двухкомпонентных систем с общим катионом выполнение неравенства $|\tilde{C}_1 - \tilde{C}_2| < 0,1$ гарантирует наличие непрерывных рядов твердых растворов.

2. Предварительный расчет, подтверждающий выполнение предлагаемого авторами критерия $0,1 < |\tilde{C}_1 - \tilde{C}_2|$, для 85 % систем с общим катионом и для 70 % систем с общим анионом предполагает наличие в исследуемой системе хотя бы одной эвтектической точки.

3. Для бинарных, эвтектических, солевых систем и систем из двух органических кислот предложенная процедура расчетов температуры и концентраций компонентов эвтектики проста в применении и для 80 % систем имеет погрешности вычисленных характеристик сравнительно с их экспериментальными значениями не выше 10 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Моргунова О.Е., Трунин А.С.* Электронный генератор фазовых диаграмм физико-технических систем. Самара: СамГТУ, 2006. 132 с.
2. HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software whis extensive Thermochemical Database [Электронный ресурс] / Outotec Reseach Of Information Servise, Finland. Режим доступа: www.outotec.com/hsc.
3. Фазовые равновесия в системе $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ / *Z.N. Verdieva, A.B. Alkhasov, N.N. Verdiev, G.A. Rabadanov, P.A. Arbukhanova, E.G. Iskenderov* // Изв. высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2018. 62(1). С. 20–25. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196201.5727>.
4. *Самаров А.А., Тойкка М.А., Тойкка А.М.* Фазовые равновесия в системах спирт-эфир с глубокими эвтектическими растворителями на основе хлорида холина при 293.15 и 313.15 К // Теоретические основы химической технологии. 2021. 55(2). С. 224–234.
5. *Popel P.S., Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U.* Metastable microheterogeneity of melts in eutectic and monotectic systems and its influence on the properties of the solidified alloy // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. Т. 353. № 32–40. Pp. 3243–3253.
6. *Асадова И.Б., Джаббаровва Н.Э.* Синтез монокристаллов и термодинамические свойства соединения типа PBLNBIS4 // *Вестник науки и образования*. 2018. Т. 2. № 3(39). С. 16–21.
7. Последовательность фазовых превращений в системе ND-MN-O / *Л.Б. Ведмидь, А.М. Янкин, О.М. Федорова, В.Ф. Балакирев* // В сб.: Упорядочение в минералах и сплавах, 2013. С. 69–72.
8. Experimental study and thermodynamic analysis of phase equilibria in the silicon-rich part of the SI-SR and SI-BA systems / *B.N. Rygalin, V.K. Prokofeva, L.M. Pavlova, E.B. Sokolov* // *Inorganic Materials*. 2010. 46(2). Pp. 97–103.
9. *Lorenz N., Liu J., Palberg T.* Phase behaviour of binary mixtures of colloidal charged spheres // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008. V. 319. № 1–3. Pp. 109–115.
10. *Mikhalkina O.G., Monina L.N., Petrova M.D.* Phase equilibria in the BAF 2 – SMSF section of the BAF 2-SMF 3-SM 2S 3-BAS quadrangle // *Tyumen State University Herald*. 2013. № 5. Pp. 74–81.
11. Electronic generator of phase diagrams as an expert system for refining parameters of three-component eutectics / *A.S. Trunin, O.E. Morgunova, E.A. Andreev, S.V. Gorbachev* // *Doklady Physical Chemistry*. 2008. 423(1). Pp. 306–310.
12. Диаграммы плавкости солевых систем: сочник / Под ред. *В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой, Н.А. Васина*. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 208 с.
13. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник / Под ред. *В.И. Посыпайко*. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. М.: Металлургия, 1977. 303 с.

14. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочник / Под ред. *О.А. Банных, М.Е. Дрица*. М.: Metallurgia, 1986. 224 с.
15. *Крукович М.Г., Бадерко Е.А.* Расчет эвтектических параметров систем и построение многокомпонентных схем диаграмм состояния. www.science-bsea.bgita.ru/2011/mashin_2011.../krukovich_rachet.htm.
16. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. М.: Высш. школа, 2006. 527 с.
17. Методика расчета тройных эвтектик по данным об элементах ограничения систем низшей мерности / *О.С. Афанасьева, Г.Ф. Егорова, О.Е. Моргунова, А.С. Трунин* // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Физ.-мат. науки, 2007. Вып. 14. С. 182–183.
18. *Афанасьева О.С., Егорова Г.Ф., Моргунова О.Е.* Расчет состава и температур эвтектик двухкомпонентных систем по известным температурам плавления исходных веществ // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Физ.-мат. науки. 2009. № 1(18). С. 228–238.
19. *Афанасьева О.С., Егорова Г.Ф.* Расчет состава и температур эвтектик двухкомпонентных систем по известным температурам плавления исходных веществ // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Физ.-мат. науки. 2011. № 1(25). С. 134–145.
20. *Аленова С.М., Колядо А.В., Гаркушин И.К.* Исследование фазовых равновесий в двухкомпонентных системах, содержащих адипиновую, глутаровую, азелаиновую, себациновую кислоты // Proceedings: International Conference on thermal analysis and Calorimetry in Russia (RTAC – 2016). Vol. I. St. Petersburg.: SPbPU. 2016. С. 536–539.
21. *Аленова С.М., Колядо А.В., Гаркушин И.К.* Диаграммы системы из двухосновных органических кислот: адипиновой, глутаровой, себациновой // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 964–968.
22. *Аленова С.М., Колядо А.В., Гаркушин И.К.* Исследование фазовых равновесий в системе из двухосновных органических кислот: адипиновой, глутаровой, себациновой // Изв. Сарат. ун-та. Новая серия. Серия: Химия, Биология, Экология. 2016. Т. 16. № 3. С. 270–273.

Статья поступила в редакцию 20 декабря 2023 г.

FORECASTING STATE DIAGRAMS TWO-COMPONENT SALT SYSTEMS*

O.S. Afanaseva, G.F. Egorova, E.A. Afanaseva

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

E-mail: afanaseva.os@samgtu.ru, galahouse2009@mail.ru, afanaseva.ea@samgtu.ru

Abstract. *The article proposes a method for forecasting and approximate calculating the two-component systems characteristics state diagrams. The results for 200 salt systems with a common cation and 100 with a common anion systems statistical analysis of fase diagrams are presented. In this paper, the authors propose to consider two signs of the eutectic points presence in binary systems and a method for approximate calculation the eutectic point temperature and concentration values. The first criterion for the presence or absence of eutectic points in the system is determined using specific, isobaric heat capacities of the components. The second criterion is based on the well-known fact that entropy values difference for components of eutectic systems are greater than entropy differences for components of systems with continuous series of solid solutions. A method for approximate calculating the temperatures values and the composition of two-component salt systems eutectic points, in which there is no intermediate chemical interaction between the components, is given. A comparative analysis of the calculations results according to the methodology proposed by the authors and the eutectics thermodynamic characteristics values obtained using the Schroeder-Le Chatelier equation is carried out. The adequacy of the proposed model for the analysis and determination of the thermodynamic characteristics of two-component salt systems is confirmed by the calculations results of the eutectics composition and temperatures of 120 two-component systems with average errors, which amounted to 6% in concentrations and 7% in temperatures. Based on the proposed approximation procedure, a calculation program in the Pascal language was created in the Delphi visual environment with a user interface. One of the advantages of this environment is that the executable modules of programs created in it do not require equipping the computer with additional software, except for the presence of an operating system.*

Keywords: *eutectic, two-component salt systems, concentration, melting point, enthalpy, entropy, heat capacity, dystectic, peritectic, absolute error, relative error*

REFERENCES

1. *Morgunova O.E., Trunin A.S.* Elektronnyj generator fazovyh diagramm fiziko-tehnicheskikh sistem [Electronic generator of phase diagrams of physical and technical systems]. Samara: SamGTU. 2006. 132 p. (In Russian).
2. HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software whis extensive Thermochemical Database [Electronic resource] / Outotec Reseach Of Information Servise, Finland. Access mode: www.outotec.com/hsc.
3. Fazovye ravnovesiya v sisteme $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ [Phase equilibria in the system $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$] / *Z.N. Verdieva, A.B. Alkhasov, N.N. Verdiev, G.A. Rabadanov, P.A. Arbukhanova, E.G. Iskenderov* // *Izv. vysshih uchebnyh za-vedenij. Ser. Himiya i himicheskaya tekhnologiya.* 2018. 62(1). Pp. 20–25. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196201.5727> (In Russian).

* *Olga S. Afanaseva, (PhD. Sci. (Techn.)), Associate Professor.
Galina F. Egorova, (PhD. Sci. (Techn.)), Associate Professor.
Elena A. Afanaseva, Postgraduate Student.*

4. *Samarov A.A., Tojikka M.A., Tojikka A.M.* Fazovye ravnovesiya v sistemah spirt-efir s glubokimi evteticheskimi rastvoritel'yami na osnove hlorida holina pri 293.15 i 313.15 K [Phase equilibria in alcohol-ether systems with deep eutectic solvents based on choline chloride at 293.15 and 313.15 K] // *Teoreticheskie osnovy himicheskoy tekhnologii*. 2021. 55(2). Pp. 224–234. (In Russian).
5. *Popel P.S., Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U.* Metastable microheterogeneity of melts in eutectic and monotectic systems and its influence on the properties of the solidified alloy // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. T. 353. № 32–40. Pp. 3243–3253.
6. *Asadova I.B., Dzhabbarova N.E.* Sintez monokristallov i termodinamicheskie svojstva soedineniya tipa PBLNBIS4 [Synthesis of single crystals and thermodynamic properties of the PBLNBIS4 type compound] // *Vestnik nauki i obrazovaniya*. 2018. V. 2. № 3(39). Pp. 16–21. (In Russian).
7. *Posledovatel'nost' fazovykh prevrashchenij v sisteme ND-MN-O* [Sequence of phase transformations in the ND-MN-O system] / *L.B. Vedmid', A.M. Yankin, O.M. Fedorova, V.F. Balakirev* // *V sb.: Uporyadochenie v mineralah i splavah*, 2013. Pp. 69–72. (In Russian).
8. Experimental study and thermodynamic analysis of phase equilibria in the silicon-rich part of the SI-SR and SI-BA systems / *B.N. Rygalin, V.K. Prokof'eva, L.M. Pavlova, E.B. Sokolov* // *Inorganic Materials*. 2010. 46(2). Pp. 97–103.
9. *Lorenz N., Liu J., Palberg T.* Phase behaviour of binary mixtures of colloidal charged spheres // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008. V. 319. № 1–3. Pp. 109–115.
10. *Mikhalkina O.G., Monina L.N., Petrova M.D.* Phase equilibria in the BAF 2 – SMSF section of the BAF 2-SMF 3-SM 2S 3-BAS quadrangle // *Tyumen State University Herald*. 2013. № 5. Pp. 74–81.
11. Electronic generator of phase diagrams as an expert system for refining parameters of three-component eutectics / *A.S. Trunin, O.E. Morgunova, E.A. Andreev, S.V. Gorbachev* // *Doklady Physical Chemistry*. 2008. 423(1). Pp. 306–310.
12. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem: Spravochnik* [Fusibility diagrams of salt systems: Reference book] / Pod red. *V.I. Posypajko, E.A. Alekseevoj, N.A. Vasina*. Part III. Dvojnye sistemy s obshchim kationom. M.: Metallurgiya, 1979. 208 p. (In Russian).
13. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem: Spravochnik* [Fusibility diagrams of salt systems: Reference book] / Pod red. *V.I. Posypajko*. Part II. Dvojnye sistemy s obshchim anionom. M.: Metallurgiya, 1977. 303 p. (In Russian).
14. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza: Spravochnik* [State diagrams of binary and multicomponent systems based on iron: Reference book] / Pod red. *O.A. Bannykh, M.E. Drica*. M.: Metallurgiya, 1986. 224 p. (In Russian).
15. *Krukovich M.G., Baderko E.A.* Raschet evteticheskikh parametrov sistem i postroenie mnogokomponentnykh skhem diagramm sostoyaniya [Calculation of eutectic parameters of systems and construction of multicomponent diagrams of phase diagrams]. www.science-bsea.bgita.ru/2011/mashin_2011.../krukovich_rachet.htm (In Russian).
16. *Stromberg A.G., Semchenko D.P.* *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. M.: Vyssh. shkola, 2006. 527 p. (In Russian).
17. Metodika rascheta trojnykh evtetik po dannym ob elementah ogranieniya sistem nyzshej mernosti [Methodology for calculating ternary eutectics using data on the cutting elements of lower-dimensional systems] / *O.S. Afanaseva, G.F. Egorova, O.E. Morgunova, A.S. Trunin* // *Vestn. Samar. gos. tekhn. un-ta. Ser.: Fiz.-mat. nauki*. 2007. Issue 14. Pp. 182–183. (In Russian).
18. *Afanaseva O.S., Egorova G.F., Morgunova O.E.* Raschet sostava i temperatur evtetik dvuhkomponentnykh sistem po izvestnym temperaturam plavlenniya iskhodnykh veshchestv [Calculation of the composition and temperatures of eutectics of two-component systems based on the known melting temperatures of the starting substances] // *Vestn. Samar. gos. tekhn. un-ta. Ser.: Fiz.-mat. nauki*. 2009. №1(18). Pp. 228–238. (In Russian).
19. *Afanaseva O.S., Egorova G.F.* Raschet sostava i temperatur evtetik dvuhkomponentnykh sistem po izvestnym temperaturam plavlenniya iskhodnykh veshchestv [Calculation of the composition and temperatures of eutectics of two-component systems based on the known melting temperatures of the starting substances] // *Vestn. Samar. gos. tekhn. un-ta. Ser.: Fiz.-mat. nauki*, 2011, №1(25). Pp. 134–145. (In Russian).
20. *Alenova S.M., Kolyado A.V., Garkushin I.K.* Issledovanie fazovykh ravnovesij v dvuhkomponentnykh sistemah, sodержashchih adipinovuyu, glutarovuyu, azelainovuyu, sebacinovuyu kisloty [Study of phase equilibria in two-component systems containing adipic, glutaric,

- azelaic, and sebacic acids] // Proceedings: International Conference on thermal analysis and Calorimetry in Russia (RTAC – 2016). Vol. I. St. Petersburg.: SPbPU. 2016. Pp. 536–539.
21. *Alenova S.M., Kolyado A.V., Garkushin I.K.* Diagrammy sistemy iz dvuhosnovnyh organicheskikh kislot: adipinovoj, glutarovoj, sebacinovoj [Diagrams of a system of dibasic organic acids: adipic, glutaric, sebacic] // *Zhurn. fiz. himii.* 2016. V. 90. № 6. Pp. 964–968. (In Russian).
 22. *Alenova S.M., Kolyado A.V., Garkushin I.K.* Issledovanie fazovyh ravnovesij v sisteme, iz dvuhosnovnyh organicheskikh kislot: adipinovoj, glutarovoj, sebacinovoj [Study of phase equilibria in a system of dibasic organic acids: adipic, glutaric, sebacic] // *Izv. Sarat. un-ta. Novaya seriya. Ser. Himiya, Biologiya, Ekologiya.* 2016. V. 16. № 3. Pp. 270–273.