

*В.С. Смородинов, Н.М. Оскорбин*

### Математическое моделирование диаграмм плавкости двухкомпонентных солевых систем с твердыми растворами непрерывного ряда

*V.S. Smorodinov, N.M. Oskorbin*

### Mathematical Modeling of Double-Component Salt System with Continued Hard Solutions

Предложенная ранее авторами аппроксимация концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем использована в данной работе для математического описания диаграмм плавкости двухкомпонентных солевых систем с одноименным ионом, в частности, для описания температур начала кристаллизации (линий ликвидуса).

**Ключевые слова:** солевые системы, непрерывный ряд, твердый раствор, линия ликвидуса, начало кристаллизации, постоянные коэффициенты.

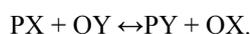
При изучении кристаллизации твердых растворов обычно используют два метода термического анализа:

1) визуальный, при этом получают температуры начала кристаллизации (кривые ликвидуса) и температуры окончания кристаллизации как функции состава жидких или твердых растворов (кривые солидуса), по которым строят диаграммы плавкости систем;

2) политермический, при этом изучают кривые охлаждения или нагревания соответствующих фаз, на основе которых получают диаграммы состояния систем.

Взаимосвязь температуры и состава равновесных жидких и твердых растворов устанавливает математическое моделирование кривых ликвидуса и кривых солидуса. Общий подход к решению этой задачи для равновесных свойств двухкомпонентных систем предложен авторами ранее в [1, с. 83; 2, с. 192] на основе уравнения избыточных термодинамических свойств Редлиха-Кистера [3, с. 2068]. Применение предложенного метода при изучении равновесия жидкость–пар описано авторами в [1, с. 83] и для твердых металлических систем – в [2, с. 192].

Цель данной работы – математическое описание концентрационной зависимости кривых ликвидуса (или кривых солидуса) двухкомпонентных солевых систем с одноименным ионом. Если в двух солях катионы и анионы различны, то соли могут обмениваться ионами



Общее число компонентов – четыре, а число независимых компонентов – три.

Approximation of concentration dependence of double-component system equilibrium properties proposed by the authors before is used for fusibility diagram illustrating mathematical description of double-component salt system with identical ion, in particular, to describe temperature onset of crystallization (liquidus level).

**Key words:** salt systems, continued number, hard solution, liquidus level, onset of crystallization, permanent coefficients.

Диаграммы плавкости исследуемых солевых систем представлены в виде таблиц со ссылками на литературные источники [4]. Более поздними и подробными являются справочники [5, 6], но в них приводятся только перечни солевых систем и литературные источники и не содержатся табличные данные, непосредственно необходимые для соответствующих расчетов.

Различают два типа диаграмм плавкости солевых систем:

I тип – без экстремума; обычно линии ликвидуса солевых систем представляют собой отрицательные кривые (вогнутые к оси состава), в редких случаях – положительные кривые (выпуклые от оси состава) или S-образные кривые.

II тип – с минимумом; диаграммы состояния с максимумом в солевых системах не обнаружены, как и в металлических системах [2].

Ван-Лааром [7, с. 123] были даны формулы, связывающие мольные доли компонентов в твердых и жидких фазах, находящиеся в равновесии в системах с твердыми растворами:

$$\ln \frac{x_1'}{x_1} = \frac{\Delta H_{1,нр}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (1)$$

$$\ln \frac{x_2'}{x_2} = \frac{\Delta H_{2,нр}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где нижний индекс (1 и 2) указывает на компоненты;  $x_i$  и  $x_i'$  – мольные доли компонентов в жидкой и твер-

дой фазы;  $\Delta H_{1,пл.}$  и  $\Delta H_{2,пл.}$  – мольные теплоты плавления компонентов (для некоторых солей приводятся в [8, с. 774];  $T_1$  и  $T_2$  – абсолютные температуры плавления компонентов;  $T$  – абсолютная температура, при которой фазы находятся в равновесии.

При выводе этих формул автор исходил из формул идеального раствора и применение их дало довольно сильное расхождение с экспериментальными данными [7, с. 123]. Известна эмпирическая формула для расчета  $\Delta H_{пл}$  неорганических соединений [8, с. 909; 9, с. 109]:

$$\frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} = (25,1 \pm 4,2) \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (2)$$

Однако нет сведений, применима ли эта формула к солям.

Для проверки применимости формулы (1) к солевым системам уравнение преобразуется к линейному виду, например:

$$\begin{aligned} \ln \frac{x_2'}{x_2} &= -\frac{\Delta H_{2,пл.}}{RT_1} + \frac{\Delta H_{2,пл.}}{R_1} \left(\frac{1}{T}\right) = \\ &= const + \frac{\Delta H_{2,пл.}}{R_1} \left(\frac{1}{T}\right). \end{aligned} \quad (3)$$

Для поиска закономерностей математического описания кривых ликвидуса солевых систем выбраны 20 систем I типа и 37 систем II типа [4], перечень которых приводится в таблице 1; в нем сохранена нумерация компонентов в оригиналах. Последовательность нумерации систем в таблице 1 определена уже после проведения расчетов по

Таблица 1

Перечень двухкомпонентных безводных солевых систем с твердыми растворами непрерывного ряда для расчета линий ликвидуса

п/п	Система	Источник [4]	п/п	Система	Источник [4]
I. Диаграммы плавкости без экстремума					
1	FeCl <sub>2</sub> (1)–CoCl <sub>2</sub> (2)	с. 251	11	CdCl <sub>2</sub> (1)–MnCl <sub>2</sub> (2)	с. 226
2	PbCl <sub>2</sub> (1)–PbBr <sub>2</sub> (2)	с. 791	12	TlCl(1)–RbCl(2)	с. 567
3	FeCl <sub>2</sub> (1)–MnCl <sub>2</sub> (2)	с. 299	13	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)–K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (2)	с. 667
4	AgCl(1)–NaCl(2)	с. 29	14	KCl(1)–RbCl(2)	с. 365
5	CoCl <sub>2</sub> (1)–MgCl <sub>2</sub> (2)	с. 253	15	CoCl <sub>2</sub> (1)–MnCl <sub>2</sub> (2)	с. 254
6	TiNO <sub>2</sub> (1)–TiNO <sub>3</sub> (2)	с. 830	16	KF(1)–RbF(2)	с. 387
7	PbCl <sub>2</sub> (1)–BaCl <sub>2</sub> (2)	с. 122	17	PbCl <sub>2</sub> (1)–SrCl <sub>2</sub> (2)	с. 558
8	FeCl <sub>2</sub> (1)–MgCl <sub>2</sub> (2)	с. 299	18	KCNS(1)–NH <sub>4</sub> CNS(2)	с. 338
9	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (1)–K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	с. 668	19	K <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (1)–K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (2)	с. 668
10	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1)–NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (2)	с. 392	20	KOH(1)–KF(2)	с. 672
II. Диаграммы плавкости с минимумом					
21	CdCl <sub>2</sub> (1)–CaCl <sub>2</sub> (2)	с. 176	40	KCl(1)–CsCl(2)	с. 263
22	AgBr(1)–AgCl(2)	с. 579	41	RbCl(1)–CsCl(2)	с. 269
23	HgBr <sub>2</sub> (1)–HgCl <sub>2</sub> (2)	с. 616	42	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)–Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2)	с. 343
24	KJ(1)–KCl(2)	с. 651	43	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)–Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	с. 439
25	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)–Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (2)	с. 742	44	KClO <sub>3</sub> (1)–KNO <sub>3</sub> (2)	с. 661
26	KAsO <sub>3</sub> (1)–NaAsO <sub>3</sub> (2)	с. 328	45	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (1)–NH <sub>4</sub> CNS(2)	с. 715
27	NaCN(1)–KCN(2)	с. 337	46	NaCl(1)–NaBr(2)	с. 728
28	KCNS(1)–RbCNS(2)	с. 341	47	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)–Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (2)	с. 769
29	KCl(1)–NaCl(2)	с. 356	48	TlCl(1)–TlBr(2)	с. 823
30	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (1)–Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (2)	с. 377	49	BaCl <sub>2</sub> (1)–SrCl <sub>2</sub> (2)	с. 124
31	NaJ(1)–KJ(2)	с. 392	50	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (1)–Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (2)	с. 430
32	KNO <sub>3</sub> (1)–RbNO <sub>3</sub> (2)	с. 418	51	KBr(1)–KCl(2)	с. 632
33	HgJ <sub>2</sub> (1)–HgBr <sub>2</sub> (2)	с. 620	52	KJ(1)–KBr(2)	с. 634
34	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (1)–K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (2)	с. 669	53	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)–K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (2)	с. 680
35	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)–K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (2)	с. 691	54	SnJ <sub>4</sub> (1)–SnBr <sub>2</sub> (2)	с. 818
36	LiBr(1)–LiCl(2)	с. 694	55	K <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (1)–Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (2)	с. 329
37	NaBr(1)–NaJ(2)	с. 730	56	K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (1)–Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (2)	с. 331
38	SbBr <sub>3</sub> (1)–SbCl <sub>3</sub> (2)	с. 817	57	NaBr(1)–KBr(2)	с. 334
39	SbJ <sub>3</sub> (1)–SbBr <sub>3</sub> (2)	с. 817			

Постоянные коэффициенты  $A_m$  для линии ликвидуса солевых систем, вычисленные по уравнению (4)

Система	Постоянные коэффициенты $A_m$							$\varepsilon$
	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$	
I. Диаграммы без экстремума								
1	-13,62	-16,26						0,70
2	0,675	-11,11						0,78
3	-12,90	7,12						0,18
4	35,84	-48,31	-75,63					3,46
5	-24,16	-17,18	-3,30					0,14
6	26,05	-26,15	-38,74					1,12
7	-179,2	-330,9	1,639	365,8				2,91
8	-42,50	-1,42	-12,87	21,55				0,21
9	-101,39	1,228	63,59	78,63				1,01
10	-25,06	104,7	-88,97	-171,5				0,50
11	-34,62	8,26	-121,9	-58,28	154,7			0,82
12	-42,18	-210,5	34,49	172,9	-276,1			1,62
13	-40,43	67,32	-85,09	-72,56	121,6			0,34
14	-55,53	-34,41	-64,07	29,60	64,39			0,37
15	-84,35	5,36	12,94	16,33	-35,04	-96,43		0,15
16	-85,56	53,53	65,47	-121,9	-37,66	103,2		0,24
17	-68,69	-387,0	-345,5	930,1	535,3	-608,9		1,82
18	2,078	-46,76	29,55	80,98	-103,3	-87,1	92,22	0,18
19	-34,59	-15,90	49,76	-43,63	-373,5	193,4	338,6	0,25
20	211,8	160,4	138,6	-590	-674,3	457,1	972,7	0,84
II. Диаграммы с минимумом								
21	-197,6	-217,5	-75,35					2,31
22	-71,27	-1,54	8,28					0,24
23	-82,76	-59,45	-38,00					0,34
24	-579,9	-14,96	578,9					3,22
25	-169,7	14,36	19,57					1,12
26	-540,7	67,66	-30,24	17,63				0,36
27	-319,6	-179,1	107,7	224,1				1,47
28	-53,95	-15,82	-17,76	18,00				0,32
29	-561,2	57,79	355,4	-126				1,23
30	-342,0	230,5	-282,1	-729,1				1,81
31	-342,0	-137,75	170,19	110,07				0,37
32	-120,0	29,21	-15,49	-20,96				0,35
33	-114,77	14,92	27,38	-4,94				0,04
34	119,25	209,95	-167,52	-178,2				2,06
35	-272,3	49,58	14,60	-97,35				0,92
36	-176,3	-61,02	-61,18	-39,58				0,29
37	-195,32	29,19	10,88	-33				0,31
38	-114,74	-89,90	-62,64	32,68				0,35
39	-48,21	76,52	-62,17	22,58				0,54
40	-350,7	99,62	235,6	-146	-191,4			1,27
41	-117,57	38,91	88,06	62,92	-190,4			0,84
42	-644,6	248,5	5,46	-44,6	140,9			0,39
43	-389,9	-174,4	-463,3	1336,6	1799,9			0,46
44	-189,68	151,87	111,38	-200,4	-64,77			0,74
45	-251,62	-13,38	173,3	53,59	-89,94			0,16
46	-126,60	-18,69	118,76	4,25	-161,8			0,50

Система	Постоянные коэффициенты $A_m$						$\varepsilon$	
	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$		$A_6$
II. Диаграммы с минимумом								
47	-371,60	2,90	237,81	36,26	-167,3		0,51	
48	-58,34	-56,16	-16,04	49,28	26,97		0,47	
49	-186,1	238,4	328,2	-862,5	-370,8	946	0,30	
50	-598,5	314,8	214,4	-464,8	-162,2	426,2	0,80	
51	-177,4	-90,91	144,3	133,83	-176,4	-239,8	0,64	
52	-493,31	229,97	901,78	-881,9	-701,7	804,4	0,60	
53	-251,4	135,1	-72,26	-269,6	152	317,9	0,72	
54	-127,62	87,13	-121,55	109,02	200,54	-136,1	0,41	
55	-403,3	421,3	-194,7	-579,4	721,9	437,3	-663,4	0,51
56	-323,9	374,0	60,89	-666,7	330,4	406,9	-340,6	0,27
57	-474,0	-36,27	574,4	-9,2	-1616	92,6	1809,8	0,36

Примечание: линии ликвидуса в исследуемых системах I типа обычно вогнуты к оси состава кроме систем №43, 56 (выпуклые от оси состава) и №1, 17, 31, 52 (S-образные).

мере увеличения числа постоянных коэффициентов уравнения (4).

Расчетное уравнение для температуры начала кристаллизации твердого раствора имеет вид [1, с. 84]:

$$t_{\text{крист}} = t_2 + (t_1 - t_2)x_1 + x_1(1 - x_1) \sum_{m=0}^6 A_m (2x_1 - 1)^m, \quad (4)$$

где  $t_1$  и  $t_2$  – температуры кристаллизации компонентов, °C;  $x_1$  – состав жидкого раствора (мол. доли) в начале кристаллизации (линия ликвидуса).

Диаграмма состояния системы №11  $\text{CdCl}_2$  (1) –  $\text{MnCl}_2$  (2) приведена на рисунке (стрелкой указано определение состава последней жидкости по температуре окончания кристаллизации на линии ликвидуса).

Вычисленные с помощью метода наименьших квадратов (МНК) постоянные коэффициенты  $A_m$  уравнения (4) частично приведены в таблице 2, при этом сохранена нумерация систем как в таблице 1. В таблице 2 приведены также средние по модулю абсолютные ошибки расчетов с учетом разности вычисленного по (4) и экспериментального значения температуры начала кристаллизации:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^n |t_{i,\text{эксп.}} - t_{i,\text{расч.}}|}{n}, \quad (5)$$

где  $n$  – число смесей, обычно от 10 до 30.

Полагая, что если независимые переменные состава  $x_1$  устанавливаются точно, тогда истинное значение температуры запишется ( $t_{\text{эксп}} \pm \varepsilon$ ).

Для определения числа коэффициентов  $A_m$  в каждой системе, учитывая стандартные подходы в математической статистике, оценка (5) скоррелирована с учетом числа определяемых постоянных коэффициентов ( $l = m + 1$ ) уравнения (4):

$$\varepsilon_{\text{ск.}} = \frac{\sum_{i=1}^m |t_{i,\text{эксп.}} - t_{i,\text{расч.}}|}{(n-l)} = \frac{\varepsilon \cdot n}{(n-l)}, \quad (6)$$

где  $(n - l)$  – число степеней свободы при заданном значении  $l$  (или  $m$ ).

В этом случае с увеличением числа  $m$  абсолютная ошибка  $\varepsilon_{\text{ск.}}$  сначала уменьшается и затем проходит через минимум; число коэффициентов ( $l = m + 1$ ) определяется по минимуму  $\varepsilon_{\text{ск.}}$ .

Приведенные ошибки (безразмерные) вычислены по формуле [10, с. 263]:

$$\gamma_{\text{привед.}} = \frac{\varepsilon_{\text{ск.}}}{t_{\text{max}} - t_{\text{min}}} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где знаменатель представляет диапазон температур, для которого можно рассматривать данную модель.

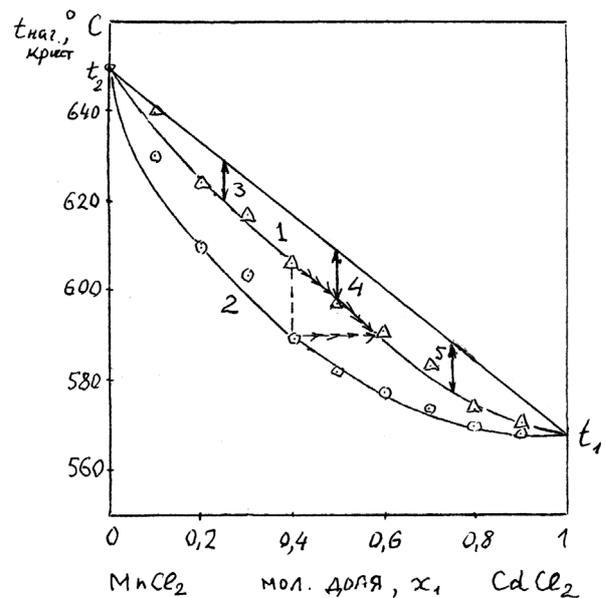


Диаграмма состояния системы №11  $\text{CdCl}_2$  (1) –  $\text{MnCl}_2$  (2): 1 – линия ликвидуса; 2 – линия солидуса; 3 –  $\Delta t_1$ , 4 –  $\Delta t_2$ , 5 –  $\Delta t_3$

Расчетные значения  $\gamma_{привед.}$  в большинстве случаев менее 1%; лишь в некоторых редких случаях достигают 2% (системы №6, 25, 27).

Приближенная оценка числа постоянных коэффициентов  $m$  может быть проведена с помощью эмпирической формулы:

$$m = a_0 + a_1 Z_1 + a_2 Z_2 + a_3 Z_3 + a_4 Z_4, \quad (8)$$

где  $Z_1 = t_2 - t_1 > 0$ ,  $Z_2, Z_3, Z_4 \equiv \Delta t_1, \Delta t_2, \Delta t_3$  – отклонения  $t_{крит.}^{нач.}$  на линии ликвидуса от линейной зависимости при мольных долях 0,25; 0,50 и 0,75 соответственно (рис.).

Проведенные расчеты по формуле (8) показали удовлетворительные результаты ее применения для оценки оптимальной степени полинома от переменных  $Z_1 \div Z_4$ , приемлемые для практики. Так, для систем II типа с минимумом правильные результаты степени  $m$  получены в 92% исследуемых зависимостей из 34;

лишь в трех системах ошибка определения степени  $m$  превысила по модулю интервал  $\pm 1$ .

Отметим, что форма уравнения (4) сохраняется и для температуры окончания кристаллизации или начала плавления с заменой  $x_1$  на  $x_1'$  – состав жидкого раствора в конце кристаллизации.

Проведенный расчет теплоты плавления  $TiNO_3$  в системе №48  $TiNO_2$  (1) –  $TiNO_3$  (2) по формуле (3) дает результат:

$$\Delta H_{2,пл.} = 5,95 \text{ кДж/моль.}$$

Расчет по эмпирической формуле (2) приводит к величине  $\Delta H_{пл.} = 12,02 \text{ кДж/моль}$ , т.е. к удвоенной величине как для 1 моля катионов и 1 моля анионов, что ближе к справочным данным для других солей [8].

Проведенная аппроксимация кривых ликвидуса для неидеальных систем позволяет компактно хранить большую базу данных по диаграммам плавкости двухкомпонентных солевых систем и проводить их анализ.

### Библиографический список

1. Смородинов В.С., Оскорбин Н.М., Гриневиц А.Ю. Математическое моделирование концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем // Известия АлтГУ. – 2009. – №3 (63).
2. Смородинов В.С., Оскорбин Н.М. Математическое моделирование диаграмм состояния двухкомпонентных металлических систем с твердыми растворами непрерывного ряда // Известия АлтГУ. – 2010. – №3/1.
3. Назмутдинов А.Г., Алексин Е.В., Нестерова Т.Н. Концентрационные зависимости критических температур бинарных смесей с неводными компонентами // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82, №11.
4. Воскресенская Н.К., Евсева Н.Н., Беруль С.И., Верещетина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей Т. 1: Двойные системы / под общ. ред. Н.К. Воскресенской. – М.; Л., 1961.
5. Коршунов Б.Г. и др. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов. – М., 1977.
6. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник: в 6 ч. / под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. – М., 1977.
7. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М., 1976.
8. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – М.; Л., 1963. – Т. 1.
9. Краткий справочник физико-химических величин. 8-е изд., перераб. / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л., 1983.
10. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. – М., 2001.